

УДК 546.1:546.621:546.21

**СТРУКТУРА БИЯДЕРНЫХ И ТРЕХЪЯДЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ ИОНОВ АЛЮМИНИЯ
В КАТИОННЫХ ПОЗИЦИЯХ МОРДЕНИТА****А.В. Ларин^{1,2}, Г.М. Жидомиров^{1,3}**¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: nasgo@yandex.ru

²ООО Плазмоника, корпус "Урал", центр "Сколково", Московская обл.³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 20 марта 2013 г.

С доработки — 8 июня 2013 г.

В рамках кластерного подхода методом DFT проведены расчеты структуры и стабильности би- и трехъядерных кластеров Al в катионных позициях в 8-членном кольце морденита. Теплоты адсорбции водорода и воды, реакций гидрирования и гидролиза сопоставлены с аналогичными величинами для кластера Ga в катионных позициях аналогичной Ga-обменной формы морденита, существование которой согласуется с экспериментом. Проанализировано влияние различного расположения решеточных атомов алюминия в 8-членном кольце морденита.

Ключевые слова: кластеры алюминия, моделирование, морденит.

ВВЕДЕНИЕ

Одно из важных направлений применения цеолитных катализаторов в превращениях углеводородов связано с их активацией в процессе деалюминирования и образованием вне решеточного алюминия, которому приписывается и Льюисовская кислотная активность [1]. Частичный выход алюминия из решетки происходит уже при удалении структурообразующих молекул или темплатов после синтеза цеолита и инициируется далее высокотемпературными химическими обработками цеолитов как в процессе предреакционной подготовки цеолитов, так и в жестких условиях проведения каталитической реакции. В результате в каналах и полостях цеолитного каркаса формируются так называемые вне решеточные оксидно-гидроксидные моно- и полиядерные структуры алюминия (extra-lattice alumina — ELA). В исследовании их строения и адсорбционных свойств оказались особенно эффективны спектральные методы: ИК спектроскопия тестовых молекул [3, 4], ЯМР спектроскопия ²⁷Al [3, 5], ЭПР спектроскопия парамагнитных зондов [6]. Однако, несмотря на ряд работ в этой области, до настоящего времени детальная структура вне решеточных образований катионов алюминия по существу не изучена и связано это с объективными трудностями: неоднородностью возникающих структур и их высокой лабильностью при тех или иных способах обработки цеолитов. Естественно было привлечь к этой проблеме возможности квантово-химических расчетов. Такие работы пока сравнительно немногочисленны, первоначально они были связаны с попытками имитационного моделирования ELA простыми изолированными оксидно-гидроксидными кластерными структурами [7—9] с целью качественной интерпретации их реакционной способности и спектральных характеристик. Такие подходы более адекватны для случаев ELA, не связанных с каркасом, играющим второстепенную роль в их активации. Очевидно, однако, что различия в активности ELA в разных цеолитах, подтвержденные экспериментально [10], требуют явного учета цеолитной структуры и рассмотрения путей их формирования. Наиболее просто эта задача решается для

стабилизации иона Al^{3+} в составе структур $(AlO)^+$ или $[Al(OH)_2]^+$, локализованных в катионной позиции, сформированной одним решеточным ионом алюминия [11]. Локальное увеличение концентрации решеточных ионов алюминия может приводить к формированию катионных позиций, в которых возможна локализация безлигандного иона Al^{3+} либо в комбинации с одновалентным лигандом [12]. В позиции с двумя решеточными ионами алюминия возрастает и вероятность координации по кислороду лиганда ELA, например в виде $[Al(OH)_2]^+$, возле второго атома алюминия с помощью более прочной водородной связи. Вместе с тем в позиции с двумя решеточными ионами алюминия существенно повышается вероятность формирования полиядерных ELA. Возможность образования полиядерных оксидных кластеров Al на базе катионных позиций практически не обсуждалась в теоретической литературе, в отличие от галлиевых цеолитов [13, 14], хотя такое исследование могло бы представлять интерес для понимания широкого круга свойств цеолитов и связанных с ними проблем. Структура и стабильность кластеров Al в цеолитах могут определять кинетику процессов деалюминирования цеолитов и изменения их свойств в каталитических процессах и в процессе синтеза цеолитов. Можно предположить, что поведение кластеров Al и Ga может оказаться похожим, учитывая, что ни в одной из работ не была хотя бы косвенно показана важность участия $3d$ -электронов атомов Ga.

Вследствие близости ряда свойств Ga и Al, соединения Al на цеолитах также могут быть похожими на Ga_2O_2 с тетраэдрической конфигурацией атома Ga [15]. Для последнего методом XANES было получено экспериментальное подтверждение тетраэдрической координации GaO_4 в GaZSM-5 и расстояния $|Ga-Ga| = 2,98 \text{ \AA}$, что согласуется с образованием Ga_2O_2 [15]. Попытка моделирования соединений алюминия Al_2O_2 в 8-членном кольце, содержащем два атома алюминия, структуры морденита (8R) была предпринята в данной работе. В катионных позициях данного кольца мы рассматривали биядерные кластеры $(Al_2O_2)^{2+}$ и $(Ga_2O_2)^{2+}$. Были изучены возможности гидрирования, гидролиза обоих биядерных кластеров, а также превращение биядерного кластера $(Al_2O_2)^{2+}$ в трехъядерный в результате реакции с $Al(OH)_3$. Для трехъядерного кластера оценены теплоты реакций гидролиза с участием до трех молекул воды.

ДЕТАЛИ РАСЧЕТА

Суперячейка из двух примитивных ячеек ZnMOR была оптимизирована пакетом GULP [16] с силовым полем Буша [17] при положении атомов Al в наиболее вероятных позициях T4 [18]. 8-Членное кольцо с одним атомом Al в положении T3 было выделено из данной структуры, и в нем был замещен второй атом Si на атом Al и сохранен катион Zn, так что весь фрагмент становился нейтральным. Вместо атомов кислорода, ближайших к атомам $T = Si$ и Al кольца, были добавлены атомы водорода при сохранении углов связей и начальной длины $1,4 \text{ \AA}$, как наиболее близкой к оптимальной длине связи H—T на уровне B3LYP/6-31G*. При фиксированном положении атомов кольца и углов связей H—T—O были оптимизированы длины связей T—H с пакетом GAUSSIAN03 [19]. Затем положение атомов H фиксировали, а положение всех атомов кольца и выбранных фрагментов MO, M—O—O—M, M_2O_2 , HA_3O_4 и других, где $M = Al, Ga$, замещающих катионы Zn, оптимизировали.

