

## Отчет о проделанной работе с использованием оборудования НГУ

### 1. Аннотация

Методом теории функционала плотности изучена реакция окисления глюкозы в глюконовую кислоту в щелочной среде на биметаллическом катализаторе  $Au_{52}Pd_{13}$ . Показана возможность существования двух путей реакции. Первый маршрут проходит полностью на поверхности катализатора, однако, образующийся глюконат ион прочно связан с металлической частицей (244 кДж/моль), что затрудняет его переход в растворитель. Второй путь выглядит более предпочтительно, поскольку каталитический процесс завершается образованием глюконовой кислоты, переход которой щелочное окружение менее энергетически затратен (127 кДж/моль). В последнем случае, глюконат ион образуется в окружающей среде.

### 2. Тема работы

Изучение реакции селективного окисления глюкозы на Au/Pd наночастицах в щелочной среде

### 3. Состав коллектива:

Шор Елена Александровна, к.х.н., с.н.с., ФИЦ КНЦ СО РАН, ИХХТ СО РАН, eshor1977@gmail.com, руководитель

Шор Алексей Маркович, к.х.н., с.н.с., ФИЦ КНЦ СО РАН, ИХХТ СО РАН, am.shor@yandex.ru, исполнитель

Лалетина Светлана Сергеевна, к.х.н., н.с., ФИЦ КНЦ СО РАН, ИХХТ СО РАН, shkulero@ Rambler.ru, исполнитель

Михлина-Утебаева Анна Васильевна, аспирант ФИЦ КНЦ СО РАН, ИХХТ СО РАН, научный руководитель Шор Е. А., anyou-tka@mail.ru, исполнитель

### 4. Финансовая поддержка

Данная работа выполняется по Российскому базовому исследовательскому проекту 0287-2021-0012 в 2021-2025 г

### 5. Описание работ:

#### 5.1. Постановка задачи.

Целью данного проекта являлось теоретическое изучение механизма реакции каталитического окисления глюкозы до глюконовой кислоты, идущей на поверхности бинарных золото-палладиевых наноразмерных катализаторов в щелочной среде.

#### 5.2. Современное состояние проблемы

Так называемые “зеленые” технологии привлекают в последние годы всевозрастающее внимание, как альтернатива ископаемым углеводородам в получении топлива и различных химических соединений, основанная на возобновляемых источниках [1]. Одним из наиболее распространённых возобновляемых ресурсов является биомасса, т. е. продукты жизнедеятельности микроорганизмов, растений и животных [2]. В свою очередь глюкоза это одна из наиболее важных составляющих биомассы и наиболее широко распространенный моносахарид в природе. Глюкоза широко используется для производства глюконовой кислоты, которая в свою очередь используется в фармацевтической и пищевой промышленности, для получения моющих средств и биоразлагаемых полимеров [3-5]. В связи с этим, процесс каталитического окисления глюкозы в глюконовую кислоту широко изучался все последние годы [6,7]. Хотя в настоящее время глюконовая кислота производится с помощью ферментативного катализа [3], использование гетерогенного катализа для прямого селективного окисления глюкозы является привлекательной альтернативой, оказывающей значительный меньший

негативный эффект, в сравнении с ферментативным катализом, на окружающую среду [8,9].

Одними из наиболее перспективных являются катализаторы на основе нанокластеров золота и его сплавов с другими металлами, в частности палладием. Используя различные сочетания различных металлов можно получить катализаторы, характеризующиеся высокой каталитической активностью [10]. Помимо электрохимического и фотокаталитического окисления глюкозы, наиболее важным является аэробный катализ в жидкой щелочной среде [11]. В результате экспериментальных исследований были предложены два механизма получения глюконовой кислоты, точнее ее соли – глюконата. В первом случае реакция следует механизму Лангмюра-Хиршенвуда, т. е. когда все реагенты адсорбированы на поверхности катализатора. Во втором случае часть реагентов, в частности кислород, вступают в реакцию непосредственно из жидкой фазы. В отличие от экспериментальных, теоретические исследования редки, носят не систематический характер с использованием небольших кластеров золота размером 1-3 атома [12].

