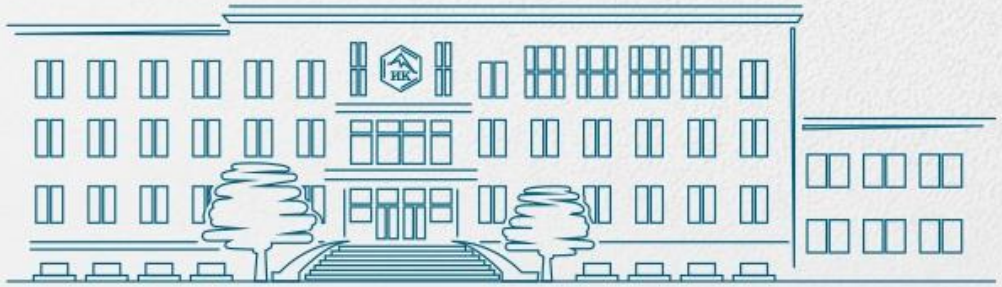
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
им. Г.К. БОРЕСКОВА

МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА НА ФЕРРИЛЬНОЙ ГРУППЕ $[FeO]^{2+}$

Ковальский В.Ю.[1], Шубин А.А.[1,2], Рузанкин С.Ф.[1], Зильберберг И.Л.[1,2]

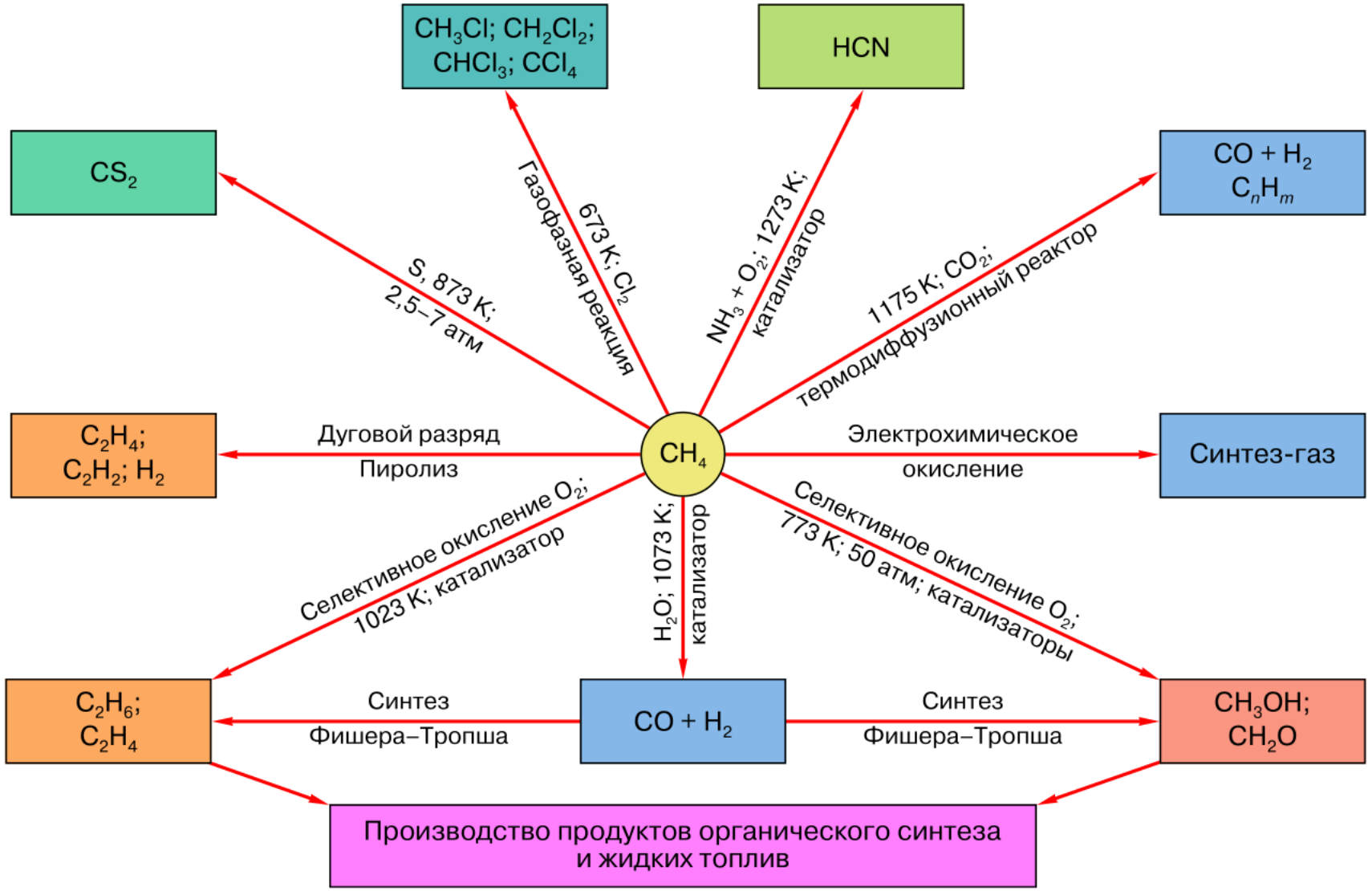
[1]*Институт катализа им. Г.К. Борескова, г. Новосибирск*

[2]*Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск*



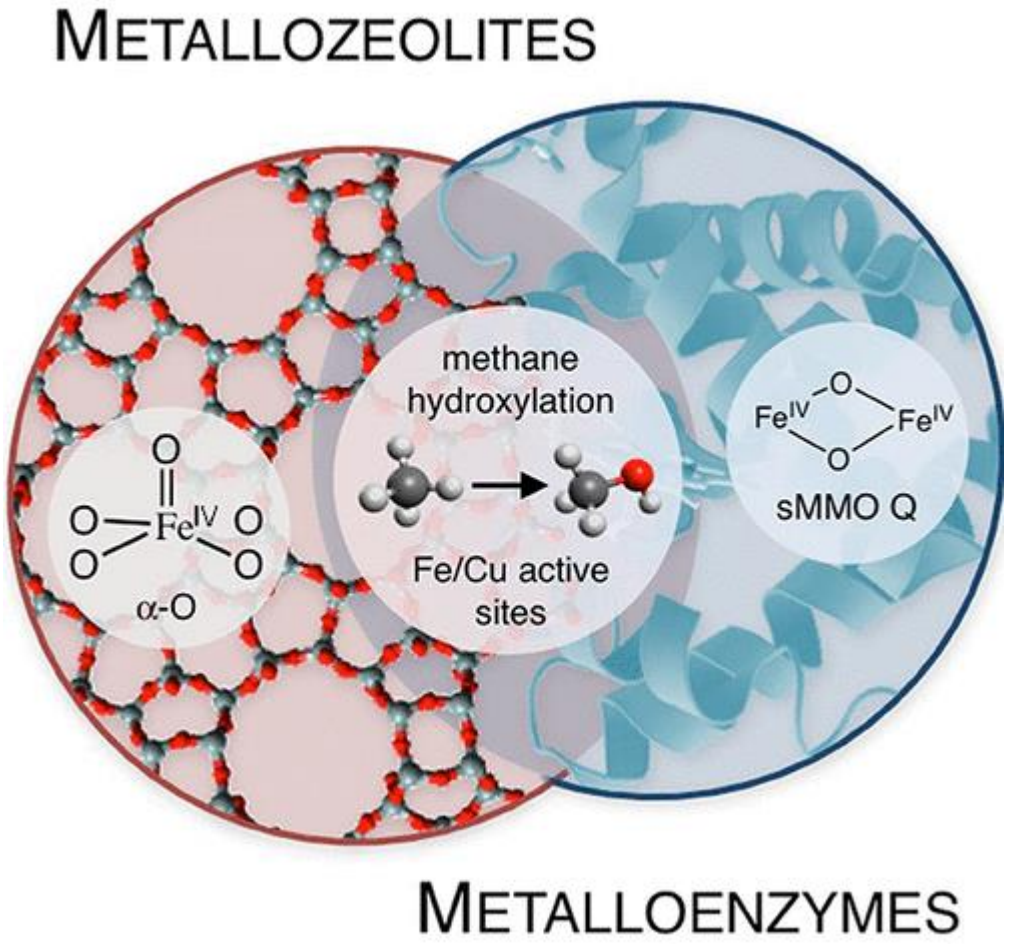
Высокопроизводительные вычисления (ЦКП ССКЦ, НГУ)

г. Новосибирск, 11 апреля 2019 г.



Состав природного газа:
метан – 55–99%,
этан – 1–10%,
(пропан + бутан) – до 10%,
С5-углеводороды и выше – 1–5%,
остальное – азот.

