

На правах рукописи



Колганов Александр Александрович

**Спектроскопическое и квантово-химическое  
исследование активации метана на  
Si- модифицированном цеолите ZSM-5**

*1.4.4 «Физическая химия»*

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки  
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова  
Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель: *доктор химических наук, доцент*  
**Степанов Александр Григорьевич**

Официальные оппоненты: **Кустов Леонид Модестович,**  
*доктор химических наук, профессор,*  
*заведующий лабораторией разработки и*  
*исследования полифункциональных катализаторов,*  
*ФГБУН Институт органической химии*  
*им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва*

**Волчо Константин Петрович,**  
*доктор химических наук, профессор РАН,*  
*главный научный сотрудник лаборатории*  
*физиологически активных веществ, ФГБУН*  
*Новосибирский институт органической химии*  
*им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск*

Ведущая организация: *ФГБОУ ВО Московский государственный*  
*университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва*

Защита состоится "2" ноября 2022 г. в 14:00 часов

на заседании диссертационного совета 24.1.222.01 при Федеральном государственном  
бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт  
катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу:  
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального  
государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр  
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»,  
адрес сайта <http://www.catalysis.ru>.

Автореферат разослан

"\_\_" \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
д.х.н.

Алексей Анатольевич Ведягин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Метан, будучи основным компонентом природного газа, является перспективным, но малоиспользуемым сырьем в химической промышленности. Интерес к рациональному использованию метана, в том числе к его переработке в ценные химические продукты, вызван перспективой истощения запасов легко извлекаемой и перерабатываемой нефти и наличием огромных запасов природного газа. Метан также является основным компонентом попутных нефтяных газов, 145 миллиардов м<sup>3</sup> которых сжигается на факелах ежегодно, что приводит к выбросу огромного количества углекислого газа в атмосферу. Кроме того, метан – парниковый газ, который оказывает непосредственное влияние на изменение климата нашей планеты. Существенной проблемой рациональной переработки метана является относительная химическая инертность его связей C–H с энергией в 439 кДж/моль. Поэтому, для разрыва этой связи, как правило, требуются жесткие условия (высокие температура и давление), что нецелесообразно из-за огромного потребления энергии в подобного рода процессах. Как следствие, существует глобальный научный и промышленный интерес к поиску низкотемпературных процессов рациональной переработки метана в ценные химические продукты.

Среди огромного множества различных систем, предназначенных для конверсии метана, значительное внимание привлекают цеолиты, модифицированные переходными металлами (медь, железо, цинк, серебро). Цеолиты представляют собой микропористые кристаллические алюмосиликаты, которые могут иметь множество трехмерных топологий. Медьсодержащие цеолиты с активными центрами различного состава и структуры привлекли особое внимание научного сообщества, поскольку окисление метана в метанол на данных катализаторах происходит при температурах ниже 200 °С с селективностью 98%. Понимание принципов каталитического действия активных центров медьсодержащих цеолитов – важный шаг к дальнейшему улучшению их селективности, активности и

стабильности. Детальное понимание механизма активации метана на различных активных центрах даёт возможность рационально подходить к оптимизации процесса превращения метана в ценные химические продукты.

**Целью диссертационной работы** является установление механизмов активации метана на Cu-содержащих цеолитах ZSM-5, с различными медными центрами, с использованием комплекса спектроскопических методов и квантовой химии.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи.

1. Характеризация медных центров цеолитов Cu-ZSM-5 комплексом спектроскопических методов: ЭСДО, ЭПР,  $^1\text{H}$  ВМУ ЯМР, EXAFS.

2. Исследование активации метана на медных центрах цеолитов Cu-ZSM-5 с использованием методов ЭСДО, ИК,  $^1\text{H}$  NUSCORE,  $^{13}\text{C}$  ВМУ ЯМР.

3. Исследование активации метана на брэнстедовских кислотных центрах (БКЦ) Cu-цеолитов ZSM-5 методом  $^1\text{H}$  ВМУ ЯМР *in situ*.

### **Содержание работы**

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части и четырёх глав, в которых представлены результаты работы, а также выводов, списка сокращений, списка литературы, благодарностей. Работа изложена на 110 страницах, содержит 48 рисунков, 7 таблиц, и 222 библиографических ссылки.

### **Научная новизна**

Полученные при выполнении данной работы результаты обладают высокой степенью научной новизны.

1. Установлена природа интермедиатов активации метана на Cu-цеолитах. С помощью метода  $^{13}\text{C}$  ВМУ ЯМР и расчётов методом DFT показано, что при активации метана на Cu-цеолитах образуются метанол, адсорбированный на БКЦ (имеет химический сдвиг 52.9 м.д. в спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР), поверхностные метоксиды Si-O(CH<sub>3</sub>)-Al (58.6 м.д.) и мостиковый метоксид Cu-O(CH<sub>3</sub>)-Cu (62.6 м.д.).

2. Предложены механизмы активации метана на изолированных катионах меди  $\text{Cu}^{2+}$  и на парах катионов меди  $\text{Cu}^{2+} \dots \text{Cu}^{2+}$ . На изолированных катионах меди  $\text{Cu}^{2+}$  происходит гетеролитический разрыв связи С–Н метана с образованием БКЦ и медьметила, который, впоследствии, окисляется до метанола. Степень окисления меди при этом не меняется. Активация метана на парах  $\text{Cu}^{2+} \dots \text{Cu}^{2+}$  протекает через гетеролитический разрыв связи С–Н метана с образованием медьметила и БКЦ с последующим гомолитическим разрывом связи  $\text{Cu}-\text{C}$  с образованием метильного радикала, который затем рекомбинирует с цеолитным каркасом. Конечным продуктом является поверхностный метоксид  $\text{Si}-\text{O}(\text{CH}_3)-\text{Al}$ , а оба центра  $\text{Cu}^{2+}$  восстанавливаются до  $\text{Cu}^+$ .

3. Установлено наличие промотирующего эффекта медных центров на активацию метана брэнстедовскими кислотными центрами медьсодержащих цеолитов. Наличие данного эффекта указывает на синергетическое действие медных центров и БКЦ в активации С–Н связи молекулы метана.

### **Теоретическое и практическое значение работы**

Результаты данной диссертационной работы вносят заметный вклад в понимание механизмов активации метана на  $\text{Cu}$ -цеолитах. Предложенные в работе механизмы активации метана раскрывают принцип каталитического действия  $\text{Cu}$ -цеолитов, содержащих различные медные центры. Кроме того, нами предложена оптимальная методология использования метода DFT для расчёта химических сдвигов углерода-13 ( $^{13}\text{C}$ ) углеводородных интермедиатов на поверхности  $\text{Cu}$ -цеолитов для интерпретации полученных спектров ЯМР.

### **Методология и методы исследования**

Активация метана на медьсодержащих цеолитах была исследована комплексом физико-химических методов: электронная спектроскопия диффузного отражения, инфракрасная спектроскопия диффузного отражения, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса, спектроскопия EXAFS, спектроскопия  $^1\text{H}$  NUSCORE и спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения в твёрдом теле. Квантово-химические

расчёты химических сдвигов ядер углерода-13 поверхностных интермедиатов были выполнены с использованием программных пакетов VASP 5.3.5 и Gaussian 16 (версия B.01).

### **На защиту выносятся следующие положения и результаты:**

1) Строение и состав медных центров Cu-цеолитов по данным комплекса спектроскопических методов.

2) Механизмы активации метана на различных медных центрах Cu-цеолитов.

