

Отчет о проделанной работе к 30.06.22.

Афимченко Никита Александрович (студент ФЕН НГУ, химия, 5 курс)

**Тема работы:** Механизм активации феррильной группы FeO(2+) в различных лигандных полях по данным теории функционала плотности.

**Состав коллектива:**

Зильберберг Игорь Леонидович, ИХТТМ СО РАН, г.н.с., д.х.н., zilberberg@solid.nsc.ru, (научный руководитель)

Афимченко Никита Александрович, студент НГУ, n.afimchenko@g.nsu.ru

**Научное содержание работы:**

**Постановка задачи:** Изучение механизма активации феррильной группы  $[Fe^{IV}=O]^{2+}$  в реакциях окисления метана в терминах образования возбужденного оксильного состояния  $[Fe^{III}-O^{\bullet}]^{2+}$ . Влияние природы и геометрии лигандного окружения феррильного центра, его спинового состояния, а также наличия противоиона в модельных системах на активность FeO(2+) и, как следствие, на величину барьера реакции. Установление маршрута реакции из распределения спиновой плотности в системе. Описание электронного строения феррильной группы.

**Современное состояние проблемы:** Феррильная группа может входить в состав различных структур таких как: железосодержащие цеолиты [1], модифицированные графены [2], гемовые и негемовые комплексы [3] и др., в которых она проявляет различную активность в реакциях окисления углеводородов. Таким образом, в кислородном окружении цеолитных пор группа FeO(2+) проявляет высокую реакционную активность и способна окислять даже метан с прочной C-H-связью. В биомиметических комплексах, находясь в азотном окружении, FeO(2+) проявляет значительно меньшую активность и уже не способна окислять метан.

Существует точка зрения, что наиболее активным центром катализатора во многих окислительных каталитических реакциях является атомарный кислородный центр анион-радикального типа. Впервые эта гипотеза возникла в работах Казанского [4] и Lunsford'a [5]. Примеры видимых в ЭПР анион-радикальных (или «дырочных» по терминологии Казанского) центров были получены с помощью ионизирующего излучения и фотовосстановления на поверхности оксидных диэлектриков (типа MgO, CaO), полупроводников (типа ZnO, TiO<sub>2</sub>) и в нанесённых системах типа V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>. Аналогичные анион-радикальные дырочные центры могут быть получены также и без облучения,

например, при адсорбции молекулы N<sub>2</sub>O на предварительно восстановленных центрах V<sup>4+</sup>, Mo<sup>5+</sup> и W<sup>5+</sup> в силикагеле, содержащем примесные ионы металлов. Параметры ЭПР-спектров для этих центров практически не отличаются от данных для дырок, полученных облучением (см. наиболее современный обзор Володина с соавт. [6]).

Однако, в случае каталитических систем с металлами типа Fe, Ni, Co и т.п. радикалоподобный кислородный центр, очевидно, не может быть анион-радикалом с локализованным спином из-за остающихся у металла *d*-электронов. Такие оксо-центры можно рассматривать в качестве фрагмента некоторого бирадикалоидного состояния, образовавшегося в результате разделения спинов между кислородом и металлом (например, при увеличении расстояния металл-кислород в дефектах и «обратном» переносе электрона с кислорода O<sup>2-</sup> на металл). Как показали недавние работы, посвящённые Fe-содержащим природным и биомиметическим окислителям, именно такой тип оксо-центра предполагается непосредственно участвующим в отрыве водорода окисляемого субстрата. Данное состояние в биомиметическом катализе получило название оксильного состояния Fe<sup>III</sup>-O<sup>•</sup> и в моноядерных комплексах железа обычно лежит выше по энергии, чем основное феррильное Fe<sup>IV</sup>=O. Остаётся открытым вопрос, может ли оксильное состояние Fe<sup>III</sup>-O<sup>•</sup> стать основным в природных окислителях, например, при подстройке лигандного окружения. Высказывалась гипотеза, что в неорганических катализаторах переход в оксильное состояние может реализоваться при достаточно высоких температурах [7], однако до сих пор это предположение не нашло экспериментального подтверждения.

Лигандное окружение феррильного центра может оказывать значительное влияние на орбитальную структуру FeO(2+), что в свою очередь приводит к изменению электронных конфигураций и энергетических барьеров реакций. Работы связанные с изучением влияния лигандного окружения на активность феррильной группы FeO и на ее электронную конфигурацию встречаются у многих авторов. [8-14]

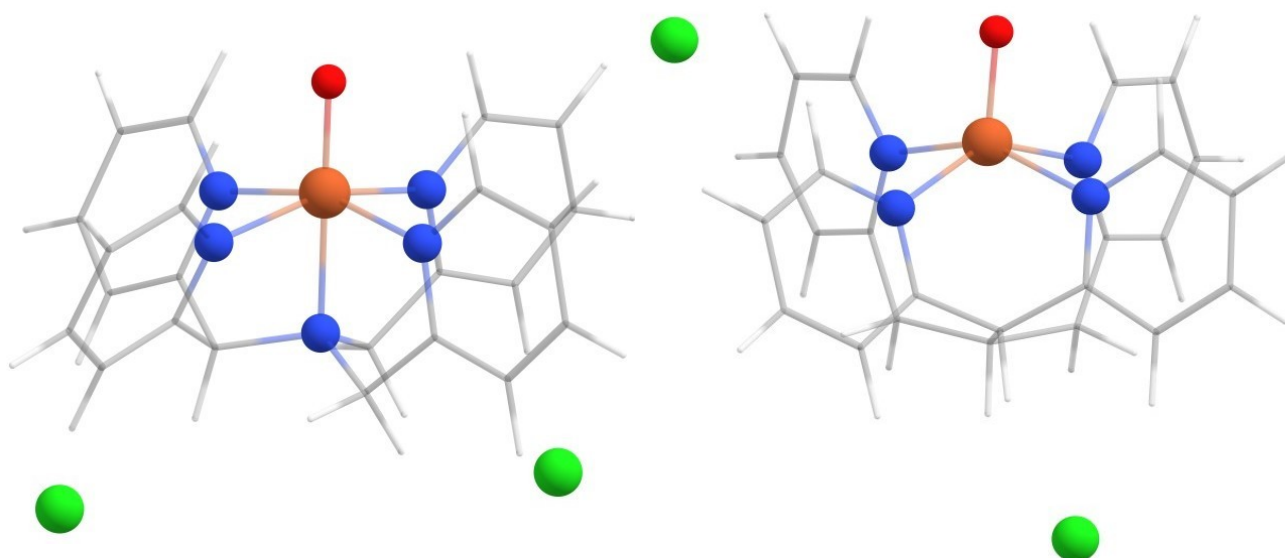
1. Kovalskii V. et al. Chem. Phys. Lett. Elsevier B.V., 2017. Vol. 679. P. 193–199.
2. Jia H., J. Mater et al. Chem. A. Royal Society of Chemistry, 2022. Vol. 10, № 11. P. 6193–6203.
3. Lundberg M., Borowski T. Coord. Chem. Rev. Elsevier B.V., 2013. Vol. 257, № 1. P. 277–289.
4. Kaliaguine S.L., Shelimov B.N., Kazansky V.B. J. Catal. 1978. Vol. 55, № 3. P. 384–393.
5. Lunsford J.H. Catalysis Reviews. 2006. № June 2013.
6. Volodin A.M., Malykhin S.E., Zhidomirov G.M. Kinet. Catal. 2011. Vol. 52, № 4. P. 605–619.

