

УДК 549.67,544.476

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ КАРБОНИЛИРОВАНИЯ МЕТАНОЛА НА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ФОРМАХ ЦЕОЛИТОВ

© 2016 г. А. А. Рыбаков¹, И. А. Брюханов^{2,3}, А. В. Ларин¹, Г. М. Жидомиров^{1,4,5}

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, механико-математический факультет

³Научно-исследовательский институт механики МГУ имени М.В. Ломоносова

⁴Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

⁵Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

E-mail: nasgo@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.11.2015 г.

Рассмотрены экспериментальные данные и сопоставлены ранее предложенные теоретические механизмы для описания процессов окислительного карбонилирования метанола на медьсодержащих катализаторах. Изученные схемы охватывают метокси-интермедиаты, карбометокси-интермедиаты, карбонаты, биядерные кластеры $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2\text{Cu}$. Смоделирована в рамках модели изолированного кластера (8R) и с периодическими граничными условиями (на цеолите CuMOR) атака первой молекулы метанола на карбонате меди и оценены параметры отдельных стадий с описанием переходных состояний.

Ключевые слова: карбонилирование метанола, карбонаты, цеолиты, медьсодержащие катализаторы, DFT.

DOI: 10.7868/S0028242116030126

Экологические проблемы применения фосгена в существующих технологиях получения полиуретанов, поликарбонатов и диметилкарбоната (ДМК) обуславливают необходимость поиска новых методов синтеза ДМК. Этот современный “зеленый” реагент и растворитель мог бы заменить фосген как карбонилирующий агент, и диметилсульфат в метилировании нафтолов и фенолов. ДМК также применяется в качестве добавки к топливу, повышающей октановое число.

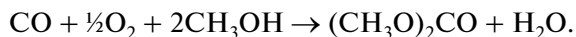
Жидкофазный синтез ДМК из фосгена и метанола в растворах солей меди сопровождается коррозией и дезактивацией реагентов. В качестве альтернативы жидкофазному синтезу ДМК применение цеолитов может оказаться более перспективным процессом. Медные формы цеолитов могут использоваться для связывания СО в виде ДМК с помощью серии реакций окислительного карбонилирования [1–4]. Реакции в гомогенной (галогениды меди с различными лигандами [1–6]) и гетерогенной (CuX [7, 8], CuZSM-5 [8], CuY [9–11], $\text{CuY}/\beta\text{-SiC}$ [12] или CuCl на угле [9]) средах приводят к сопоставимым выходам ДМК и селективности без потери активности в гетерогенном случае.

Известно, что синтез ДМК проводили на медных формах цеолитов ZSM-5 [8], X [7], Y [9] и MOR [13]. Более полный обзор носителей для гетерогенного катализа и лигандов для гомогенного

катализа представлен в обзорах [14–16]. Рассматривая выбор лигандов для катионов Cu^+ в реакциях окислительного карбонилирования, авторы [6] отмечают возможности N-метилимидазола, который стимулирует захват молекулярного кислорода, и связывают окисление СО в ДМК на медной форме цеолита с образованием биядерных кластеров Cu_2O_2 различной геометрии. Взаимодействие данных систем с фрагментом Cu_2O_2 в гомогенной среде было рассмотрено в обзорах [17, 18]. В то же время конверсия метанола, как и более тяжелых спиртов, остается невысокой в рамках гетерогенного синтеза – порядка 10% [9, 10], и задача ее повышения требует дополнительных исследований.

В рамках исследования жидкофазных процессов были предложены четыре механизма карбонилирования: образование метокси-интермедиатов (М-интермедиатов) [1–2], карбометокси-интермедиатов (КМ-интермедиатов) (оба варианта могут проходить с участием одного или двух атомов меди, то есть, быть одно- или двухцентровыми) [3–4], монометилкарбоната (ММК) [10] и атака СО по комплексу $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2\text{Cu}$ с двумя атомами меди [2]. Классификация механизмов связана как с типом интермедиатов, так и с числом катионов, участвующих в реакции, т.е., по тем особен-

ностям, которые выходят за границы общепринятого брутто-уравнения реакции:



Одну из первых схем синтеза ДМК с учетом побочных продуктов (диметоксиметан (ДММ), метилформиат, формальдегид) предложил Кинг [9], учитывая работу Романо [4], авторы которой, в свою очередь, опирались на работу Коха и др. [3]. Основание для предположения об образовании нового типа КМ-интермедиата Кинг увидел в сдвиге частоты С=О-колебания от 1664 см⁻¹ (предположительно в ММК) до 1690 см⁻¹ (предположительно в КМ-интермедиате) [9]. Более точно, частоты 1694, 1665, 1348 и 1333 см⁻¹ [9] были отнесены к КМ-интермедиату. Они близки к частотам 1690, 1664, 1353 (или 1348) и 1333 см⁻¹, приведенным в более поздней публикации [10]. В работе Кинга показано, что лимитирующей стадией является внедрение СО, а Cu⁺² описана как неактивная форма. Последнее в дальнейшем было оспорено в работе [11]. В отличие от Романо и др. [4, 7], Кинг не обсуждал (например, по данным кинетического анализа, как в [7]), на скольких центрах (на одном или двух катионах Cu⁺) проходят отдельные стадии, тогда как в упомянутой работе [4] все этапы образования КМ-интермедиатов протекают на двух катионах. Отметим, что в работе Романо и др. [4], посвященной жидкофазному процессу на CuCl, порядок скорости образования ДМК по давлению O₂ был оценен как первый, как и предполагает уравнение (1). Позднее для реакций на цеолитах этот порядок не был подтвержден [13] для CuY, CuZSM-5, CuMOR.