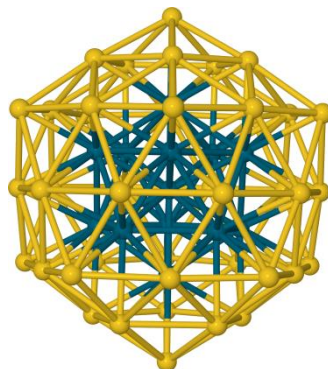
Список литературы:

1. G. J. Hutchings, *Catal. Today* 122 (2007) 196.
2. C. Chatterjee, F. Pong, A. Sen, *Green Chem.*, **2015**, 17, 40–71.
3. A. M. Canete-Rodriguez, I. M. Santos-Duenas, J. E. Jimenez-Hornero, A. Ehrenreich, W. Liebl, I. Garcia-Garcia, *Process. Biochem.* 51 (2016) 1891–1903.
4. Y. Önal, S. Schimpf, P. Claus, *J. Catal.* 223 (2004) 122–133.
5. N. Thielecke, M. Aytimir, U. Prusse, *Catal. Today* 121 (2007) 115–120.
6. G. Diamond, A. Hagemeyer, V. Murphy, V. Sokolovskii, *Comb. Chem. High. T. Scr.* 21 (2018) 616–630.
7. K. Morawa Eblagon, M. F. R. Pereira, J. L. Figueiredo, *Appl. Catal. B*, 184 (2016) 381–396.
8. V.B. Thaore, R.D. Armstrong, G.J. Hutchings, D.W. Knight, D. Chadwick, N. Shah, *Chem. Eng. Res. Des.* 153 (2020) 337.
9. V. Thaore, D. Chadwick, N. Shah, *Chem. Eng. Res. Des.* 135 (2018) 140–152.
10. H. Zhang, T. Watanabe, M. Okumura, M. Haruta, N. Toshima, *J. Catal.* 305 (2013) 7–18.
11. P. Beltrame, M. Comotti, C. Della Pina, M. Rossi, *App. Catal. A: General* 297 (2006) 1–7.
12. J. Jitonnorn, C. Sontag, *Chiang Mai J. Sci.* 43 (2016) 825-833.

### 5.3. Подробное описание работ, включая используемые алгоритмы

Все расчеты выполнялись в рамках теории функционала плотности с помощью квантово-механического программного пакета VASP, в периодических граничных условиях [1,2]. В качестве обменно-корреляционного GGA функционала использовался неэмпирический функционал PBE [3] совместно с эмпирическими дисперсионными поправками D3 [4]. В качестве модельного золото-палладиевого катализатора использовался нанокластер в форме икосаэдра, состоящий из 55 атомов Au<sub>42</sub>Pd<sub>13</sub>. Кластер имел core-shell структуру с ядром из 13 атомов палладия и оболочкой из 42 атомов золота (Рис. 1). Периодическая ячейка представляла собой куб со стороной 25 Å, что сводило к минимуму возможное взаимодействие между кластерами, находящимися в соседних ячейках. Все расчеты выполнялись в Г-точке. Электронное строение описывалось с помощью базиса плоских волн, ограниченных энергиями до 415 эВ. Энергетический критерий оптимизации электронной конфигурации составлял 10<sup>-7</sup> эВ. Критерий сходимости структурной оптимизации

кластеров и молекул составлял  $10^{-3}$ эВ/Å. Сольватационный эффект моделировался в рамках метода VASPsol [5,6], в котором растворитель рассматривался как непрерывная поляризуемая среда, и был применен к структурам полученным в газовой фазе, без дальнейшей оптимизации. Для оценки свободной энергии Гиббса были рассчитаны энергии нулевых колебаний и соответствующие термодинамические коррекции. Энергии Гиббса реакций в растворе были рассчитаны с помощью термодинамических циклов [7].



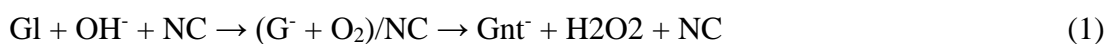
Список литературы:

1. G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B 47 (1993) 558-561.
2. G. Kresse, Furthmüller Phys. Rev. B 54 (1996) 11169-11186.
3. J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof Phys. Chem. Lett. 77 (1996) 1758.
4. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg J. Chem. Phys. 132 (2010) 154104.
5. K. Mathew, R. Sundararaman, K. Letchworth-Weaver, T. A. Arias, R. G. Hennig J. Chem. Phys. 140 (2014) 084106.
6. K. Mathew, V. S. C. Kolluru, S. Mula, S. N. Steinmann, R. G. Hennig J. Chem. Phys. 151 (2019) 234101.
7. D. A. McQuarrie, J. D. Simon Molecular Thermodynamics, University Science Books, 1999.