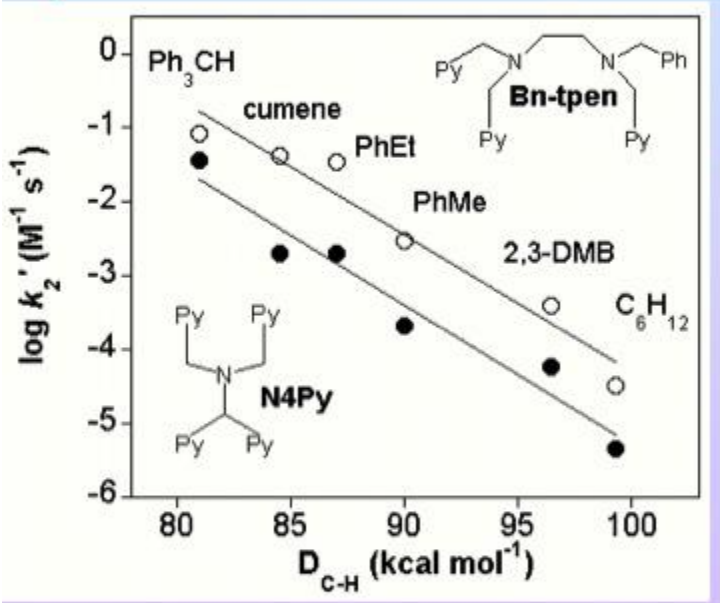
Состав попутного нефтяного газа:
метан - ≈ 99%



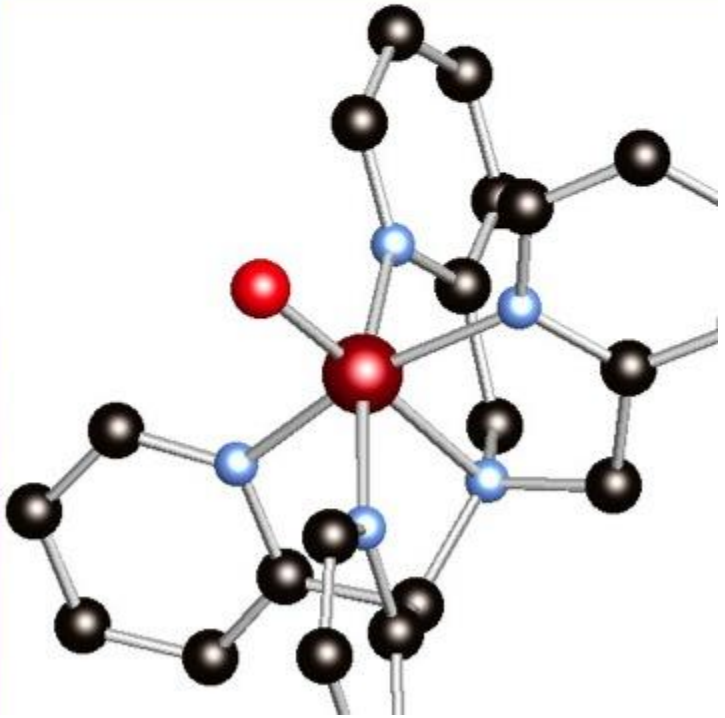
E.I. Solomon et al. The active site of low-temperature methane hydroxylation in iron-containing zeolites Nature. 536 (2016) 317–321. doi:10.1038/nature19059.

Феррильные комплексы (биомиметические)

Fe^{IV}=O complexes that can attack strong C–H bonds



$[Fe^{IV}(O)(L)]^{2+}$ + R-H ⟶ $[Fe^{II}(L)]^{2+}$ + R-OH

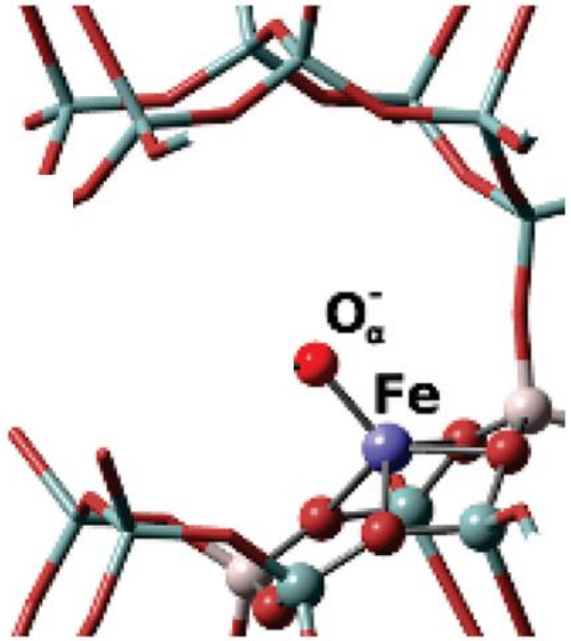


Nonheme $Fe^{IV}O$ Complexes That Can Oxidize the C–H Bonds of Cyclohexane at Room Temperature
Kaizer *et al.*, *JACS* **2004**, *126*, 472

Альфа-центр в FeZSM-5 (Г.И. Панов с сотр. ИК СО РАН):

CH_4 окисляется при -60°C

эксп. E_a < 3 kcal/mol



E. V. Starokon, M. V. Parfenov, S. E. Malykhin, and G. I. Panov J. Phys. Chem. C 2011, 115, 12554. doi: 10.1021/jp203022s

Формирование активного центра:

$$(Fe^{II})_\alpha + N_2O \rightarrow (Fe^{III} - O^{\bullet -})_\alpha + N_2$$

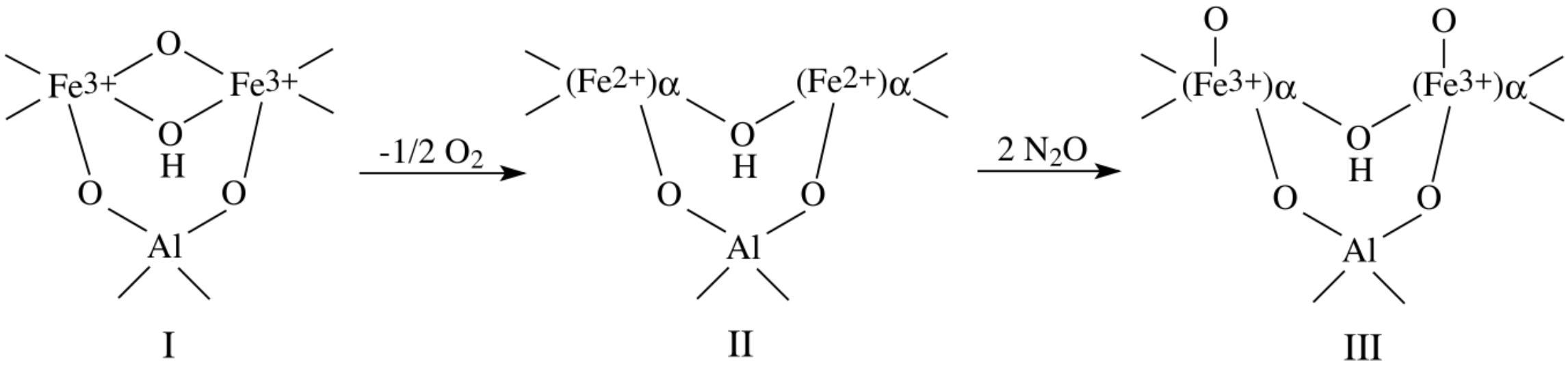
Supported by Pirngruber/ resonant inelastic X-ray scattering - RIXS

Unsupported by Solomon/ UV-vis-MCD (Fe(IV)=O)

RIXS: G.D. Pirngruber et al, Catal. Today., 2007, **126**, 127. doi: 10.1016/j.cattod.2006.09.021

UV-vis-MCD: B. E. R. Snyder, P. Vanelderen, M. L. Bols, S. D. Hallaert, L. H. Böttger, L. Ungur, K. Pierloot, R. A. Schoonheydt, B. F. Sels & E. I. Solomon, *Nature*, 2016, **536**, 317. doi:10.1038/nature19059

