

DOI: 10.15643/mmcct-2023-5

Квантовохимическое моделирование окисления монооксида углерода на сульфидном кластере меди, стабилизированном фосфиновыми лигандами

П. С. Бандурист*, Д. А. Пичугина

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет
Ленинские горы, дом 1, строение 3, Москва, Россия, 119991.

*Email: banduristpavel@gmail.com

В работе с использованием функционала плотности PBE проведено моделирование окисления монооксида углерода на кластере $\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8$, детально изучены синглетный и триплетный пути. Показано, что процесс происходит с изменением спинового состояния системы.

Ключевые слова: спин-кроссинг, окисление CO, кластеры меди, катализ, механизм.

Каталитические реакции являются основой современной химической и энергетической промышленности. Разработка эффективных катализаторов позволяет совершенствовать и улучшать используемые в этих отраслях процессы. Для того чтобы получить каталитическую систему, обладающую подходящими для данной реакции характеристиками и проявляющую высокую эффективность, необходимо знать механизм реакции. В частности, эта информация открывает возможности дизайна катализатора с нужными активными центрами. В то же время, установление механизма реакции часто представляет сложность для исследователей-экспериментаторов. В этом ключе одним из эффективных инструментов установления механизма реакции на атомном уровне становятся методы квантовой химии.

Среди промышленных каталитических процессов одним из ключевых является окисление монооксида углерода CO (дожиг угарного газа). Его важность обусловлена широким использованием ископаемого топлива как в промышленности, так и в

двигателях внутреннего сгорания. Один из продуктов неполного сгорания – CO – является крайне опасным ядом для живых организмов, что ставит перед научным и промышленным сообществом важную экологическую задачу по разработкам эффективных катализаторов окисления CO. Установлено, что в данной реакции проявляют высокую каталитическую активность наночастицы переходных металлов, в частности наночастицы золота, платины, палладия, меди [1–3].

Каталитическая реакция окисления CO является нетривиальным процессом с точки зрения квантовой химии ввиду того факта, что она протекает с изменением спина системы, то есть присутствует эффект спин-кроссинга [4].

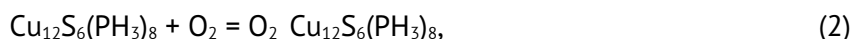
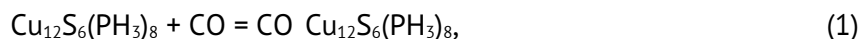
Электронное спиновое состояние молекулы, определяемое количеством неспаренных электронов, влияет на ее структуру и физико-химические свойства. Особое внимание уделяется реакциям в фотохимии, органической химии, астрохимии, химии атмосферы и катализе [5–9], которые связаны с изменением полного спина за счет спин-кроссинга между двумя или более поверхностями потенциальной энергии (ППЭ). Такие не сохраняющие спин процессы описываются парадигмой многоконфигурационного состояния [5–6]. Эта парадигма предполагает, что инверсия спина позволяет реакции протекать по низкоэнергетическому пути на ППЭ через соответствующее переходное состояние (TS), которое имеет мультиплетность спина, отличную от реагента. Эта теория успешно объясняет механизм пространственного распределения спина различных газофазных реакций с участием атомов и ионов переходных металлов [10–14].

В течение многих лет считалось, что учет пространственного распределения спина на металлических кластерах можно пренебречь, поскольку в этих многоэлектронных системах быстро происходит инверсия спина. Недавно эта концепция была пересмотрена в нескольких экспериментальных и DFT-исследованиях реакций между триплетным молекулярным кислородом и металлическими кластерами, включая алюминий [15–17], серебро [18–23], золото [24–25] и медь [26]. Было обнаружено, что кластеры с четным числом суммарных электронов обладают меньшей реакционной способностью, чем кластеры с нечетным числом. Эта закономерность, основанная на нечетном/четном числе электронов, связана с различными спиновыми механизмами окисления. В частности, более высокая реакционная способность кластеров с нечетным числом электронов обусловлена легким переносом электрона от кластера к O₂, вызванным низкой энергией вертикального спинового возбуждения (VSE), сродства к электрону (EA) и разницей энергий между ВЗМО и НСМО [15–16, 19, 23].

