ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ФОСФИНОВЫХ ЛИГАНДОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ КЛАСТЕРА $Cu_{12}S_6(PH_3)_8$ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ CO МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Бандурист П.С.[1], Пичугина Д.А.[1]

[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E–mail: banduristpavel@gmail.com

Аннотация

Системы на основе меди проявляют каталитическую активность в различных реакциях, в частности в реакции окисления CO [1]. Предполагается, что для этой реакции характерен размерный эффект [2]. Одним из способов получения гетерогенных катализаторов, содержащих кластеры меди малого размера и строгого состава, является применение гомоядерных и полиядерных комплексов меди, стабилизированных различными лигандами (-SR, $-PR_3$). Однако на данный момент не исследована роль лигандов и строение активных центров подобных катализаторов.

Методы и программы

- Квантово-химическая программа «Природа»
- Метод функционала плотности в приближении GGA
- Функционал PBE
- Полноэлектронный базис

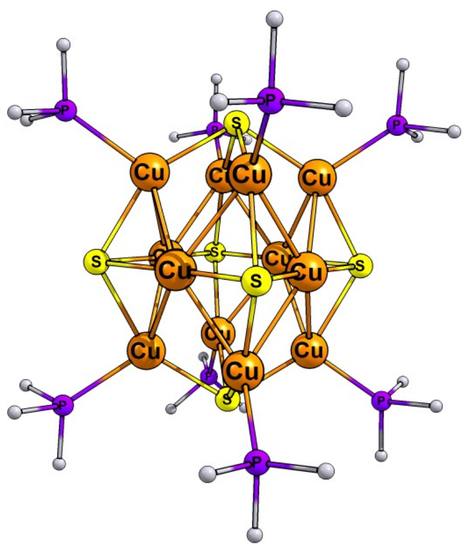
Введение

Цель работы: определение влияния фосфиновых лигандов на каталитические свойства кластера $Cu_{12}S_6(PH_3)_8$ путем квантово-химического моделирования окисления CO на кластерах $Cu_6S_{12}(PH_3)_8$ и Cu_6S_{12} с последующим определением и сравнением энергетических барьеров.

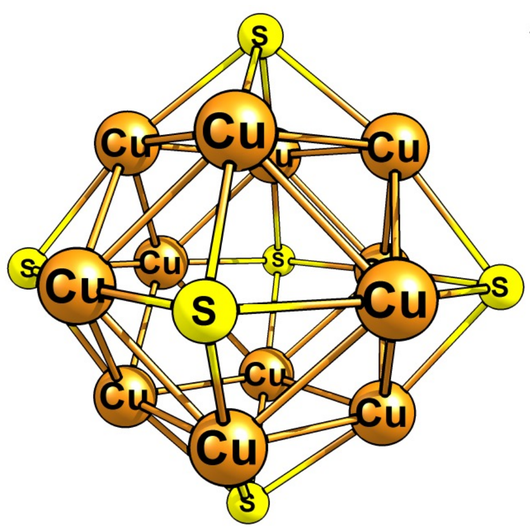
Этапы работы:

- Расчет структур $Cu_{12}S_6(PH_3)_8$ и Cu_6S_{12} на основе литературных данных о ранее экспериментально полученной группе кластеров $Cu_6S_{12}(PR'_2R'')_8$ (R' = Et, R'' = Et, Ph) [3];
- Моделирование взаимодействия кластеров с CO и O_2 на разных активных центрах;
- Моделирование окисления CO на разных центрах кластеров с учетом синглет-триплетного перехода.