Более полную кинетическую схему из 10 реакций предложил Андерсон [7]. В его работе заслуживают внимания два новых момента — перекрестная реакция М- и КМ-интермедиатов с образованием ДМК (стадия R4 в статье [7]) и то, что она предполагается на двух разных Cu-центрах, как и реакции только пар М- или КМ-интермедиатов между собой в схеме Романо [4]. Кроме того, она учитывает побочное образование формальдегида в адсорбированном состоянии (стадия R5), в то время как все остальные побочные продукты образуются в газовой фазе (стадии R7–R9 в [7]).

В материалах, полученных группой Белла [2, 10, 13, 19, 20, 21], было показано, что в реакции кабонилирования важен выбор структуры цеолита [10], в частности, каркасы с более высоким модулем (ZSM-5, MOR) лучше подходят для синтеза ДММ, чем ДМК, для получения которого предпочтительны цеолиты X и Y. При этом среди цеолитов с каркасом одного типа (фожазит) для синтеза ДМК предпочтительнее тот, что с большим модулем (Y) [19], что указывает на сложную зависимость от модуля цеолита. Беллом и др. в 2008 г. схема образования и реакции М- или КМ-интер-

медиатов в работе [7] была заменена на двухступенчатую реакцию образования ДМК через монометилкарбонат (ММК) на единственном катионном Cu⁺-центре [10]. Следует отметить, что Кингом образование ММК предполагалось в процессе гидролиза ДМК [9]. Возможно, что эта реакция и послужила основой для механизма образования ДМК через ММК, предложенного позже Беллом и др. [10].

Из работы Белла и др. [10] следует, что, кроме предполагаемого ими окисления с O₂ адсорбированного метанола до метокси-интермедиата, должен действовать сильный окислитель для превращения СО в СО₂ по окислительно-восстановительному механизму Марса–Кревелена при отсутствии O₂ в газовой фазе. Это видно из относительно высокой скорости образования СО₂ при окислении СО в отсутствие O₂ [10]. Скорость образования СО₂ на данной стадии (>10⁻⁵ а.е.) подачи СО [10] гораздо выше, чем наблюдается при окислении CH₃OH в газовой фазе O₂ на первом этапе (~10⁻⁶ а.е. [10]). Такая скорость также выше, чем на последней стадии (~10⁻⁵ а.е.) в присутствии всех реагентов (стадия “CH₃OH/CO/O₂” [10]), что указывает на более высокую эффективность окислителя, чем у O₂. Если принять окисление метанола только адсорбированным кислородом в форме Белла и последующую реакцию с СО, то остается неясным, какие центры участвуют в окислении СО до СО₂. Предположение об участии внекаркасных форм, например в виде CuO_x, было сделано позже в работах исследователей из Университета Росток [11, 22], использовавшей напуск ¹⁸O₂ [22]. Варьирование изотопного состава газа указывает на участие кислорода ¹⁶O, ранее захваченного каркасом, в качестве окислителя по модели Марса-ван Кревелена [22]. Эксперимент показал крайне малую долю C¹⁸O¹⁶O относительно таковой для C¹⁶O₂ в продуктах окисления СО [22]. Количественная разница в ходе реакции образования ДМК при отсутствии в газовой фазе O₂ видна из работ [11] и более ранней работы Кинга [9].

В объяснении окислительной способности цеолитов с катионами меди важную роль могут играть не только изолированные ионы, но и биядерные кластеры Cu₂O_x типа, а также, возможно, и полиядерные кластеры Cu_nO_x, n > 2. В случае реакции медных форм цеолитов окисление метана на кластерах Cu₂O подтверждено экспериментально [23, 24] и теоретически [24]. Оценки, полученные авторами данной работы, подтверждают теоретически окисление СО на кластерах Cu₂O₂ [25], ранее смоделированное на кластерах щелочно-земельных (ЩЗ) металлов [26–30]. По нашим предварительным данным, все основные закономерности для карбонатов ЩЗ-металлов (стабиль-

ность, в первую очередь) выполняются и для карбонатов меди с некоторыми отличиями.

Более детально участие внекаркасного кислорода в рамках модели биядерных кластеров $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2\text{Cu}$, которые могут быть получены из CuO или CuO_2Cu , изучалось Раабом и сотр. [6]. Был предложен цикл с изменением степени окисления меди $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^+$ на разных этапах. Отметим, что, с точки зрения эволюции предыдущих гипотез, авторы [6] также развивали идею об образовании ДМК по реакции между М- и КМ-интермедиатами, связанных двумя разными катионами меди Cu^{+2} , как и предлагалось ранее [4, 9]. Вполне возможно, что при разных концентрациях меди могут доминировать разные варианты механизмов. Образование биядерных кластеров и влияние соответствующих процессов более вероятно при высоком содержании меди. Нижнюю границу области концентраций, где кластеры меди, по видимому, уже активны, можно оценить как 8 мас. % по близости ИК- спектров продуктов реакции образования ДМК в CuY образцах с концентрацией меди 8.22 и 15.96 мас. % [11].