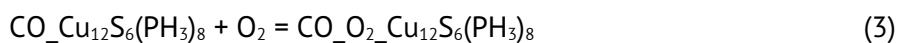
Считается, что спин-кроссинг играет важную роль в окислении CO, катализируемом нанокластерами золота [27] и кластерами меди [26]. В частности, одним из реагентов является кислород в триплетном электронном состоянии, а получаемый продукт – в синглетном. Таким образом, при проведении квантовохимического моделирования данного процесса необходимо учитывать два пути – триплетный и синглетный. Однако во многих расчетных работах, посвященных этой тематике, изучается только синглетный путь – изучение же триплетного пути не рассматривается ввиду более высоких вычислительных затрат и большей трудоемкости вычислений. Из-за этого упускается из виду эффект спин-кроссинга, учет которого сильно влияет на рассчитываемые параметры процесса, в том числе энергию активации.

Целью данной работы является квантовохимическое моделирование синглетного и триплетного пути окисления молекулы CO на сульфидном кластере меди, стабилизированном фосфиновыми лигандами, состава $\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8$, и разработка методики учета эффекта спин-кроссинга в данной реакции для аналогичных сложных систем.

Оптимизация структуры участников реакции проводилась методом функционала плотности с функционалом PBE [28] с применением полноэлектронного скалярно-релятивистского базисного набора [29]. Для стадий адсорбции CO и O₂ на кластере $\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8$:



а также стадии соадсорбции:



были рассчитаны изменения энергии с учетом нулевых колебаний по следующим формулам:

$$\Delta E = E(\text{CO_Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8) - E(\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8) - E(\text{CO}),$$

$$\Delta E = E(\text{O}_2\text{-Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8) - E(\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8) - E(\text{O}_2),$$

$$\Delta E = E(\text{CO_O}_2\text{-Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8) - E(\text{CO_Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8) - E(\text{O}_2).$$

Изменения энергий всех стадий рассматриваемого процесса были рассчитаны по аналогичным формулам. Все комплексы с O₂ рассчитывались в синглетном и

триплетном электронном состояниях. Энергии активации синглетного и триплетного пути окисления молекулы CO были определены на основе энергии найденных переходных состояний с учетом энергии нулевых колебаний, рассчитанной в гармоническом приближении. Поиск переходных состояний проводился по алгоритму Берни [30], структура переходных состояний подтверждена методом IRC. Расчеты были выполнены в программе PRIRODA [31].

В качестве основной модели рассмотрен кластер меди состава $\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8$, экспериментально полученный и охарактеризованный PCA как $\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PR}_2\text{R}')_8$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$; $\text{R}' = \text{Et}, \text{Pr}, \text{Ph}$) [32–33]. Подобные частицы, содержащие органические лиганды, могут образовываться на поверхности носителя при использовании соответствующих прекурсоров и проявлять каталитическую активность [34]. Согласно общепринятой в квантовохимических расчетах практике, объемные органические лиганды были заменены на атомы водорода для сокращения времени расчетов.

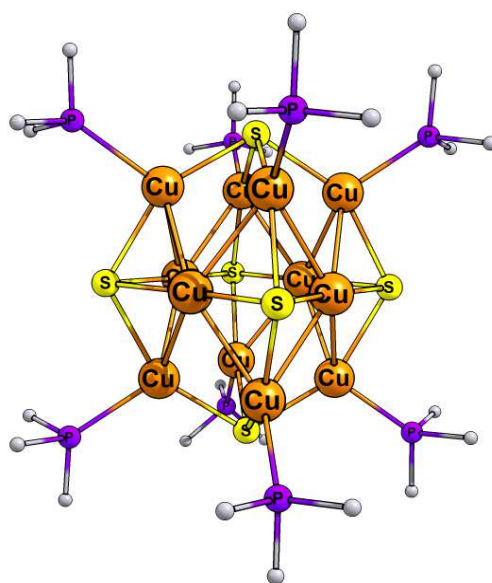


Рис. 1. Рассматриваемая модель катализатора – кластер $\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8$.

В кластере $\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8$ (рис. 1) присутствует два типа активных центров: атомы меди, связанный с фосфиновым лигандом, и атомы меди, свободный от связи с PH_3 . Последний тип был выбран для рассмотрения в качестве активного центра, на нем было проведено моделирование адсорбции CO; энергия адсорбции составила 36 кДж/моль. Проведенное моделирование адсорбции O_2 позволило установить, что молекула кислорода адсорбируется на поверхности кластера в триплетном состоянии

с энергией адсорбции 23 кДж/моль. Было проведено моделирование соадсорбции CO и O₂ на кластере Cu₁₂S₆(PH₃)₈ и установлено, что комплекс CO₂Cu₁₂S₆(PH₃)₈ в триплетном состоянии стабильнее своего синглетного аналога на 30 кДж/моль. Дальнейший расчет структур и энергий переходных состояний, интермедиатов и продуктов реакции, на основании которых были построены энергетические профили реакции для триплетного и синглетного пути (рис. 2), показал, что интермедиат в синглетном состоянии стабильнее своего триплетного аналога на 54 кДж/моль. Энергии активации для синглетного и триплетного пути составляют 32 и 26 кДж/моль соответственно.