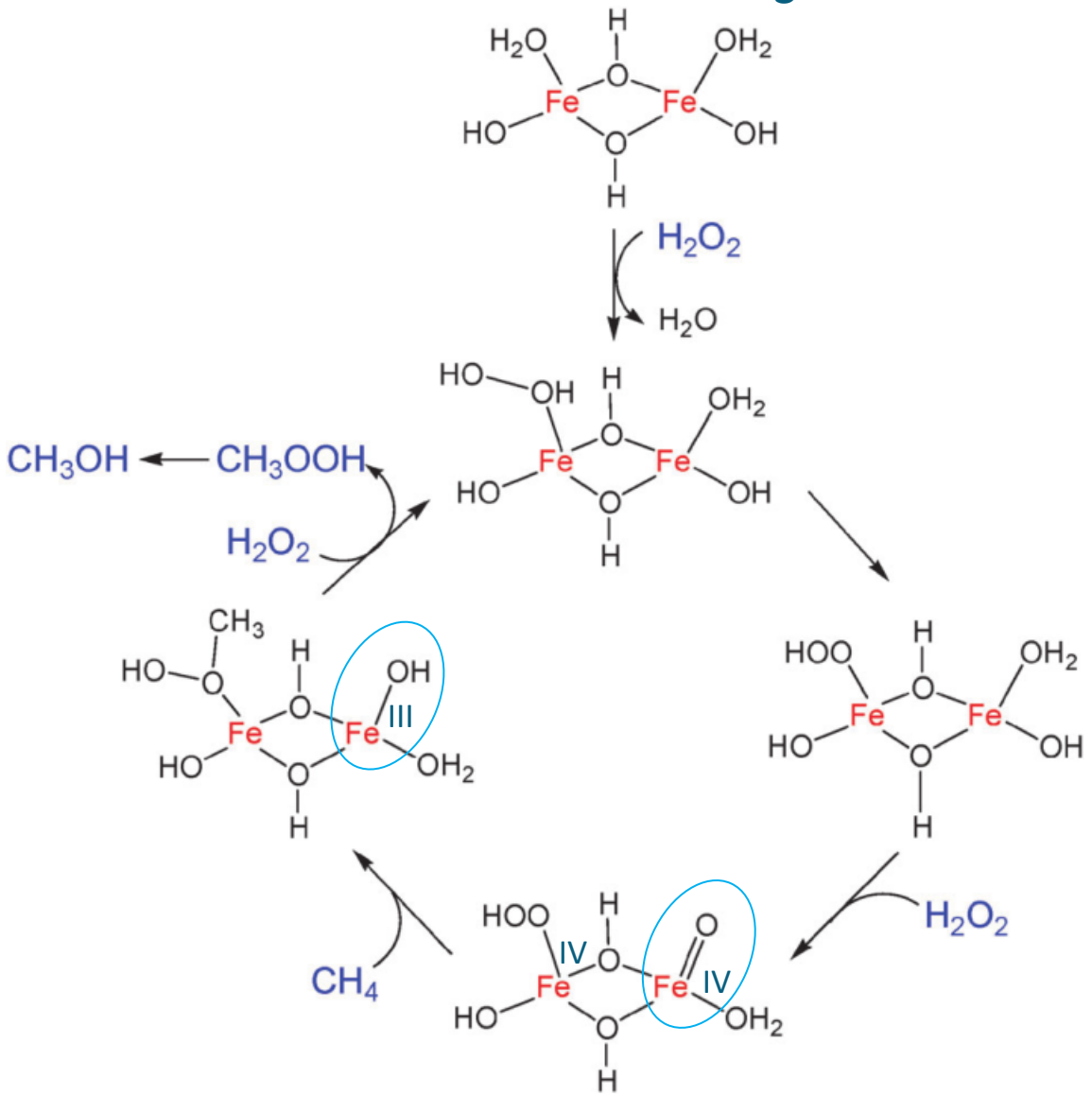
Альфа-центр в FeZSM-5 (Г.И. Панов с сотр. ИК СО РАН):



I II III

K.A. Dubkov, N.S. Ovanesyan, A.A. Shteinman, E.V. Starokon, G.I. Panov.
Journal of Catalysis 207, 341–352 (2002). doi:10.1006/jcat.2002.3552

Fe^{IV}=O в димере в FeZSM-5: окисление метана в CH_3OOH, используя H_2O_2

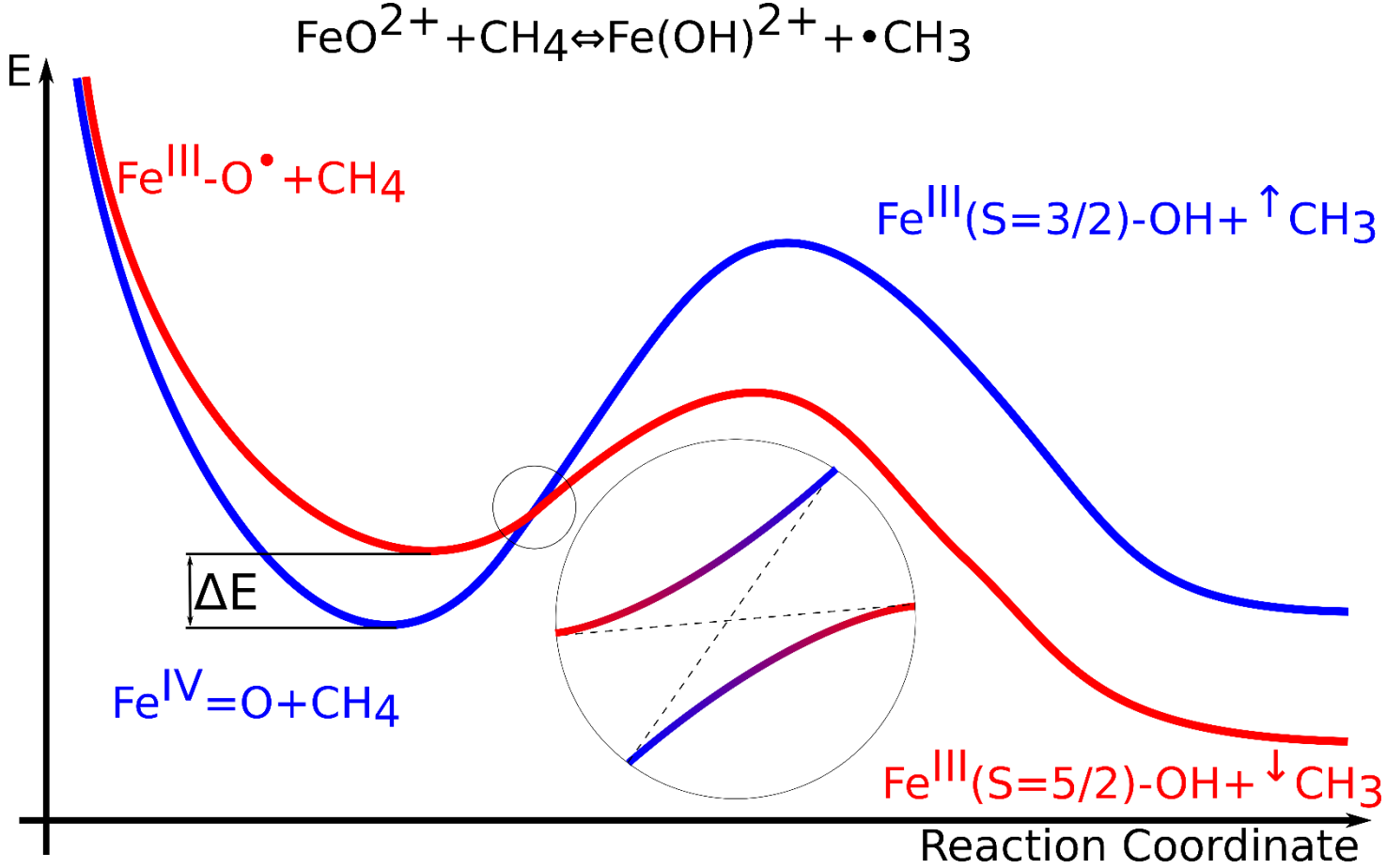


Экспер. E_a = 14.5 kcal/mol

DFT/PBE: E_a = 12.0 kcal/mol
VASP: U-J=4.3 eV;
400 eV planewave cut-off
Γ-point

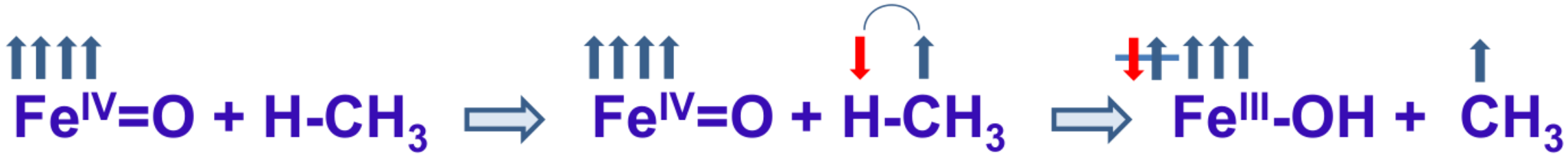
Ceri Hammond … Graham J. Hutchings, Angew. Chem. Int. Ed.2012, 51, 5129

“Two state reactivity”