Обширные экспериментальные данные нашли отклик в немногочисленных теоретических работах [21, 31–33], использовавших схемы с участием М-интермедиатов [21, 31] и КМ-интермедиатов [32, 33]. По одноцентровым механизмам с М-интермедиатами есть два теоретических исследования [21, 31] в рамках изолированного кластера, выделенного из CuY в виде 6R-кольца, замкнутого ОН группами. Реакционный центр 6R-кольца [21] содержит 2 Al и один катион Cu^+ и не является типичным центром, находясь в ситуации, подходящей для двухзарядного катиона. Протон, компенсирующий заряд второго алюминия, вынесен в одну из ОН групп (образуя молекулу воды вместо ОН). Хотя центр и был выделен из CuY , геометрия положения Cu^{+1} в реагенте не отвечает экспериментальным данным EXAFS для CuY (табл. 4 из статьи [19]). Была оценена термодинамика реакций при последовательных атаках двух молекул метанола на центр $(\text{CH}_3\text{O})(\text{OH})^*$ и при образовании $(\text{CH}_3\text{O})_2^*$. Энергия активации определялась по кинетическим уравнениям для стадии захвата СО (по экспериментальной величине TOF), а не по результатам квантовохимического моделирования. В такой системе удалось получить энергию активации, близкую к эксперименту, на лимитирующем этапе – внедрения СО по кинетическим уравнениям. Не было дано обоснования пути внедрения молекулярного кислорода, который должен окислять адсорбированный метанол с образованием группы $(\text{OH})\text{Cu}(\text{OCH}_3)$.

Во второй теоретической работе [31] данного направления с М-интермедиатами по результатам квантово-химического моделирования удалось получить данный барьер активации внедре-

ния СО без создания искусственной ситуации с одним катионом Cu^+ на два Al-центра. Авторы также рассмотрели диссоциацию O_2 на паре атомов меди в канале цеолита $\text{Cu}\beta$, но полученный барьер 1.71 эВ оказался больше критического для внедрения СО (0.65 эВ), а потому противоречит эксперименту, поскольку стадия образования двух $>\text{Cu}=\text{O}$ -пар из O_2 является лимитирующей стадией вместо стадии захвата СО. В качестве фактора, оправдывающего диссоциацию O_2 с барьером 1.71 эВ, приводятся соображения о большой энергии, получаемой системой в виде теплоты экзотермической реакции (1.84 эВ) предыдущего этапа захвата O_2 [31], хотя возможность аккумулировать данный эффект на требуемой координате реакции (по существу, на связи O–O) не объяснялась. Стадия диссоциации O_2 рассматривалась, к сожалению, на цеолите $\text{Cu}\beta$ [31], для которого нет данных о проведении карбонилирования спиртов. Общая проблема обсуждения процессов диссоциации O_2 в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) теории функционала плотности (DFT) или гибридного (DFT/B3LYP) подхода недавно обсуждалась авторами данной публикации [34]. Проблема связана с инверсией относительных энергий синглетного и триплетного состояний кластеров CuO_xCu , $x = 1, 2$, в рамках DFT/GGA и DFT/B3LYP подходов по сравнению с их соотношениями по данным расчетов на уровне MP2/6-31G* [34]. Данная инверсия позволяет рассмотреть по отдельности разные спиновые состояния на DFT уровне, но не переходы между ними, которые неизбежно возникают при диссоциации триплетного O_2 . Геометрия положения Cu^{+1} была проведена в реагенте на том же 6R-фрагменте цеолита и отвечает экспериментальным данным EXAFS при координации катиона 2.7, полученной для другого цеолита CuZSM-5 [35]. Энергия активации отдельных стадий определялась с использованием линейных алгоритмов поиска переходных состояний (ПС), которые требуют корректировки методами внутренней координаты реакции (intrinsic reaction coordinate, или IRC) или корректируемой упругой ленты (nudged elastic band, или NEB).

Второй механизм с КМ-интермедиатами исходит из легкости диссоциации метанола и образования метокси-групп. Это легко подтверждается расчетом для Cu^{+2} , когда есть два атома Al в фрагменте, так что протон может перейти на второй кислородный атом Si–O–Al-типа, но не очевидно для Cu^+ , расположенного возле единственного атома Al. В случае Cu^+ такая реакция должна сопровождаться “кинетической” стабилизацией продуктов, когда протон успевает мигрировать на удаленный центр ($>5 \text{ \AA}$), затрудняя рекомбинацию метанола [36, 37]. По этой схеме атака СО по метокси-группе приводит к образованию карбоме-

токси-интермедиата. Он участвует в реакции со второй молекулой метанола на следующем этапе. Обе теоретических работы, выполненные в рамках указанного механизма и более представительных моделей (30T или 31T) изолированного кластера, привели к разумным величинам энергии активации около 15 ккал/моль [32, 33]. Вместе с тем, наши более поздние расчеты [25] барьеров активации разными методами поиска ПС (QST3, NEB) и вариантами DFT подходов (HSEh1PBE, B3LYP, wB97XD, PBE) показали существенно меньшие барьеры активации (1.18–10.44 ккал/моль с кластерными моделями и 4.00–9.11 ккал/моль с учетом периодических граничных условий в CuMOR), чем рассчитаны с LST-алгоритмом [32, 33] и наблюдались в эксперименте [10, 20], а также систематическую разницу в рассчитанных спектрах КМ-интермедиатов по сравнению с наблюдаемым в статье [9, 10]. При этом геометрия и спектры реагентов при образовании КМ-интермедиатов были нами рассчитаны [25] в хорошем согласии с экспериментом [19], а частоты переходного состояния и теплоты реакций близки к полученным авторами [32, 33]. Поэтому решение [32, 33] в пользу механизма через КМ-интермедиаты нельзя считать окончательным.