Важным шагом проверки степени искажения результатов расчетов в приближении изолированного кластера было сравнение с расчетами на широком фрагменте, в котором учитывали релаксацию 16 атомов кислорода, замещенных протонами на первом этапе. Для проверки 16 атомов водорода были заменены на атомы кислорода, начальное положение которых соответствует кристаллографическим позициям, оптимизированным с пакетом GULP [16] и силовым полем Буша, как описано выше. Такой расчет осуществлялся в следующем порядке. При оптимизации изолированного "малого" кластера, в котором атомы водорода связаны непосредственно с атомами T кольца, координаты всех атомов и его центра масс изменяются. Чтобы уменьшить время оптимизации расширенного кластера, относительная геометрия уже оптимизированного малого кластера фиксируется и "возвращается" в исходную начальную цеолитную структуру для добавления новых атомов кислорода, положение которых и новые связи O—H соответствуют кристаллографическим позициям атомов вокруг малого кластера. Оптимизируется положение только центра масс малого кластера в начальной структуре цеолита таким об-

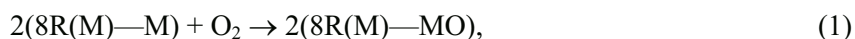
разом, чтобы расстояние между его атомами водорода и кислорода, замещенными на первом этапе, было минимальным в смысле наименьших квадратов. Для этого совмещаются центры и главные оси двух эллипсоидов инерции, относящихся к начальному и оптимизированному кластерам. Моменты инерции эллипсоидов рассчитываются только по атомам колец O, Si и Al.

Эта операция позволяет добавить атомы кислорода вместо атомов водорода при минимуме искажения новых связей Si—O так, чтобы ССП решение стартовало с не слишком возмущенной структуры. Затем к выбранным атомам кислорода добавляются новые атомы водорода по направлению связей Si—O и оптимизируется расширенный кластер в том же порядке, что и малый. Для проверки относительной рассчитанной стабильности были выбраны структуры двух наиболее стабильных трехъядерных комплексов при числе атомов кремния между двумя атомами алюминия в 8-членном кольце $n = 1$ и 2, для которых влияние стерических ограничений должно возрастать по сравнению с биядерными.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Моноядерные кластеры Al и одновалентный алюминий. Ряд оценок был выполнен для моноядерных кластеров алюминия в 8R-кольце с целью обсуждения возможностей стабилизации "одновалентного" алюминия в форме AlO^+ . Этот вопрос неоднократно обсуждался в литературе, но подтверждения существования AlO^+ не найдено до сих пор. В случае GaO^+ такая форма рассматривается как очень реакционноспособная и менее вероятная [20].

Нами были выполнены расчеты теплот реакций образования AlO^+ или GaO^+ в 8R-кольце с одним атомом алюминия или галлия в кольце соответственно из замещающего противоиона Al^+ или Ga^+ по реакции (табл. 1):



где M означает второй атом M, замещающий атом Si каркаса (кольца). Он был выбран того же типа, что и противоион. К атому M в кольце были добавлены два атома кислорода в 8R-кольце, а протоны были добавлены именно на эти атомы O. Такое расширение было выполнено для достижения близости позиций обоих атомов M к ситуации в объеме. Если спиновая плотность могла быть распределена между ближайшими атомами M, то искажение окружения одного из них по сравнению с окружением в объеме цеолита привело бы к потере такой возможности. Поэтому расширение увеличивает возможность стабилизации мультиплетных состояний, нарушаемую по сравнению с ситуацией в объеме при добавлении протонов. Следует отметить, что синглетные состояния и $8R-AlO$, и $8R-GaO$ более стабильны на 41,0 и 29,3 ккал/моль соответственно, чем триплетные.

Аналогичные расчеты для единственной частицы AlO^+ или GaO^+ в 8R-кольце с двумя атомами алюминия и одним компенсирующим протоном показали, что более стабильной оказывается структура M—OH, M = Al или Ga, на которую переходит протон, компенсирующий заряд второго атома алюминия 8R-кольца (рис. 1, 2 и 3). В обоих случаях, $AlOH$ или $GaOH$, более выгодна синглетная система с выигрышем 72,9 и 50,8 ккал/моль соответственно (табл. 2). Для GaO^+ возможна стабильная конфигурация с раздельным положением H возле "своего" атома алюминия, но она менее выгодна на 9,0 ккал/моль, чем образование $AlOH$. Таким образом, данные оценки также указывают на активность AlO^+ и более вероятное образование полиядерных комплексов на их основе, как подтверждено экспериментально для случая Ga_2O_2 [14]. Такие кластеры и рассмотрены ниже.

Биядерные кластеры Al. Предваряя анализ теплот в табл. 3, заметим, что ее данные для всех трех случаев $Al-(Si)_n-Al$, $n = 1-3$, надо разделить на три части, внутри которых можно сравнивать относительные энергии. Первая группа содержит три строчки " X_2O_2 " для относительной стабильности кластеров X_2O_2 при всех n . Относительные энергии даны по сравнению с энергией наиболее стабильного кольца. Во второй группе — девять строчек " $X_2O_2 + H_2$ ", " $X-O(H)-X(OH)$ " и " $HX-O-X(OH)$ " для реагентов и продуктов гидрирования при всех трех n , а третья — шесть строк " $X_2O_2 + H_2O$ ", " $HOX-O-X(OH)$ " для реагентов и продуктов гидро-

Т а б л и ц а 1

Теплота реакции (1) образования AlO^+ или GaO^+ в 8R-кольце с одним атомом алюминия или галлия соответственно, при общем спиновом моменте S системы

Атом	S	$-\Delta U$, ккал/моль
Al	0	49,1
	1	65,0
Ga	0	12,6
	1	58,4

Т а б л и ц а 2

Абсолютная U (ат. ед.) и относительная ΔU (ккал/моль) энергия мооядерных кластеров Al и Ga при общем спиновом моменте S системы, рассчитанная на уровне B3LYP/6-31G*

S	Тип	U	ΔU	Рис. 1
0	8RAI	-3123,448204*	0,0	б
1	8RAI	-3123,364619	52,5	в
0	8R(AlOH)	-3152,258110*	0,0	з
1	8R(AlO)—H	-3152,142022	72,9	д
0	8R(GaO)—H	-4832,678144	9,0	е
0	8R(GaOH)	-4832,692519*	0,0	жс
1	8R(GaO)—H	-4832,611605	50,8	з

* Энергия принята за ноль для сравнения.

