

УДК 541.183

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ АТОМОВ ФОСФОРА НА ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЙ- И БОРСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТНЫХ КЛАСТЕРОВ

А.А. Кубасов, Л.Е. Китаев, С.В. Малышев, Ю.В. Новаковская

(кафедра физической химии; e-mail: kubasov@comp.chem.msu.su)

Оценено влияние атома фосфора, введенного в цеолитный кластер, включающий 10 атомов кремния и алюминия, на состояние активных каталитических центров структуры. Рассмотрены также модифицированные бором цеолитные кластеры. Проанализировано перераспределение электронной плотности при модифицировании цеолитных кластеров фосфором и бором, а также при координации ими молекул-зондов воды и аммиака. Оценены энергии связи молекул воды и аммиака с акцепторными центрами в кластерах, содержащих атом фосфора. Предложена интерпретация экспериментально обнаруженных изменений кислотных свойств цеолитов, происходящих при их модификации бором и фосфором.

Ключевые слова: квантово-химический расчет, цеолитный кластер, бор, фосфор.

В настоящей работе использованы следующие обозначения и единицы измерения для физических величин: E – энергия (удельная), кДж/моль; R – расстояние, пм; φ – угол, градус, Q – электрический заряд, а.е. (атомные единицы). Для обозначения конкретных атомов в ряде случаев к символам элементов добавлены верхние индексы (например, H^{w1} , O^d , O^2).

Введение

Модифицирование цеолитов соединениями бора и фосфора вызывает изменение природы, силы и числа кислотных центров. Кроме того, при совместном введении компонентов модификатора, в качестве которых используют треххлористый фосфор и эфиры борной кислоты или свободные кислоты, происходит их химическое взаимодействие со структурой цеолита, причем в ряде случаев наблюдается образование смешанного ангидрида борной и фосфорной кислот – борофосфата [1, 2]. Выполненные ранее квантово-химические расчеты комплексов малых модельных цеолитных кластеров с молекулами воды и аммиака [3] показали, что замена атома алюминия на бор в кластере существенно ослабляет его электроноакцепторные свойства. Было бы естественно предположить, что замена атома кремния на фосфор в ближайшем окружении трехкоординированных по кислороду атомов алюминия или бора (Т) также будет влиять на их электроноакцепторные свойства. Известно, что индивидуальные фосфаты алюминия ($AlPO_4$) и бора (BPO_4) не содержат кислотных центров с величиной $H_0 < -8,2$ по шкале функции кислотности Гаммета [4–6]. Однако функция кислотности Гаммета,

как и результаты ряда иных методов, таких, как температурно-программируемая десорбция молекул-зондов и калориметрические измерения, отражают суммарную электроноакцепторную и протонодонорную кислотность.

Квантово-химический расчет позволяет провести сравнительную количественную оценку вклада в общую кислотность центров каждого типа. В этой связи в рамках кластерного приближения, аналогичного использованному в работе [3], были смоделированы кластеры 10Т- $AlPO_4$, 10Т- BPO_4 и 10Т- PO_4 , в которых тетраэдр $[PO_4]$ находится в непосредственной близости к акцепторному адсорбционному центру. Присутствие подобных групп при модифицировании треххлористым фосфором ультрастабильного цеолита Y подтверждается спектрами рентгено-фазового анализа (РФА) [1]. Согласно этим данным, в полученных образцах атомы фосфора существуют, по крайней мере, в двух состояниях: в терминальных фосфатных группах и в фосфатных цепочках (связи P–O–P). Наряду с этим в образцах цеолита формируются в небольшом количестве примеси $AlPO_4$ и BPO_4 (<3 и ~7 мас. % соответственно).

Методика расчетов

Для расчетов, выполненных в рамках методов Хартри–Фока и функционала плотности с функционалом PBE и базисным набором *cc-pVTZ*, использовали программный пакет *PRIRODA-04*. Методика расчетов изложена в предыдущей публикации [3]. Обозначения атомов, используемые в иллюстрациях, показаны на рис. 1. Заряды атомов рассчитывали по Малликену.