7. Rosa A., Ricciardi G., Baerends E.J. *Inorg. Chem.* 2010. Vol. 49, № 8. P. 3866–3880.
8. Yang T.J., Lunsford J.H. *J. Catal.* 1980. Vol. 63, № 2. P. 505–509.
9. Louwerse M.J., Jan Baerends E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. Vol. 9, № 1. P. 156–166.
10. Janardanan D. et al. *Energy.* 2011. № Iv. P. 2610–2617.
11. Zilberberg I.L. *Semantic Scholar.* 2018. № 5.
12. Snyder B.E.R. et al. *Chem. Rev.* 2018. Vol. 118, № 5. P. 2718–2768.
13. Latimer A.A. et al. *Nat. Mater.* 2017. Vol. 16, № 2. P. 225–229.
14. Ye S., Neese F. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2011. Vol. 108, № 4. P. 1228–1233.

**Описание работы:** Расчет моделируемых систем проводились в спин-поляризованном варианте теории функционала плотности, функционал/базис: UB3LYP/6-311G, в Gaussian.

В данной работе было изучено влияние природы лигандного поля (азотное и кислородное поле), геометрии лигандного поля (наличие аксиально ориентированного лиганда по отношению к FeO и его отсутствие), спинового состояния феррильной группы (триплет и квинтет) и наличия противоиона в системе на барьер реакции отрыва водорода от метана и реализуемый маршрут реакции.

В качестве модельной системы с азотным лигандным полем был выбран лиганд N4Py уже изучавшийся в ряде других работ, в качестве кислородного лиганда была смоделирована система схожего строения с лигандом O4Fu (Fu - фуран). Также в данных системах аксиально ориентированные лиганды по отношению к FeO были заменены на соответствующий СН-фрагмент, таким образом были сформированы системы C4Py и C4Fu, не содержащие аксиального лиганда (см. схему 1).



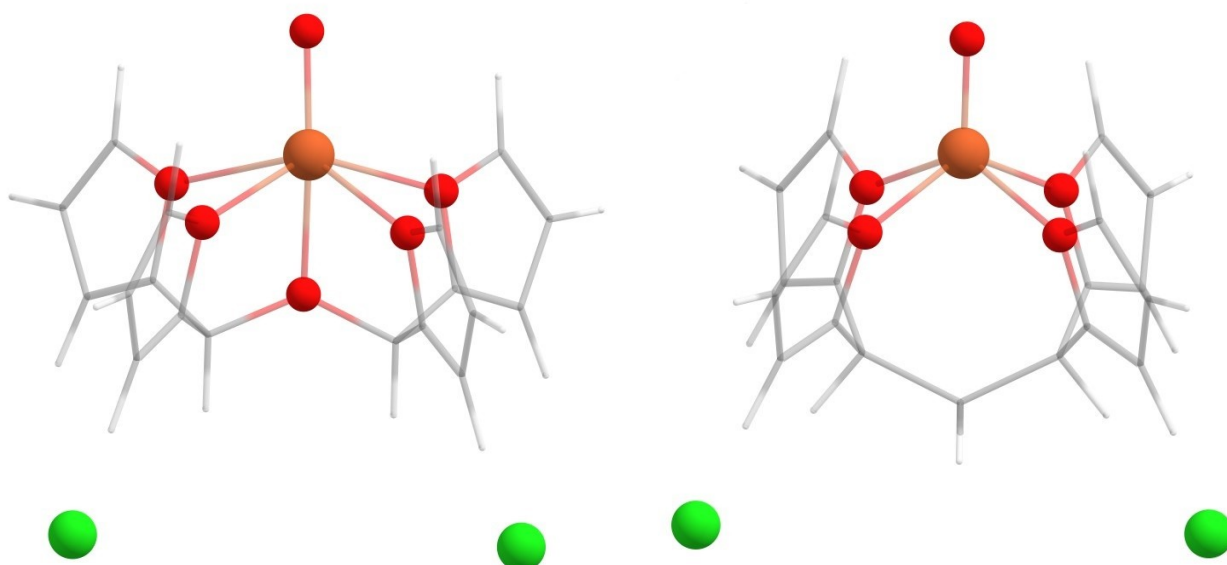


Рисунок 1 - Геометрии моделируемых систем  $[N_4PyFeO]^{2+}$  (сверху слева),  $[C_4PyFeO]^{2+}$  (сверху справа),  $[O_4FuFeO]^{2+}$  (снизу слева),  $[C_4FuFeO]^{2+}$  (снизу справа) с противоионным окружением - хлорид-анионами

Для данных систем в спиновых состояниях триплет и квинтет, с наличием противоиона и без были рассчитаны переходные состояния для отрыва водорода от метана с помощью опции Opt=(TS) в Gaussian. Далее были рассчитаны им соответствующие геометрии реагентов и продуктов опцией IRC с последующей оптимизацией всех структур. Из рассчитанного распределения спиновой плотности были сделаны заключения о реализовавшемся маршруте реакции, основным дескриптором которого является спиновая плотность на углероде метильного радикала в геометрии продуктов (более детальное описание см. на схеме 1). Итоговые диаграммы рассчитанных реакций см. на рисунках 2-9. Для геометрий реагентов рассчитанных систем были построены орбитальные диаграммы ключевых центров системы (Fe, O, H, C), см схему 2-3.