3) Синергетический эффект действия БКЦ и Cu-центров в активации метана.

### **Личный вклад автора**

Автор принимал участие в постановке цели и задач исследования, анализе литературных данных по теме диссертации, обработке полученных результатов, их обсуждении и формулировке выводов. Диссертант лично принимал участие в подготовке образцов к спектроскопическим экспериментам, а также в записи и обработке спектров ЯМР. Все теоретические расчёты, произведённые в рамках диссертационной работы, были выполнены непосредственно автором работы. Подготовка статей и тезисов докладов осуществлялась совместно с научным руководителем и соавторами работ.

### **Степень достоверности результатов работы**

Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы и использовании современного сертифицированного оборудования. О признании информативности и значимости основных результатов работы мировым научным сообществом также говорит их опубликование в рецензируемых журналах высокого уровня и высокая оценка на российских и международных конференциях. Подробно описанные методики проведения экспериментов и расчётов методом DFT

позволяют любому желающему воспроизвести полученные в ходе данной диссертационной работы результаты.

### **Апробация работы**

Основные результаты работы представлены на конференциях российского и международного уровней:

- Студент и научно-технический прогресс: 56-я Международная научная студенческая конференция, (Новосибирск, Россия, 2018);
- Catalyst Design: 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists (Москва, Россия, 2018);
- 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level (Новосибирск, Россия, 2020);
- IV Российский конгресс по катализу “РОСКАТАЛИЗ”, (Казань, Россия, 2021).

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулирована цель и поставлены задачи исследования.

**Глава 1** является литературным обзором, которая состоит из 6 частей и заключения. В ней кратко изложены имеющиеся данные о различных активных центрах Си-цеолитов, а также информация о механизмах активации метана на данных центрах. Более подробно рассмотрены особенности применения различных спектроскопических методов (ЭСДО, спектроскопия ИК, спектроскопия ЭПР, спектроскопия ЯМР), а также метода функционала плотности для установления механизма активации метана на Си-содержащих цеолитах.

**В главе 2** (экспериментальная часть) приведено описание используемых реагентов и материалов, процедур приготовления образцов медьсодержащих цеолитов и подготовки их к спектроскопическим экспериментам, а также методик проведения экспериментов и расчётов.

**Глава 3** посвящена спектроскопическому исследованию активации метана на Cu-цеолитах с медными центрами различного строения и состава.

На момент выполнения диссертационной работы, в литературе не было информации о возможной роли изолированных катионов меди  $\text{Cu}^{2+}$  в данной реакции. Известно, что стабилизированные в порах цеолита катионы  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ , способны активировать связь C–H метана. Поэтому, для более полного понимания принципов каталитического действия Cu-цеолитов было принято решение рассмотреть свойства изолированных катионов меди  $\text{Cu}^{2+}$  по отношению к активации C–H связи метана. Известно, что катионы меди в медьсодержащих цеолитах образуют антиферромагнитные пары  $\text{Cu}^{2+} \dots \text{Cu}^{2+}$ , которые невидимы в спектрах ЭПР. Для исследования именно изолированных катионов  $\text{Cu}^{2+}$  был приготовлен цеолит с низким содержанием меди (0.1 вес. %):  **$\text{Cu}^{2+}(0.1)/\text{H-ZSM-5}$** . Чтобы продемонстрировать возможное отличие механизмов активации метана на различных медных центрах, было проведено сравнение данного образца со следующими медьсодержащими цеолитами: с образцом, содержащим катионы  $\text{Cu}^{2+}$  с более высокой загрузкой меди ( **$\text{Cu}^{2+}(1.4)/\text{H-ZSM-5}$** ), а также с образцом, содержащим медькислородные кластеры ( **$\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$** ).

Выводы о строении и составе активных центров Cu-цеолитов были сделаны на основании исследования комплексом спектроскопических методов. Так, согласно данным ЭСДО (рис. 1) активированный образец  **$\text{Cu}^{2+}(0.1)/\text{H-ZSM-5}$**  содержит изолированные катионы меди  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{Z}_2\text{Cu}(\text{II})$ ;  $13900 \text{ см}^{-1}$ ;  $44000 \text{ см}^{-1}$ ), стабилизированные на двух мостиковых Si–O<sup>-</sup>–Al центрах цеолита, с примесью медькислородных центров типа  $\text{Z}[\text{Cu}(\text{II})\text{O}]/\text{Z}[\text{Cu}(\text{II})\text{OH}]$  ( $29000 \text{ см}^{-1}$ ). Цеолит  **$\text{Cu}^{2+}(1.4)/\text{H-ZSM-5}$**  содержит катионы меди  $\text{Z}_2\text{Cu}(\text{II})$  ( $13900 \text{ см}^{-1}$ ;  $44000 \text{ см}^{-1}$ ) и кластеры состава  $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$  ( $33000 \text{ см}^{-1}$ ), а цеолит  **$\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$**  – только кластеры  $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$  ( $14200 \text{ см}^{-1}$ ;  $33000 \text{ см}^{-1}$ ).

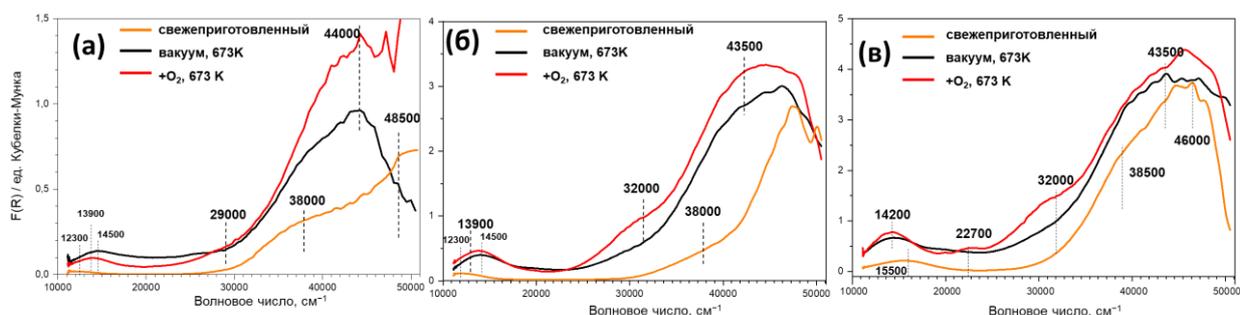


Рис. 1. ЭСДО спектры образцов:  $\text{Cu}^{2+}(0.1)/\text{H-ZSM-5}$  (а),  $\text{Cu}^{2+}(1.4)/\text{H-ZSM-5}$  (б) и  $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$  (в).

Мы также оценили количество видимых в ЭПР частиц  $\text{Cu(II)}$  в исследуемых цеолитах. По результатам измерений было получено значение  $\sim 22 \pm 6$  мкмоль/г атомов  $\text{Cu(II)}$  в образце  $\text{Cu}^{2+}(0.1)/\text{H-ZSM-5}$ , что неплохо сходится с данными, полученными методом ИСП-АЭС (16 мкмоль/г). Это наблюдение подтверждает образование изолированных частиц меди  $\text{Cu}^{2+}$  в этом образце. Определённая методом ЭПР концентрация  $\text{Cu(II)}$  в цеолитах с высокой концентрации меди на порядок ниже по сравнению с измеренной методом ИСП-АЭС. Таким образом, данные ЭПР явно говорят о том, что медь в данных образцах присутствует в виде взаимодействующих антиферромагнитных пар катионов  $\text{Z}_2\text{Cu(II)} \dots \text{Cu(II)Z}_2$ .