#### 5.4. Полученные результаты

Как указывается в [1], кластеры на основе золота, в независимости от того закреплены ли они на определенных носителях или находятся в свободном состоянии, демонстрируют высокую активность в окислении глюкозы именно в щелочной среде. Как следствие, основным продуктом реакции помимо глюконовой кислоты (глюконат ион) является пероксид водорода  $H_2O_2$ . Активность золотосодержащих катализаторов может быть значительно увеличена за счет использования смешанных би- или триметаллических систем. Так в случае использования золото-палладиевых нанокластеров, в зависимости от соотношения Au/Pd каталитическая активность может быть увеличена в 2-30 раз [2].

Основываясь на измеренных скоростях реакции, экспериментаторами был предложен механизм каталитического получения глюконовой кислоты (глюконата) соответствующий модели Лангмюра-Хиншельвуда, в котором глюкоза, в ее гидратированной форме, и молекулярный кислород совместно адсорбируются на катализаторе [3,4]. Схема данной реакции представлена уравнением 1:



здесь Gl – ациклическая глюкоза,  $G^-$  - гидратированная форма глюкозы,  $Gnt^-$  - глюконат анион, NC – нано частица катализатора.

Изначально нами была исследована адсорбция реагентов и продуктов реакции с золото-палладиевым кластером, как и взаимодействие ряда реагентов друг с другом. Соответствующие свободные энергии Гибса в газовой фазе и водном растворе представлены в таблице 1.

Согласно предложенным механизмам [3,4], предварительным шагом, необходимым для протекания реакции, является образование гидратированной глюкозы ( $G^-$ ), как результат взаимодействия свободной гидроксильной группы ( $OH^-$ ) с углеродным атомом C1 альдегидной группы ( $-CHO$ ) ациклической глюкозы ( $G1$ ). Предполагается, что данный процесс происходит в водной среде без участия катализатора. Действительно, в газовой фазе образующийся анионный комплекс  $G^-$  характеризуется высокой свободной энергией связи,  $-220$  кДж/моль. Однако в водной среде данный комплекс становится метастабильным с положительной энергией  $\Delta G_{bind}$  равной  $53$  кДж/моль. Напротив, взаимодействие  $OH^-$  группы с металлическим кластером является энергетически выгодным не только в газовой фазе, но и в воде, где  $\Delta G_{bind}$  равна  $-106$  кДж/моль. В свою очередь, адсорбция  $G1$  на кластере  $Au_{42}Pd_{13}$  из водного окружения так же энергетически выгодна, хотя и несколько слабее, чем в газовой фазе (таблица 1). Всё это указывает на то, что до взаимодействия друг с другом глюкоза и гидроксильная группа более вероятно адсорбируются на поверхности катализатора.

Таблица 1. Свободные энергии связи реагентов и продуктов реакции окисления с золото-палладиевым кластером, а также энергия взаимодействия комплекса глюкозы с  $OH^-$  группой, в газовой фазе ( $\Delta G_{bind}^g$ ) и водном растворе ( $\Delta G_{bind}^s$ ), кДж/моль.

	$\Delta G_{bind}^g$	$\Delta G_{bind}^s$
NC/O <sub>2</sub>	-9	-19
NC/OH <sup>-</sup>	-297	-106
NC/G1	-59	-48
NC/Gnt <sup>-</sup>	-144	-244
NC/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-8	8
G1/OH <sup>-</sup> ( $G^-$ )	-220	53