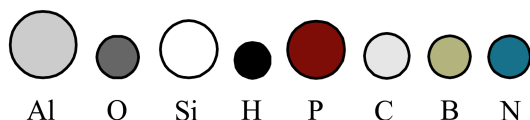


Рис. 1. Обозначения атомов в кластерах

Совокупность экспериментальных данных и проведенное в [3] моделирование цеолитов позволяют предположить, что кластеры, полученные при замене атома кремния на атом фосфора, связанный через кислородный мостик с трехкоординированным атомом алюминия или бора, имеют строение, представленное на рис. 2. Такой кластер представляет собой фрагмент каркаса фожазита, относящийся к совокупности четырехчленных колец. Основное направление наших работ по катализу цеолитами связано с изучением высококремнистых цеолитов, поэтому в состав кластера был включен только один атом алюминия. Но поскольку мы пытаемся сопоставить свойства модифицированных цеолитов и фосфатных и борофосфатных катализаторов, замещение атомов кремния проводили в непосредственной близости от атома алюми-

ния. Вообще говоря, слабое влияние ближайшего окружения на свойства электроноакцепторных центров, возникающих как дефекты при термической обработке, делает не принципиальным выбор той или иной кристаллической формы цеолита в качестве основы для построения кластера.

Межъядерные расстояния и углы в оптимизированных структурах фосфорсодержащих кластеров сравнивали с кристаллографическими и расчетными данными алюмофосфатов [7, 8]. Было установлено, что межъядерные расстояния в фосфорсодержащих кластерах отличаются от значений, полученных экспериментально, не более чем на 4 пм, а углы – не более чем на 10 град (см. табл. 1). Это подтверждает оправданность использования построенных моделей при последующем изучении адсорбционных центров модифицированных цеолитов.

Обсуждение результатов

Сопоставление результатов расчетов Al- и B-содержащих кластеров до и после замещения атома кремния на фосфор показало, что заряды на атомах существенно изменяются. Данные о распределении зарядов приведены в табл. 2. Видно, что при введении фосфатной группы заряд на атомах Al и B повышается на +0,021 и +0,053 а.е. соответственно. Это позволяет сделать вывод о некотором возрастании электрофильности льюисовских центров, т.е. увеличении кислотности. При этом существенно уменьшаются по абсолютной величине заряды на атомах O, соседних с T-атомами. В результате эффективные заряды фрагментов TO_3 при введении фосфора становятся менее отрицательными: –0,288 вместо –0,360 а.е.

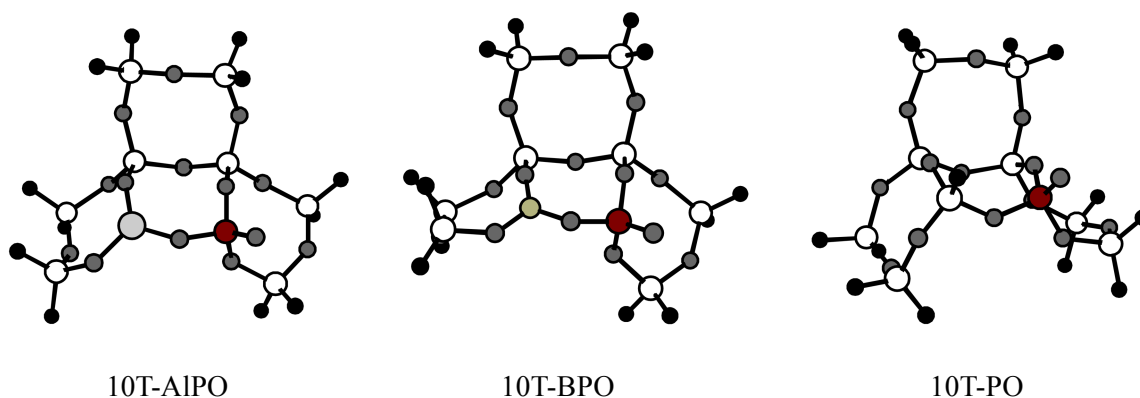


Рис. 2. Фосфорсодержащие модельные кластеры

Т а б л и ц а 1

Геометрические параметры фосфорсодержащих кластеров

Геометрический параметр	Формальная оценка	Кристаллографические данные	Расчет, 10Т-АIPO	Расчет, 10Т-ВPO
$r(P-O)^*$	160	159–160	148 159–162	148 160–161
$r(Al/B-O)^*$	174; 136	174–175; 136	170–172	137–139
$\varphi(O-Al/B-O)$	–	–	120 119,5 120,5	116 122 122
$\varphi(O-P-O)$	–	–	114–116 102–104	114–116 102–106

*Межатомные расстояния, рассчитанные как сумма ионных радиусов [9].