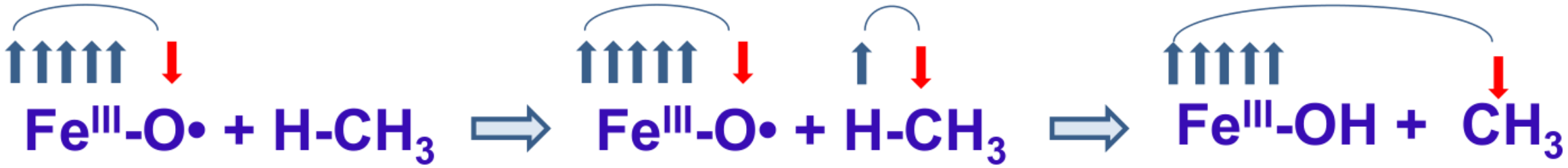


Предполагаемые маршруты

Ferryl route

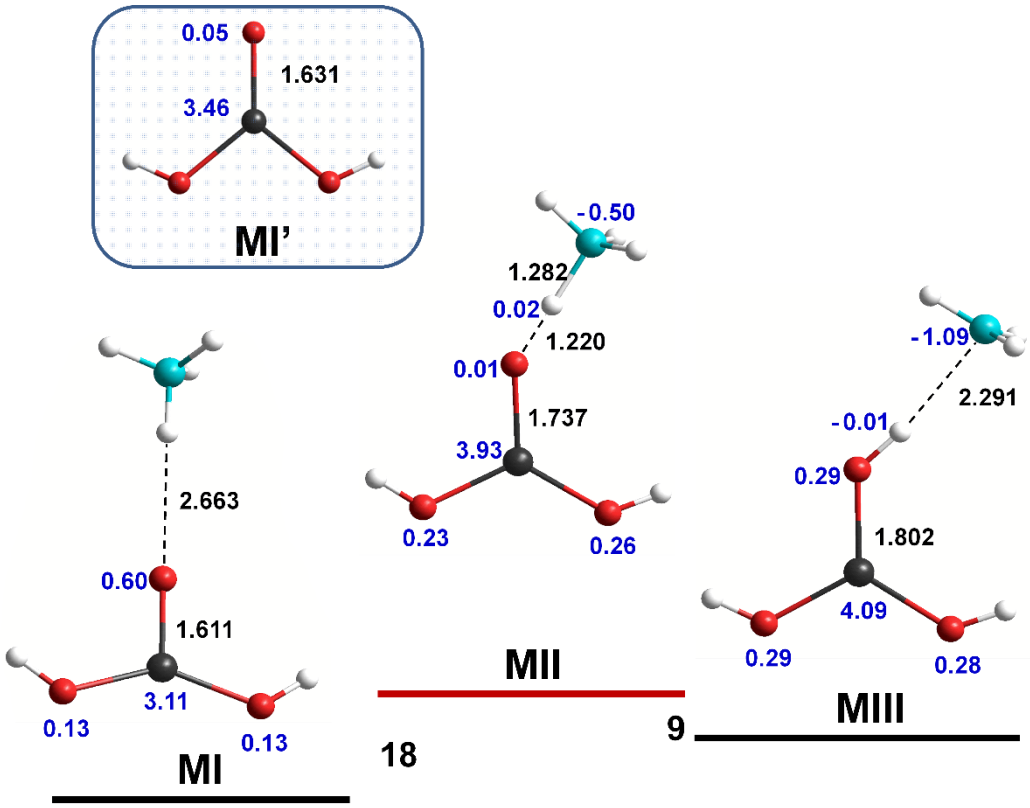


Oxyl route

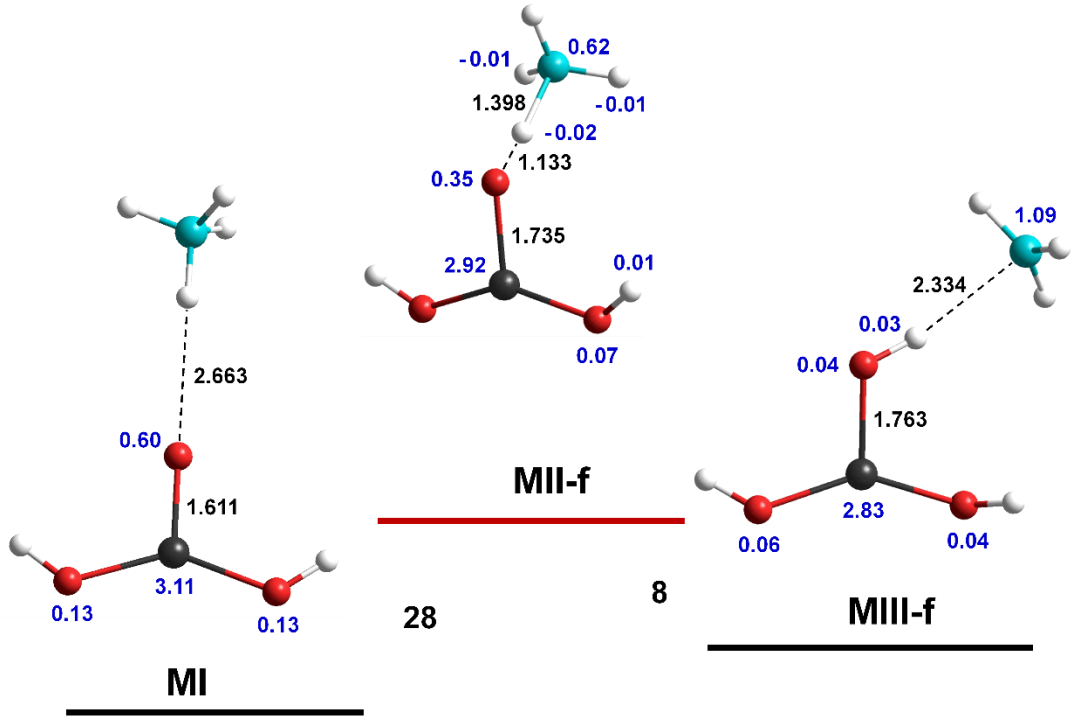


Monomer

- Оксильный маршрут

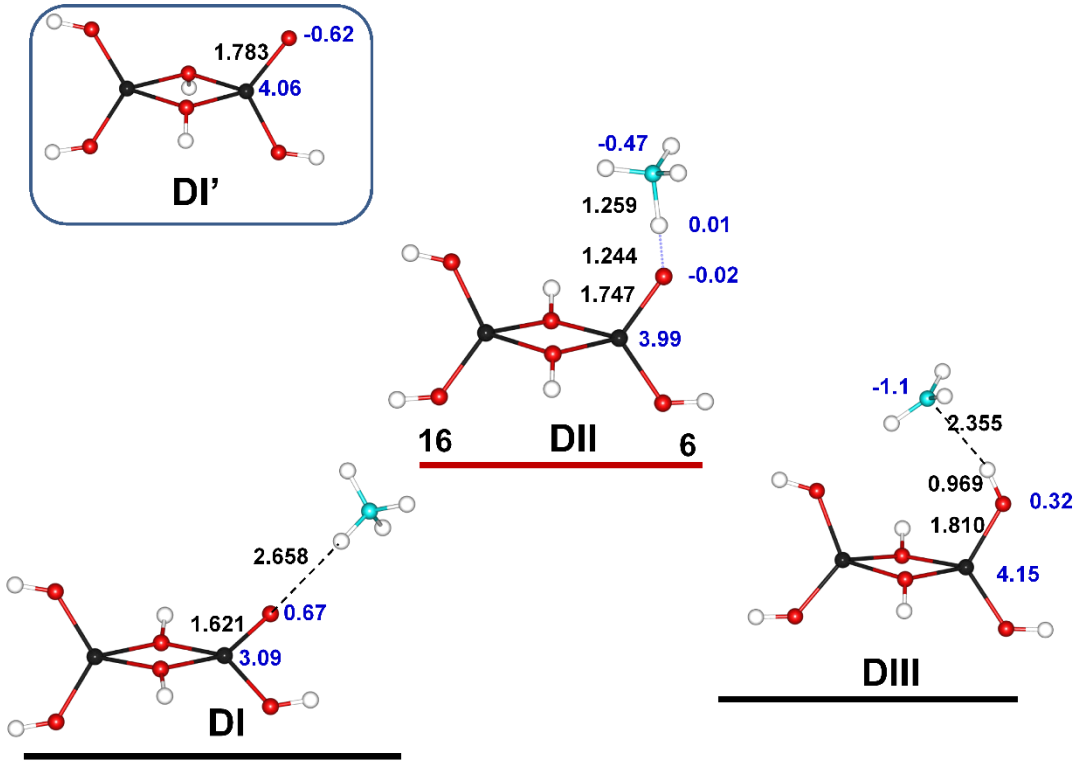


- Феррильный маршрут

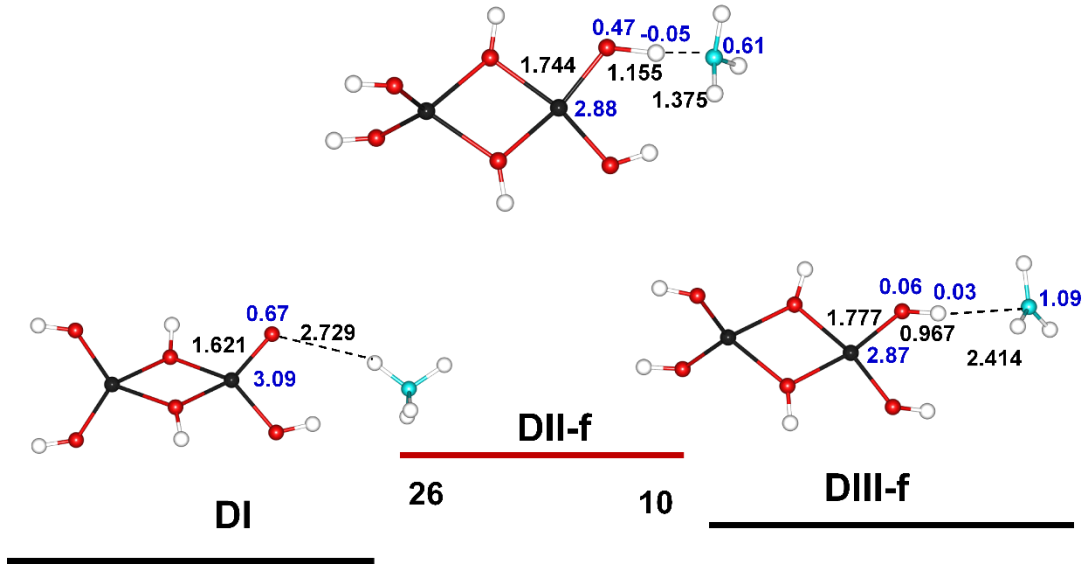


Димер

- Оксильный маршрут