Проблему для обоих типов механизмов (М- и КМ-интермедиатов) составляет обоснование окислительно-восстановительной схемы процесса с учетом захвата кислорода и изменением степени окисления меди. Экспериментальные данные, полученные группой Белла [10] и группой из университета Ростока [11, 22], показали, что и при подаче СО без кислорода (но с предварительной подачей смеси $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ и удаления в потоке He всех слабо адсорбированных частиц реакция продолжается с меньшим выходом. Такой кислород может участвовать в виде уже известных одноцентрового (CuO_x) и двухцентровых CuO_xCu , $x = 1-2$, CuCO_3Cu или новых образований. Первым из соединений этого ряда для получения ДМК в реакции с СО Саегусой и колл. [2] было предложено $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2\text{Cu}$, но механизм этой реакции не был теоретически исследован. Экспериментальные данные, полученные группой из университета Ростока, показали образование формиатов [11, 22], ИК-спектры которых близки к спектрам карбонатов. Вероятно, что кластер CuO_2Cu может окислить СО до CuCO_3Cu , активность которого также должна быть оценена в реакции с метанолом. Формально карбонат может образоваться и на одном катионе, и, более вероятно, в форме гидрокарбоната, а затем участвовать в реакции.

Инертность CO_2 является серьезным препятствием, и его перевод в карбонатную форму в цеолите может оказаться более рациональным решением для повышения реакционной способности. Авторы [11] указывали на участие кислорода каркаса в виде CuO_x , однако, форма участия биядер-

ного кластера CuO_xCu , $x = 1-2$, выглядит более вероятной [23, 24]. В работе [26] авторам удалось показать, что частицы ЩЗ-катионов MeO_xMe , $x = 1-4$, с более высоким содержанием кислорода ($x > 2$) участвуют в безбарьерном образовании карбоната вида MeCO_3Me с катионами ЩЗ-металлов. Позже те же выводы оказались справедливыми и для CuO_2Cu [25]. Необычным по сравнению с карбонатами ЩЗ-металлов оказывается упомянутое выше соотношение 20 : 1 интенсивностей пиков симметричного (1399.4 см^{-1}) и асимметричного (1626.6 см^{-1}) колебаний CuCO_3Cu на том же уровне расчета B3LYP/6-31G* [25], который приводит к близким интенсивностям обеих полос для карбонатов ЩЗ металлов [26, 30] и качественному согласию с экспериментом [40]. Этот кластер CuO_2Cu может быть источником кислорода для превращения CO_2 в карбонат, что показано нами в работах [26, 30], при том, что образование карбоната с участием атомов кислорода каркаса не подтверждают ни наши теоретические попытки [26], ни работы других авторов [39].

Суммируем результаты нашего краткого обзора. Традиционная схема окислительного карбонилирования состоит из двух этапов с образованием на первом этапе метоксида меди [4, 9] с последующим превращением в монометилкарбонат меди [10] или карбометокси-интермедиат [3, 4, 9] при атаке первой молекулы CH_3OH . На втором этапе продукты первой стадии реагируют с СО. Как результат, механизм нельзя считать окончательно выясненным, а вопрос о промежуточных продуктах в пользу монометилкарбоната [10] или карбометоксида меди [9] остается открытым. Следует добавить, что предлагаемого в [9, 10] образования формальдегида не было зафиксировано как спектроскопически (во всех указанных работах), так и хроматографически [11], что может быть следствием его быстрого превращения в метилформиат или глубокого окисления до CO_2 .

Карбонат может образоваться в традиционных условиях синтеза ДМК при окислении СО на кластере CuO_2Cu . Такая стадия была нами проверена в рамках подхода с периодическими граничными условиями (ПГУ) в цеолите CuMOR и привела к барьеру около 1 эВ при первом выборе положения CuO_2Cu над фрагментом 8R-окна на “дне” основного канала CuMOR [25]. Эта энергия выше, чем требуется на других цеолитах, где экспериментальные данные были получены. Но мы допускаем варьирование этой величины между формами, а также, что величина энергии может быть понижена при более детальной оптимизации положения CuO_2Cu в начальном положении. Важно, что в полученном карбонате расщепление частот симметричного и асимметричных колебаний карбоната ($227.2 \text{ см}^{-1} = 1626.6-1399.4 \text{ см}^{-1}$, см. выше) [25] находится в хорошем соотношении с изме-