Состояние медных центров после адсорбции и реакции с метаном было отслежено по спектрам ЭСДО, представленным на рис. 2.

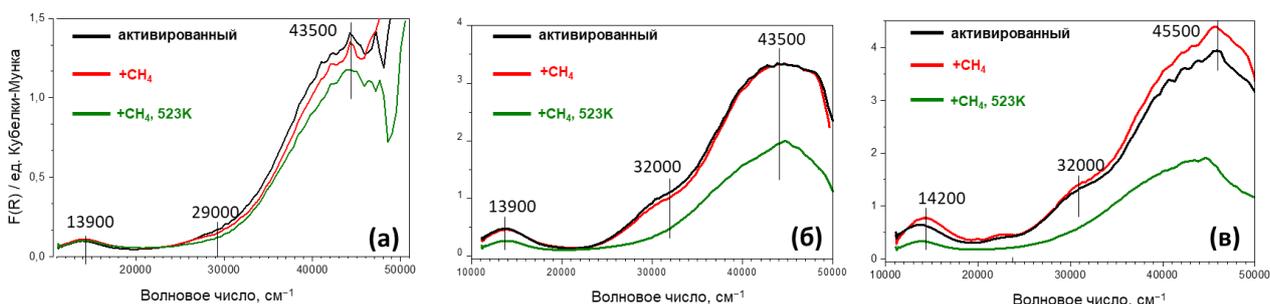
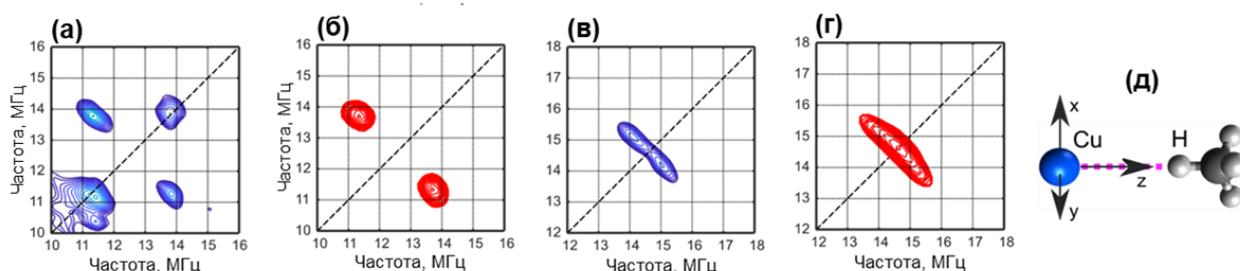


Рис. 2. ЭСДО спектры образцов  $\text{Cu}^{2+}(0.1)/\text{H-ZSM-5}$  (а),  $\text{Cu}^{2+}(1.4)/\text{H-ZSM-5}$  (б) и  $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$ (в). На рисунке представлены спектры активированных образцов (черные линии), образцов с адсорбированным метаном (красные линии) и образцов после прогрева при 523К (зелёные линии)

Адсорбция метана на медьсодержащие цеолиты не ведёт к каким-либо значительным изменениям в спектрах. Прогревание образца  $\text{Cu}^{2+}(\mathbf{0.1})/\text{H-ZSM-5}$  при температуре 523 К не ведёт к уменьшению количества центров  $\text{Z}_2\text{Cu}(\text{II})$ , так как не изменяется интенсивность полосы на  $13900\text{ см}^{-1}$ . То есть, реакция катионов меди с метаном (если таковая происходит) не приводит к изменению степени окисления меди (рис. 2а). В свою очередь, для цеолита  $\text{Cu}^{2+}(\mathbf{1.4})/\text{H-ZSM-5}$  мы наблюдаем уменьшение интенсивности полосы, соответствующей d-d переходам катионов  $\text{Cu}^{2+}$ , что говорит о том, что в данных образцах происходит частичное восстановление  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Cu}^+$ . Как следствие, был сделан вывод о том, что механизм активации метана на парах катионов меди  $\text{Z}_2\text{Cu}(\text{II})\dots\text{Cu}(\text{II})\text{Z}_2$  отличен от механизма на изолированных катионах меди  $\text{Z}_2\text{Cu}(\text{II})$ .

Сверхтонкие взаимодействия между адсорбированным метаном- $^{13}\text{C}$  и катионами меди были исследованы спектроскопическим методом HYSCORE (Hyperfine Sub-level Correlation) на ядрах  $^1\text{H}$ . Данный метод мы применили только для цеолита  $\text{Cu}^{2+}(\mathbf{0.1})/\text{H-ZSM-5}$ , поскольку низкое содержание меди обеспечивает необходимое для анализа разрешение спектра. Спектры  $^1\text{H}$  HYSCORE в ориентациях магнитного поля  $B_{\parallel} = 295.5\text{ мТ}$  и  $B_{\perp} = 343.8\text{ мТ}$  представлены на рис. 3а-г.

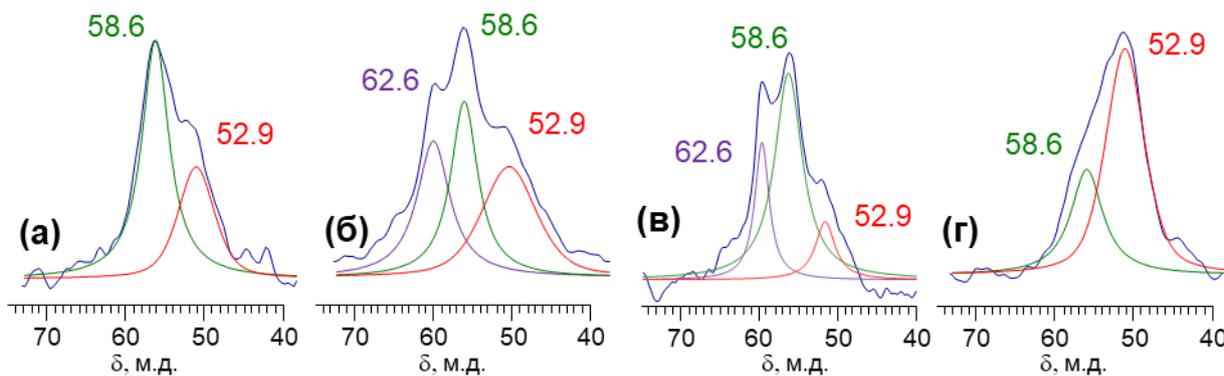


**Рис. 3.**  $^1\text{H}$  HYSCORE спектры адсорбированного на цеолит  $\text{Cu}^{2+}(\mathbf{0.1})/\text{H-ZSM-5}$  метана- $^{13}\text{C}$  в различных ориентациях магнитного поля  $B_{\parallel} = 295.5\text{ мТ}$  (а) и  $B_{\perp} = 343.8\text{ мТ}$  (в) и соответствующие симулированные спектры (б, г), а также определённая методом  $^1\text{H}$  HYSCORE геометрия адсорбционного комплекса метана и катионов  $\text{Z}_2\text{Cu}(\text{II})$  (д).