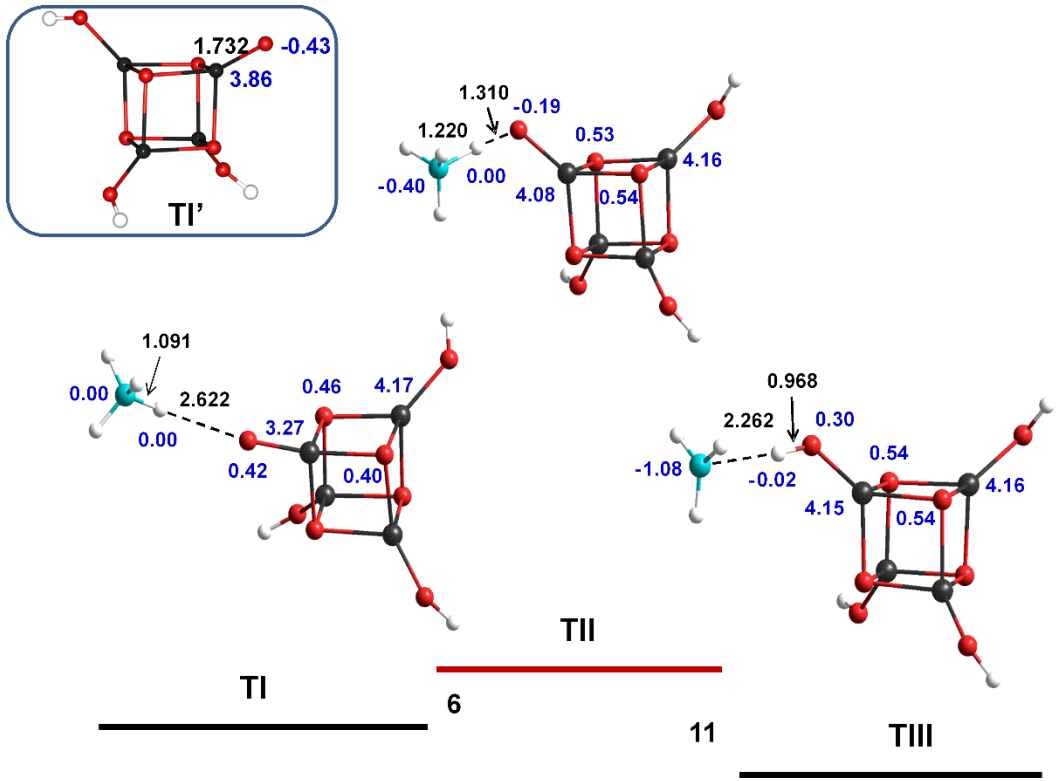


- Феррильный маршрут

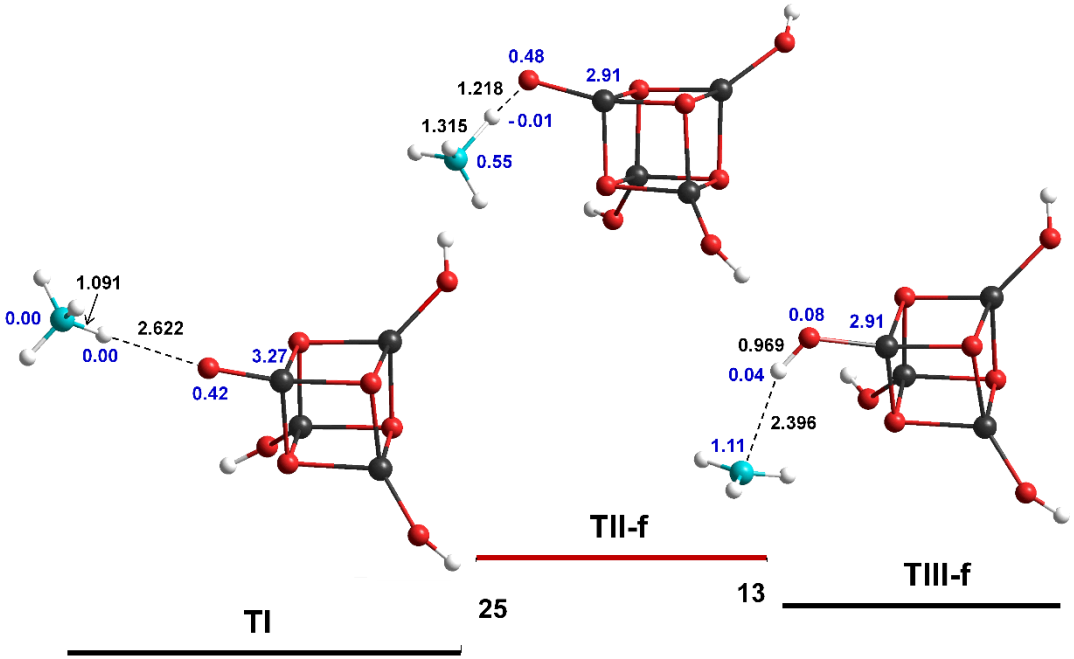


Тетрамер

- Оксильный маршрут

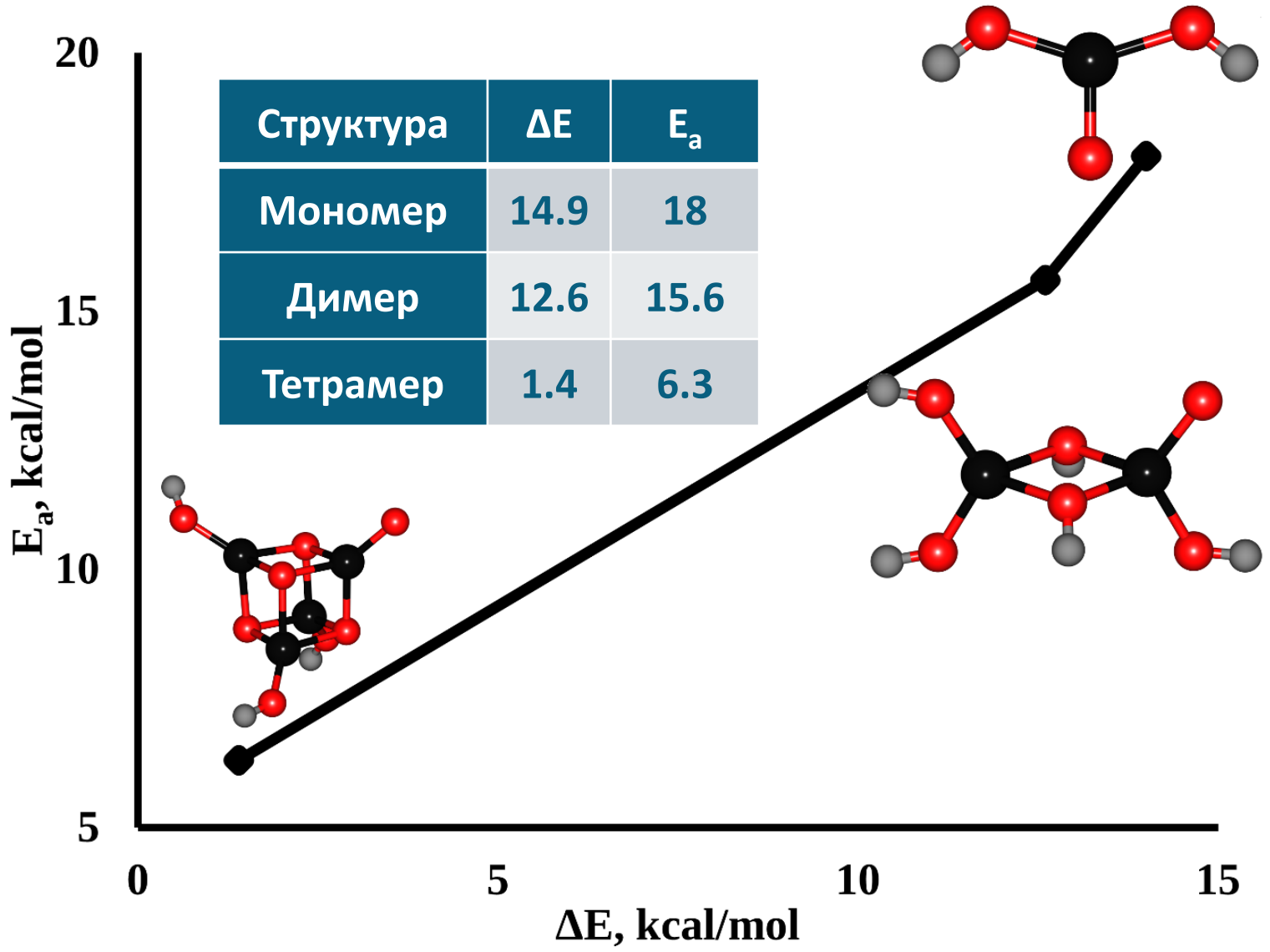


- Феррильный маршрут

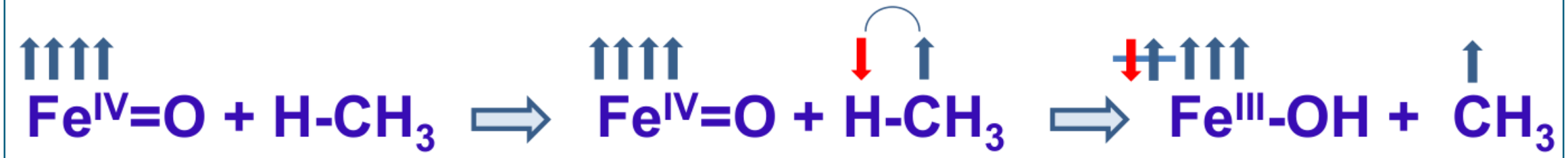


Корреляция между Ea и разницей энергий феррильного и оксильного состояний ΔE

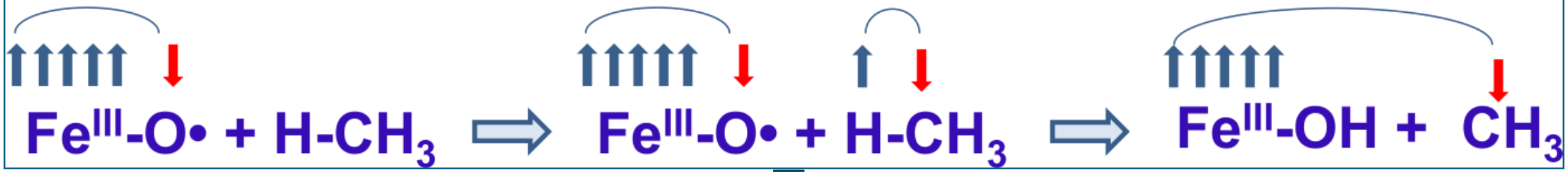