Наиболее прочно адсорбируется на кластере  $Au_{42}Pd_{13}$  глюканат анион ( $Gnt^-$ ). В воде свободная энергия Гибса составляет  $-244$  кДж/моль. Напротив, молекула пероксида, слабосвязанная с золото-палладиевой частицей в газовой фазе, в воде стремится самопроизвольно перейти в растворитель (таблица 1). Что касается молекулы  $O_2$ , то её свободная энергия адсорбции, которая в газовой фазе составляет незначительные  $-9$  кДж/моль, увеличивается в два раза если комплекс NC/O<sub>2</sub> перенести в водный раствор. Укажем, что наиболее прочно  $O_2$  адсорбируется на ребре биметаллического кластера, вблизи его вершины. Можно заметить, что в большинстве случаев учет растворителя приводит к ослаблению взаимодействия между адсорбатом и металлическим адсорбентом. Однако, в случае кислорода и  $Gnt^-$ , растворитель значительно усиливает их адсорбцию на катализаторе. Последнее объясняется тем, энергии гидратации комплексов NC/O<sub>2</sub> и NC/ $Gnt^-$  выше (по абсолютной величине), чем сумма энергий гидратации его отдельных составляющих. В большинстве же случаев наблюдается обратная ситуация.

Таблица 2. Энергии Гибса ( $\Delta G^s$ ) интермедиатов и продуктов реакции окисления глюкозы в водной щелочной среде относительно исходных реагентов (кДж/моль).

	$\Delta G^s$
0	0
1	-106
2	-206
3	-195
4	-269
5	-275
6	-330
7	-382
8	-359
9	-114

При изучении реакции окисления были рассмотрены несколько возможных маршрутов, включавших в себя ситуации, когда все реагенты адсорбировались на металлическом катализаторе, и когда часть из них, в частности кислород, находились в растворителе. На рисунке 1 представлен реакционный профиль в щелочной водной среде, соответствующий наиболее выгодному маршруту реакции, состоящему из девяти стадий. Относительные свободные энергии интермедиатов даны в таблице 2. Отметим, что на профиле реакции отсутствуют переходные состояния, которые являются предметом дальнейших исследований.

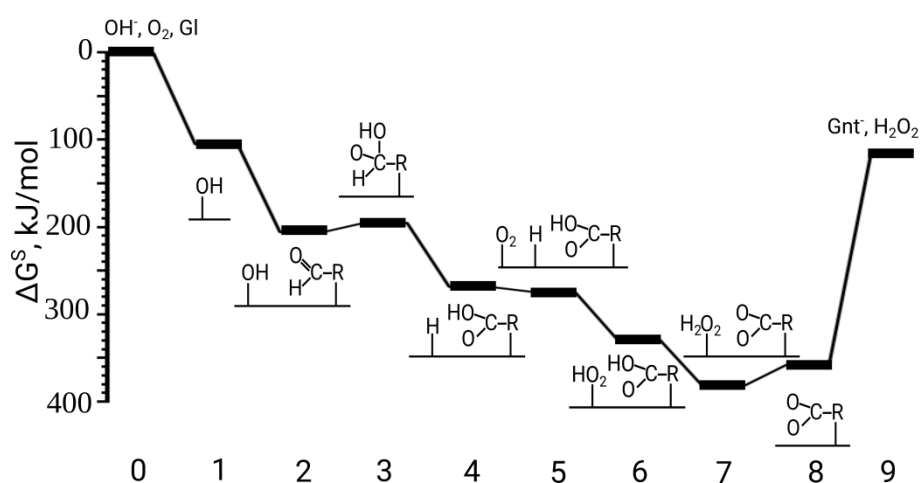


Рисунок 1. Рассчитанный профиль реакции окисления глюкозы в глюконат анион на поверхности кластера  $Au_{42}Pd_{13}$  в водной щелочной среде, соответствующий наиболее энергетически выгодному маршруту.

Как уже указывалось выше наиболее вероятным первым шагом реакции является адсорбция  $OH^-$  группы на поверхности кластера  $Au_{42}Pd_{13}$  (1), с последующей адсорбцией ациклической глюкозы Gl (2). Отметим, что присутствие гидроксильной группы повышает взаимодействие Gl с золото-палладиевой наночастицей до 100

кДж/моль, что объясняется отрицательным зарядом NC/OH<sup>-</sup> системы. На следующем шаге (3) происходит гидратирование G1 за счет ее взаимодействия с OH<sup>-</sup> поверхностной группой (G<sup>-</sup>). Образующийся поверхностный комплекс на 11 кДж/моль менее стабильный, чем отдельно адсорбированные глюкоза и гидроксильная группа.