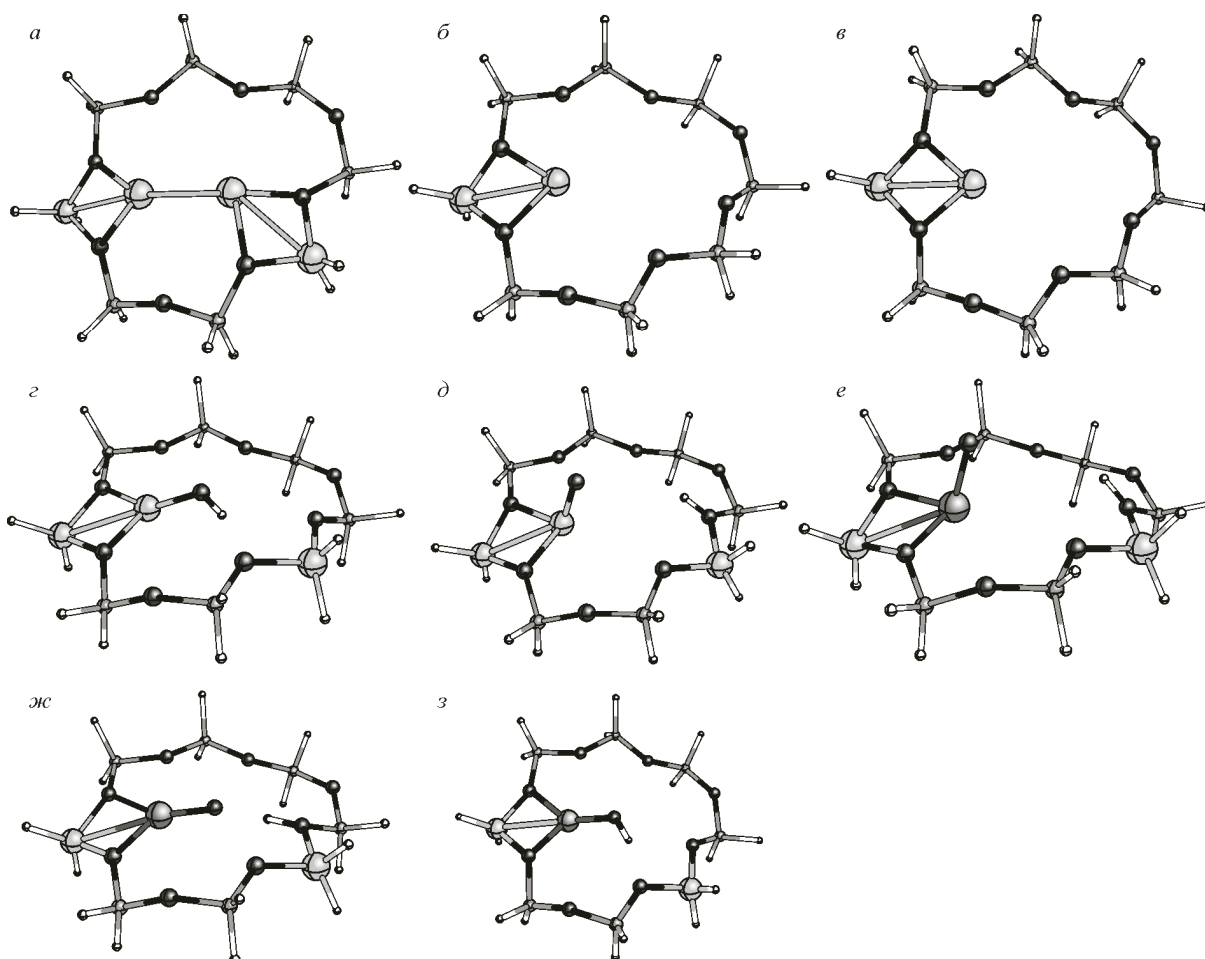


Рис. 1. Геометрия отдельного катиона (б—з) и биядерного (а) кластера Al (а—д) и Ga (е—з) при положении атомов Al в кольце как $n = 2$ (а, з—з), рассчитанная на уровне B3LYP/6-31G*.

Здесь и далее большими (светлыми и темными), средними (светлыми и темными) и малыми сферами показаны атомы Al, Si, Ga, H и O. Мультиплетность систем приведена в табл. 2

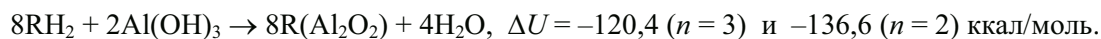
Т а б л и ц а 3

Относительная ΔU (ккал/моль) энергия кластеров $8R(X_2O_2)$, $X = Al$ или Ga , и продуктов их реакций с водой и водородом, рассчитанная на уровне $B3LYP/6-31G^*$ (в некоторых случаях после наклонной черты приведены результаты расчета на уровне $B3LYP/6-31G^*(Ga)/DH95(Al, Si, H)/6-311G^*(O)$). Для X_2O_2 энергия указана относительно наиболее выгодного случая по числу атомов Si между атомами Al в кольце ($\Delta U = 0$ для соответствующего n , а абсолютная энергия дана жирным шрифтом), для пар $X_2O_2 + H_2$ и $X_2O_2 + H_2O$ приведена теплота адсорбции

n	Продукты	$\Delta U (X = Al)$	$\Delta U (X = Ga)$	n	Продукты	$\Delta U (X = Al)$	$\Delta U (X = Ga)$
3Si	X_2O_2	2,4/4,0	0,0/0,0	1Si	X_2O_2	24,1	28,5/40,9
	$X_2O_2 + H_2$	-1,1	-2,6		$X_2O_2 + H_2$	-1,0 ^{b)}	-2,5
	$X-O(H)-XOH$	20,1	-18,0		$X-O(H)-XOH$	5,4 ^{r)}	-27,3
	$HX-O-XOH$	-25,7	-26,4		$HX-O-XOH$	-20,2	-24,6
	$X_2O_2 + H_2O$	-27,8	-11,6		$X_2O_2 + H_2O$	-38,7 ^{a)}	-13,9 ^{e)}
	$HOX-O-XOH$	-34,8	-41,8		$HOX-O-XOH$	-19,1	-5,5
2Si	X_2O_2	0,0/0,0	7,7/3,4	a) рис. 2, а; б) рис. 2, б; в) рис. 2, в; г) рис. 2, г; а) рис. 2, д; е) рис. 2, е.			
	$X_2O_2 + H_2$	-0,9	-2,4				
	$X-O(H)-XOH$	30,0	-31,7				
	$HX-O-XOH$	-24,9	-17,2				
	$X_2O_2 + H_2O$	-15,0 ^{a)}	-25,3				
	$HOX-O-XOH$	-46,3 ^{b)}	-29,6				

лиза при всех n . Относительная энергия $X_2O_2 + H_2$ и $X_2O_2 + H_2O$ дана по сравнению с энергией изолированных пар молекул. Для продуктов реакций энергия дана относительно энергии адсорбционных комплексов $X_2O_2 + H_2$ и $X_2O_2 + H_2O$.