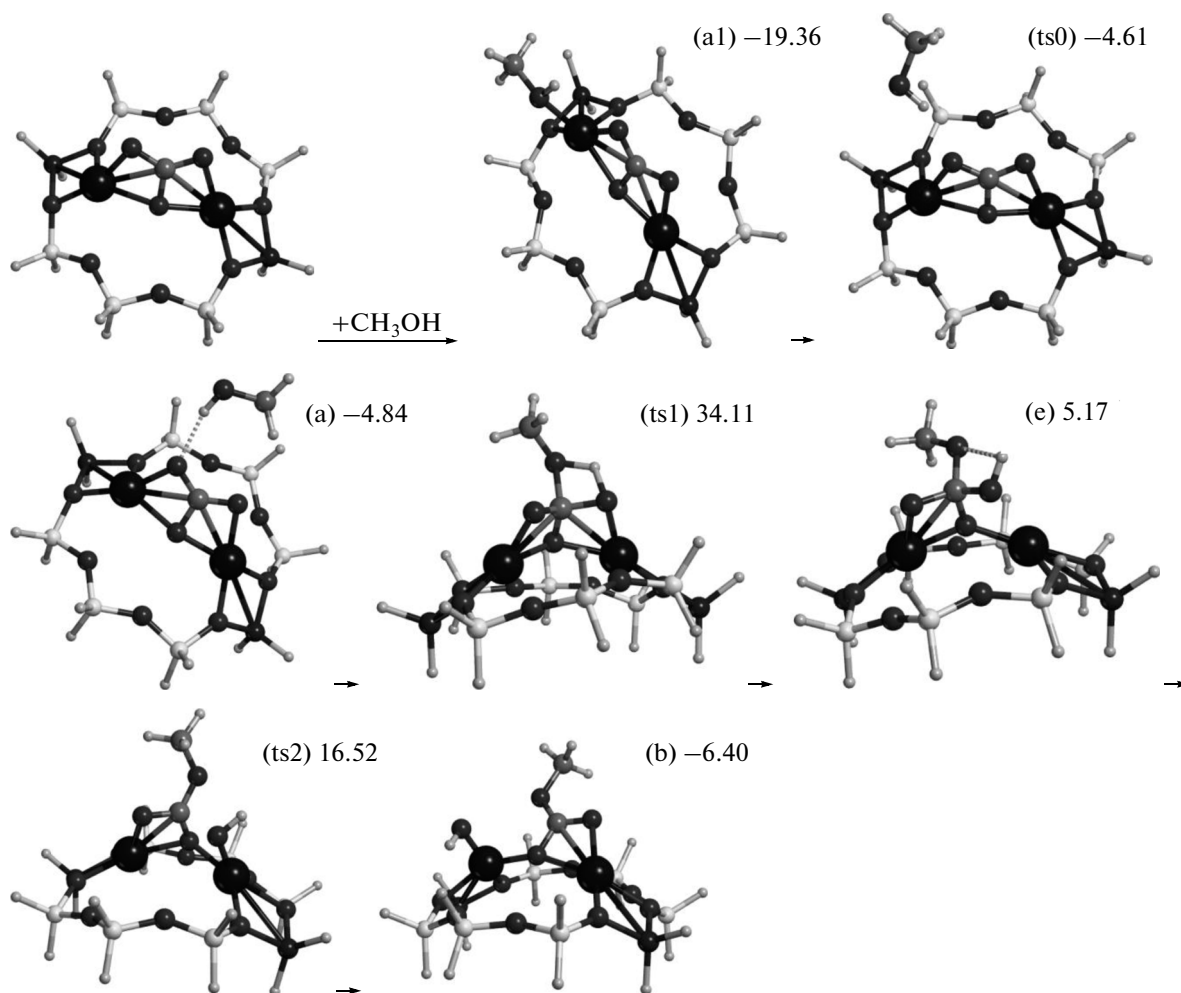


Рис. 1. Первая стадия каталитического процесса карбонилирования метанола на карбонате меди, образующемся в 8R-кольце морденита. Стадии помечены, начиная с (a1) до (b), здесь энергии (ккал/моль) приведены относительно суммы энергий невзаимодействующих метанола и карбоната; в табл. 1 они же даны в эВ для сравнения с моделью процесса в CuMOR.

ренными экспериментально (226 см^{-1} [11], 221 см^{-1} [22]) и отнесенными ранее к формиату. В данной работе мы рассмотрим “карбонатный” механизм окислительного карбонилирования метанола через его атаку по $CuCO_3Cu$.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Были использованы два типа моделей: изолированного кластера, рассчитанные с пакетом GAUSSIAN09 [40], и с ПГУ, рассчитанные с пакетом VASP5.3 [41]. Модель карбоната $CuCO_3Cu$, хемосорбированного на изолированном 8R-кластере, содержащем два атома Al, была проанализирована на уровнях теории гибридного функционала плотности (DFT/V3LYP/6-31G*) и пост-хартри-фоковской теории возмущений Мёллера–Плессе 2-ого порядка (MP2/6-31G*), а в цеолите CuMOR (также два атома Al на ячейку) — на уровне PBE/PAW, соответственно. Для расчета параметров

переходного состояния (ПС) применялись методы QST3 [40] для кластерных моделей и NEB [42, 43] для моделей с ПГУ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами была рассмотрена первая стадия атаки метанола по карбонату, образующемуся в цеолитах. Надо заметить, что карбонаты образуются при реакции в цеолитах металлоксидных кластеров MeO_xMe , $x = 1-4$, с CO_2 или CO , которая легко окисляется на них до CO_2 , как на Mg- или Zn-формах, или до карбонатов в остальных ЩЗ-формах [26–30]. В результате проведения реакции карбонатов с метанолом нами были изучены элементарные стадии через интермедиаты “a”, “e” и “b” (рис. 1) и серию ПС на Cu-форме на разных уровнях теории, включая подходы с периодическими граничными условиями. Интермедиаты описаны и на Ca-форме (табл. 1).

Таблица 1. Энергии (эВ) реагентов и продуктов взаимодействия метанола с MeCO_3Me в мордените (CuMOR), на кластере $8\text{R}(2\text{Al})$ относительно суммы энергий не-взаимодействующих компонентов (метанола и карбоната в выбранной системе) на уровне B3LYP (или $\text{MP2}/6\text{-}31\text{G}^*$ с пакетом GAUSSIAN09 [40] для 8R и PBE/PAW с пакетом VASP5.3 [41] для CuMOR). Обозначения этапов соответствуют рис. 1

Этап	$\text{Me} = \text{Cu}$		$\text{Me} = \text{Ca}$	
	MOR	8R	MOR	8R ^{a)}
a1	-0.59	-0.84	-0.86	-1.33/-1.31
ts0	—	-0.20	—	-/-
a	0.13	-0.21	-0.54	-/-0.47
ts1	1.35	1.48	—	3.19 ^{b)} /—
e	0.41	0.22	0.72	0.34/0.15
ts2	0.74	0.71	—	-/-
b	0.48	-0.28	-0.05	-0.47/-0.56

^{a)} Энергия $\text{B3LYP}/\text{MP2}$ с базисом $6\text{-}31\text{G}^*$; ^{b)} энергия переходного состояния разрыва связи $\text{C}-\text{O}$ в метаноле.