Характеристические кросс-пики, указывающие на взаимодействия  $\text{Cu}^{2+}$  и атомов водорода метана, чётко видны после адсорбции метана- $^{13}\text{C}$  (рис. 3а-

г), что указывает на предпочтительную адсорбцию метана на изолированных катионах  $Z_2Cu(II)$ . На основании симуляции спектров была определена геометрия адсорбционного комплекса метана и меди (рис. 3д). Расстояние  $Cu...H-CH_3$  оценено, как 3.3 Å. Дополнительно, специфическое взаимодействие метана и активных центров различных медьсодержащих цеолитов было исследовано с использованием инфракрасной спектроскопии диффузного отражения (ИКДО). В спектрах ИКДО медьсодержащих цеолитов обнаружена характеристическая полоса поглощения в области  $2860\text{ см}^{-1}$ . Наличие данной полосы говорит о селективном возмущении симметричных валентных колебаний связи C–H за счёт взаимодействия метана с катионом меди. Вышеописанные факты могут говорить о том, что метан адсорбируется на изолированные катионы  $Cu^{2+}$  с поляризацией связи C–H.

Для более детального исследования механизмов реакции на различных Cu-центрах было проведено исследование методом  $^{13}C$  ВМУ ЯМР. На рис. 4 приведены спектры  $^{13}C$  ВМУ ЯМР частиц, образовавшихся в результате взаимодействия метана с поверхностью цеолитов при прогреве образцов при температуре 523 К в течение часа.



**Рис. 4.**  $^{13}C$  ВМУ ЯМР спектры метана- $^{13}C$ , адсорбированного на цеолиты  $Cu^{2+}(0.1)/H-ZSM-5$  (а),  $Cu^{2+}(1.4)/H-ZSM-5$  (б) и  $CuO/H-ZSM-5$  (в). Перед записью спектров образцы прогревали при  $T = 523K$  в течение часа.  $^{13}C$  ВМУ ЯМР спектр метанола- $^{13}C$  (г), адсорбированный на цеолит  $Cu^{2+}(1.4)/H-ZSM-5$ , активированный без кислородной обработки. Все спектры записывались при комнатной температуре.

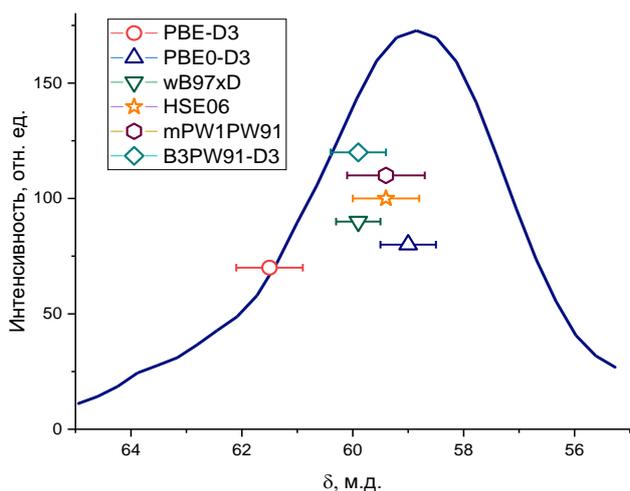
Сигнал в области 58.6 м.д. был отнесён к поверхностным метоксидным частицам  $Si-O(CH_3)-Al$ . Сигнал на 51–53 м.д. в литературе был отнесён к

метанола, сильно адсорбированному на БКЦ медьсодержащих цеолитов. Для получения более детальной информации о сигналах в области 53–59 м.д., мы провели дополнительный ЯМР-эксперимент с метанолом- $^{13}\text{C}$ , адсорбированным на образец  $\text{Cu}^{2+}(\mathbf{1.4})/\text{H-ZSM-5}$ . В спектре ЯМР наблюдалось два разрешённых сигнала в области 52.9 и 58.6 м.д., схожих с наблюдаемыми сигналами продуктов активации метана на цеолите  $\text{Cu}^{2+}(\mathbf{0.1})/\text{H-ZSM-5}$ . Наиболее интенсивный сигнал на 52.9 м.д. можно отнести к метанолу, адсорбированному на БКЦ, а хим. сдвиг в области 58.6 м.д. – к частицам  $\text{Si-O}(\text{CH}_3)\text{-Al}$ , которые образуются при реакции метанола с БКЦ цеолита. На вопрос об отнесении третьего зарегистрированного сигнала с химическим сдвигом в области 62.6 м.д. (рис 4б, в) до сих пор нет однозначного ответа. Например, в литературе сигнал на 61–64 м.д. был отнесен к интермедиатам типа  $\text{Cu-O}(\text{CH}_3)\text{-Cu}$ , и метанолу на  $\text{Cu}^+$ . Поэтому, мы поставили задачу расчёта химических сдвигов возможных интермедиатов активации метана методом DFT, которым посвящена следующая глава диссертационной работы.

**Глава 4** посвящена квантово-химическому расчету химических сдвигов предполагаемых интермедиатов активации метана на медьсодержащих цеолитах. Поскольку в литературе отсутствовали данные об оптимальной методологии расчётов химических сдвигов углерода-13 адсорбированных на цеолитах частиц, наше исследование было начато с тестирования различных методов расчёта на примере поверхностных метоксидов вида  $\text{Si-O}(\text{CH}_3)\text{-Al}$ . Эти частицы характеризованы значением химического сдвига углерода-13 равным 58.6 м.д.. Мы рассмотрели 12 различных моделей метоксидных частиц  $\text{Si-O}(\text{CH}_3)\text{-Al}$ , обозначенных, как “Т-позиция алюминия–Т-позиция кремния” для тестирования различных методов расчёта. Геометрия периодических моделей цеолита ZSM-5 была оптимизирована на уровне рPBE-D3/450 eV. В рамках исследования, были проанализированы различные DFT-подходы с целью выбора наилучшей методологии для расчёта химических сдвигов.

После чего мы рассчитали значения  $\delta(^{13}\text{C})$  предполагаемых интермедиатов активации метана.

Расчёт химических сдвигов  $^{13}\text{C}$ , выполненный для периодических моделей цеолита (pPBE-D3/600 eV), дал неудовлетворительный результат. Поэтому в данной работе для точного расчета значений  $\delta(^{13}\text{C})$  поверхностных интермедиатов мы сконструировали цеолитные кластеры из периодических структур. Мы использовали две стратегии для работы с цеолитными кластерами. Расчёты “одной точки” (single point, далее – SP) выполнялись для кластерных моделей без какой-либо оптимизации геометрии. Вторым подходом – это расчёт химических сдвигов  $^{13}\text{C}$  для кластеров с оптимизированной геометрией (обозначается как OPT). В рамках данного подхода становится возможным получить более точную локальную геометрию исследуемых частиц (на уровне hGGA) в сравнение с периодическими расчётами (GGA). Для оценки точности различных методов расчётов мы применили 6 обменно-корреляционных функционалов: PBE-D3, PBE0-D3, HSE06,  $\omega$ B97xD, mPW1PW91 и B3PW91-D3. Поскольку для всех расчетов применялся один и тот же базисный набор (aug-cc-pVDZ), используемые нами подходы обозначены как «ФУНКЦИОНАЛ(SP)» или «ФУНКЦИОНАЛ(OPT)» для расчётов “одной точки” и расчётов оптимизированных геометрий, соответственно. Результаты, полученные с помощью SP-расчётов с использованием различных обменно-корреляционных функционалов, отличаются от экспериментально наблюдаемого значения  $\delta(^{13}\text{C}) = 61\text{--}64$  м.д. Химические сдвиги, рассчитанные с применением метода PBE-D3(OPT) (61–62 м.д.), также отличаются от эксперимента. В свою очередь, результаты OPT-расчётов с использованием hGGA-функционалов (58–60 м.д.) гораздо лучше сходятся с экспериментом. Наши результаты показывают, что рассчитанные значения с использованием гибридных GGA-функционалов с оптимизацией геометрии кластера хорошо соотносятся с экспериментальным наблюдаемым сигналом углерода-13 для метоксида Si–O(CH<sub>3</sub>)–Al в цеолите ZSM-5 (рис. 5).

