

02

## Квантово-химическое исследование изотопной изомерии CO, адсорбированного на цеолите Ni-USY

© Д.А. Баранов, И.В. Крауклис, А.А. Цыганенко<sup>¶</sup>

Санкт-Петербургский государственный университет,  
199034 Санкт-Петербург, Россия

<sup>¶</sup>e-mail: a.tsyganenko@spbu.ru

Поступила в редакцию 01.03.2022 г.

В окончательной редакции 11.03.2022 г.

Принята к публикации 11.03.2022 г.

Методом теории функционала плотности на уровне B3LYP/6-31+G(d,p) исследовано явление изотопной изомерии, когда две молекулы CO различного изотопного состава, связанные с катионом никеля в цеолите Ni-USY, занимая неэквивалентные положения, образуют два спектрально различимые типа дикарбониллов. Результаты расчета показывают, что связывание молекул с катионом через атом кислорода не реализуется, а причина изомерии состоит в различии расположения двух связанных с никелем молекул в ячейке цеолита.

**Ключевые слова:** адсорбция, цеолиты, изомерия связывания, ИК спектроскопия, квантово-химический расчет.

DOI: 10.21883/OS.2022.05.52419.20-22

### Введение

В ряде работ последних лет [1–3] исследовалось явление изомерии связывания адсорбированных молекул, когда молекула, обычно CO, может связываться с одним и тем же центром двумя разными способами и анализировались условия, когда это возможно. Отмечалось, что такие системы с двумя спектрально различимыми устойчивыми состояниями перспективны для создания сред для сверхплотной записи информации. Своеобразный тип изомерии был обнаружен недавно [4] при адсорбции изотопной смеси  $^{12}\text{CO}$ – $^{13}\text{CO}$  на цеолите Ni-USY. В соответствии с результатами предыдущих исследований [5] адсорбция CO на катионах Ni<sup>+</sup> в зависимости от покрытия поверхности сопровождается образованием моно-, ди- или трикарбониллов. Оказалось, что дикарбонилам смешанного изотопного состава принадлежат не две, а четыре полосы поглощения. Это означает, что две молекулы CO в дикарбониле занимают неэквивалентные положения, и мы имеем две изомерные структуры, отличающиеся положением изотопзамещенной молекулы. В случае такой „изотопной изомерии“ двум структурам соответствуют две пары полос поглощения, несколько отличающиеся по положению. Существенно, что две структуры практически не отличаются энергией адсорбции, что делает их особенно привлекательными для записи информации. В случае обычной изомерии связывания переход молекул CO в более выгодное C-связанное с катионом состояние легко происходит спонтанно, тогда как обратный переход от выгодной изомерной структуры к O-связанной требует приложения более или менее значительной энергии.

Неясным остался вопрос о причинах возникновения двух неэквивалентных положений молекул CO в ди-

карбониле. О связывании двух молекул CO с одним катионом свидетельствуют данные ИК спектроскопии по адсорбции на кальций- [6] и стронцийсодержащих [7] цеолитах, причем при повышении температуры возрастает концентрация дикарбониллов, в которых одна из молекул связана через атом кислорода. В связи с этим в качестве одного из возможных объяснений „изотопной изомерии“ CO в цеолите Ni-USY было высказано предположение, что особенностью дикарбонила никеля в цеолите может быть стабилизация структуры, в которой одна из молекул связана через углерод, а другая — через кислород. Такое предположение представляется обоснованным, учитывая уникальные и не вполне понятные свойства катионов никеля в составе адсорбентов и катализаторов. Достаточно вспомнить, что для процесса Сабатье (получения метана и воды из углекислого газа и водорода) почти всегда используются катализаторы на основе никеля [8,9]. На оксиде никеля адсорбция кислорода происходит в необычном, как полагают, синглетном состоянии [10].

Другим возможным объяснением явления „изотопной изомерии“ является неэквивалентность положений молекул CO в решетке цеолита, тогда расщепление спектральных полос объясняется различным окружением молекул CO, связанных с катионом никеля. Однозначно выбрать одно из объяснений на основании полученных экспериментальных данных не представляется возможным, поэтому в данной работе нами предпринята попытка решить этот вопрос с использованием квантово-химического расчета. Проводимые в последние годы квантово-химические исследования цеолитов [11,12] позволяют изучать локальные свойства поверхностных центров и связанных с ними молекул.

В данной работе исследуется Y-цеолит со структурой фожазита (рис. 1), в структуре которого можно выделить суперячейки, содалитовые ячейки и гексагональные призмы. Модуль исследуемого Y-цеолита равен 30 ( $\text{Si}:\text{Al}=30$ ). Следовательно, атомы никеля, которые связаны с алюминием, находятся достаточно далеко, чтобы молекулы CO, адсорбированные на разных внещешеточных катионах никеля, не взаимодействовали друг с другом, а в рассматриваемых кластерных моделях было достаточно включение одного атома алюминия.