Т а б л и ц а 2

Эффективные заряды атомов в кластерах, содержащих и не содержащих фосфатную группу

Кластер \ Атом	10Т-Al	10Т-AIPO	10Т-PO	10Т-B	10Т-ВPO
Al/B	+0,670	+0,681	–	+0,233	+0,286
P	–	+0,492	+0,496	–	+0,504
O ¹	–0,347	–0,346	–	–0,250	–0,244
O ²	–0,341	–0,281	–0,226	–0,242	–0,187
O ³	–0,342	–0,342	–	–0,245	–0,240
O ⁴	–	–0,232	–0,225	–	–0,228
O ⁵	–	–0,230	–0,230	–	–0,228
O ⁶	–	–0,353	–0,357	–	–0,349

в случае T = Al и –0,385 вместо –0,504 а.е. в случае T = B.

Рассмотрим распределение зарядов на атомах кислорода, связанных с атомом фосфора, в кластере 10Т-AIPO (рис. 3). Как видно из этого рисунка, ато-

мы кислорода O⁴ и O⁵ являются мостиковыми между тетраэдрами PO₄ и TO₄ и имеют практически одинаковые заряды (~ –0,230 а.е). Обращает на себя внимание увеличение электронной плотности (до –0,353 а.е.) на атоме кислорода O⁶ в тетраэдре

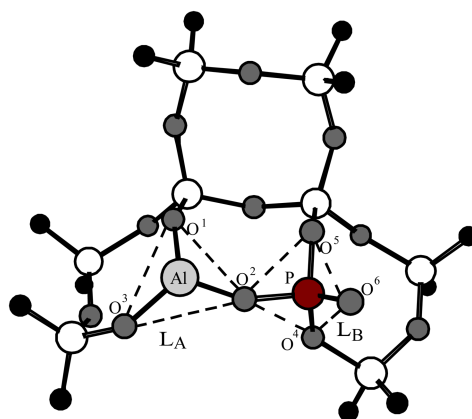


Рис. 3. Цеолитный кластер 10Т-АlPO с выделенными электронодонорным и электроакцепторным центрами

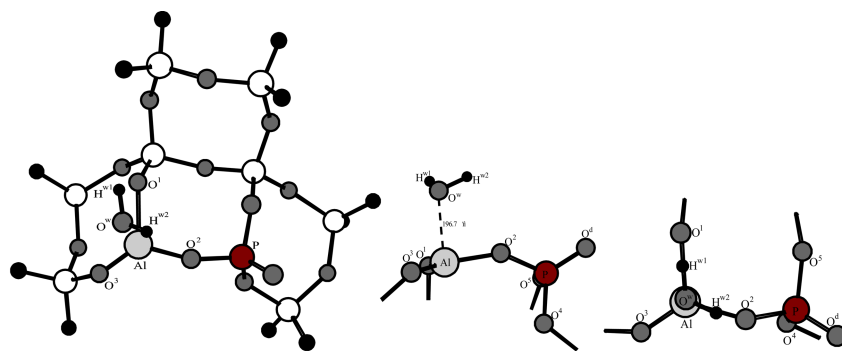
PO_4 . Это указывает на электронодонорные свойства несвязанных атомов кислорода таких тетраэдров (см. рис. 3). Аналогичная тенденция прослеживается и для атомов кислорода O^4 , O^5 и O^6 в кластере 10Т-ВРО. Кроме того, заметно уменьшается по абсолютной величине заряд на атоме кислорода в положении 2 цеолитного каркаса (O^2) по сравнению с атомами O^1 и O^3 . На рис. 3 видно, что атомы кислорода O^1 , O^2 и O^3 связаны также с трехкоординированным атомом алюминия, являющимся электроакцепторным центром. Повышение заряда на атоме O^2 составляет +0,060 и +0,055 а.е. в кластерах 10Т-АlPO и 10Т-ВРО (относительно соответствующих величин в кластерах 10Т-Аl и 10Т-В, не содержащих атомов фосфора, см. табл. 2). Поскольку атом кислорода O^2 служит мостиком между двумя различными по природе центрами, электроакцепторным (трехкоординированный атом алюминия или бора) и электронодонорным (группа PO_4), он в значительной степени вовлечен в перераспределение электронной плотности между этими центрами.