На основании оценок (табл. 4) энергии реакций замены протонов на Al можно найти наибольшую теплоту реакции образования Al_2O_2 в случае $n = 2$ на уровне $B3LYP/6-31G^*$:



Для Al (рис. 2), как и для Ga, также более стабильными оказались квадратные комплексы X_2O_2 по сравнению с изолированными парами XO или линейными $X-O-O-X$ цепочками (см. рис. 2, табл. 5). Для случая $Al-(Si)_2-Al$ показана структура Al_2O_2 комплекса. Последний

Т а б л и ц а 4

Абсолютная U (ат. ед.) энергия кластеров Al и реагентов, рассчитанная на уровне $B3LYP/6-31G^*$

Реагент	U
H_2	-1,175482
H_2O	-76,407024
CO	-113,306914
$Al(OH)_3$	-470,049794
$8RH_2(n = 3)$	-2834,860810
$8RH_2(n = 2)$	-2834,838841
$8R(HAl_3O_4)$	-3863,175316
$8R(H_5Al_3O_6)$	-4016,138029
$8R(H_7Al_3O_5)$	-4092,592414

Т а б л и ц а 5

Абсолютная U (ат. ед.) и относительная ΔU (ккал/моль) энергия биядерных квадратных комплексов M_2O_2 по сравнению с линейными $M-O-O-M$ комплексами кластеров Al, рассчитанная на уровнях $B3LYP/6-31G^*$ и $B3LYP/6-31G^*(Al)/D95(Al, Si, H)/6-311G^*(O)$ (последний базис обозначен как D95)

$n(Al-Si_n-Al)$	Геометрия	D95		6-31G*	
		U	ΔU	U	ΔU
2	Квадрат	-3469,336961*	0,0	-3469,527976*	0,0
	Цепь	-3469,072842	165,7	-3469,232614	185,3
3	Квадрат	-3469,330597	4,0	-3469,524189	2,4
	Цепь	-3469,128944	130,5	-3469,300186	142,9

* Энергия принята за ноль для сравнения.

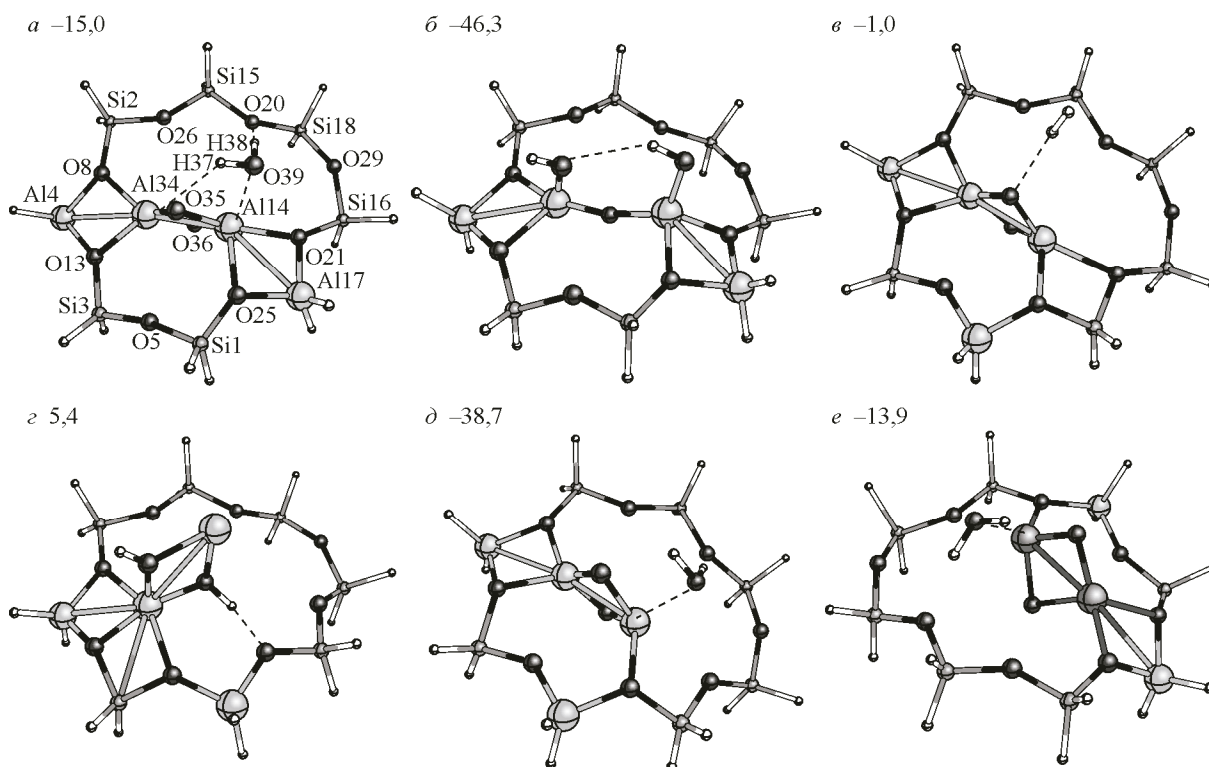


Рис. 2. Геометрия адсорбционных комплексов биядерных кластеров Al (*a*, *в*, *д*), биядерных кластеров Ga (*e*) и продуктов реакций с их участием (*б*, *з*) при различном положении атомов Al кольца: $n = 1$ (*в*, *з*, *д*, *e*) и 2 (*a*, *б*) с водородом (*a*, *в*), водой (*б*, *з*–*e*), рассчитанная на уровне B3LYP/6-31G*.

Обозначения атомов определены в подписи к рис. 1

является более устойчивым в кольце 8R именно при Al–(Si)₂–Al цепочке, что отличает его от Ga₂O₂ (см. рис. 1, *a*), который при его большем размере наиболее устойчив в цепи Al–(Si)₃–Al, хотя разница ионных радиусов Al и Ga невелика: 0,39 и 0,47 Å [20]. С уменьшением n стабильность комплекса Ga₂O₂ падает до 7,7 ккал/моль при $n = 2$ и до 28,5 ккал/моль при $n = 1$. Следует заметить, что расстояние |Ga–Ga| = 2,98 Å, определенное для GaZSM-5 [14], не может служить критерием для отбора структур, так как оно определяется, в том числе, и возможностями деформации цеолита. Последнее едва ли может быть аккуратно изучено в рамках метода изолированного кластера. Даже для наиболее стерически затрудненной модели типа Al–Si–Al расстояние |Ga–Ga| меняется от 2,434 (для продукта восстановления катиона Ga–O(H)–Ga(OH)) до 2,932 Å (в адсорбционном комплексе Ga₂O₂ с водой). Аналогичный разброс наблюдается и в других цепях Al–(Si)_{*n*}–Al.

В табл. 6 показано распределение NBO и маллиkenовских зарядов атомов в кластерах 8R(Al₂O₂) в кольцах при $n = 3$ и 2. Следует отметить приблизительное двукратное различие, за исключением атомов Al4 и Al16/Al17 в кольце, для которых NBO больше маллиkenовских зарядов более чем в 2,5 раза. Заряд кластера Al₂O₂ несущественно изменяется при смене n .

