

文章编号: 1001-3555(2012)02-0111-05

乙二醛在 Pd₄ 团簇吸附、解离以及选择氧化

董华青, 祝远帅, 杨华丰, 高建荣¹⁾

(浙江工业大学 化学工程与材料学院, 浙江 杭州 310014)

摘要: 采用第一性原理密度泛函理论, 我们研究了乙二醛在具有四面体结构的 Pd₄ 团簇上吸附、解离以及氧化反应历程. 研究表明: 乙二醛中 C-H 键是最容易断裂的, 断裂后形成的 HCOOC 基团分别和 O 或 OH 反应形成乙醛酸, 也就是说乙二醛经过脱氢, 选择氧化形成产物乙醛酸. 在整个反应过程中, 所需要的能垒均小于 11.53 Kcal/mol. 我们的研究不仅有助于理解乙二醛氧化的反应机理, 而且对于今后设计更好的乙二醛选择氧化催化剂有一定的帮助作用.

关键词: 乙二醛; 钯团簇; 密度泛函理论; 选择氧化; 乙醛酸

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A

醇和醛等化合物在以水为介质时, 可以通过铂钯催化剂在温和条件^[1] (293 ~ 353 K, 标准大气压) 下发生催化反应, 这些反应可以为制作优良的化学品提供有价值的产物和中间体. 其中乙二醛是分子结构最简单的脂肪族二元醛, 除了具有脂肪醛的通性外, 还具有一些特殊的化学性质^[2], 用于制取纺织品整理剂、合成药物的中间体、油漆涂料以及香料等. 对于乙二醛来说, 其选择氧化后的主要产物为乙醛酸, 这也是本实验的目标产物. 乙醛酸是最简单的一种醛酸, 具有醛和酸的双重性质, 对比于纯醛和纯酸具有独特的化学性质, 因而被广泛的应用在香料、制药、农用化学品和化妆品等行业^[3-5]. 经过十多年的开发, 国内已建成乙二醛氧化生产乙醛酸工业生产装置 8 套, 除满足国内对羟基苯甘氨酸、乙基香兰素和 22 喹噁啉等乙醛酸下游产品生产需要外, 目前产品还大量出口日本和欧洲国家. 随着产品市场的扩大, 对产品质量、生产成本和环保等方面提出了更高的要求^[6,7], 需要对生产技术不断改进.

目前工业上制备乙醛酸的主要方法有: 乙二醛硝酸氧化法、草酸电解还原法和顺酐臭氧氧化法^[6-10]等, 但这些方法都存在很明显的缺点: 乙二醛硝酸氧化法对设备腐蚀太强, 且会有 NO_x 等产物

生成, 对环境有污染; 草酸电解还原法虽然对环境影响不大, 但是耗电量大, 能源消耗大; 臭氧氧化顺酐法对设备要求较高, 投资较大. 褚道宝等^[11] 使用 Ti/纳米 TiO₂ - Pt 修饰电极来对乙二醛进行电催化氧化的研究; Seip 等^[12] 报道使用乙醇酸酶来合成乙醛酸, 但是在酶催化反应中, 乙醛酸容易进一步氧化而使反应的选择性降低, 且在有过氧化氢产生的时候, 酶催化生成乙醛酸也会降解成甲酸和一氧化碳, 从而也会降低选择性. 通过催化剂对乙二醛进行选择性的催化氧化生成乙醛酸, 可以克服产物难分离的缺点, 大大降低生产成本, 对环境比较友好, 选择性也较高, 因此渐渐引起国内外研究者的关注.