**Полученные результаты:** Полученные данные показывают, что в окружении азотного поля основным спиновым состоянием феррильной группы является триплет, квинтет - низко лежащее возбужденное состояние. При этом, из расчета реакции, квинтет имеет меньший барьер по сравнению с триплетом, что связано с увеличением обменного взаимодействия в переходном состоянии. В кислородном лигандном поле положение состояний инвертировано, однако квинтет также имеет меньший энергетический барьер реакции. Также сравнивая результаты, видно, что барьеры в кислородном поле меньше, чем в азотном. Добавление противоиона в систему приводит к увеличению барьеров на 9 ккал/моль. Для систем с азотными лигандами показано, что присутствие в системе аксиального лиганда увеличивает барьер реакции на 10 ккал/моль, что связано с дестабилизацией  $\sigma^*$ -орбитали феррильной

группы. Для систем с кислородным лигандом, не имеющим аксиального ориентированного центра, были получены разные маршруты реакции из чего нельзя сделать вывод о его влиянии на барьер. Однако, данные результаты наглядно показывают энергетическую разницу барьеров реакции для разных маршрутов из чего можно говорить о выгодности окисльного маршрута (т.е. через образование окисльного состояния FeO).

**Иллюстрации, визуализация результатов:**

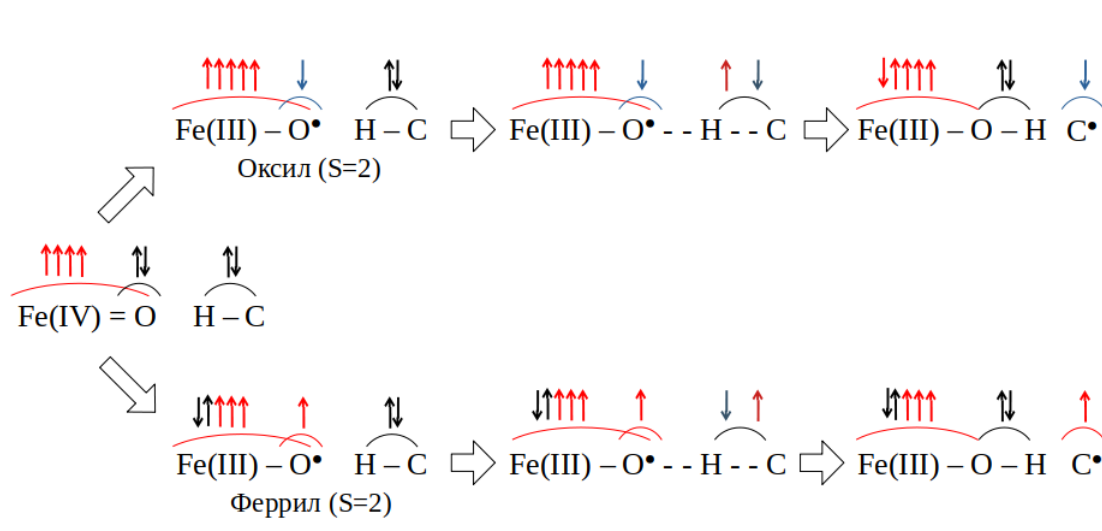


Схема 1 - Окисльный и феррильный маршруты реакции отрыва водорода от углеводорода (метана, изображен только углерод метана)