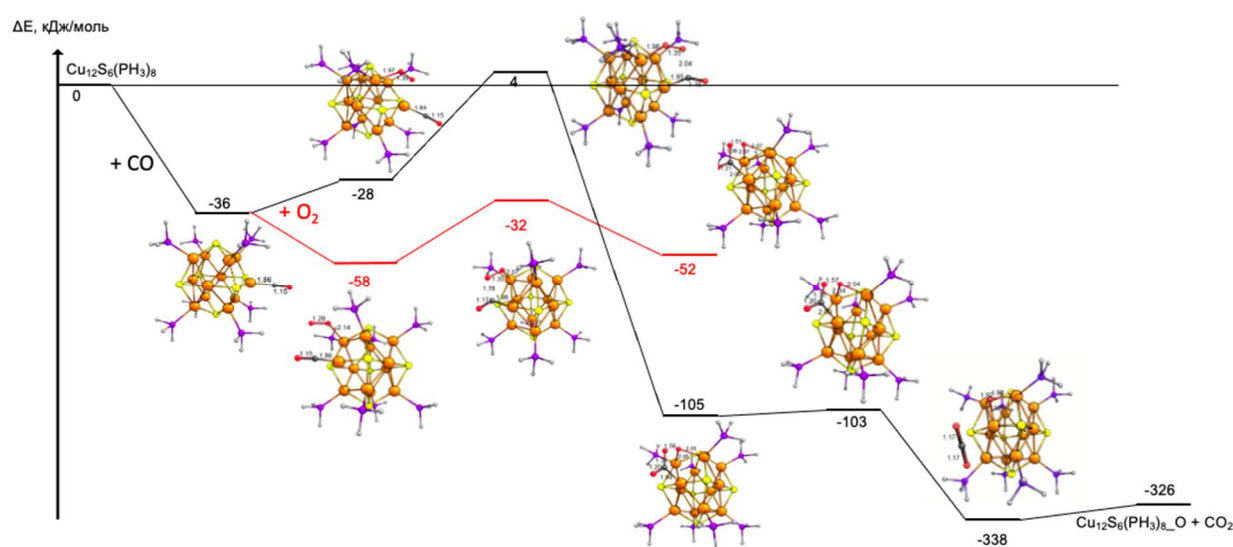


Рис. 2. Энергетические профили реакции окисления CO на Cu₁₂S₆(PH₃)₈ по триплетному (красный) и синглетному (черный) пути.

Таким образом, показано, что в процессе окисления CO на кластере Cu₁₂S₆(PH₃)₈ происходит спин-кроссинг на этапе образования интермедиата, электронное состояние системы сменяется с триплетного на синглетное, данный эффект должен быть учтен для корректного определения механизма реакции, в частности расчета энергии активации, значение которой для исследованного кластера составило 26 кДж/моль.

Литература

1. Haruta M., Kobayashi T., Sano H., Yamada N. // *Chem. Lett.* **1987**. V. 16. P. 405–408.
2. Tsukuda S., Idesaki A., Sugimoto M., Seki S., Omata T. // *Mater. Res. Express.* **2018**. V. 5. P. 085003.
3. DeSario P.A., Pitman C.L., Delia D.J., Driscoll D.M., Maynes A.J., Morris J.R., Pennington A.M., Brintlinger T.H., Rolison D.R., Pietron J.J. // *Appl. Catal. B: Environ.* **2019**. V. 252. P. 205–213.
4. Pichugina D.A., Polynskaya Y.G., Kuz'menko N.E. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**. V. 18. P. 18033.