Показано, что лимитирующей на Cu -форме является стадия “a–e” переноса протона от метанола на интермедиат “e” с энергией активации от 1.48 эВ (с периодическими граничными условиями) до 1.69 эВ (изолированный 8R -кластер). Умеренная величина барьера получена благодаря промежуточному состоянию “a”, попасть в которое можно через меньший барьер 0.64 эВ (8R -кластер) из наиболее глубокого минимума “a1”, гео-

метрия которого почти не отличается между кластером 8R (рис. 1) и каркасом MOR . Координата реакции вдоль очень пологого барьера между состояниями “a1” и “a” ($\omega = 21.3i \text{ см}^{-1}$) отвечает вращению молекулы метанола целиком. Это переходное состояние (ПС) ts0 удалось описать только в приближении изолированного 8R -кластера. Угол, образуемый ближним к метанолу атомом меди, атомом кислорода O_{cl} , находящимся между атомами меди кластера, и атомом кислорода O_{m} метанола возрастает в ряду a1 ($\angle \text{Cu}-\text{O}_{\text{cl}}-\text{O}_{\text{m}} = 22.37^\circ$) $\rightarrow \text{ts0}$ (49.49°) $\rightarrow \text{a}$ (70.59°). При этом движении метанол сменяет положение относительно плоскости карбоната на первой стадии $\text{a1} \rightarrow \text{ts0}$, так что на стадии “a” он оказывается практически в плоскости карбоната. Этот же характер перемещения метанола относительно плоскости карбоната сохраняется и в рамках MP2 расчета. В последнем случае, однако, увеличивается степень отклонения катионов от плоскости карбоната.

Из состояния “a” происходит основная реакция с изменением гибридизации атома углерода: $\text{a}(sp^2) \rightarrow \text{e}(sp^3) \rightarrow \text{b}(sp^2)$. Стабилизация всех интермедиатов более выражена в кластерной модели (табл. 1), чем в CuMOR . Это же справедливо для аналогичной серии интермедиатов Ca , причем, в еще большей степени – на MP2 уровне, чем при расчете методом DFT/GGA . Эволюция геометрии интермедиатов Cu в процессе представлена в табл. 2. Для случая CaMOR не удалось рассчитать геометрии ПС. Большая мнимая частота передачи

Таблица 2. Геометрические параметры (Å) комплекса в процессе реакции по этапам **a-ts1-e-ts2-b**

Параметр	a	ts1	e	ts2	b
C5-O103	1.280	1.422	1.477	3.280	2.824
C5-O104	1.323	1.376	1.429	1.279	1.287
C5-O105	1.275	1.304	1.334	1.275	1.277
C5-O106	3.466	1.601	1.384	1.327	1.316
C6-O106	1.417	1.446	1.445	1.459	1.453
Cu155-O105	1.903	1.900	1.875	1.852	1.875
Cu155-O104	2.148	2.054	1.990	2.816	2.603
Cu156-O104	2.010	1.999	1.988	1.912	1.915
Cu156-O103	1.959	1.937	2.012	1.799	1.819
Cu156-O103	4.623	3.243	3.313	3.194	2.997
O106-O105	3.536	2.439	2.32	2.250	2.277
O104-O105	2.207	2.209	2.188	2.227	2.219
H1-O103	1.932	1.249	0.981	0.979	0.982
H1-O106	0.979	1.242	2.150	1.976	3.872
Cu156-O104-Cu155	156.04	139.67	135.05	157.8	149.34
Cu156-O103-H1	146.47	111.44	117.04	112.48	109.54
C5-O106-H1	43.82	71.88	65.13	111.9	73.89

Таблица 3. Барьеры активации (эВ) и мнимые частоты (cm^{-1}) этапов реакций первой стадии карбенилирования метанола методом QST3 на уровне расчета B3LYP/6-31G*

Этап	$-i\omega$	ΔE
a1-a	21.3	0.82
a-e ^{a)}	1369.1	1.48
a-e	1628.9	1.69
e-b ^{a)}	98.2	0.33
e-b	324.4	0.49
e-b ^{b)}	595.3	3.19

^{a)} В мордените методом NEB на уровне расчета PBE/PAW;
^{b)} энергия переходного состояния разрыва связи C–O в метаноле.

протона между атомами кислорода, связанными с атомом углерода, на этапе “a–e” не сильно изменяется при изменении метода расчета (табл. 1). Соответствующий наиболее высокий барьер реакции 1.69 эВ в кластерной модели уменьшается до 1.48 эВ (или на 12.4 %) в приближении с периодическими граничными условиями (ПГУ), которое можно, отчасти, связать с влиянием электростатического поля в порах CuMOR. Это предостав-

ляет возможности дальнейшего поиска подходящих цеолитных каркасов для достижения минимального барьера активации.

Параметры всех ПС, обнаруженных различными методами, представлены в табл. 3. Следует отметить, что в обоих случаях “ts1” и “ts2” величины барьеров и частоты оказываются меньше при расчете с ПГУ в структуре CuMOR по сравнению с 8R кластером.

На рис. 2 представлена геометрии комплекса в процессе реакции по этапам a-ts1-e-ts2-b, рассчитанные для модели CuMOR на уровне PBE/PAW. Из рис. видно, что дополнительное отличие в профиле “ts2” вдоль координаты реакции заключается в появлении небольшого минимума в расчете с ПГУ за счет включения водородной связи (ВС) (показана эллипсом на рис. 2г), которая не участвует из-за другой ориентации протона в кластерной модели (рис. 1, случай “b”). Однако, ни эта ВС, ни та, что образуется с каркасным кислородом (рис. 2д), не приводит к лучшей стабилизации состояния “b” в расчете с ПГУ. Это может быть объяснено как следствие большего растяжения комплекса в направлении вдоль канала MOR, которое мы отмечаем для растяжения всего 8R фрагмента MOR в решении с ПГУ при обсуждении диссоциации воды [36]. Расстояния Cu...Cu и