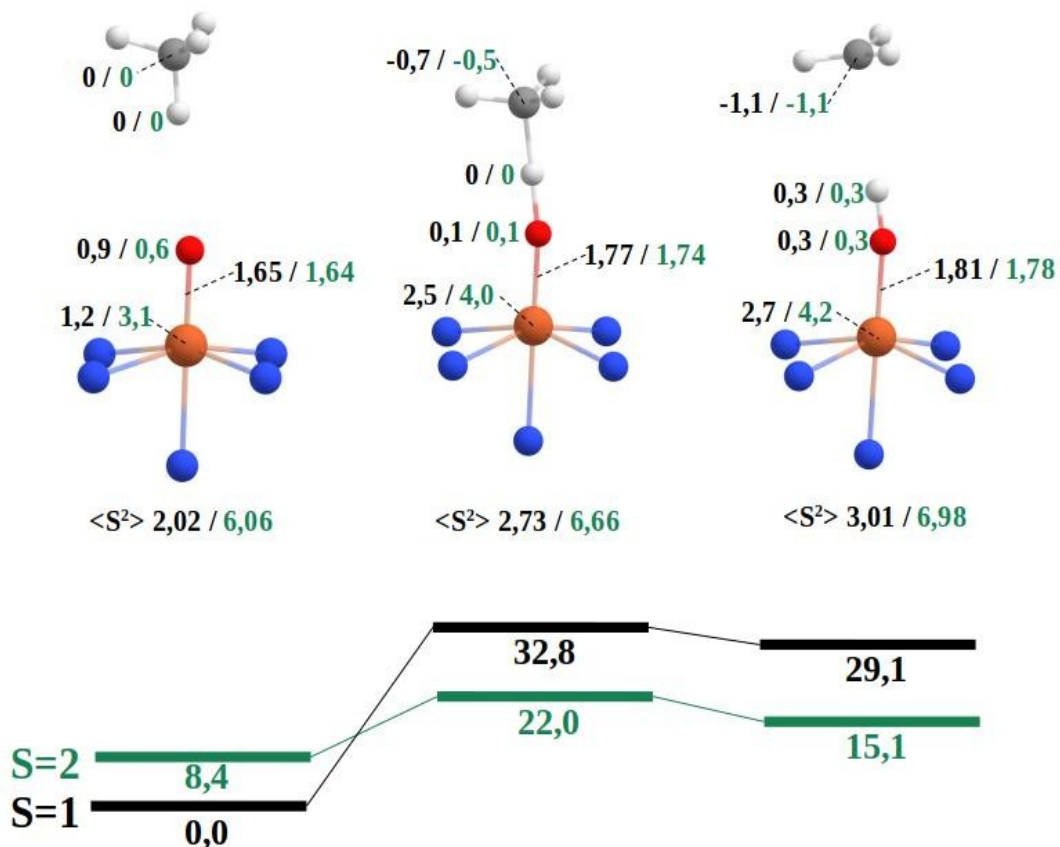


Рисунок 2 – Энергетические профили и в реакции отрыва водорода в системе  $[N_4PyFeO]^{2+} + CH_4$  в спиновых состояниях  $S=2$  (зеленый) и  $S=1$  (черный) (энергии указаны в ккал/моль) по данным расчетов на уровне UB3LYP/6-311G. Указаны спиновые плотности, расстояние FeO (ангстрем) и значение  $\langle S^2 \rangle$

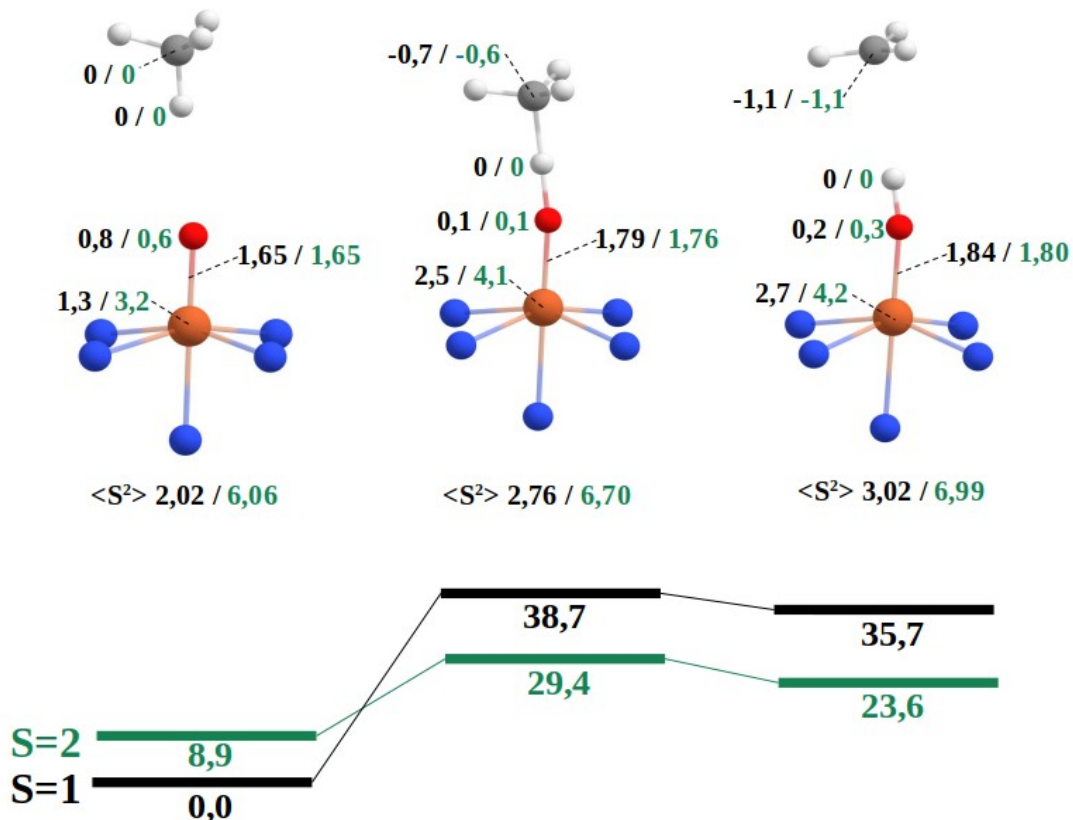


Рисунок 3 – Энергетические профили в реакции отрыва водорода в системе  $[N_4PyFeO](ClO_4)_2 + CH_4$  в спиновых состояниях  $S=2$  (зеленый) и  $S=1$  (черный) (энергии указаны в ккал/моль) по данным расчетов на уровне UB3LYP/6-311G. Указаны спиновые плотности, расстояние FeO (ангстрем) и значение  $\langle S^2 \rangle$