牛宇岚等^[5] 使用 V₂O₅/C 催化剂来催化氧化乙二醛生成乙醛酸, 但更多的人还是对用重金属作为活性中心来催化氧化乙二醛表现出浓厚的兴趣, 如 Yang Zhou 等^[13] 对 Pb 改性 Pd 纳米颗粒的催化活性进行了研究, Alardin 等^[14,15] 研究助剂 Bi 和 Pb 促进的 Pd/C 催化剂上乙二醛氧化的机理, Sophie Hermans 等^[16] 研究了 Au - Pd/C 催化剂选择氧化乙二醛, Deffernez 等^[17] 报道活性碳负载的很小的纳米颗粒在选择氧化上表现出很高的活性.

尽管实验表明, 使用 Pd 金属作为活性中心对

收稿日期: 2012-02-21; 修回日期: 2012-03-01.

基金项目: 国家自然科学基金(21176223).

作者简介: 董华青, 男, 1979 年出生, 博士生, 讲师.

1) 通讯联系人, E-mail: gdqjr@zjut.edu.cn.

乙二醛的选择氧化能表现出较高的活性,但是由于乙二醛分子中两个羰基是完全对称的,其化学性质是等同的,这就直接导致利用催化剂氧化乙二醛制备乙醛酸的选择性是一难题.选择性与活性的高低关乎该催化剂的应用前景,对于一个科研工作者来说这是必须考虑的.虽然关于乙醛酸的实验工作做得比较多,也有了不错的进展,但是理论上对于利用贵金属催化剂选择氧化乙醛生成乙醛酸的研究不是很多,Pd是一种催化性能很优越的贵金属催化剂,因此选择Pd作为研究用的催化剂具有潜在的可行性.我们利用密度泛函理论(DFT)研究了乙二醛与Pd₄团簇的吸附、解离和氧化过程,从理论上考察该催化反应的可行性与难易程度,以期对以后的实验工作有一定的指导作用,为提高催化氧化的选择性与活性提供理论依据.

1 计算方法

我们应用第一性原理密度泛函理论,全部计算工作在Materials Studio中的DMol³模块^[18,19]上完成,计算时电子交换相关作用采用广义梯度近似(GGA)的PW91^[20]交换关联势描述.价电子波函数采用双数值基加极化函数(DNP)展开,它相当于Gaussian中6-31G**基组.核处理方式全电子相对论方法(All Electron Relativistic),自旋不受限制.过渡态搜索采用Complete LST/QST方法进行,在搜索可能的过渡态(TS)后,在经过TS-Confirmation计算,以得到精确的反应路径,其运算法则基于Nudged-Elastic band(NEB)方法.在优化过程中,能量的收敛标准为 1×10^{-5} Ha,力收敛标准为 2×10^{-4} Ha/nm.

2 结果与讨论

2.1 乙二醛吸附与解离

对Pd₄进行几何优化表明,最稳定的Pd₄是一个四面体的结构^[21].Pd与Pd之间的平均距离为0.267 nm,略小于体相中Pd与Pd的距离(0.275 nm).我们采用这个稳定的四面体Pd₄模型,进一步考查了乙二醛的吸附,解离和氧化.在乙二醛吸附研究中,尽管考虑了多种不同的初始化结构,但优化后仅得到了如图1所示的3种稳定构型.在3种稳定的构型中,乙二醛选择性地吸附在四面体Pd₄的一个或两个Pd原子上,3种吸附模式分别可以分别表示为 $\eta^1(O)$ 、 η^2 、($\eta^1(O)$ 、 η^2),其中 η^2

指碳和氧原子都和Pd相互作用,而 $\eta^1(O)$ 、 $\eta^1(C)$ 指乙二醇中的氧或碳原子和Pd相互作用.对于3种不同的吸附模式,对应的吸附能分别是23.29、21.77和25.90 Kcal/mol.我们对最稳定的乙二醛吸附结构进行了电荷布居分析,基于Mulliken电荷分析表明,和两个氧成键的Pd原子电荷分别为0.129和0.193 e,而其它两个Pd原子电荷分别为0.008和0.011 e,两个氧原子的电荷为-0.434和-0.408 e.说明在吸附乙二醛后,发生了明显的电荷转移,从而使得和氧原子直接成键的Pd原子电荷明显要大于其它两个Pd原子.采用Hirshfeld方法得到了同样的结论,成键的Pd原子电荷为0.1942,0.1661 e,未成键的Pd原子电荷为0.0267,0.0294 e,两个氧原子的电荷为-0.2488和-0.2593 e.基于电荷转移分析和吸附能够看出,乙二醛在Pd₄团簇上是强化学吸附.