Заряд на атоме O^2 в кластере 10Т-РО, не содержащем алюминий или бор, составляет $-0,226$ а.е., а в кластерах, не содержащих фосфатную группу, он ниже: $-0,341$ и $-0,242$ а.е. в структурах 10Т-Аl и 10Т-В соответственно. Примечательно, что при наличии и алюминия, и фосфатной группы заряд атома O^2 равен примерно среднему арифметическому значений, характерных для структур, в которых присутствует только один из модификаторов. В случае бора заряд на этом атоме заметно менее отрицателен, чем

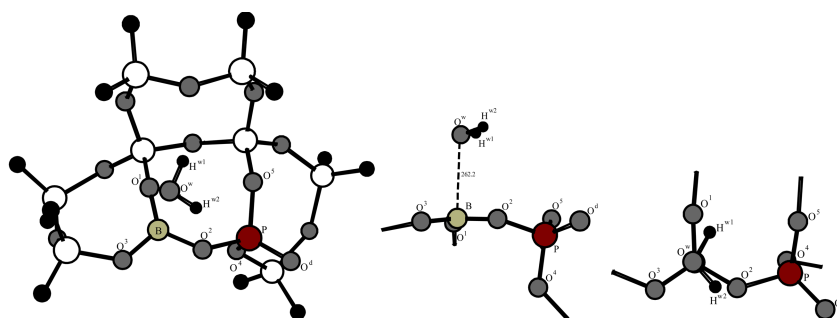
в присутствии любого из модификаторов. Последнее означает, что мостиковый атом кислорода, соединяющий фрагменты VO_3 и PO_4 в структуре модифицированного цеолита, едва ли может проявлять электронодонорные свойства, образуя водородные связи с молекулами воды или аммиака, координируемыми соседним тетраэдрическим атомом. Незначительные отрицательные заряды и на двух других атомах кислорода фрагмента VO_3 исправить эту ситуацию не могут. Поэтому следует ожидать, что одновременное модифицирование цеолита бором и фосфором должно весьма существенно снижать активность кислотных центров. В целом борсодержащие образцы должны быть менее активны, чем образцы, содержащие алюминий.

Для подтверждения этих выводов мы выполнили квантово-химические расчеты комплексов фосфорсодержащих кластеров с молекулами воды и аммиака. Структуры, отвечающие точкам минимума на потенциальных поверхностях соответствующих кластеров, представлены на рис. 4, а параметры, характеризующие геометрию, распределение зарядов и устойчивость данных комплексов, приведены в табл. 3.

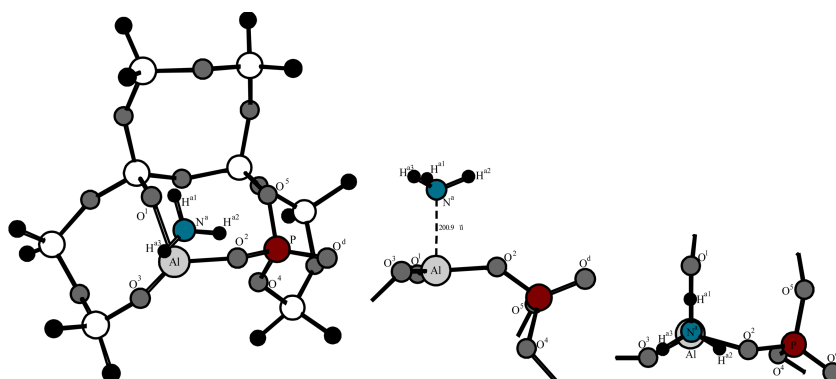
Как и следовало ожидать, модифицирование алюминийсодержащего цеолита фосфором не приводит к заметному изменению свойств активного центра: молекулы и воды, и аммиака образуют достаточно прочные связи с фрагментом AlO_3 . Ядро кислорода молекулы воды и ядро азота молекулы аммиака расположены над ядром алюминия цеолита, а связи О–Н молекулы воды и связи N–H молекулы аммиака