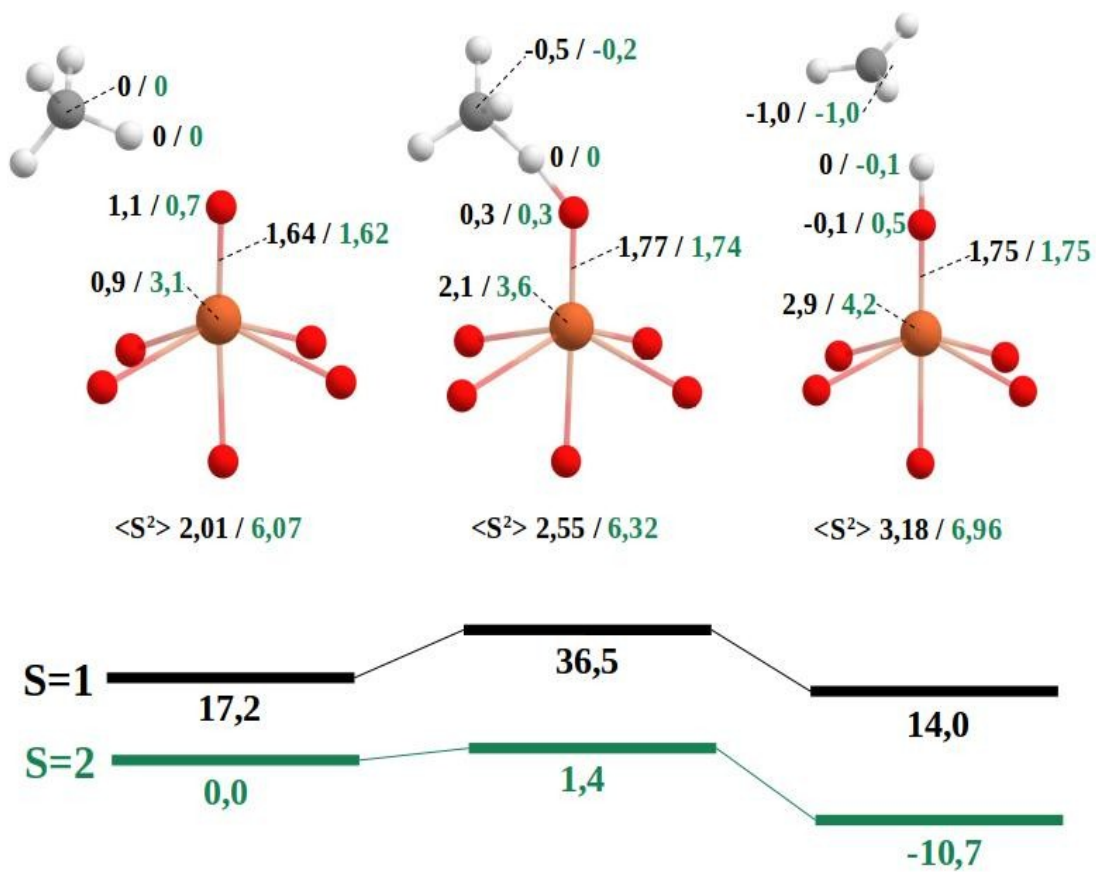


Рисунок 4 – Энергетические профили в реакции отрыва водорода в системе [O<sub>4</sub>FuFeO]<sup>2+</sup> + CH<sub>4</sub> в спиновых состояниях S=2 (зеленый) и S=1 (черный) (энергии указаны в ккал/моль, Fu – фуран) по данным расчетов на уровне UB3LYP/6-311G. Указаны спиновые плотности, расстояние FeO (ангстрем) и значение <S<sup>2</sup>>

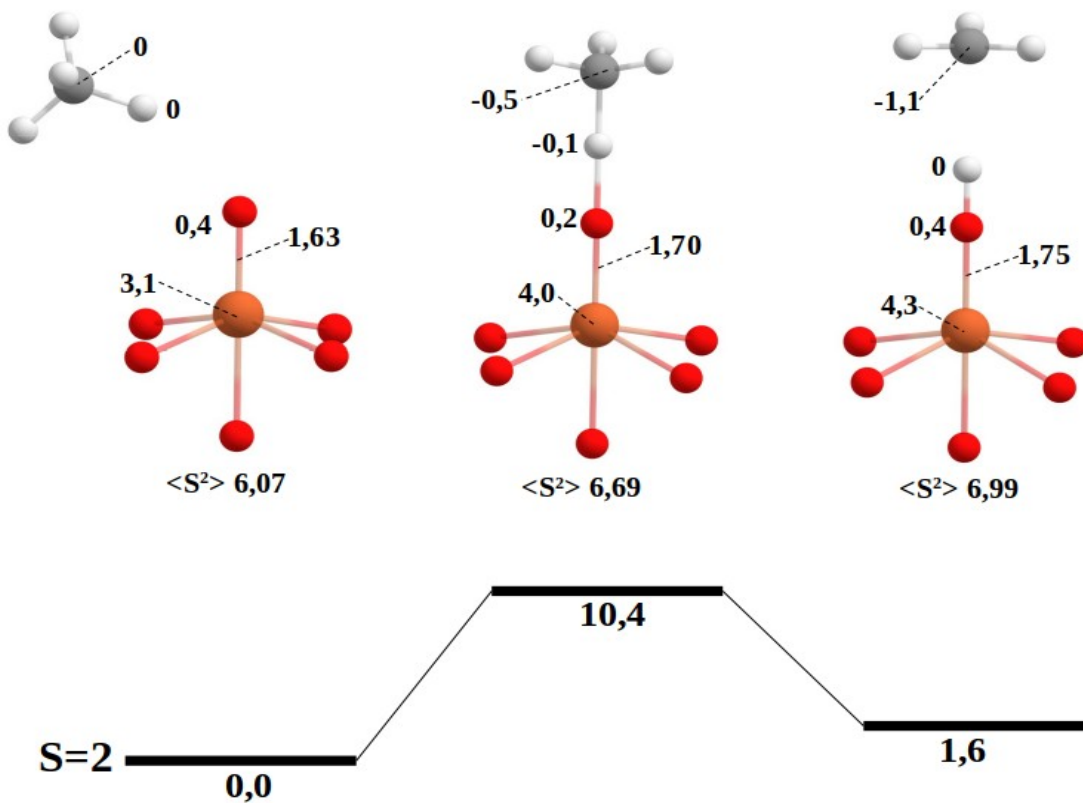


Рисунок 5 - Энергетический профиль реакции отрыва водорода в системе  $[O_4FuFeO](ClO_4)_2 + CH_4$  в спиновом состоянии  $S=2$  (энергии указаны в ккал/моль, Fu – фуран) по данным расчетов на уровне UB3LYP/6-311G. Указаны спиновые плотности, расстояние FeO (ангстрем) и значение  $\langle S^2 \rangle$