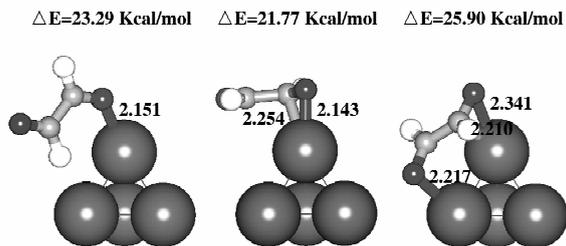


图1 优化后的乙二醛在Pd₄团簇的几何结构
Fig. 1 Optimized geometries of the adsorption of glyoxal over Pd₄ cluster

在获得稳定的乙二醛吸附结构后进一步研究了其解离的不同路径.在乙二醛分子中,共有3种不同的化学键,分别是C-O、C-C、C-H.研究乙二醛的解离能够使我们清晰地理解哪些键更容易断裂,这对于研究乙二醛的各种反应具有重要的意义.图2示出了乙二醛3种解离过程的反应势能图以及3种产物和过渡态的几何结构图,能够看到3种解离过程所需要的能垒差别很大,键断裂的难易顺序分别是C-O、C-C和C-H,所需能量分别为43.35 Kcal/mol、16.14 Kcal/mol和12.22 Kcal/mol.C-O、C-C键断开后形成的产物没有反应物(即吸附的乙二醛)稳定,也就是说,乙二醛在四面体Pd₄团簇上的C-O、C-C解离是吸热反应,尤其是C-O的解离,反应能分别是27.90 Kcal/mol和6.69 Kcal/mol.而只有C-H的断裂是一个弱的

放热反应(0.07 Kcal/mol). 通过3个不同反应的过渡态也能看到, 只有 C-H 断裂的过渡态和乙二醛的吸附结构非常相似, 也进一步表明了其应该具有较小的反应能垒, 而对于 C-O, C-C 解离反应, 过渡态结构和乙二醛的稳定吸附结构差别非常大. 因此我们可以预测乙二醛中的一个氢最容易在钯催化脱除. 研究表明乙二醛分子在 Pd 团簇上最容易断裂的是 C-H 键, 进而形成吸附的 OHCCO 和 H, 而 OHCCO 自由基将和不同的氧化物种进行反应生成各种产物. 我们对于乙二醛在 Pd 团簇吸附尤其是解离的研究和最近其他研究小组报道的乙二醛在 Pd 表面以及 Pt 表面分子解离的顺序一致^[22,23].