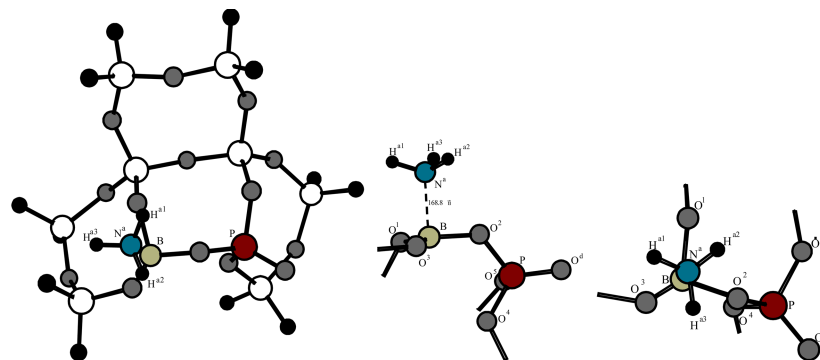
10T-ALPO-H₂O



10T-BPO-H₂O



10T-ALPO-NH₃



10T-BPO-NH₃

Рис. 4. Адсорбция молекул воды и аммиака на цеолитных алюминий- или борсодержащих кластерах

Таблица 3

Параметры комплексов кластеров 10Т, не содержащих и содержащих фосфатную группу, с молекулами воды и аммиака

Параметр	10Т-Al-H ₂ O	10Т-AlPO-H ₂ O	10Т-B-H ₂ O	10Т-BPO-H ₂ O
$E_{\text{дис.}}$	122,6	133,0	19,3	26,5
$r(\text{O}^{\text{w}}-\text{H}^{\text{w}1})$	97,6	97,5	97,1	97,4
$r(\text{O}^{\text{w}}-\text{H}^{\text{w}2})$	97,5	97,6	97,0	97,1
$\varphi(\text{H}-\text{O}-\text{H})$	107,0	107,2	104,4	104,5
$r(\text{O}^{\text{w}}-\text{Al/B})$	197,8	196,7	275,6	262,2
$q(\text{Al/B})$	+0,525	+0,535	+0,272	+0,277
$q(\text{O}^{\text{w}})$	-0,126	-0,124	-0,258	-0,255
$q(\text{H}^{\text{w}1})$	+0,215	+0,220	+0,147	+0,132
$q(\text{H}^{\text{w}2})$	+0,215	+0,220	+0,156	+0,161
$q(\text{H}_2\text{O})$	+0,304	+0,316	+0,045	+0,038
Параметр	10Т-Al-NH ₃	10Т-AlPO-NH ₃	10Т-B-NH ₃	10Т-BPO-NH ₃
$E_{\text{дис.}}$	159,4	172,5	43,0	64,1
$r(\text{N}^{\text{a}}-\text{H}^{\text{a}1})$	102,4	102,4	102,4	102,3
$r(\text{N}^{\text{a}}-\text{H}^{\text{a}2})$	102,3	102,4	102,3	102,3
$r(\text{N}^{\text{a}}-\text{H}^{\text{a}3})$	102,3	102,3	102,3	102,4
$\varphi(\text{H}-\text{N}-\text{H})$	107,7 107,8 107,8	107,8 108,0 107,9	108,5 108,9 108,8	108,9 108,6 109,1
$r(\text{N}^{\text{a}}-\text{Al/B})$	201,7	200,9	171,8	168,8
$q(\text{Al/B})$	+0,506	+0,516	+0,214	+0,215
$q(\text{N}^{\text{a}})$	-0,129	-0,128	-0,089	-0,082
$q(\text{H}^{\text{a}1})$	+0,165	+0,167	+0,148	+0,154
$q(\text{H}^{\text{a}2})$	+0,165	+0,167	+0,158	+0,163
$q(\text{H}^{\text{a}3})$	+0,165	+0,167	+0,159	+0,164
$q(\text{NH}_3)$	+0,366	+0,373	+0,376	+0,399