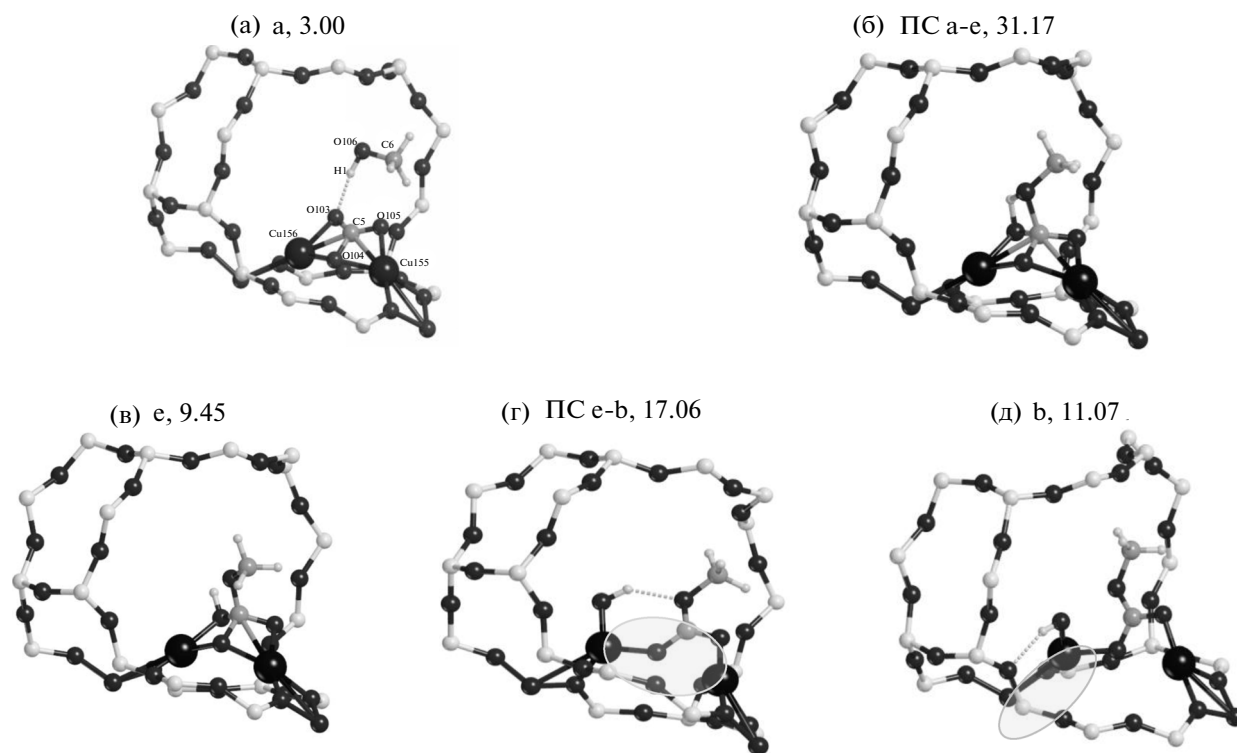


Рис. 2. Геометрии комплекса в процессе реакции по этапам a-ts1-e-ts2-b, рассчитанные для модели CuMOR на уровне PBE/PAW. Эллипсом показана область водородной связи, которая реализуется только в варианте расчета с ПГУ. Приведена единая нумерация атомов (а) комплекса, использованная в табл. 2. Относительная энергия дана в ккал/моль.

Al...Al в модели MOR длиннее (8.361 и 8.544 Å), чем в модели 8R кластера (8.117 и 8.289 Å).

Выполнен анализ литературы по известным схемам окислительного карбонилирования метанола, включая метокси-интермедиаты, карбометокси-интермедиаты, карбонаты, биядерные кластеры $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2\text{Cu}$. Была исследована лимитирующая стадия атаки молекулы метанола по карбонату меди в рамках модели изолированного кластера (8R типа) на уровнях теории функционала плотности (DFT) и Мёллера-Плессе (MP2), а также модели с периодическими граничными условиями (ПГУ) на цеолите CuMOR на уровне PBE/PAW. Рассчитанная величина барьера на CuMOR более чем в два раза выше известных экспериментальных величин и составляют для CuZSM-5 (11.70 ккал/моль [35]) или CuY (14.80 ккал/моль [10]), что указывает на неадекватное описание процесса, в котором по экспериментальным данным лимитирующей должна быть стадия внедрения CO. Полученные барьеры превышают величины энергии активации на стадии внедрения CO (ранее рассчитана как 23.94 ккал/моль для CO на Cu_2O_2 в рамках расчета с ПГУ [25]), которая должна быть максимальной по отношению ко всем остальным стадиям. Это, тем не менее, не может быть рассмотрено, как полная дискриминация данного механизма.

Как следующий этап, целесообразен поиск менее прочно координированной частицы карбоната в качестве активного центра с варьированием положения атомов Al в решетке.