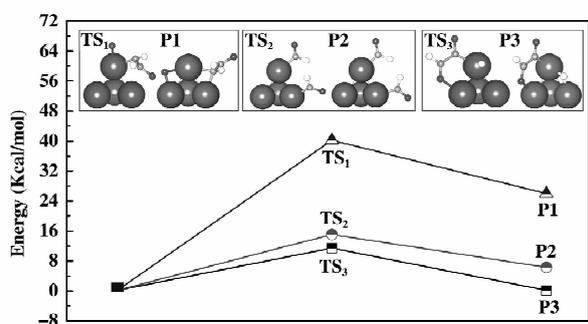


图2 乙二醛在 Pd₄团簇解离的势能图

Fig. 2 Potential energy diagram of the dissociation of glyoxal over Pd₄ cluster

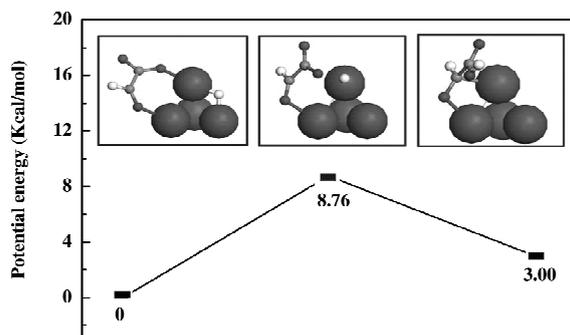
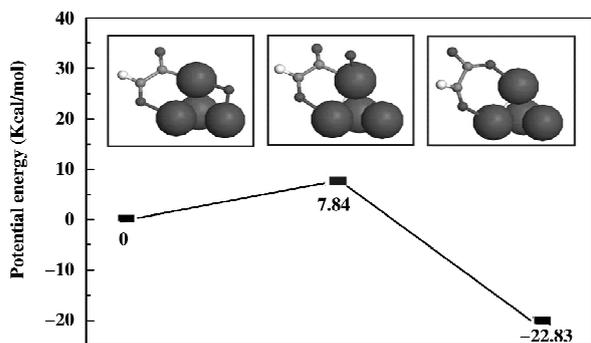


图3 乙二醛与原子氧在 Pd₄团簇反应的势能图

Fig. 3 Potential energy diagram of the reaction of glyoxal with oxygen over Pd₄ cluster

我们进一步研究了脱氢后的乙二醛与吸附的 OH 反应, 反应的势能图和过渡态结构图如图 4 所示, 能够看到 OH 最稳定的吸附位置是两个 Pd 原子的桥位, 而在第一步过渡态中, OH 和上述研究过的 O、H 一样将移动到相邻 Pd 原子上顶位, 此过程所需要的能垒为 10.61 Kcal/mol, 经过此过渡态后, 此

2.2 乙二醛氧化

采用 O₂ 或 H₂O₂ 等作为氧化剂选择氧化醇为醛或酸是目前催化和绿色化学重要的研究方向之一. 而在采用 O₂ 或 H₂O₂ 等作为氧化剂的反应中, 原子氧或 OH 基团是可能的活性物系^[24]. 因此我们将进一步研究脱氢后乙二醛和原子氧以及 OH 进一步反应生成乙醛酸的反应机理. 在图 3(a) 中, 原子氧吸附在已经预吸附 HCOOC 的四面体 Pd₄ 团簇上, 吸附位为在相邻两个 Pd 原子的桥位上, 而在过渡态结构中, 氧原子转移到顶位上, 在此过程中, 需要的能垒是 7.84 Kcal/mol. 在经过这个能垒后, 形成了 HOCCOO, 此反应是放热反应, 反应能为 -22.83 Kcal/mol. 在此基础上进一步考查了 HOCCOO 与吸附 H 的反应. 研究发现氢最稳定的吸附位置是两个 Pd 原子的桥位上, 过渡态结构中, 氢将吸附在顶位上, 并与吸附的 HOCCOO 反应生成乙醛酸. 此过程中所需要的能量为 8.76 Kcal/mol, 反应能为 3.00 Kcal/mol, 能够看到由乙二醛在 Pd 团簇上经脱氢、原子氧氧化、加氢等三步基元反应步骤生成乙醛酸的反应过程中, 所需要的最大能垒也不过在 9.22 Kcal/mol 左右. 因此在钯催化剂上, 乙二醛能够通过脱氢氧化形成乙醛酸, 关键的因素是存在其它反应路径导致选择性降低, 我们将进一步研究其它反应路径.

时在顶位的 OH 中的 H 会与脱氢后的乙二醛形成氢键, 而在第二个过渡态结构中, 主要的变化是 OH 发生了旋转, 此时 OH 中的 O 将与脱氢后的乙二醛更加接近, 因为仅是 OH 基团的转动, 所以需要很小的能垒, 仅为 3.00 Kcal/mol. 在经过该过渡态后, 形成产物乙醛酸, 所释放的能量为 5.30 Kcal/mol.