Реакция с водородом. Теплота адсорбции водорода мала и закономерно чуть больше для комплексов с Ga, чем с Al. Пример адсорбционного комплекса с водородом приведен на рис. 2, *в*. Ось молекулы H₂ ($r_e = 0,7461$ Å) ориентирована вдоль линии, направленной на ион кислорода, т.е. угол ∠O...H...H = 175,0 и 177,2° для Al₂O₂ и Ga₂O₂ соответственно, как и следует ожидать для молекулы с положительным квадрупольным моментом, физисорбированной на анионе O. Различием в геометрии адсорбированной молекулы H₂ в указанных комплексах Al и Ga является расположение оси H₂ вдоль линии O...O, соединяющей атомы кислорода кластера Ga₂O₂, и наклон оси H₂ относительно линии O...O между атомами кислорода кластера Al₂O₂,

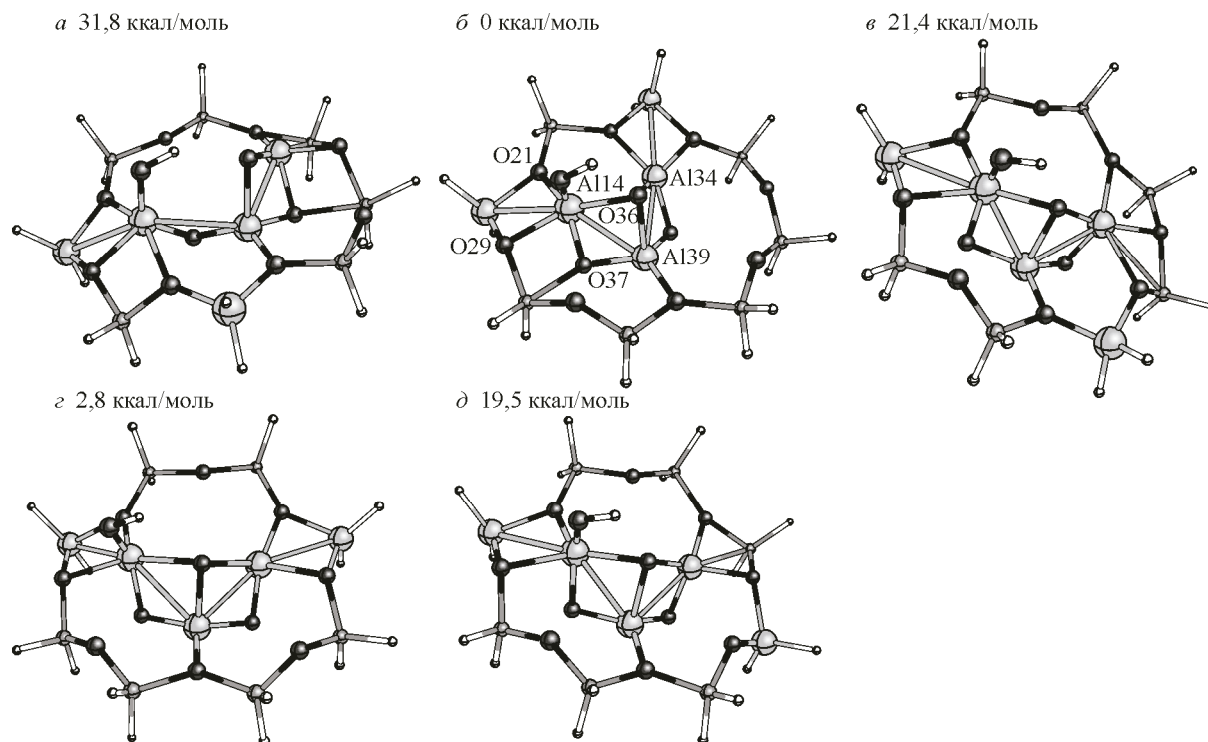


Рис. 3. Геометрия трехъядерных кластеров Al при различном положении атомов каркасного Al кольца: $n = 1$ (а, б), 2 (в, г) и 3 (д). Приведена относительная ΔU (ккал/моль) энергия кластеров по сравнению со случаем (б).

Обозначения атомов определены в подписи к рис. 1

т.е. $\angle O...O...H = 138,0$ и $171,2^\circ$ для Al_2O_2 и Ga_2O_2 соответственно. Большое расстояние $|O...H-N| = 2,515 \text{ \AA}$ между ближайшим H и мостиковым атомом O определяет пренебрежимо малый вклад водородной связи (ВС) в невысокую теплоту адсорбции H_2 (-1 ккал/моль). На электростатический характер адсорбции на атоме O указывает и большая теплота адсорбции, $-2,5$ против -1 ккал/моль при более короткой связи H—N ($r_e = 0,7452 \text{ \AA}$), чем для комплекса

Т а б л и ц а 6

NBO и малликеновские заряды кластеров $8R(Al_2O_2)$ в кольцах при $n = 3$ и 2, рассчитанные на уровне B3LYP/6-31G*

Атом	NBO		Заряд Малликена		Атом	NBO		Заряд Малликена	
	$n = 3$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 2$		$n = 3$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 2$
Si1	1,760	1,749	0,796	0,885	Si18	1,704	1,731	0,909	0,835
Si2	1,727	1,729	0,913	0,925	O20	-1,245	-1,231	-0,632	-0,634
Si3	1,725	1,741	0,891	0,885	O21	-1,338	-1,306	-0,748	-0,781
Al4	1,414	1,421	0,469	0,457	O25	-1,231	-1,318	-0,594	-0,749
O5	-1,273	-1,277	-0,557	-0,550	O26	-1,247	-1,249	-0,579	-0,601
O8	-1,323	-1,322	-0,751	-0,751	O29	-1,303	-1,253	-0,737	-0,600
O13	-1,298	-1,312	-0,758	-0,752	Al34	2,029	1,996	1,035	0,976
Al14	2,035	1,993	1,042	1,058	O35	-1,341	-1,310	-0,707	-0,694
Si15	1,747	1,733	0,829	0,863	O36	-1,369	-1,343	-0,720	-0,712
Si/Al16	1,722	1,398	0,919	0,475	Al_2O_2	1,354	1,336	0,650	0,619
Al/Si17	1,411	1,656	0,535	0,931	(Al14, O35, O36, Al34)				