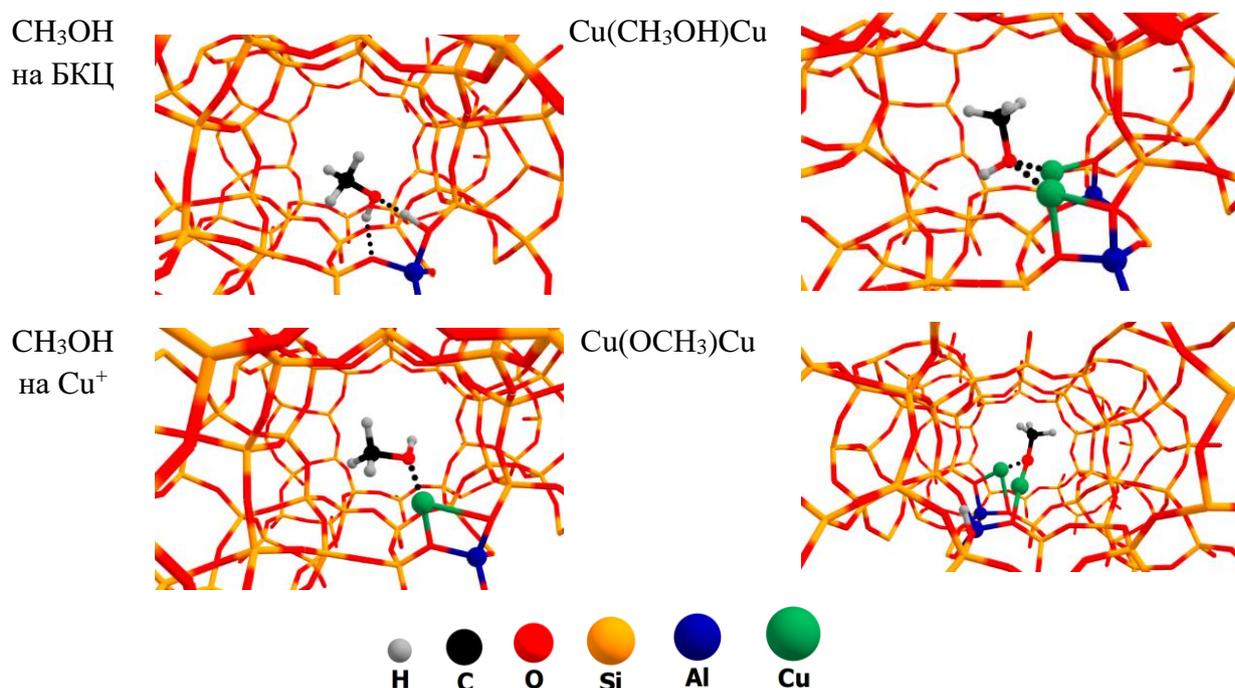


**Рис. 5.** Значения рассчитанных химических сдвигов  $^{13}\text{C}$  для  $\text{Si-O}(\text{CH}_3)\text{-Al}$ , усреднённые по метоксидам в различных положениях решётки цеолита ZSM-5 и экспериментально полученный  $^{13}\text{C}$  ВМУ ЯМР спектр метоксида  $\text{Si-O}(\text{CH}_3)\text{-Al}$ .

помощью данного метода мы рассчитали химические сдвиги углерода-13 предполагаемых интермедиатов активации метана на поверхности медьсодержащих цеолитов.

Были рассмотрены следующие частицы: метанол, адсорбированный на БКЦ и на катионе меди  $\text{Cu}^+$ , метоксид типа  $[\text{Cu}(\mu\text{-O}(\text{CH}_3)\text{Cu})^+]$ , метанол, адсорбированный на двух атомах меди  $[\text{Cu}(\mu\text{-CH}_3\text{OH})\text{Cu}]^{2+}$ . Все эти частицы рассматривались ранее в качестве потенциальных интермедиатов активации метана. Оптимизированные структуры рассматриваемых нами интермедиатов представлены на рис. 6.

С другой стороны, метод PBE-D3(OPT) уровня GGA дает гораздо менее точные результаты. Среди протестированных методов PBE0-D3(OPT) дает наилучшие результаты с точки зрения соответствия между теорией и экспериментом: рассчитанное значение  $\delta(^{13}\text{C})$ , усреднённое по различным положениям метоксидов, равно  $59 \pm 0.5$  м.д., что очень хорошо соответствует экспериментально наблюдаемому значению хим. сдвига 58.6 м.д. С

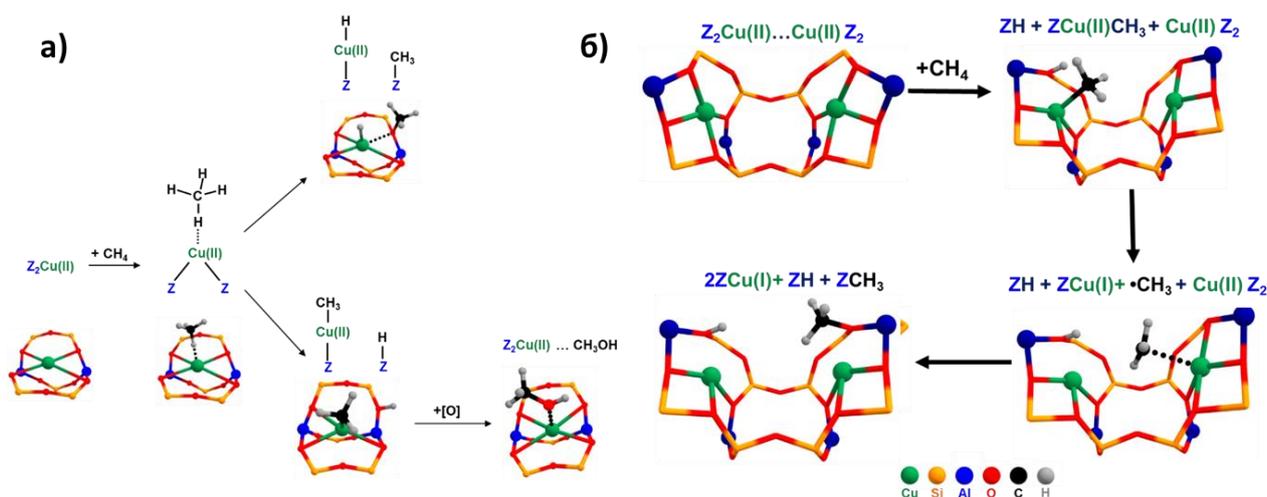


**Рис. 6.** Оптимизированные структуры различных метоксидных интермедиатов активации метана.

Расчёты предсказывают значение химического сдвига  $^{13}\text{C}$  50.0 м.д. для адсорбционного комплекса метанола на БКЦ, тогда как для метанола на  $\text{Cu}^+$  данное значение равно 58.2 м.д. Первое значение близко к экспериментально наблюдаемому значению хим. сдвига (52.9 м.д., рис. 4). Отклонение от эксперимента может быть связано с подвижностью метанола и потенциальному наличию нескольких типов адсорбционных комплексов. Мы рассмотрели две возможные структуры, которые могут быть отнесены к метоксидным интермедиатам с сигналом 62.6 м.д. . Напомним, что наличие данного сигнала связано с центрами  $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$  в цеолите. В первую очередь мы рассмотрели мостиковую структуру типа  $\text{Cu}-\text{O}(\text{CH}_3)-\text{Cu}$ . Второй тип структуры – метанол, адсорбированный на двух атомах меди  $\text{Cu}^+$  ( $\text{Cu}-(\text{CH}_3\text{OH})-\text{Cu}$ ). Расчёты химических сдвигов предсказывают, что метанол, адсорбированный на двух атомах  $\text{Cu}^+$ , имеет химический сдвиг 71.0. м.д., значительно отличающийся от экспериментального значения. Рассчитанное значение хим. сдвига для интермедиата  $\text{Cu}-(\text{OCH}_3)-\text{Cu}$  равно 64.1 м.д., что хорошо согласуется с экспериментальным значением 62.6. м.д.