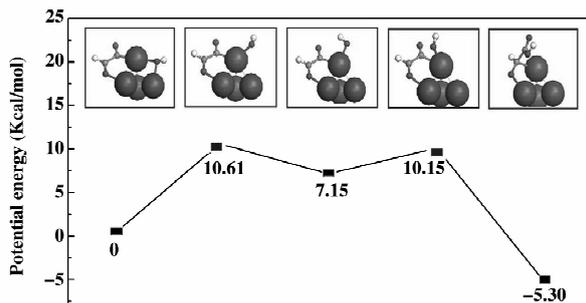


图 4 乙二醛与 OH 在 Pd₄团簇反应的势能图

Fig. 4 Potential energy diagram of the reaction of glyoxal with OH over Pd₄ cluster

3 结 论

综上所述, 采用第一性原理密度泛函理论计算, 我们研究了乙二醛在具有四面体的 Pd₄团簇上吸附、解离以及氧化反应历程. 研究表明, 乙二醛中 C-H 键是最容易断裂的, 断裂后形成的 HCOOC 基团分别和 O 或 OH 反应形成乙醛酸. 我们的研究不仅有助于理解乙二醛氧化的反应机理, 而且对于今后设计更好的乙二醛选择氧化催化剂也有一定的帮助作用.

参考文献:

[1] Besson M, Gallezot P. Selective oxidation of alcohols and aldehydes on metal catalysts [J]. *Catal. Today*, 2000, **57**: 127 - 141

[2] He Jian-guo (何建国), Hou Yuan-yuan (侯源源), Xu Mai (徐迈), *et al.* Electrocatalytic oxidation of glyoxal on nano-TiO₂-Pt electrode [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2008, **59** (1): 47 - 50

[3] Meester W J N, van Maarseveen J H, Schoemaker H E. Glyoxylates as versatile building blocks for the synthesis of α -amino acid and α -alkoxy acid derivatives via cationic intermediates [J]. *Eur. J. Org. Chem*, 2003, **14**: 2 519 - 2 529

[4] Yadav G D, Gupta V R. Synthesis of glyoxalic acid from glyoxal [J]. *Process Biochem*, 2000, **36**(1): 73 - 78

[5] Niu Y L, Xu Z, Li M, Li R, *et al.* Oxidation of glyoxal to glyoxylic acid by oxygen over V₂O₅/C catalyst [J]. *Chin. Chem. Lett*, 2008, **19**: 245 - 249

[6] Li Jian-sheng (李建生), Yao Pei (姚沛), Sun Yang-zhou (孙洋洲). Progress in the Synthetic processes of

Glyoxylic Acid in China [J]. *Hunan Chem. Ind* (湖南化工), 2000, **30**(2): 1 - 3

[7] Sun Jian-mei (孙建梅), Dong Yu-wu (东玉武), Wang Jing-ming (王景明). Study on application and synthesis of glyoxalic acid [J]. *Tianjin Chem. Ind.* (天津化工), 2004, **18**(1): 37 - 39

[8] Li Jian-sheng (李建生), Xia Yong-hong (夏永宏), Lin Ning (林宁). Preparation of glyoxylic acid by glyoxal oxidation with nitric acid [J]. *Hubei Chem. Ind.* (湖北化工), 1998, **15**(6): 36 - 37

[9] Liao Song (廖松), Deng Peng-fei (邓鹏飞), Ou Guo-yong (欧国勇). Study on the electrolytic reduction of oxalic acid to glyoxylic acid [J]. *Fine Chem. Eng.* (精细化工), 2000, **17**(3): 145 - 148