Таблица 4

Межъядерные расстояния, отвечающие суммарным ковалентным и ван-дер-ваальсовым радиусам элементов [10]

Расстояние	B-O	Al-O	B-N	Al-N	O-H
Ковалентное	155	199	155	199	106
Ван-дер-ваальсово	315	359	316	359	266

расположены почти точно над связями Al-O, так что взаимодействия между протонами этих молекул и атомами кислорода цеолита существуют (хотя и слабые) электростатические

При введении в цеолит бора картина меняется. И молекула воды, и молекула аммиака не ориентируются параллельно связям В–О цеолита. В случае аммиака наблюдается шахматная координация, когда каждая из связей N–H расположена точно над биссектрисой структурного угла O–B–O. Молекула воды несколько повернута относительно соответствующего структурного угла, а ее плоскость не параллельна плоскости O₃ цеолитного фрагмента, так что протоны молекулы удалены от ядер кислорода цеолита на существенно большее расстояние.

В комплексах 10T-AlPO-H₂O, 10T-AlPO-NH₃ и 10T-BPO-NH₃ расстояния между ядрами азота или кислорода адсорбированных молекул и ядрами алюминия или бора близки к сумме атомных радиусов соответствующих элементов, а расстояния от протонов адсорбированных молекул до ближайших ядер кислорода кластера близки к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов кислорода и водорода (табл. 4). В комплексе 10T-BPO-H₂O расстояние между ядрами кислорода воды и бора, а также среднее расстояние между протонами воды и ядрами кислорода цеолитного фрагмента близки к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих элементов.

Различия в координации молекул воды и аммиака цеолитным кластером, модифицированным бором и фосфором, можно объяснить на основании анализа электронного строения систем. В обоих случаях координационная связь образована в основном за счет перераспределения электронной плотности неподеленных электронных пар кислорода и азота указанных молекул. Максимум электронной плотности одной неподеленной пары азота в молекуле аммиака расположен на продолжении высоты молекулярной пирамиды, а потому выгодным оказывается такое расположение молекулы аммиака, при котором оси третьего порядка молекулы и цеолитного фрагмента VO₃ совпадают. В молекуле воды максимумы распределения электронной плотности неподеленных пар кислорода расположены в плоскости, ортогональной плоскости ядер молекулы, и наибольшее перекрытие орбиталей молекул и цеолитного фрагмента должно достигаться при отмеченном выше отклонении плоскости молекулы.

Эти тенденции подтверждаются анализом эффективных зарядов на атомах адсорбированных моле-

кул. В комплексах 10T-AlPO-H₂O, 10T-AlPO-NH₃ и 10T-BPO-NH₃ заряды на молекулах аммиака и воды превышают 0,3 а.е. (см. табл. 3), что свидетельствует о формировании электронной связи за счет перераспределения электронной плотности неподеленных пар молекул. На адсорбированной кластером 10T-BPO молекуле воды заряд практически нулевой, т.е. заметной координационной связи в данном случае нет. Еще одним параметром, отражающим степень связывания в комплексах цеолитов с молекулами воды и аммиака, может служить трехгранный угол при вершине атома алюминия или бора во фрагменте TO₃ (T = Al, B). В исходных цеолитных кластерах атомы T и три атома O расположены практически в одной плоскости: сумма трех валентных углов O–T–O в пределах точности составляет 360°. Адсорбция молекулы аммиака на Al- или B-содержащих комплексах делает фрагмент TO₃ пирамидальным: сумма трех углов уменьшается до 346°. Адсорбция воды на алюминийсодержащем комплексе в меньшей степени пирамидализует фрагмент VO₃ (сумма углов составляет 353°), а при ее адсорбции на борсодержащем комплексе строение группы VO₃ вообще практически не изменяется.