5. Schwarz H. // *J. Mass Spectrom.* **2004.** V. 237. P. 75.
6. Mercero J.M., Matxain J.M., Lopez X., York D.M., Largo A., Eriksson L.A., Ugalde J.M. // *Int. J. Mass Spectrom.* **2005.** V. 240. P. 37.
7. Klessinger M., Michl J. // *Excited States and Photo-chemistry of Organic Molecules.* VCH. New York. **1995.**
8. Fioroni M. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014.** V. 16. P. 24312.
9. Minaev B.F., Ågren H. // *Int. J. Quantum Chem.* **1996.** V. 57. P. 519.
10. Granatier J., Dubecký M., Lazar P., Otyepka M., Hobza P. // *J. Chem. Theory Comput.* **2013.** V. 9. P. 1461.
11. Tong Y.-C., Wang Q.-Y., Xu X.-J., Wang Y.-C. // *Comput. Theor. Chem.* **2012.** V. 982. P. 2.
12. Wang Y.-C., Liu H.-W., Geng Z.-Y., Lv L.-L., Si Y.-B., Wang Q.-Y., Wang Q., Cui D.-D. // *Int. J. Quantum Chem.* **2011.** V. 111. P. 2021.
13. Lakuntza O., Matxain J. M., Ugalde J.M. // *ChemPhysChem.* **2010.** V. 11. P. 3172.
14. Orellana W. // *J. Phys. Chem. C.* **2013.** V. 117. P. 9812.
15. Reber A.C., Khanna S.N., Roach P.J., Woodward W.H., Castleman A.W. // *J. Am. Chem. Soc.* **2007.** V. 129. P. 16098.
16. Burgert R., Schnockel H., Grubisic A., Li X., Stokes S.T., Bowen K.H., Gantefor G.F., Kiran B., Jena P. // *Science.* **2008.** V. 319. P. 438.
17. Neumaier M., Olzmann M., Kiran B., Bowen K.H., Eichhorn B., Stokes S.T., Buonaugurio A., Burgert R., Schnockel H. // *J. Am. Chem. Soc.* **2014.** V. 136. P. 3607.
18. Hagen J., Socaciu L.D., Le Roux J., Popolan D., Bernhardt T.M., Woste L., Mitric R., Noack H., Bonacic-Koutecky V. // *J. Am. Chem. Soc.* **2004.** V. 126. P. 3442.
19. Socaciu L.D., Hagen J., Le Roux J., Popolan D., Bernhardt T.M., Woste L. // *J. Chem. Phys.* **2004.** V. 120. P. 2078.
20. Bernhardt T.M. // *Int. J. Mass Spectrom.* **2005.** V. 243. P. 1.
21. Bernhardt T.M., Hagen J., Lang S.M., Popolan D.M., Socasiu-Siebert L.D., Woste L. // *J. Phys. Chem. A.* **2009.** V. 113. P. 2724.
22. Zhou J., Li Z.-H., Wang W.-N., Fan K.-N. // *Chem. Phys. Lett.* **2006.** V. 421. P. 448.
23. Luo Z., Gamboa G.U., Smith J.C., Reber A.C., Reveles J.U., Khanna S.N., Castleman A.W. // *J. Am. Chem. Soc.* **2012.** V. 134. P. 18973.
24. Salisbury B.E., Wallace W.T., Whetten R.L. // *Chem. Phys.* **2000.** V. 262. P. 131.
25. Huang W., Zhai H.-J., Wang L.-Sh. // *J. Am. Chem. Soc.* **2010.** V. 132. P. 4344.
26. Ma L., Melander M., Laasonen K., Akola J. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015.** V. 17. P. 7067.
27. Tang D., Hu C. // *J. Phys. Chem. Lett.* **2011.** V. 2. P. 2972.
28. Perdew J.P., Ernzerhof M., Burke K. // *J. Chem. Phys.* **1996.** V. 105. P. 9982.
29. Laikov D.N. // *Chem. Phys. Lett.* **2005.** V. 416. P. 116.
30. Schlegel H.B. // *J. Comput. Chem.* **1982.** V. 3. P. 214.
31. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. // *Изв. АН. Сер. химическая.* **2005.** № 3. С. 804. Laikov D.N., Ustynyuk Yu.A. // *Russ. Chem. Bull.* **2005.** Month 3. P. 820.
32. Dehnen S., Schläfer A., Fenske D., Ahlrichs R. // *Angew. Chem.* **1994.** V. 106. P. 786.
33. Dehnen S., Fenske D., Deveson A.C. // *J. Clust. Sci.* **1996.** V. 7. P. 351.
34. Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е., Шестаков А.Ф. // *Успехи химии.* **2015.** Т. 84. С. 1114. Pichugina D.A., Kuz'menko N.E., Shestakov A.F. // *Russ. Chem. Rev.* **2015.** V. 84. P. 1114.