**Глава 5** посвящена обсуждению механизмов активации на различных медных центрах исследуемых цеолитов.

По данным, полученным методами  $^1\text{H}$  NУSCORE и ИКДО, изолированные катионы  $\text{Cu}^{2+}$  способны взаимодействовать с молекулой метана. Схожие типы адсорбционных комплексов с поляризованной С–Н связью метана были описаны и для  $\text{Zn}^{2+}$ -содержащих цеолитов. Экстраполируя свойства данных материалов на рассматриваемый случай, можно предположить, что центры  $\text{Z}_2\text{Cu}(\text{II})$  способны гетеролитически активировать связь С–Н метана. Возможны два пути активации: с образованием медьметила и  $\text{Si}-\text{O}(\text{H})-\text{Al}$  (“алкильный” путь), и с образованием медьгидрида и поверхностного метоксида  $\text{Si}-\text{O}(\text{CH}_3)-\text{Al}$  (“карбениевый” путь). Известно, что “алкильная” активация С–Н связи протекает на катионах  $\text{Zn}^{2+}$ , в то время как “карбениевый” путь описан для  $\text{Ag}$ -содержащих цеолитов. В соответствии с информацией из литературных источников и с экспериментальными данными, мы предлагаем следующие пути превращения метана на медных центрах  $\text{Z}_2\text{Cu}$  (рис. 7а). На первой стадии происходит образование молекулярного комплекса метана с катионом меди. Активация связи С–Н метана может происходить по двум механизмам. Возможен гетеролитический разрыв связи С–Н по “карбениевому” механизму с образованием медьгидрида и поверхностной частицы  $\text{Si}-\text{O}(\text{CH}_3)-\text{Al}$ . Однако, такой механизм маловероятен, поскольку известно, что гидрид меди является крайне нестабильным соединением. Потому нами был предложен альтернативный путь реакции, идущий по “алкильном” механизму с образованием медьметила и БКЦ. Поскольку известно, что цинкметильные частицы могут окисляться, мы предполагаем, что и медьметил далее легко окисляется до метанола. В качестве окислителя в может выступать остаточное количество кислорода/воды в цеолите.



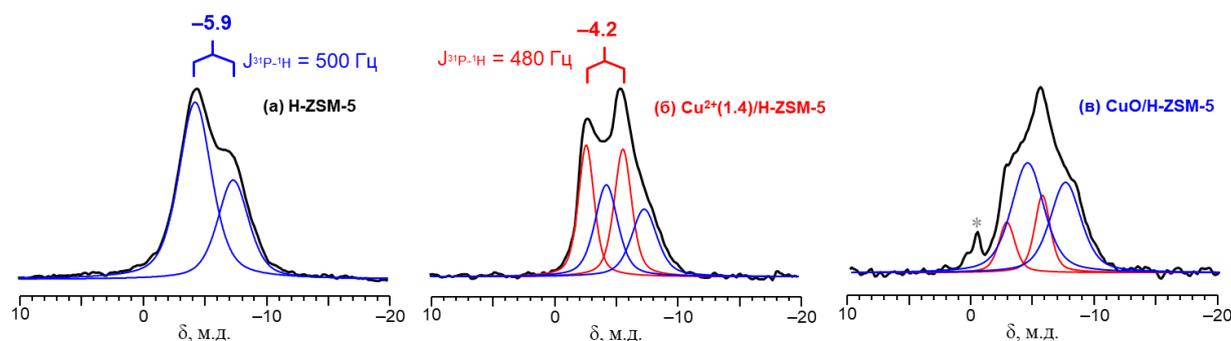
**Рис. 7.** Возможные механизмы активации метана на центрах  $Z_2Cu(II)$  (а) и на центрах  $Z_2Cu(II)\dots Cu(II)Z_2$ .

Обсудим также механизм активации метана на цеолите  $Cu^{2+}(1.4)/H-ZSM-5$ . Основной тип медных центров в данном цеолите – пары катионов  $Z_2Cu(II)\dots Cu(II)Z_2$ . Напомним, что в спектре ЭСДО цеолита  $Cu^{2+}(1.4)/H-ZSM-5$  (рис. 2б) наблюдается значительное уменьшение интенсивности сигнала полос поглощения d-d переходов  $Cu^{2+}$  после взаимодействия с метаном, что говорит о частичном восстановлении  $Z_2Cu(II)$  до  $ZCu(I)$ . Потому, мы предлагаем следующий механизм реакции (рис. 7б). На первой стадии происходит гетеролитический разрыв связи C–H метана с образованием медьметила и БКЦ. На следующем шаге происходит разрыв связи Cu–C с одновременным переносом одного электрона с атома углерода на атом меди: на этой стадии образуется метильный радикал, а один из атомов меди восстанавливается до Cu(I). Рекомбинация метильного радикала с цеолитным каркасом и перенос второго электрона с углерода на Cu(II) приводит к образованию поверхностного метоксида  $Si-O(CH_3)-Al$  и второго восстановленного катиона Cu(I).

В главе 6 представлены результаты сравнительного исследования цеолитов, содержащих катионы меди ( $Cu^{2+}(1.4)/H-ZSM-5$ ) и медькислородные кластеры  $[Cu_3(\mu-O)_3]^{2+}$  ( $CuO/H-ZSM-5$ ), а также цеолита ZSM-5 в H-форме ( $H-ZSM-5$ ) по отношению к активации метана-d<sub>4</sub> на

бренстедовских кислотных центрах цеолитов (БКЦ). Информация об активации на БКЦ может быть получена на основании анализа кинетики Н/Д обмена между метаном и БКЦ. Мониторинг реакции Н/Д обмена на Cu-цеолитах с различными медными центрами может также выявить потенциальный синергизм действия БКЦ и Cu-центров в активации метана.

Очевидно, что для исследования активации метана на БКЦ необходимо также охарактеризовать исследуемые активные центры, а именно получить информацию о силе кислотных центров цеолитов. Для оценки силы БКЦ был проведён эксперимент с адсорбцией ТМФ. Спектры ТМФ, адсорбированного на исследуемые цеолиты, представлены на рис. 8.