В целом при введении фосфатной группы в структуру кластера энергия взаимодействия молекул зондов с цеолитным кластером увеличивается. Так, например, энергия связи молекулы аммиака с кластером повышается от 159,4 до 172,5 кДж/моль и от 43,0 до 64,1 кДж/моль в случае Al- и B-содержащих цеолитных кластеров соответственно. Аналогичные изменения наблюдаются и для комплексов с молекулой воды: энергия связи увеличивается от 122,6 до 133,0 кДж/моль и от 19,3 до 26,5 кДж/моль соответственно. Как и ожидалось, модифицированные бором цеолиты в существенно меньшей степени проявляют каталитическую активность.

Выводы

Квантово-химические расчеты индивидуальных цеолитных кластеров и аналогичных структур, в состав которых введены фосфатные группы, отчетливо демонстрируют усиление электроакцепторной способности трехкоординированных атомов алюминия и бора. Это позволяет внести некоторые уточнения в интерпретацию полученных нами ранее результатов по обработке

ультрастабильного цеолита Y парами PCl_3 [1]. Как было показано, в результате контакта треххлористого фосфора с цеолитом происходит блокирование гидроксильных групп, их число уменьшается, и количество сильнокислотных центров падает. По мере увеличения числа обработок модификатором происходит рост кон-

центрации центров средней силы, приписанных в основном группам P–OH. Основываясь на данных расчета, можно предположить, что усиление электроноакцепторной способности групп AlO_3 , соседствующих с фрагментами PO_4 , вносит вклад в увеличение концентрации кислотных центров средней силы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамова А.В., Сливинский Е.В., Китаев Л.Е., Ющенко В.В., Кубасов А.А., Ткаченко О.П. // Нефтехимия. 2000. **40**. С. 181.
2. Кубасов А.А., Китаев Л.Е., Колдашева Е.М., Ревокатов О.П., Петрусевич Ю.М. // Кинетика и катализ. 1988. **29**. С. 1016.
3. Малышев С.В., Кубасов А.А., Китаев Л.Е. // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2009. **50**. С. 9.
4. Крымова В.В., Китаев Л.Е., Грязнова З.В., Кубасов А.А., Гребенько Н.В., Ещенко Л.С. // Деп. Вест. Моск. ун-та №916-79. 1979.
5. Танабе К. // Твердые кислоты и основания. М., 1973. С. 32.
6. Bacaredda M., Nencetti G., Giorgini M., Leucchesi A., Tartarelli R. // Proc. Intern. 7-th Petrol. Congr. Mexico. 1967. P. 367.
7. Dessau R.M., Schlenker J.I., Higgins J.B. // Zeolites. 1990. **10**. P. 522.
8. Kirchner R.M., Bennett J.M. // Zeolites. 1994. **14**. P. 523.
9. Flodstrom S.A., Martinsson C.W.B. // Phys. Review Lett. 1978. **40**. P. 503.
10. Физическая энциклопедия. Т. 1. М., 1988. С. 157.

Поступила в редакцию 20.01.10

THE QUANTUM-CHEMICAL ESTIMATION OF THE EFFECT OF PHOSPHORUS ATOMS ON THE ELECTRON ACCEPTOR PROPERTIES OF ALUMINUM- AND BORON-CONTAINING ZEOLITE CLUSTERS

A.A. Kubasov, L.Ye. Kitayev, S.V. Malyshev, Yu.V. Novakovskaya

(Division of Physical Chemistry)

The effect of phosphorus atom introduced in a zeolite cluster involving 10 silicon and aluminum atoms on the state of active catalytic structure sites is estimated. Zeolite clusters modified with boron are also considered. Electron density redistribution upon the zeolite modification with boron and phosphorus, as well as upon the coordination of probe water and ammonia molecules to the clusters is analyzed. Bond energies of water or ammonia molecules coordinated to and acceptor sites of phosphorus-containing zeolites are estimated. Experimentally discovered changes in the acidic properties of zeolites resulting from accompanying their modification with boron and phosphorus are interpreted.

Key words: quantum chemical modeling, zeolite cluster, boron, phosphorus.

Сведения об авторах: Кубасов Алексей Алексеевич – доцент кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (kubasov@comp.chem.msu.su); Китаев Леонид Евгеньевич – доцент кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук; Малышев Сергей Владимирович – студент химического факультета МГУ; Новиковская Юлия Вадимовна – доцент кафедры физической химии химического факультета МГУ, докт. физ.-матем. наук.