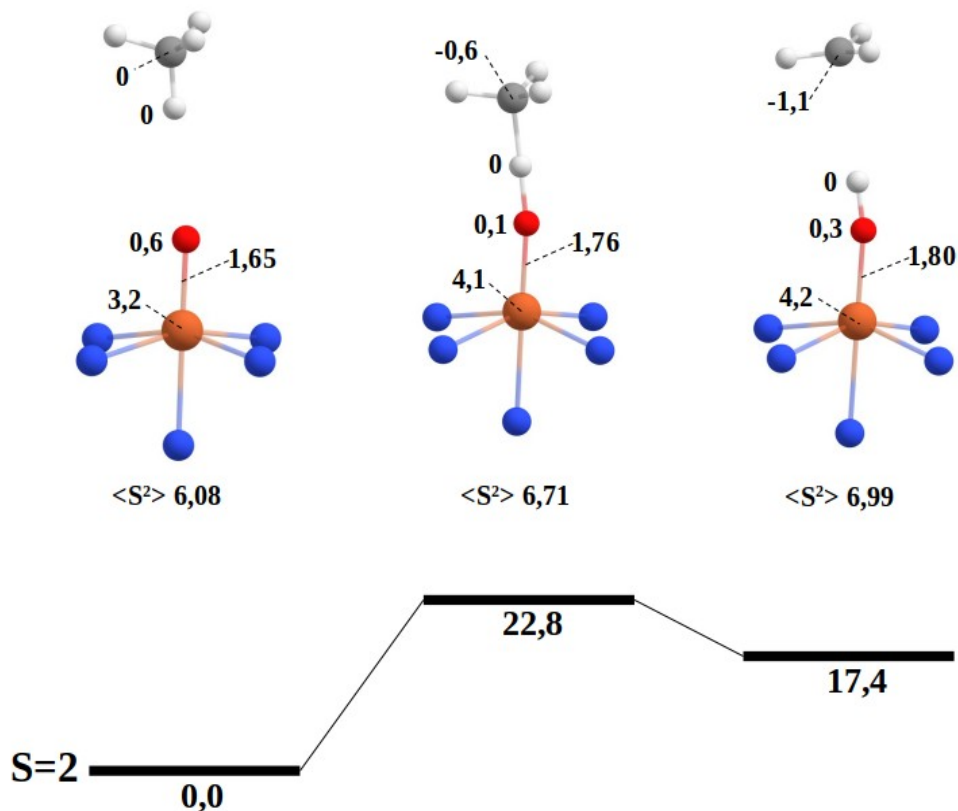




Рисунок 6 – Энергетические профили в реакции отрыва водорода в системе  $[N_4PyFeO]Cl_2 + CH_4$  в спиновом состоянии  $S=2$  (энергии указаны в ккал/моль) по данным расчетов на уровне UB3LYP/6-311G. Указаны спиновые плотности, расстояние FeO (ангстрем) и значение  $\langle S^2 \rangle$

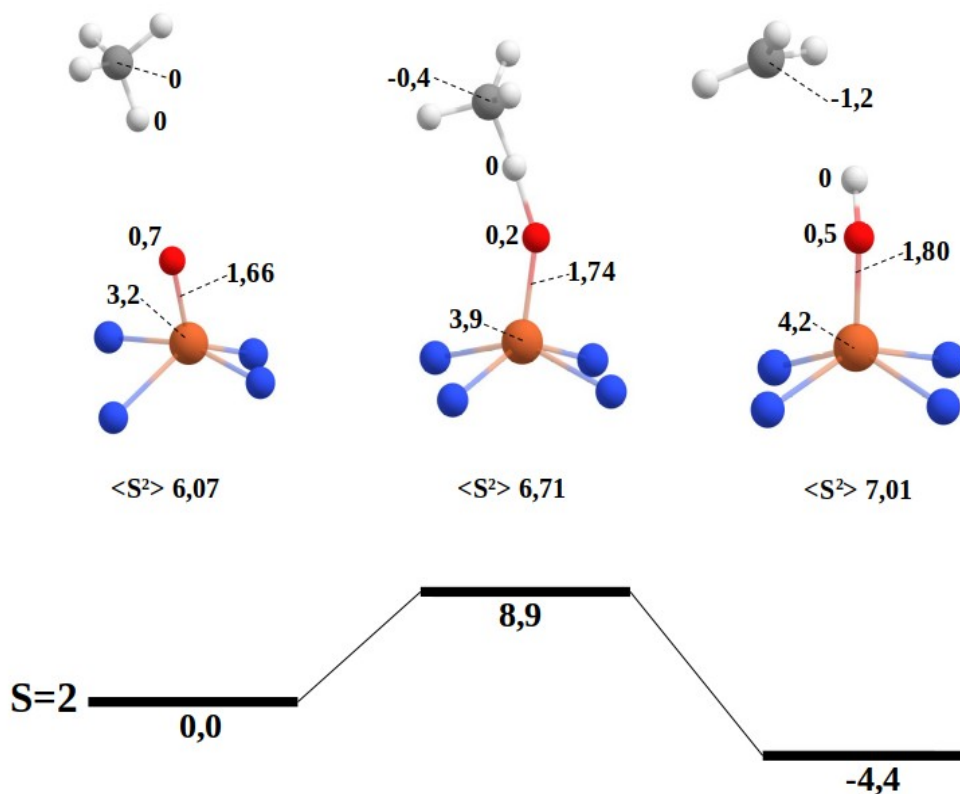


Рисунок 7 – Энергетические профили в реакции отрыва водорода в системе  $[C_4PyFeO]Cl_2 + CH_4$  в спиновом состоянии  $S=2$  (энергии указаны в ккал/моль) по данным расчетов на уровне UB3LYP/6-311G. Указаны спиновые плотности, расстояние FeO (ангстрем) и значение  $\langle S^2 \rangle$