Структура	ΔE	E_a
Мономер	14.9	18
Димер	12.6	15.6
Тетрамер	1.4	6.3

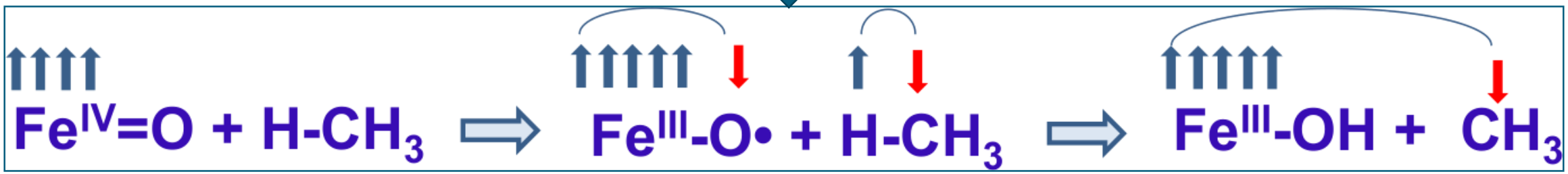


Ferryl route



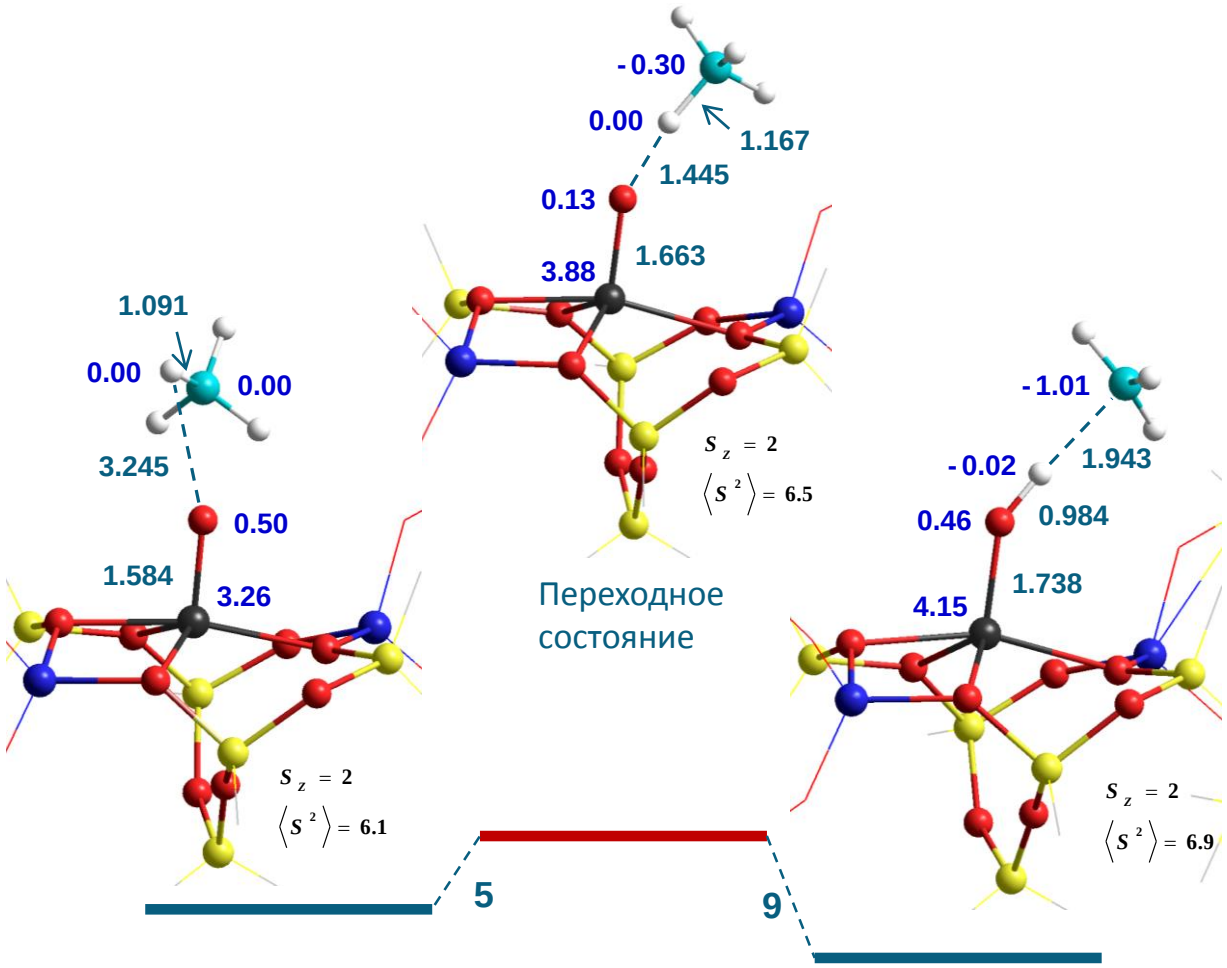
Oxyl route

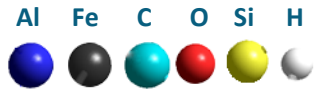




DFT/B3LYP расчёт энергетического барьера (ккал/моль) реакции отрыва водорода от метана на модели центра $[Fe=O]^{2+}$ в цеолите FeZSM-5 (Z)