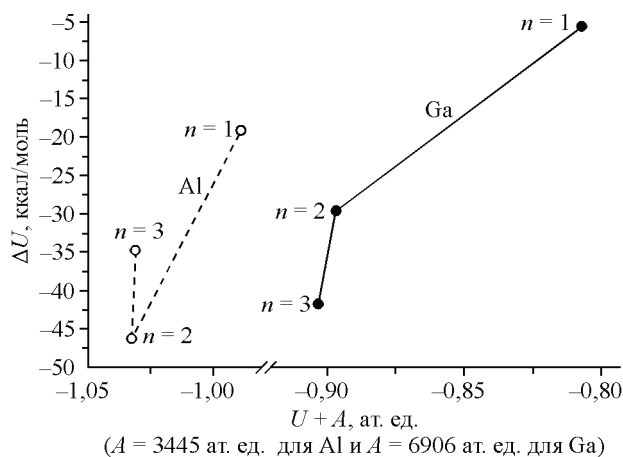
Al, и при немногим меньшем расстоянии $|\text{O}\dots\text{H}-\text{H}| = 2,472 \text{ \AA}$ в соответствующем комплексе. Последняя величина r_e указывает на меньшее возмущение адсорбированной молекулы H_2 , имеющей в газе равновесное расстояние $r_e = 0,7414 \text{ \AA}$ [21]. Без учета ошибок суперпозиции базисов высокочастотный сдвиг полосы фундаментального перехода в H_2 очень велик и составляет $374,2 \text{ см}^{-1}$ при $n=2$ относительно рассчитанной частоты колебания $4024,4 \text{ см}^{-1}$ в газе (B3LYP/6-31G*). Ранее такие большие сдвиги связывались только с Льюисовской активностью катиона Al^{3+} , но большой "голубой" сдвиг на неэкранированном анионе кислорода не обсуждался.

Важное различие $\text{M} = \text{Al}$ или Ga следует из изменения относительной стабильности продуктов восстановления фрагмента M_2O_2 водородом. Если в цепи $\text{Al}-(\text{Si})_n-\text{Al}$ при любом n для Al_2O_2 восстановление с образованием $\text{Al}-\text{O}(\text{H})-\text{AlOH}$ энергетически невыгодно, то для Ga_2O_2 теплота реакции такого восстановления сопоставима с теплотами образования $\text{HGa}-\text{O}-\text{GaOH}$ при $n=3$ и даже превосходит их при $n=2$ и 1. Поскольку образование $\text{HGa}-\text{O}-\text{GaOH}$ немного более выгодно по сравнению с образованием $\text{Ga}-\text{O}(\text{H})-\text{Ga}(\text{OH})$ при $n=3$, была предпринята попытка добавить протоны на оба катиона Ga для получения более устойчивого продукта. Однако она привела к образованию тех же двух продуктов, что приведены в табл. 3, при *цис*-варианте посадки протонов и менее стабильных при *транс* (см. сноску в табл. 3). Не наблюдаются новых продуктов в результате присоединения атомов H и на оба катиона Al при любом n . Очень близкие геометрии продуктов восстановления до $\text{M}-\text{O}(\text{H})-\text{MOH}$ при $n=1$ и для Al (см. рис. 2, *з*), и для Ga с выходом $\text{M}_2(\text{OH})_2$ из плоскости 8-членного кольца приводят тем не менее к совершенно разным теплотам реакции.

Для Al_2O_2 восстановление в аналогичный гидрид $\text{HAl}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})$ энергетически выгоднее при всех n с заметным выигрышем по сравнению с образованием продукта $\text{Al}-\text{O}(\text{H})-\text{Al}(\text{OH})$. Последний может образоваться только по эндотермическим схемам, от $\Delta U = 20$ ккал/моль при $n=3$, 30 ккал/моль при $n=2$ и 5,4 ккал/моль при $n=1$.

Гидролиз и гидратация кластеров. В продуктах реакции кластера Al с водой ВС отсутствует из-за короткого расстояния $\text{O}\dots\text{O}$ между мостиковым атомом кислорода кластера и гидроксильной группой (см. рис. 2, *б*). Из-за этого мостиковый атом кислорода сохранившейся группы $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ находится в нижнем положении относительно линии связи $\text{Al}-\text{Al}$. ВС протона и другого атом кислорода группы $\text{Al}-\text{O}(\text{H})$ достаточно слабая ($|\text{O}\dots\text{H}| = 2,322 \text{ \AA}$). Расстояния $\text{Al}-\text{O}$ гидроксильных групп (1,716 и 1,732 \AA) продукта гидролиза (см. рис. 2, *б*) сопоставимы с расстояниями $\text{Al}-\text{O}$ в мостиковой группе $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ (1,712 и 1,715 \AA). Теплоты гидролиза для Al и Ga уменьшаются при переходе от $n=3$ к 1, но максимальны по абсолютной величине для наиболее стабильных случаев $n=2$ для Al и $n=3$ для Ga (рис. 4).

Другая похожая характеристика кластеров: Al и Ga приводят к необычно высоким теплотам гидратации при $n=1$ при близкой геометрии комплексов (см. рис. 2, *д-е*). Например, расстояния до кислорода воды $|\text{M}-\text{O}| = 1,940$ и $2,029 \text{ \AA}$ для $\text{M} = \text{Al}$ и Ga соответственно. При этом

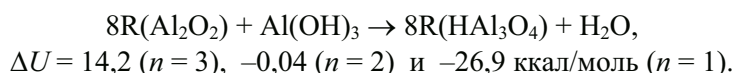


теплоты гидратации проявляют обратную тенденцию по сравнению с теплотами гидролиза (см. рис. 4), принимая минимальное абсолютное значение для наиболее стабильного случая $-15,0$ для Al и $-11,6$ ккал/моль для Ga. Только случай $n=1$ для Ga ($-13,9$ ккал/моль) выпадает из этой закономерности. Устойчивость комплекса $(\text{H}_2\text{O})\text{Al}_2\text{O}_2$ только отчасти

Рис. 4. Изменение энергии реакций гидролиза для кластеров Al (незаштрихованные символы) и Ga (заполненные символы) при разном $\text{Al}-\text{Si}_n-\text{Al}$ положении атомов Al в кольце (величина n показана)

связана с образованием двух ВС длиной 1,794 и 1,858 Å до атомов кислорода кластера и кольца (см. рис. 2, *a*) соответственно. Более важно то, что система $8R(M_2O_2)$ заметно менее стабильна при $n = 1$, чем при $n = 2$ или 3. Большие теплоты гидратации при $n = 1$ вызваны именно этим эффектом. То же относится и к стабильности продуктов гидролиза и гидратации кластера Ga. Для кластера Al менее стабильны продукты гидролиза при $n = 1$, но это не относится к гидратированному состоянию. Стабильность продуктов гидратации Al_2O_2 или адсорбционных комплексов энергетически сопоставима при всех n , т.е. $-3545,958363$, $-3545,958829$ и $-3545,956382$ ат. ед. для $n = 1, 2$ и 3, или 0,3, 0 и 1,54 ккал/моль соответственно, с разницей менее 2 ккал/моль. Поэтому при $n = 1$ образование гидратированных стабильных кластеров $(H_2O)Al_2O_2$ из водных растворов более обосновано данными оценками, чем для $(H_2O)Ga_2O_2$ с большим разрывом энергий в 11,4, 0 и 6,0 ккал/моль продуктов гидратации для $n = 1, 2$ и 3 соответственно. Но даже для Ga_2O_2 полученные оценки относительной стабильности не накладывают сильных ограничений на образование гидратированных кластеров $(H_2O)M_2O_2$ в цеолитной структуре из водных растворов, так как одна ВС может приводить к энергии стабилизации порядка 4 ккал/моль.