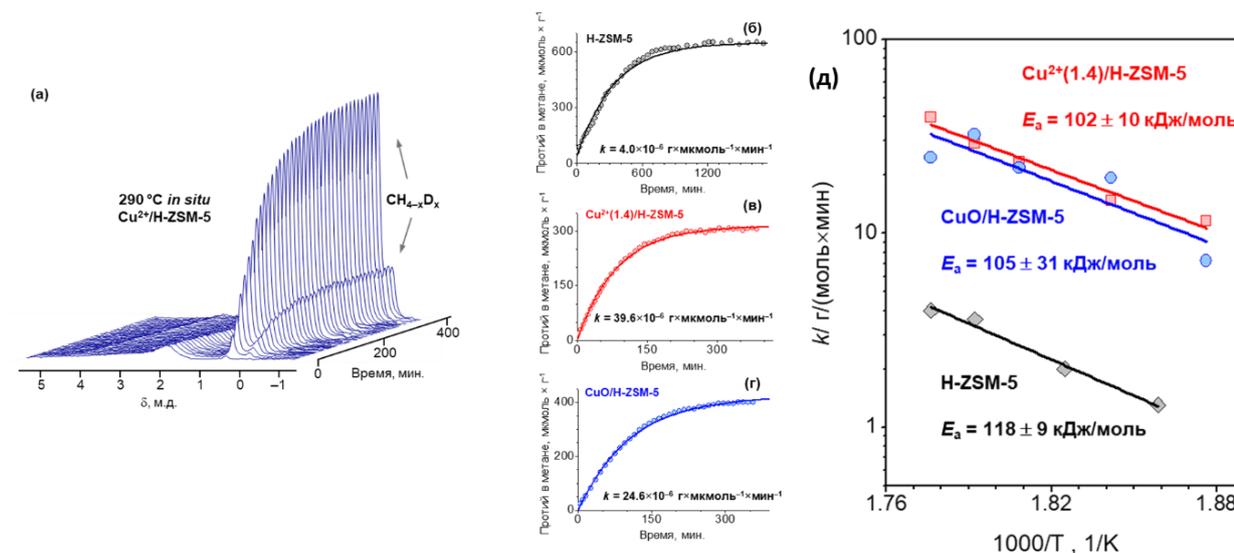


**Рис. 8.**  $^{31}\text{P}$  ВМУ ЯМР спектры триметилфосфина, адсорбированного на активированные цеолиты: **H-ZSM-5** (а),  **$\text{Cu}^{2+}(1.4)/\text{H-ZSM-5}$**  (б),  **$\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$**  (в).

Мы детально проанализировали спектры комплексов  $\text{TMFH}^+$  в области  $\sim -5$  м.д.. Сигнал  $\text{TMFH}^+$  на поверхности цеолита H-ZSM-5 представляет собой дублет на  $-5.9$  м.д. С другой стороны, в спектрах медьсодержащих цеолитов появляется второй сигнал в области  $-4.2$  м.д. (Рис. 8б, в). Это наблюдение прямо говорит о наличии еще одного типа БКЦ в данных образцах. Смещение сигнала в область более слабого поля и меньшее значение КССВ говорит о том, что сила этих кислотных центров выше.

Кинетика Н/Д обмена между метаном- $d_4$  и БКЦ была исследована методом  $^1\text{H}$  ВМУ ЯМР *in situ*. Зависимость спектров  $^1\text{H}$  ВМУ ЯМР метана- $d_4$  на  **$\text{Cu}^{2+}(1.4)/\text{H-ZSM-5}$**  от времени продемонстрирована на рис. 9а. Кинетика Н/Д обмена на медьсодержащих образцах практически не отличается, а на цеолите H-ZSM-5 константа скорости обмена на порядок меньше (рис. 9б-г).

Энергии активации ( $E_a$ ) дейтеро-водородного обмена были определены на основе графиков в Аррениусовских координатах (рис. 9д).



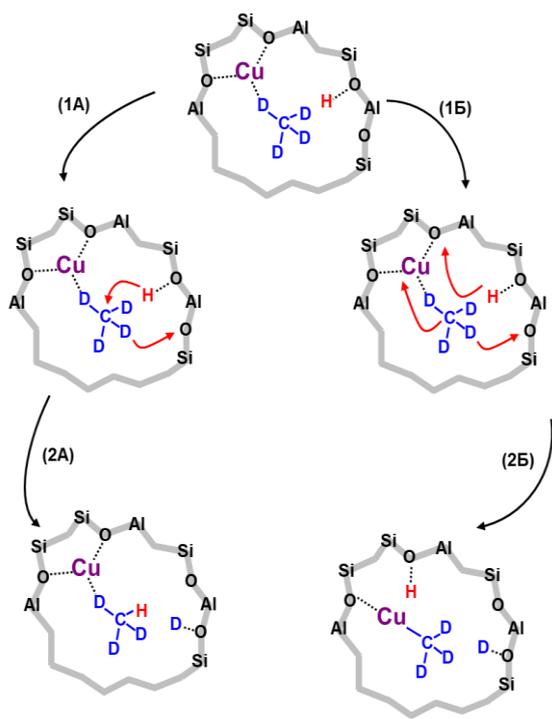
**Рис. 9.** Спектры  $^1\text{H}$  ВМУ ЯМР метана- $d_4$ , адсорбированного на активированный цеолит  $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$  (а). Экспериментально полученные и смоделированные кинетические кривые Н/Д обмена метана- $d_4$  с БКЦ цеолитов при температуре 563 К: **H-ZSM-5** (б),  **$\text{Cu}^{2+}(1.4)/\text{H-ZSM-5}$**  (в) и  **$\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$**  (г). Графики в координатах Аррениуса для реакции Н/Д обмена метана- $d_4$  с БКЦ исследуемых цеолитов (д).

Было установлено, что Н/Д обмен на поверхности медьсодержащих цеолитов происходит на порядок быстрее, чем на поверхности цеолита **H-ZSM-5** (рис. 9). Из этого следует, что частицы меди в порах цеолитов способствуют ускорению данной реакцию. Необходимо отметить, что измеренные значения энергии активации Н/Д обмена близки для всех исследуемых образцов. Это означает, что ускорение реакции дейтеро-водородного обмена на медьсодержащих цеолитах может объясняться разницей предэкспоненциальных множителей  $k_0$ . Очевидно, что энтропийный вклад в величину константы скорости,  $\exp(\frac{\Delta S^\ddagger}{RT})$ , выше для реакции на образцах  **$\text{Cu}^{2+}(1.4)/\text{H-ZSM-5}$**  и  **$\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$** . Разница в энтропийном вкладе объясняется различием в структуре переходного состояния реакции Н/Д обмена, которое зависит от присутствия/отсутствия медных центров.

Ускорение реакции дейтеро-водородного обмена молекулы метана с БКЦ Cu-цеолитов может быть объяснено наличием БКЦ повышенной силы в этих образцах. Действительно, более кислые БКЦ эффективнее протонируют молекулы метана, что проявляется в разнице констант скорости H/D обмена на Cu-цеолитах по сравнению с реакцией на цеолите в H-форме. Однако следует отметить, что доля более сильных кислотных центров не превышает 50% и 25% для образцов  $\text{Cu}^{2+}(1.4)/\text{H-ZSM-5}$  и  $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$ , соответственно. Зная, что все БКЦ участвуют в реакции H/D обмена, мы можем сделать вывод о том, что наблюдаемое ускорение H/D обмена нельзя объяснить исключительно появлением более сильных кислотных центров при загрузке меди в цеолит.

С другой стороны, результаты экспериментов ИКДО и  $^1\text{H}$  NUSCORE говорят о наличии специфических адсорбционных комплексов метана с медными центрами. Как следствие, ускорение H/D обмена центрами  $\text{Z}_2\text{Cu(II)}\dots\text{Cu(II)Z}_2$  и  $\text{Z}_2[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]$  может происходить за счёт поляризации C–H связи в адсорбционных комплексах метана с медными центрами. Факт ускорения водородного обмена позволяет предположить, что БКЦ также участвуют и в превращении метана в медьметильные частицы. Как следствие, мы предлагаем два возможных пути взаимодействия метана с БКЦ и Cu-центрами цеолитов: дейтероводородный обмен и активация C–H связи метана, ведущая к образованию медьметила (рис. 10).