$Z\text{-}Fe^{IV}=O + CH_4$



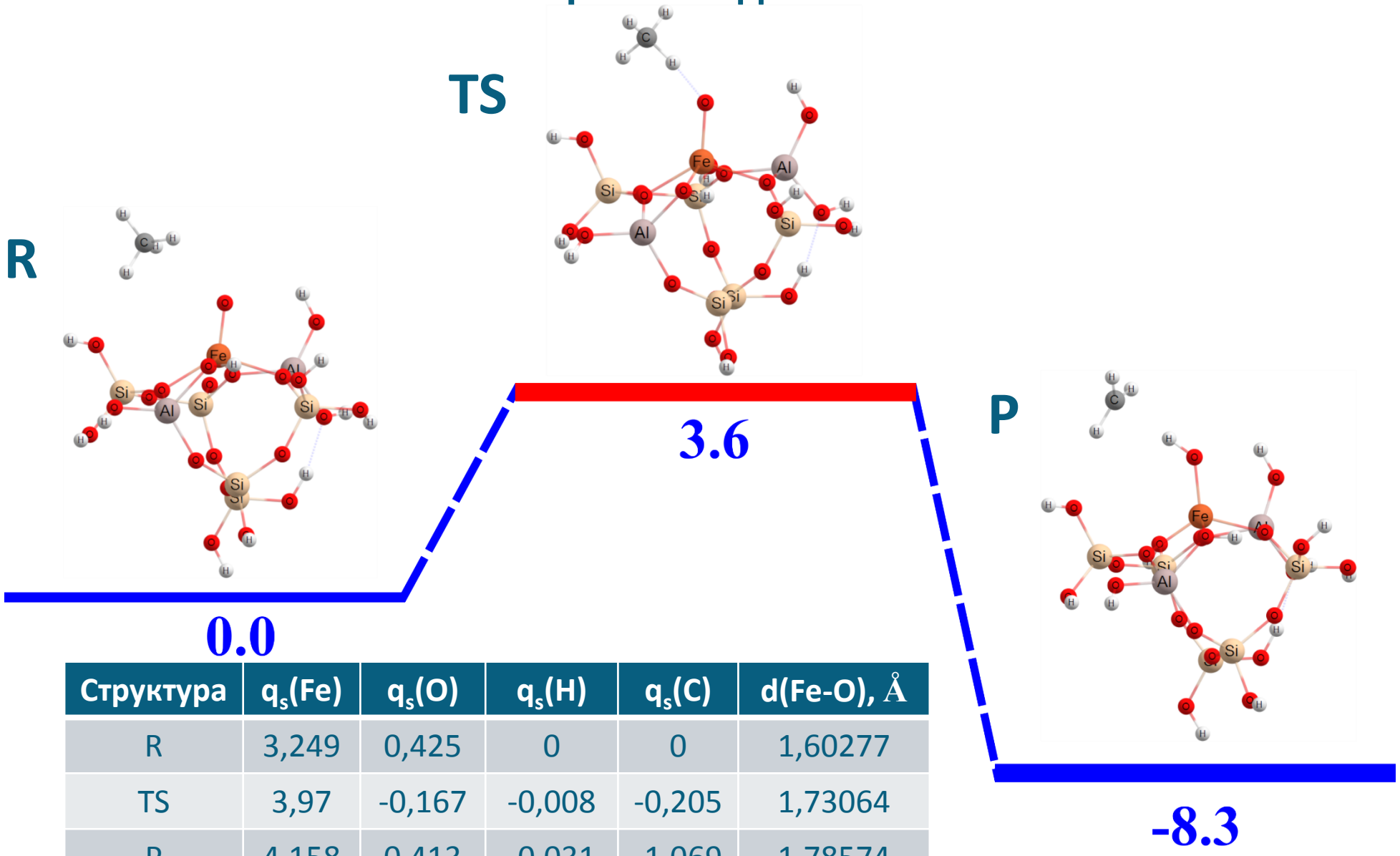


$Z\text{-}Fe^{III}\text{-}OH + CH_3$

Бурханбеков К.Е., Ковальский В.Ю., Шубин А.А., Рузанкин С.Ф., Зильберберг И.Л.

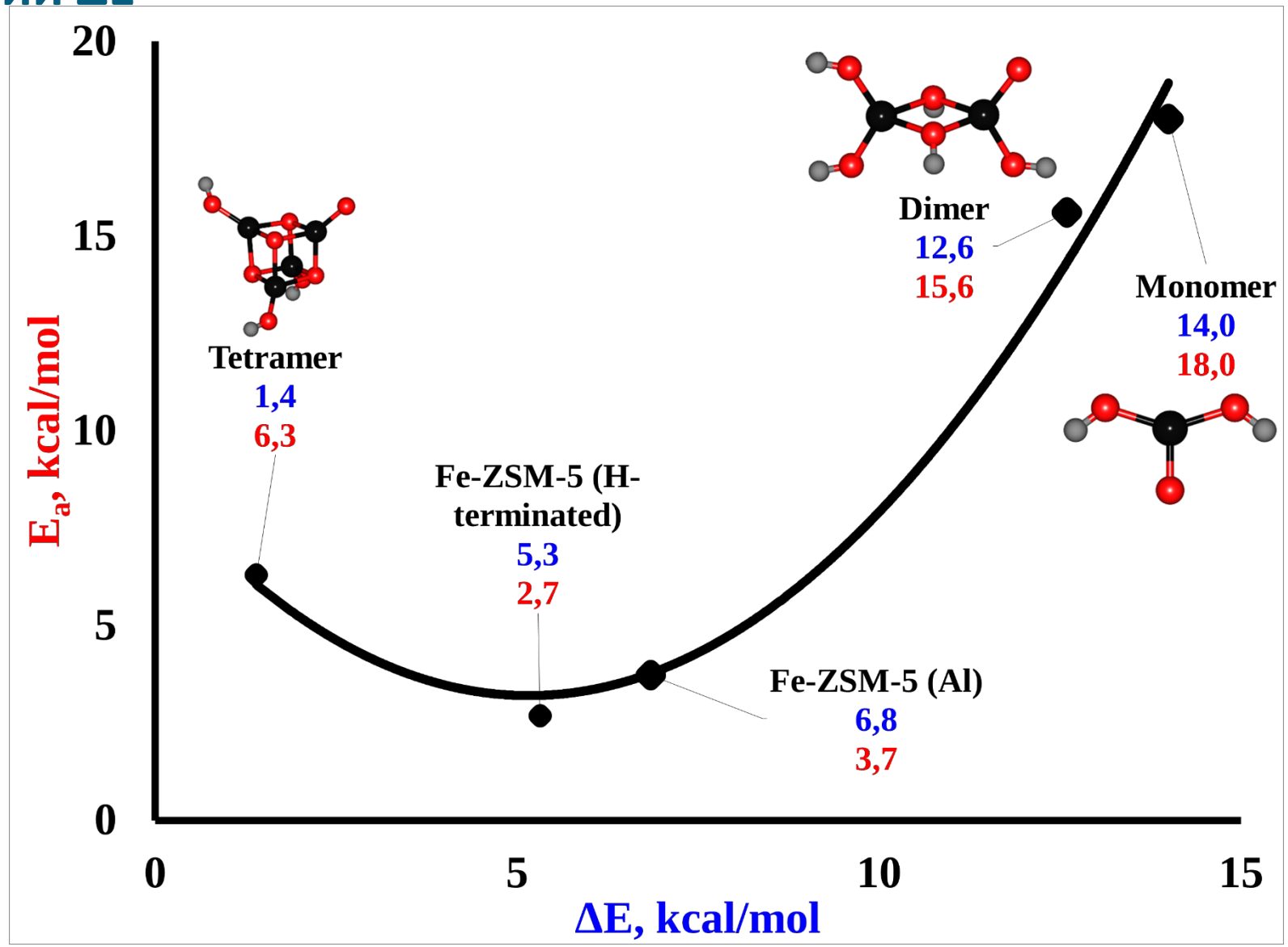
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Кластерные модели ZSM-5



Структура	q_s(Fe)	q_s(O)	q_s(H)	q_s(C)	d(Fe-O), Å
R	3,249	0,425	0	0	1,60277
TS	3,97	-0,167	-0,008	-0,205	1,73064
P	4,158	0,413	-0,031	-1,069	1,78574