Трехъядерные кластеры Al. Возможность образования роста структур внекаркасного Al на базе катионных позиций в Al-формах представляет интерес как часть процесса деалюминирования, структура продуктов которого не установлена. Сравнение исходной и оптимизированной геометрии малого кластера приведено на рис. 5 и указывает на малость искажения кольца. Максимальное смещение (показано стрелкой) около 0,759 Å отвечает атомам кислорода вблизи от кластера. Стабильность больших кластеров Al была оценена через образование трехъядерного кластера из биядерного. Такой рост кластера Al был проанализирован по реакции:



Образование кластера HAl_3O_4 термодинамически выгодно при наиболее близком расположении двух атомов Al в кольце ($n = 1$), либо при $n = 2$ (табл. 7). Однако, если для биядерного стерические затруднения приводят к "отрыву" одного атома Ga кластера $(Ga_2O_2)^{2+}$ от кольца (подобно $Al_2O_2^{2+}$ на рис. 2, *z*), то трехъядерный кластер сохраняет обе связи Ga—O с кольцом при всех n . Сравнивая их геометрию, надо заметить, что в четырех моделях из пяти присутствует атом O, входящий в координационную сферу сразу трех атомов алюминия. Такие элементы присутствуют в синтезированных структурах алюмофосфатов до отжига, включающих структурообразующие молекулы (темплаты) [22]. Различие, однако, в том, что в случае алюмофосфата типа AFN [23] расстояния Al—O длиннее, т.е. 2,011, 2,049 и 2,121 Å по сравнению с 1,743, 1,876 и 1,985 Å, например, в случае модели $n = 2$ и малом кластере (для $n = 1$ расстояния имеют близкие значения). Независимо от чередования атомов Al в кольце, в четырех моделях (*b—e*) из пяти присутствует фрагмент в форме книги, образованный двумя квадратами Al_2O_2

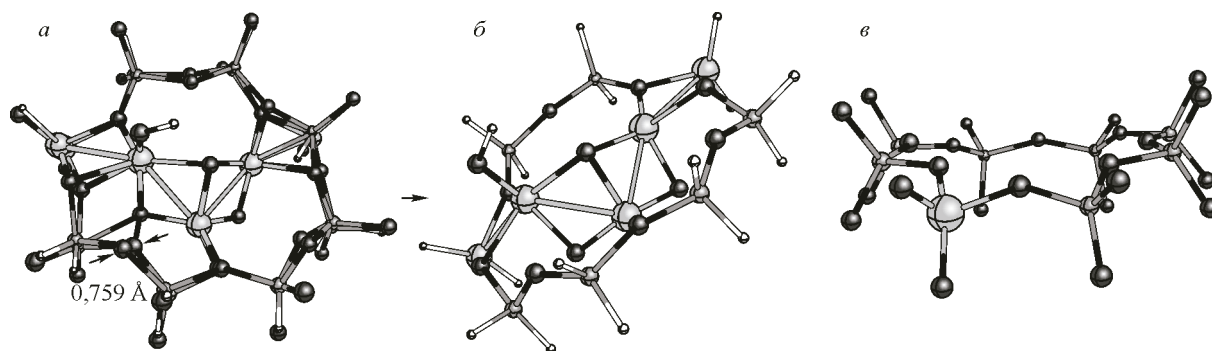


Рис. 5. Наложение структур начального и оптимизированного малого кластера для трехъядерного кластера HAl_3O_4 .

Обозначения атомов определены в подписи к рис. 1

Т а б л и ц а 7

Абсолютная U (ат. ед.) и относительная ΔU (ккал/моль) энергия трехъядерных кластеров Al, рассчитанная на уровне B3LYP/6-31G*

$n(\text{Al}-\text{Si}_n-\text{Al})$	U	ΔU
1	-3863,124659	31,8
1	-3863,175316*/-5067,675780**	0,0/0,0
2	-3863,141200	21,4
2	-3863,170810/-5067,663872**	2,8/7,5
3	-3863,144309	19,5

* Энергия принята за ноль для сравнения.

** В расширенном кластере.

с общей стороной, всего содержащий 3 атома Al. Две энергетически наиболее выгодные структуры (*б*, *з*) соответствуют ориентации данного фрагмента, при которых два каркасных атома Al замыкают цепочку пяти атомов Al и при Al—Si—Al (*б*), и при Al—Si₂—Al (*з*) цепочках в кольце 8R. Стабильность ниже, если такой фрагмент из двух квадратов не образуется (*а*), или если Al-цепь включает дополнительные циклы (*в*) или "замыкается" на атом Si (*д*). Проверка относительных стабильностей трехъядерных кластеров нуждается в дополнительных расчетах на расширенном адсорбционном комплексе, так как требует более существенной релаксации системы, ограниченной в приближении изолированного кластера.

Для наиболее выгодной ориентации нами были проверены возможная гидратация с последовательным присоединением одной и двух молекул воды при $n = 1$:



В обоих случаях гидратация термодинамически выгодна. К сожалению, процесс происходит на фрагменте 8R таким образом, что образующиеся фрагменты ориентируются "внутрь" кольца цеолита, которое служит входом в боковой карман данного канала. Так как часть атомов морденита не учитывается в рамках модели (см. рис. 5 и 6), то стерические затруднения вследствие взаимодействий с этими неучтенными атомами могут привести к меньшей стабильности продуктов гидролиза. Поэтому данная теплота реакции гидролиза может быть завышена по абсолютной величине и требует проверки с учетом большего фрагмента в будущем.

Проверка влияния стерических ограничений на относительную стабильность при расширении 8R-кольца для кластера 8R(HAl₃O₄) привела к незначительному изменению расстояний

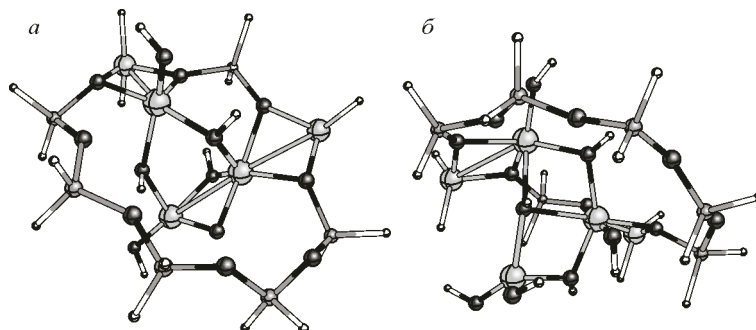


Рис. 6. Геометрия продуктов гидролиза трехъядерного кластера HAl₃O₄ до H₅Al₃O₆ (*а*) и H₇Al₃O₇ (*б*).