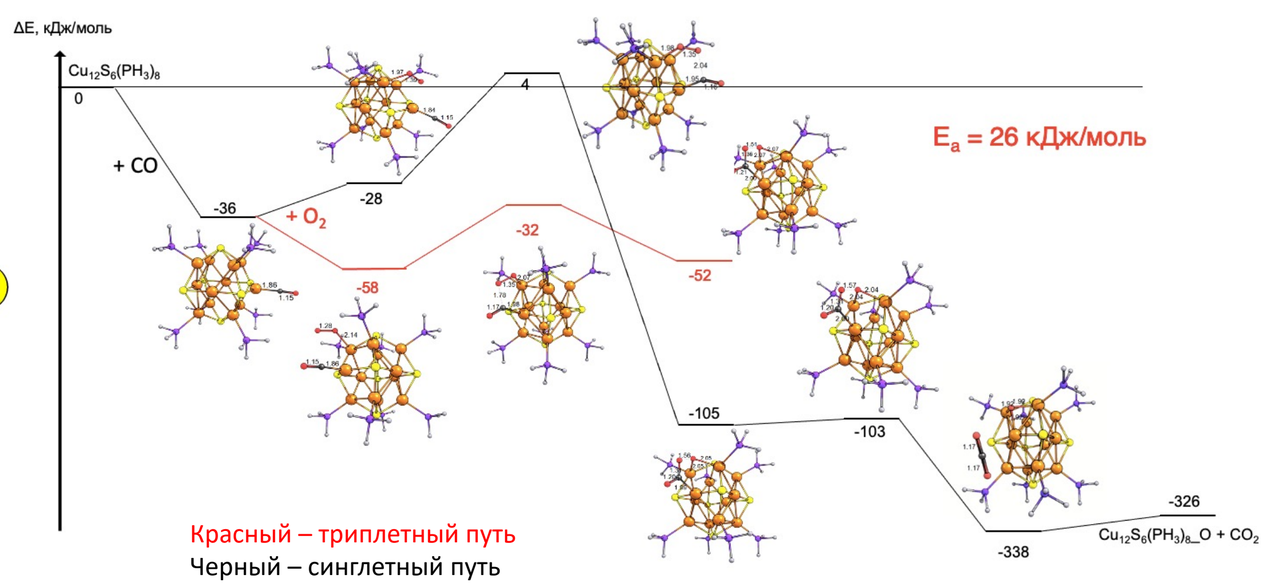
Результаты и обсуждение



$Cu_{12}S_6(PH_3)_8$



$Cu_{12}S_6$



Красный – триплетный путь
Черный – синглетный путь

Выводы и заключение

- Установлены два типа активных центров на $Cu_{12}S_6(PH_3)_8$: Cu с лигандом и без;
- $Cu_{12}S_6(PH_3)_8$ образует устойчивые комплексы с CO в синглетном (энергии адсорбции составляют 56 и 36 кДж/моль) и с O_2 в триплетном электронном состоянии (энергия адсорбции составляет 23 кДж/моль и 24 кДж/моль), $Cu_{12}S_6$ так же образует устойчивый комплекс с CO (энергия адсорбции составляет 91 кДж/моль);
- Энергетический барьер окисления CO на кластере $Cu_{12}S_6(PH_3)_8$ составляет 26 кДж/моль для первой молекулы CO и 36 кДж/моль для второй;
- Энергетический барьер окисления CO на кластере $Cu_{12}S_6$ составляет 74 кДж/моль для первой молекулы CO и 121 кДж/моль для второй;
- Механизм окисления первой молекулы CO на $Cu_{12}S_6(PH_3)_8$ и Cu_6S_{12} включает в себя стадию изменения спина системы (spin crossover) на стадии образования интермедиата формиатного типа.

Таким образом, стабилизация $Cu_{12}S_6(PH_3)_8$ фосфиновыми лигандами значительно снижает энергетический барьер в реакции окисления CO.

1. Ройтер В.А. // Каталитические свойства веществ. 1968. 1447 с..
2. Valden M., Lai X., Goodman D.W. Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties. // Science. 1998. V. 281. P. 1647-1650.
3. Dehnen S. Schafer A., Fenske D., Ahlrichs R. Neue Schwefel- und Selen-verbruckte Kupfercluster; ab-initio-Berechnungen yon [Cu,,Se,(PH,),]-Clustern // Angew. Chem. 1994. V. 106. P. 786-790.