Работа выполнена по теме гранта РФФИ № 12-03-00749-а. Авторы признательны суперкомпьютерному комплексу “Ломоносов” за предоставленное компьютерное время [44].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saegusa T., Tsuda T., Isayama K., Nishijima K. // Tetrahedron Lett. 1968. V. 9. № 7. P. 831.
2. Saegusa T., Tsuda T., Isayama K. // J. Org. Chem. 1970. V. 35. № 9. P. 2976.
3. Koch P., Cipriani G., Perrotti E. // Gazz. Chim. Ital. 1974. V. 104. P. 599.
4. Romano U., Tesel R., Mauri M.M., Rebora P. // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1980. V. 19. № 3. P. 396.
5. Mo W., Xiong H., Hu J., Ni Y., Li G. // Appl. Organomet. Chem. 2010. V. 24. № 8. P. 576.
6. Raab V., Merz M., Sundermeyer J. // J. Mol. Catal. A Chem. 2001. V. 175. № 1–2. P. 51.
7. Anderson S.A., Root T.W. // J. Catal. 2003. V. 217. № 2. P. 396.
8. Anderson S.A., Root T.W. // J. Mol. Catal. A Chem. 2004. V. 220. № 2. P. 247.
9. King S.T. // J. Catal. 1996. V. 161. № 2. P. 530.
10. Zhang Y., Bell A.T. // J. Catal. 2008. V. 255. № 2. P. 153.
11. Engeldinger J., Domke C., Richter M., Bentrup U. // Appl. Catal. A Gen. 2010. V. 382. № 2. P. 303.
12. Rebmann G., Keller V., Ledoux M.J., Keller N. // Green Chem. 2008. V. 10. № 2. P. 207.
13. Zhang Y., Briggs D., de Smitt E., Bell A.T. // J. Catal. 2007. V. 251. № 2. P. 443.
14. Keller N., Rebmann G., Keller V. // J. Mol. Catal. A Chem. 2010. V. 317. № 1–2. P. 1.
15. Sakakura T., Choi J.-C., Yasuda H. // Chem. Rev. 2007. V. 107. № 6. P. 2365.
16. Leino E., Mäki-Arvela P., Eta V., Murzin D.Y., Salmi T., Mikkola J.-P. // Appl. Catal. A Gen. 2010. V. 383. № 1–2. P. 1.
17. Kitajima N., Moro-oka Y. // Chem. Rev. 1994. V. 94. № 3. P. 737.
18. Tolman W.B. // Acc. Chem. Res. 1997. V. 30. № 6. P. 227.
19. Drake I.J., Zhang Y., Briggs D., Lim B., Chau T., Bell A.T. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 24. P. 11654.
20. Zhang Y., Drake I., Briggs D., Bell A.T. // J. Catal. 2006. V. 244. № 2. P. 219.
21. Zheng X., Bell A.T. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 13. P. 5043.
22. Engeldinger J., Richter M., Bentrup U. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. № 7. P. 2183.
23. Groothaert M.H., Smeets P.J., Sels B.F., Jacobs P.A., Schoonheydt R.A. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 5. P. 1394.
24. Woertink J.S., Smeets P.J., Groothaert M.H., Vance M.A., Sels B.F., Schoonheydt R.A., Solomon E.I. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2009. V. 106. № 45. P. 18908.
25. Rybakov A.A., Larin A.V., Zhidomirov G.M. // Comput. Theoretical Chemistry, submitted, No COMPTC-D-15-01017.
26. Larin A.V., Rybakov A.A., Zhidomirov G.M., Mace A., Laaksonen A., Vercauteren D.P. // J. Catal. 2011. V. 281. № 2. P. 212.
27. Zhidomirov G.M., Larin A.V., Trubnikov D.N., Vercauteren D.P. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. № 19. P. 8258.
28. Larin A.V., Zhidomirov G.M., Trubnikov D.N., Vercauteren D.P. // J. Comput. Chem. 2010. V. 31. № 2. P. 421.
29. Rybakov A.A., Larin A.V., Zhidomirov G.M., Trubnikov D.N., Vercauteren D.P. // Comput. Theor. Chem. 2011. V. 964. № 1–3. P. 108.
30. Zhidomirov G.M., Shubin A.A., Larin A.V., Malykhin S.I., Rybakov A.A. // Molecular models of active sites of zeolite catalysts, in Practical Aspects of Computational Chemistry I. An Overview of the Last Two Decades and Current Trends, Eds. Leszczynski J., Shukla M.K., Dordrecht: Springer. 2012. P. 579.
31. Shen Y., Meng Q., Huang S., Wang S., Gong J., Ma X. // RSC Adv. 2012. V. 2. № 18. P. 7109.
32. Zhang R., Li J., Wang B. // RSC Adv. 2013. V. 3. № 30. P. 12287.
33. Zheng H., Qi J., Zhang R., Li Z., Wang B., Ma X. // Fuel Process. Technol. 2014. V. 128. P. 310.

34. Rybakov A.A., Bryukhanov I.A., Larin A.V., Zhidomirov G.M. // *Int. J. Quantum Chem.* 2015. V. 115. № 24. P. 1709.
35. Drake I.J., Zhang Y., Gilles M.K., Teris Liu C.N., Nachimuthu P., Perera R.C.C., Wakita H., Bell A.T. // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. № 24. P. 11665.
36. Larin A.V., Rybakov A.A., Zhidomirov G.M. // *J. Phys. Chem. C.* 2012. V. 116. № 3. P. 2399.
37. Rybakov A.A., Larin A.V., Zhidomirov G.M. // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. № 22. P. 12165.
38. Ward J.W., Habgood H.W. // *J. Phys. Chem.* 1966. V. 70. № 4. P. 1178.
39. Garrone E., Bonelli B., Lamberti C., Civaleri B., Rocchia M., Roy P., Otero Arean C. // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 117. № 22. P. 10274.
40. Frisch M.J., Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al. Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford. CT. 2009.
41. Kresse G., Hafner J. // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 47. № 1. P. 558.
42. Kresse G., Furthmüller J. // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 54. № 16. P. 11169.
43. Henkelman G., Uberuaga B.P., Jonsson H. // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113. № 22. P. 9901.
44. Воеводин Вл.В., Жуматий С.А., Соболев С.И., Антонов А.С., Брызгалов П.А., Никитенко Д.А., Стефанов К.С., Воеводин Вад.В. // *Открытые системы.* 2012. № 7. С. 36.