Обозначения атомов определены в подписи к рис. 1

Al—O, в том числе не более 0,03 Å и для трехкоординированного атома кислорода. Относительная стабильность кластера 8R(HAl₃O₄) в кольцах $n = 1$ и 2 изменилась на 4,7 ккал/моль, что следует считать незначительным влиянием расширения. Поэтому можно полагать, что и для кластеров 8R(Al₂O₂) с меньшим числом атомов Al (см. табл. 2) относительная стабильность мало изменится при расширении системы вследствие более полной релаксации структуры. Разумеется, подобное расширение совершенно недостаточно для оценки влияния электростатических сил на относительную стабильность, что требует более детального изучения в будущем и здесь не представлено.

ВЫВОДЫ

Методом изолированного кластера изучены би- и трехъядерные кластеры Al в катионных позициях 8-членного кольца морденита, содержащего два атома алюминия. Реакционная способность и стабильности кластеров Al имеют как схожие, так и отличающиеся черты по сравнению с кластерами Ga. Меньшие по размеру кластеры Al₂O₂ в сравнении с Ga₂O₂ более стабильны при конфигурации Al—Si₂—Al атомов алюминия 8-членного кольца вместо цепи Al—Si₃—Al, наиболее выгодной для Ga₂O₂. В обоих случаях стабильность кластеров в кольце с чередованием Al—Si—Al существенно ниже, чем при Al—Si₃—Al и Al—Si₂—Al. В случае биядерных кластеров Al предпочтительным продуктом гидрирования является гидрид HAl—O—Al(OH), тогда как для кластеров Ga присоединение по кислороду в виде Ga—O(H)—Ga(OH) выгоднее, кроме случая $n = 3$. Для трехъядерного кластера HAl₃O₄ более стабильными оказываются конфигурации в кольцах Al—Si—Al или Al—Si₂—Al. Показано, что при расширении кластера на 16 атомов кислорода, образующих связи с атомами кольца Si и Al, относительная стабильность трехъядерных кластеров HAl₃O₄ меняется незначительно с учетом более полной релаксации. Оценена геометрия продуктов гидролиза трехъядерных кластеров HAl₃O₄, смещающихся в боковой карман канала морденита.

Авторы выражают признательность проф. Д.П. Веркаутерену за интерес к работе и меж-университетскому вычислительному центру (iSCF) при Университете Нотр-Дам г. Намюра (Бельгия) и суперкомпьютерному комплексу "Ломоносов" и "Чебышев" [24] за предоставленное время.

Авторы выражают благодарность Министерству образования и науки РФ за финансовую поддержку в рамках государственного контракта № 07.514.11.4150, Российскому Фонду фундаментальных исследований — за финансовую поддержку в рамках гранта 12-03-0749а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Corma A., Garcia H. // Chem. Rev. – 2003. – **103**. – P. 4307.
2. van Bokhoven J.A., Ad van der Eerden M.J., Roningsberger D.C. // J. Amer. Chem. Soc. – 2003. – **125**. – P. 7435.
3. Gruver V., Fripiat J.J. // J. Phys. Chem. – 1994. – **98**. – P. 8551.
4. Yin F., Blumenfeld A.L., Gruver V., Fripiat J.J. // J. Phys. Chem. B. – 1997. – **101**. – P. 1824.
5. Coster D., Blumenfeld A.L., Fripiat J.J. // J. Phys. Chem. – 1994. – **98**. – P. 6201.
6. Staudte B., Gutsze A., Bohlmann W., Pfeifer H., Pietrewicz D. // Micropor. Mesop. Mater. – 2000. – **40**. – P. 1.
7. Kazansky V.B., Senchenya I.N. // Catal. Lett. – 1991. – **8**. – P. 317.
8. Zhidomirov G.M., Yakovlev A.L., Milov M.A., Kachurovskaya N.A., Yudanov I.V. // Catal. Today. – 1999. – **51**. – P. 397.
9. Farcasiu D., Lukinskas P. // J. Phys. Chem. A. – 2002. – **106**. – P. 1619.
10. Hopkins P.D. // J. Catal. – 1968. – **12**. – P. 325.
11. Bhering D.L., Ramirez-Solis A., Mota C.J.A. // J. Phys. Chem. B. – 2003. – **107**. – P. 4342.
12. Benco L., Bucko T., Hafner J., Toulhoat H. // J. Phys. Chem. B. – 2004. – **108**. – P. 13656.
13. Кузьмин И.В., Жидомиров Г.М., Солкан В.Н. Стабильность и химическая активность биядерных галлий-оксидных кластеров в GaO/ZSM-5. Тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – М., 2007. – **3**. – С. 379.
14. Hensen J.M., Pidko E.A., Rane N., van Santen R.A. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2007. – **46**. – P. 7273.

15. Кузьмин И.В., Жидомиров Г.М., Солкан В.Н., Казанский В.Б. // Кинетика и катализ. – 2009. – **50**. – С. 782.
16. Gale D. GULP 1.3, Royal Institution / Imperial Colledge, UK, 1992/1994.
17. Schroder K.P., Sauer J., Leslie M., Catlow C.R.A., Thomas J.M. // Chem. Phys. Lett. – 1992. – **188**. – P. 320; Gale J.D., Henson N.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1994. – **90**. – P. 3175.
18. Yuan S., Wang J., Li Y., Peng S. // J. Mol. Catal. A. – 2001. – **175**. – P. 131.
19. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A. Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. Gaussian 03, Revision B.02. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2004.
20. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. A. – 1976. – **32**. – P. 751 – 767.
21. Huber K.P., Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure. Vol. 4. Constants of Diatomic Molecules (Van Nostrand, New York), 1976.
22. Broach R.W., Wilson S.T., Kirchner R.M. Proc. 12th Intern. Zeolite Conf. – 1999. – P. 1715.
23. Fernandez C., Amoureux J.-P., Chezeau J.M., Delmotte L., Kessler H. // Micropor. Mater. – 1996. – **6**. – P. 331.
24. Воеводин Вл.В., Жуматий С.А., Соболев С.И., Антонов А.С., Брызгалов П.А., Никитенко Д.А., Стефанов К.С., Воеводин Вад.В. Практика суперкомпьютера "Ломоносов" // Открытые системы. – М.: Изд. дом "Открытые системы", 2012. – 7.