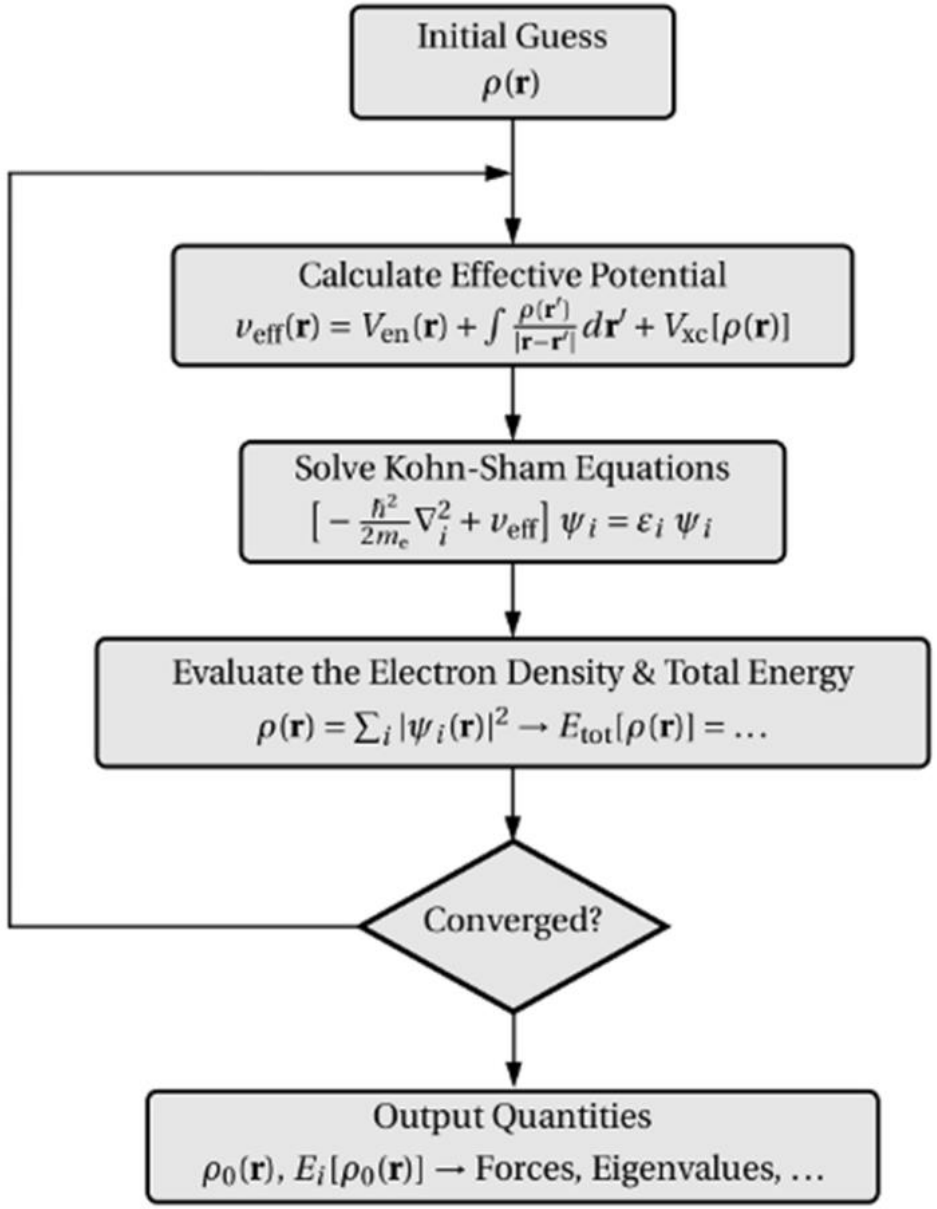
Корреляция между Ea и разницей энергий феррильного и оксильного состояний ΔE



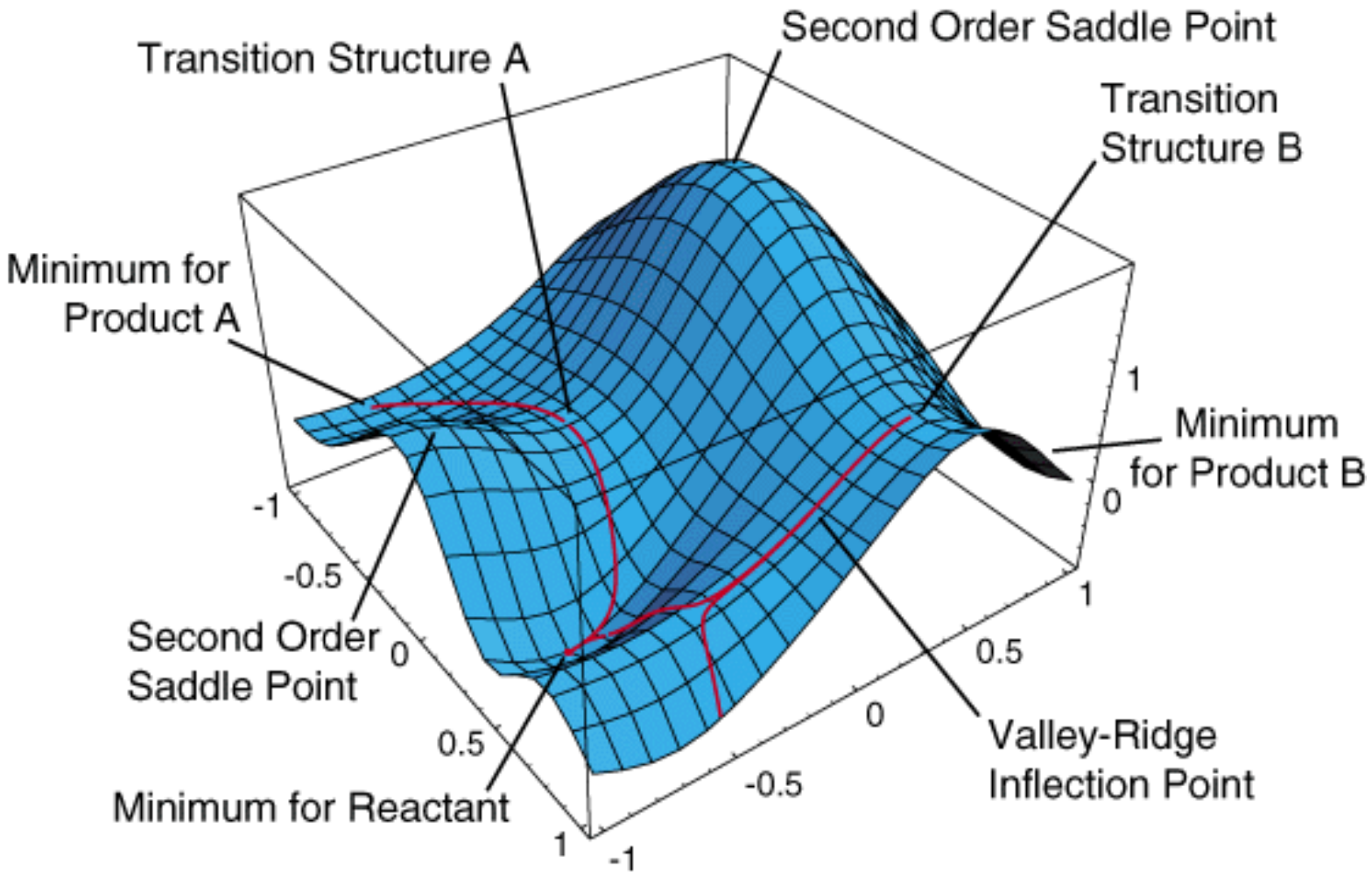
Выводы

- Активация C-H связей Fe^{III}-гидроксидами на группе $[FeO]^{2+}$, находящейся в основном феррильном состоянии $Fe^{IV}=O$, определяется «скрытым» возбуждённым оксильным состоянием $Fe^{III}-O^{\bullet}$, которое может обеспечить сверхактивность такого центра, присущую свободным радикалам.

Итерационная схема расчётов в DFT



Методы используемые при расчётах переходного состояния



Поиск критических точек на поверхности потенциальной энергии

- Если $\nabla f(\mathbf{x_0})=0$, то $\mathbf{x_0}$ критическая точка.
- Для функции f(**x**) гессианом называется выражение:
- $$\mathbf{H}=\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_n} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2} & & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_n} \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_n \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_n \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_n^2} \end{bmatrix}$$
- Если гессиан положительно определён, то $\mathbf{x_0}$ – точка локального минимума;
  - Если отрицательно определён, то – максимума;
  - Если не является знакоопределённым и невырожденным, то $\mathbf{x_0}$ – седловая точка.

Для задачи $\min_{\boldsymbol{x}} f(\boldsymbol{x})$:

Используется итерационный процесс:

$$f(\boldsymbol{x}_k + \boldsymbol{p}) = f(\boldsymbol{x}_k) + \nabla f^T(\boldsymbol{x}_k)\boldsymbol{p} + \frac{1}{2}\boldsymbol{p}^T H f(\boldsymbol{x}_k)\boldsymbol{p}$$

Оценка для $\boldsymbol{x}_{k+1} = \boldsymbol{x}_k - \alpha\left(H^{-1}(\boldsymbol{x}_k)\nabla f^T(\boldsymbol{x}_k)\right)$, где α – дополнительный множитель.

Спасибо за внимание!