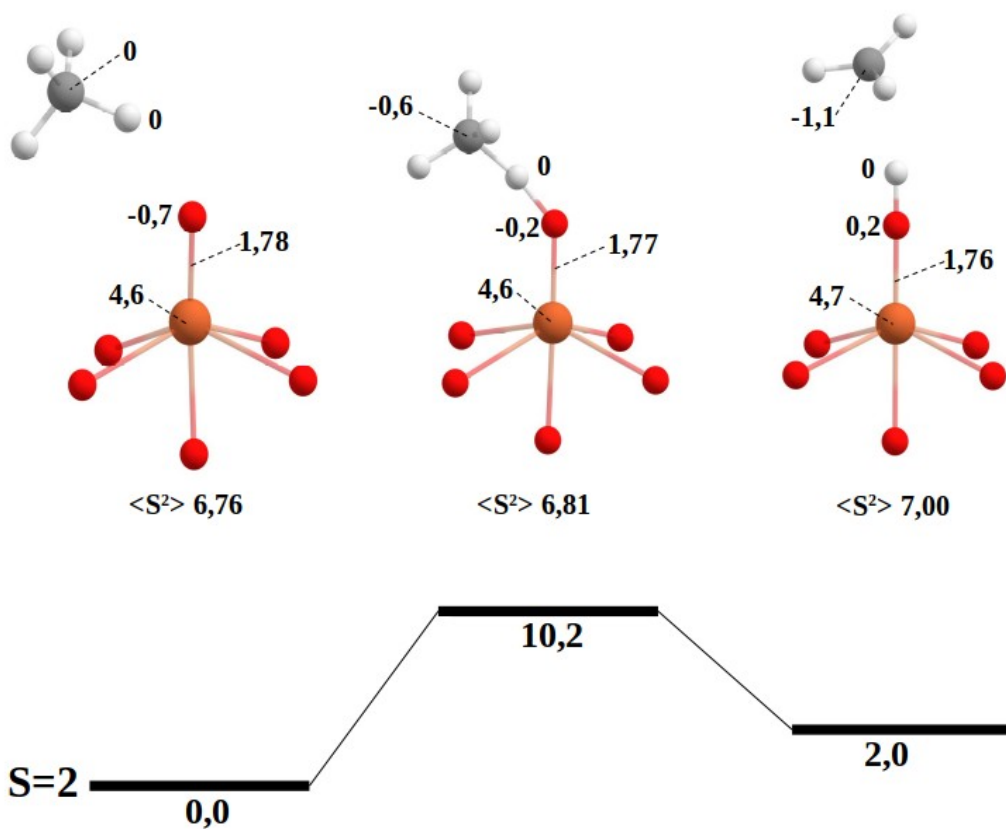


Рисунок 8 – Энергетические профили в реакции отрыва водорода в системе  $[O_4FuFeO]Cl_2 + CH_4$  в спиновом состоянии  $S=2$  (энергии указаны в ккал/моль, Fu – фуран) по данным расчетов на уровне UB3LYP/6-311G. Указаны спиновые плотности, расстояние FeO (ангстрем) и значение  $\langle S^2 \rangle$

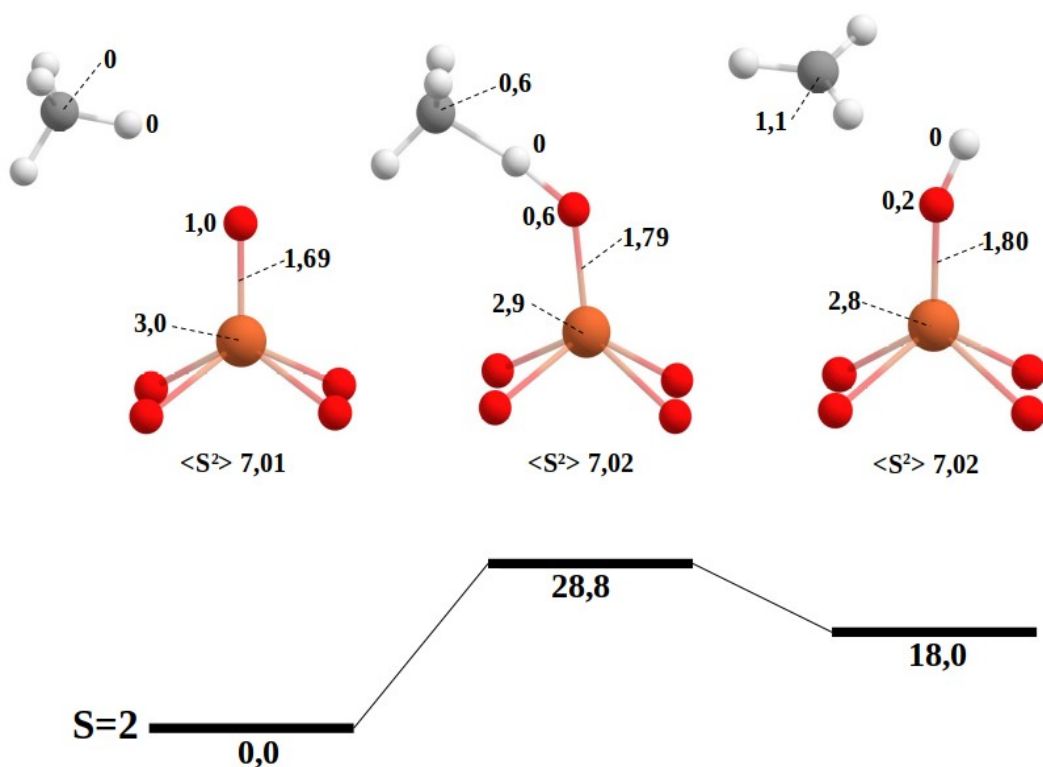


Рисунок 9 – Энергетические профили в реакции отрыва водорода в системе  $[C4FuFeO]Cl_2 + CH_4$  в спиновом состоянии  $S=2$  (энергии указаны в ккал/моль, Fu – фуран) по данным расчетов на уровне UB3LYP/6-311G. Указаны спиновые плотности, расстояние FeO (ангстрем) и значение  $\langle S^2 \rangle$