Важным отличием представленного нами маршрута реакции от того, что предложен рядом экспериментаторов в уравнении 1, является частичное окисление G<sup>-</sup> без участия кислорода, за счет разрыва связи C1–H и переноса протона на поверхность Au<sub>42</sub>Pd<sub>13</sub> (4). Соответствующий выигрыш в энергии составляет 74 кДж/моль. Такое частичное дегидрирование G<sup>-</sup> ведет к образованию глюконовой кислоты (Gacid) на поверхности золото-палладиевого катализатора. Таким образом, наш маршрут реакции близок к тому, что предложен Prüße и др. [5].

В результате последующей адсорбции O<sub>2</sub> происходит образование отрицательно заряженной пероксидной частицы HO<sub>2</sub><sup>-</sup> (5, 6). И наконец, перенос второго протона с C1–O–H группы Gacid на HO<sub>2</sub><sup>-</sup> (7) приводит образованию финальных продуктов реакции образующихся в щелочной среде H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и Gnt<sup>-</sup>, адсорбированных на металлической наночастице. Шаг 7 характеризуется наиболее низкой свободной энергией Гибса,  $\Delta G^s$ , на энергетическом профиле реакции, -382 кДж/моль. В присутствии Gnt<sup>-</sup> стабильность пероксида водорода на поверхности Au<sub>42</sub>Pd<sub>13</sub> увеличивается до 23 кДж/моль. Что касается глюконат аниона, то, как указывалось выше, в водной щелочной среде для его десорбции с поверхности катализатора требуется значительная энергия в 244 кДж/моль. В связи с этим стоит снова вернуться к шагам 4-6, на которых в результате дегидрирования гидратированной глюкозы G<sup>-</sup> образуется глюконовая кислота Gacid и HO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Энергия связи Gacid ( $\Delta G_{bind}^s$ ) с NC составляет всего -127 кДж/моль. В свою очередь для десорбции HO<sub>2</sub><sup>-</sup> требуется энергия в 62 кДж/моль, т. е. Gacid с большей вероятностью переходит в щелочной растворитель, чем отрицательно заряженный Gnt<sup>-</sup>. Дальнейшее образование Gnt<sup>-</sup> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> происходит в водной среде без участия катализатора [5]. Все это позволяет предположить, что каталитическая часть реакции окисления глюкозы завершается на шаге 6.

Таким образом, теоретическое исследование каталитического окисления глюкозы в глюконовую кислоту в щелочном окружении показало, что возможны два маршрута приводящие к образованию глюконат аниона и пероксида водорода. Первый маршрут соответствует реакции следующей исключительно на поверхности золото-палладиевого катализатора, однако финальный продукт, Gnt<sup>-</sup>, характеризуется высокой энергией взаимодействия с металлическим кластером, что затрудняет его изоляцию. Во втором случае, образующаяся в результате дегидрирования Gacid значительно легче переходит в растворитель, что может указывать на предпочтительность второго маршрута. Однако, для получения окончательных выводов, необходимо выполнить расчет энергетических барьеров переходных состояний, величины которых существенно влияют на выбор маршрута реакции.

Список литературы:

1. C. Della Pina, E. Falletta, L. Prati, M. Rossi Chem. Soc. Rev. 37 (2008) 2077-2095.
2. H. Zhang, N. Toshima Catal. Sci. Technol. 3 (2013) 268-278.
3. M. Comotti, C. Della Pina, E. Falletta, M. Rossi Adv. Synth. Catal. 384 (2006) 313-316.
4. P. Beltrame, M. Comotti, C. Della Pina, M. Rossi Appl. Catal. A 297 (2006) 1-7.
5. U. Prüße, S. Heidinger, C. Baatz Landbauforschung - vTI Agriculture and Forestry Research 3 (2011) 261-272.

### **5.5. Эффект от использования кластера в достижении целей работы**

Системы, моделируемые в данной работе, содержали до 90 различных атомов, что составляло около 700 электронов, которые надо было моделировать квантово-механическими методами. Вычислительный кластер Новосибирского государственного университета смог предоставить вычислительные мощности адекватные размерам изучаемых моделей. Для различных задач были использованы от 30 до 60 ядер, что позволило выполнять расчеты в относительно приемлемые сроки.