[10] Xu Zheng (徐峥), Hu Zhiyong (胡志勇), Niu Yulan (牛宇岚). Advances in the metal catalysts for oxidation of glyoxal into glyoxylic acid by air [J]. *Ind. Catal.* (工业催化), 2006, **14**: 41 - 44

[11] Chu Dao-bao (褚道葆), He Jian-guo (何建国), Hou Yuan-yuan (侯源源). Electrocatalytic oxidation of glyoxal on Ti/nanoTiO₂-Pt modified electrode [J]. *Acta. Phys. -Chem. Sin.* (物理化学学报), 2009, **25**(7): 1 434 - 1 438

[12] Seip E, Fager S K, Gavagan J E. Biocatalytic production of glyoxylic acid [J]. *J. Org. Chem.*, 1993, **58**: 2 253 - 2 259

[13] Zhou Y, Dai M Z, Ma W H, *et al.* Characterization and catalytic activity of lead-promoted palladium nanoparticle catalysts [J]. *Chem. Eng. J.*, 2009, **150**: 237 - 241

[14] Alardin F, Wullens H, Hermans S, *et al.* Mechanistic and kinetic studies on glyoxal oxidation with and Bi- and Pb-promoted Pd/C catalysts [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2005, **225**: 79 - 89

[15] Alardin F, Ruiz P, Delmon B. Bismuth-promoted palladium catalysts for the selective oxidation of glyoxal into glyoxalic acid [J]. *Appl. Catal. A: General*, 2001, **215**: 125

[16] Hermans S, Deffernez A, Devillers M. Au-Pd/C catalysts for glyoxal and glucose selective oxidations [J]. *Appl. Catal. A: General*, 2011, **395**: 19 - 27

[17] Deffernez A, Hermans S, Devillers M. Pd/C catalysts prepared by controlled adsorption of Pd(II) species on SX PLUS Carbon in the aqueous phase [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**: 9 448 - 9 459

[18] Delley B. An all electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules [J]. *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**: 508 - 512

- [19] Delley B. From molecules to solids with the DMol3 approach[J]. *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**: 7 756 – 7 764
- [20] Perfew J P, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy [J]. *Phys. Rev. B.*, 1992, **45**: 13 244 – 13 249
- [21] Li Chu-shen(李春森), Cao Ze-xing(曹泽星), Wu Wei(吴玮), *et al.* DFT Studies on the Pd_n(n = 2_13) clusters[J]. *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2005, **26**(1): 116 – 120
- [22] Koch D M, Khieu N H, Peshherbe G H. Ab Initio Studies of the glyoxal unimolecular dissociation pathways [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**: 3 598 – 3 604
- [23] Karpfen A, Kryachko E S. The dimers of glyoxal and acrolein with H₂O and HF: negative intramolecular coupling and blue-shifted C-H stretch [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2010, **489**: 39 – 43
- [24] Qian S Y, Buettner G R. Iron and dioxygen chemistry is an important route to initiation of biological free radical oxidations: An electron paramagnetic resonance spin trapping study [J]. *Free Radical Biol. Med.*, 1999, **26**: 1 447 – 1 456

Adsorption, Dissociation and Selective Oxidation of Glyoxal over Pd₄ Cluster

DONG Hua-qing, ZHU Yuan-shuai, YANG Hua-feng, GAO Jian-rong¹⁾

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: By means of density functional calculations, the adsorption, dissociation and oxidation of glyoxal over Pd₄ cluster were investigated. This study shows that the broken of C-H among three kinds of bonds of glyoxal is easiest. The formed HCOOC reacts with oxygen and OH, which leads to the formation of glyoxylic acid. The reaction activation barrier is smaller than 11.53 Kcal/mol for the C-H dissociation and oxidation of glyoxal with oxygen and OH. This study is beneficial not only to understand the reaction mechanism of glyoxal oxidation but also to design the superior catalysts for glyoxal oxidation.

Key words: glyoxal; Pd cluster; density functional theory; selective oxidation; glyoxylic acid