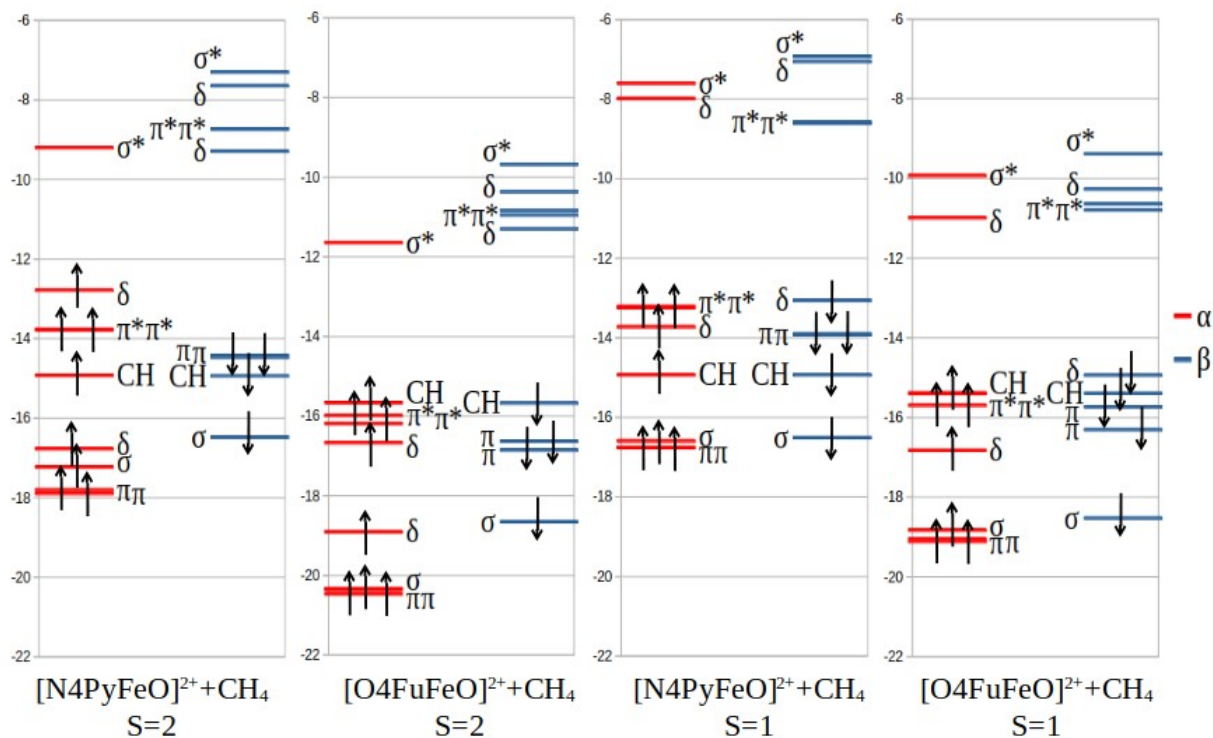


Схема 2 - Диаграмма орбиталей феррильной группы  $FeO(2+)$  для систем в  $[N4PyFeO]^{2+} + CH_4$  и  $[O4FuFeO]^{2+} + CH_4$  ( $S=1, 2$ ), заселенность указана стрелочками, также отмечена CH-орбиталь метана

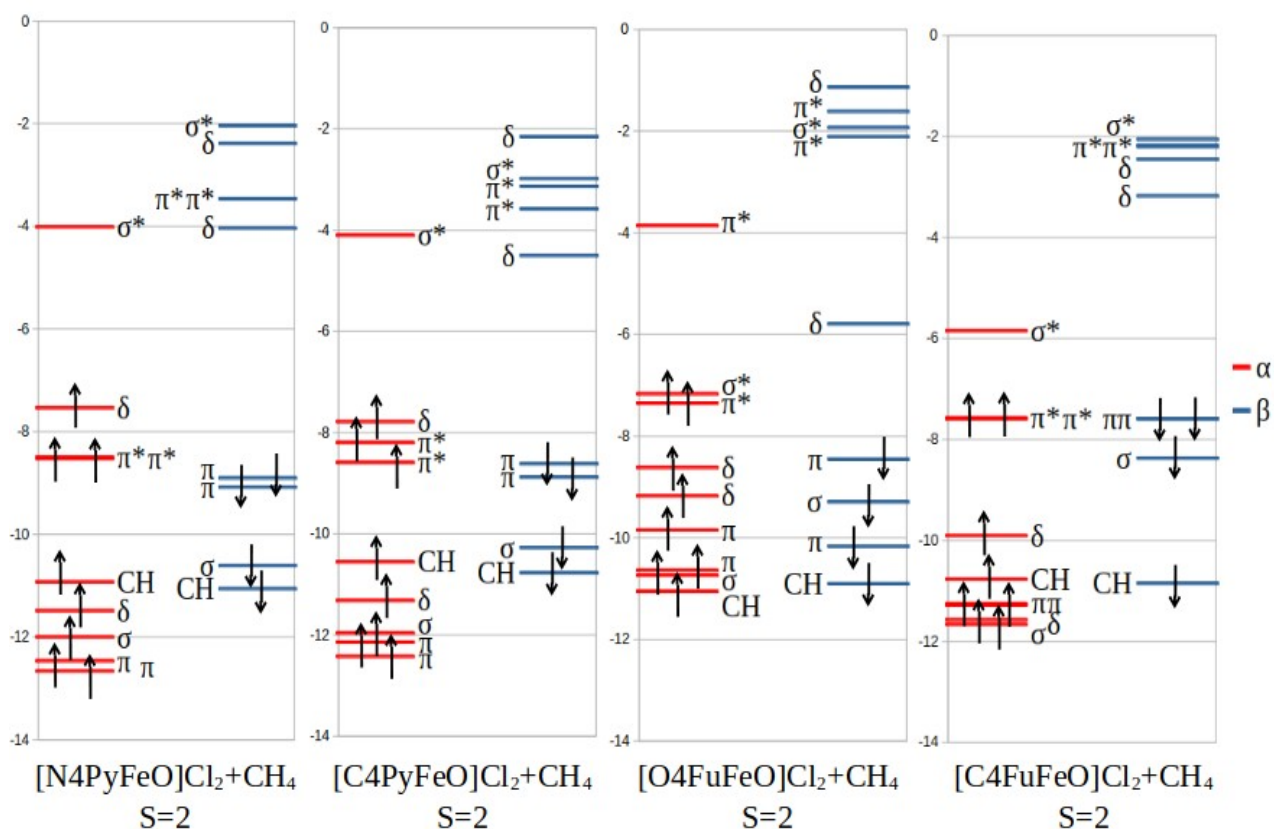


Схема 3 – Диаграммы орбиталей феррильного центра, расщепленных в поле лигандов, для систем [N4PyFeO]Cl<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub>, [O4FuFeO]Cl<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> (имеющие аксиальный лиганд) и [C4PyFeO]Cl<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub>, [C4FuFeO]Cl<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> (не имеющие аксиальный лиганд) в геометрии реагентов, рассчитанные на уровне UB3LYP/6-311G (заселенность орбиталей обозначена стрелочками, шкала энергии приведена в эВ)

**Эффект от использования кластера в достижении целей работы:** На кластере ИВЦ НГУ были рассчитаны переходные состояния систем без противоиона и им соответствующие геометрии реагентов и продуктов с последующей оптимизацией. Для данных систем произведен анализ заселенности при помощи опции Pop=Full (Gaussian), из чего детектированием орбиталей ключевых центров системы (Fe, O, H, C) были построены орбитальные диаграммы.