Первая стадия обоих механизмов – образование адсорбционного комплекса метана и Cu(II). Далее, может происходить обмен дейтерием метана с соседним БКЦ (1А) с последующей образованием  $\text{CHD}_3$  (2А). Альтернативно, может происходить синхронный механизм разрыва C–H связи метана с миграцией протона с образованием БКЦ и медьметила (2Б). Последний может легко окисляться до поверхностных метоксидов и метанола, как было показано ранее (рис. 7а).



**Рис. 10.** Возможные механизмы активации метана на катионе меди  $\text{Cu}^{2+}$  и БКЦ.

Поскольку мы наблюдаем схожие кинетические параметры H/D обмена на цеолитах  $\text{Cu}^{2+}(1.4)/\text{H-ZSM-5}$  и  $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$ , а также схожие данные ИКДО для адсорбционных комплексов метана с центрами  $\text{Z}_2\text{Cu}(\text{II})\dots\text{Cu}(\text{II})\text{Z}_2$  и  $\text{Z}_2[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]$ , можно сказать, что эти механизмы реализуются и в случае присутствия внекаркасных медькислородных центров  $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ . Таким образом, наблюдаемое ускорение реакции дейтеро-водородного обмена метана с БКЦ в присутствии медных центров говорит о том, что в активации С–Н связи молекулы метана могут одновременно

участвовать как Cu-центры, так и БКЦ цеолита.

## ВЫВОДЫ

1. Комплексом спектроскопических методов охарактеризовано состояние меди в медьсодержащих цеолитах, отличающихся количеством и способом введения меди в цеолит. Установлено, что образец  $\text{Cu}^{2+}(0.1)/\text{H-ZSM-5}$  содержит изолированные катионы  $\text{Z}_2\text{Cu}(\text{II})$ , стабилизированные на мостиковых центрах  $\text{Si-O}^-\text{Al}$  и примесное количество медькислородных центров типа  $\text{ZCu}(\text{II})\text{O}/\text{ZCu}(\text{II})\text{OH}$ . Образец  $\text{Cu}^{2+}(1.4)/\text{H-ZSM-5}$  содержит антиферромагнитные пары катионов меди  $\text{Z}_2\text{Cu}(\text{II})\dots\text{Cu}(\text{II})\text{Z}$  и оксо-частицы  $\text{Z}_2[\text{Cu}_3(\mu\text{-O}_3)]$ , а основным состоянием меди в образце  $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$  являются частицы  $\text{Z}_2[\text{Cu}_3(\mu\text{-O}_3)]$ .

2. Продемонстрировано, что метод  $\text{pPBE-D3/450eV//PBE0-D3/6-311G}^*/\text{PBE0-D3/aug-cc-pVDZ}$  является наилучшим среди рассмотренных

протоколов расчёта химических сдвигов метоксидных частиц – интермедиатов активации метана на поверхности Cu-цеолитов.

3. Методом  $^{13}\text{C}$  ЯМР ВМУ идентифицированы три вида метоксидных интермедиатов при активации метана на Cu-цеолитах. С использованием расчётов методом DFT ЯМР химических сдвигов, наблюдаемые сигналы однозначно отнесены к метанолу, адсорбированному на БКЦ, поверхностному метоксиду  $\text{Si-O}(\text{CH}_3)\text{-Al}$  и метоксиду типа  $\text{Cu-O}(\text{CH}_3)\text{-Cu}$ . Последний тип интермедиатов образуется только в том случае, если в образце присутствуют кластеры  $\text{Z}_2[\text{Cu}_3(\mu\text{-O}_3)]$ .

4. На основании проведенного исследования с привлечением комбинации спектроскопических методов сделан вывод о механизме превращения метана в поверхностные метоксиды. На цеолите, содержащем изолированные катионы меди  $\text{Z}_2\text{Cu(II)}$  происходит гетеролитический разрыв связи C–H метана с образованием БКЦ и медьметила, который, впоследствии, окисляется до метанола. На цеолите содержащем пары  $\text{Z}_2\text{Cu(II)}\dots\text{Cu(II)Z}_2$  происходит гетеролитический разрыв связи C–H метана с образованием медьметила и БКЦ. Далее связь Cu–C в медьметиле рвётся с образованием метильного радикала, который рекомбинирует с цеолитным каркасом. Конечным продуктом этой реакции является поверхностный метоксид  $\text{Si-O}(\text{CH}_3)\text{-Al}$ , а оба атома Cu(II) восстанавливаются до Cu(I).

5. Обнаружен эффект влияния центров  $\text{Z}_2\text{Cu(II)}\dots\text{Cu(II)Z}_2$  и  $\text{Z}_2[\text{Cu}_3(\mu\text{-O}_3)]$  на силу кислотных центров цеолита и протекание реакции водородного обмена метана с бренстедовскими кислотными центрами, ускоряя ее. Ускорение реакции водородного обмена под влиянием медных центров является индикатором синергетического действия медных центров и БКЦ в активации молекулы метана, приводящее к образованию метоксидных интермедиатов – предшественников метанола.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Gabrienko A. A., Kolganov A. A., Arzumanov S. S., Yashnik S. A., Kriventsov V. V., Freude D., Stepanov A. G. Effect of Copper State in Cu/H-ZSM-5 on Methane Activation by Brønsted Acid Sites, Studied by  $^1\text{H}$  MAS NMR In Situ Monitoring the H/D Hydrogen Exchange of the Alkane with Brønsted Acid Sites // **The Journal of Physical Chemistry C**. – 2021. – Т. 125, № 3. – С. 2182–2193.

2. Kolganov A. A., Gabrienko A. A., Chernyshov I. Y., Stepanov A. G., Pidko E. A. The Accuracy Challenge of the DFT-Based Molecular Assignment of  $^{13}\text{C}$  MAS NMR Characterization of Surface Intermediates in Zeolite Catalysis // **Physical Chemistry Chemical Physics**. – 2020. – Т. 22, № 41. – С. 24004–24013.

3. Kolganov A. A., Gabrienko A. A., Yashnik S. A., Pidko E. A., Stepanov A. G. Nature of the Surface Intermediates Formed from Methane on Cu-ZSM-5 Zeolite: A Combined Solid-State Nuclear Magnetic Resonance and Density Functional Theory Study // **The Journal of Physical Chemistry C**. – 2020. – Т. 124, № 11. – С. 6242–6252.

4. Gabrienko A. A., Yashnik S. A., Kolganov A. A., Sheveleva A. M., Arzumanov S. S., Fedin M. V., Tuna F., Stepanov A. G. Methane Activation on H-ZSM-5 Zeolite with Low Copper Loading. The Nature of Active Sites and Intermediates Identified with the Combination of Spectroscopic Methods // **Inorganic Chemistry**. – 2020. – Т. 59, № 3. – С. 2037–2050.

**КОЛГАНОВ Александр Александрович**

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ  
ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВАЦИИ МЕТАНА  
НА Cu- МОДИФИЦИРОВАННОМ ЦЕОЛИТЕ ZSM-5**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 20.06.2022. Заказ №48. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.

Тираж 100 экз.

Отпечатано на полиграфическом участке Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5