Что касается положения ионов никеля в степени окисления +1, то по данным работы [13]  $\text{Ni}^+$  может находиться в следующих положениях:  $S_I$  — в центре шестиугольной призмы, окружен октаэдром из атомов кислорода;  $S_{I'}$  — в содалитовой ячейке вблизи центра окна гексагональной призмы и близко к трем каркасным атомам кислорода;  $S_{II'}$  — в содалитовой ячейке вблизи центра гексагонального окна, выходящего в суперячейку, около трех каркасных атомов кислорода;  $S_{II}$  — в суперячейке по другую сторону от того же гексагонального окна.

Эти представления позволяют сформулировать конкретные цели работы. Прежде всего необходимо выяснить, в каком положении находится катион никеля в решетке цеолита. Затем предстоит установить, каким образом могут связываться молекулы CO с катионом. В частности, возможно ли связывание по кислороду или присоединение двух молекул к катиону с разных сторон, займут ли молекулы эквивалентные позиции, если обе присоединяются к катиону из одной и той же полости. Выяснив это, следует вычислить колебательный спектр кластера в области валентного колебания C–O и сравнить его с экспериментальным.

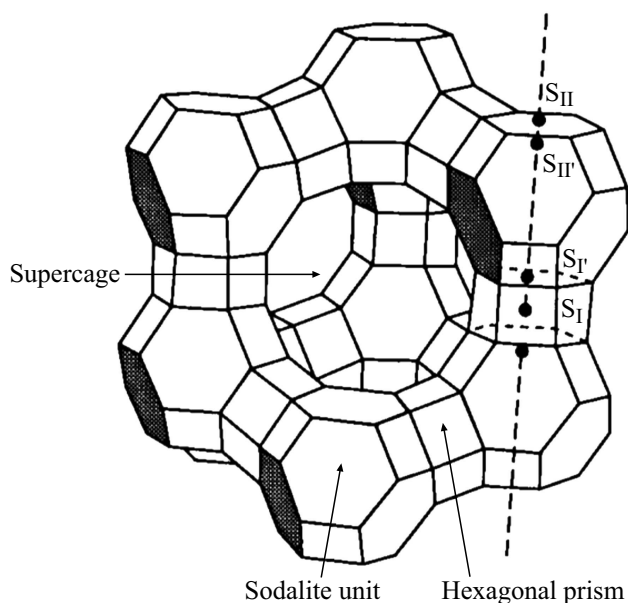


Рис. 1. Структура фожазита и возможные позиции внещешеточных катионов [13].

Экспериментальные [4] и расчетные (I–IV, VI) частоты ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ), масштабирующий коэффициент ( $C$ ) и энергии связывания ( $E_b$ ,  $\text{kJ/mol}$ ) дикарбониллов  $\text{Ni}^+(\text{}^x\text{CO})(\text{}^y\text{CO})$  различного изотопного состава в цеолите Ni-USY

	$x/y$	[4]	I	II	III	IV	VI
$\nu(\text{CO}), \text{cm}^{-1}$	12/12	2097	2109	2098	2100	2115	2099
		2141	2128	2139	2138	2124	2139
	12/13	2065	2075	2064	2077	2075	2069
		2124	2113	2125	2113	2116	2120
	13/12	2060	2065	2063	2055	2067	2059
		2129	2126	2127	2134	2122	2130
	13/13	2050	2063	2051	2052	2066	2051
		2092	2079	2091	2089	2076	2090
$E_b, \text{kJ/mol}$			240	-144	117	-93	-151
$C$			0.9792	0.9713	0.9661	0.9700	0.9642

## Методика расчетов

Исходная кристаллографическая структура Y-цеолита была взята из базы данных [14]. Из элементарной ячейки цеолита, содержащей 576 атомов, были вырезаны следующие структурные элементы: суперячейка, содалитовая ячейка и гексагональная призма, а также различные их комбинации. При этом оборванные кислородные связи насыщались атомами водорода (на рисунках они не показаны).

Для моделирования адсорбционного центра были рассмотрены три модели, в каждой из которых один атом кремния был замещен на алюминий, а в качестве компенсирующего катиона был добавлен один ион  $\text{Ni}^+$ . Первая из них, условно называемая здесь малой моделью, использовалась для изучения зависимости энергии кластера от положения катиона. Поскольку все атомы кремния в структуре фожазита занимают кристаллографически эквивалентные положения, возможные варианты присоединения катиона исчерпываются несколькими случаями его координации к атомам кислорода тетраэдра  $\text{AlO}_4$ , несущего нескомпенсированный отрицательный заряд. Вторая и третья модели служат для моделирования адсорбции CO и вычисления спектра молекул, адсорбированных на цеолите, причем вторая, именуемая ниже средней моделью, воспроизводит адсорбцию на катионах в месте стыка содалитовой ячейки и гексагональной призмы, тогда как третья — в месте стыка суперячейки и содалитовой ячейки. Из-за большого количества атомов, необходимого для воспроизведения геометрии суперячейки, мы именуем ее большой моделью.

Выбор расчетного метода и базиса определялся ранее проведенными исследованиями [15], где для рас-

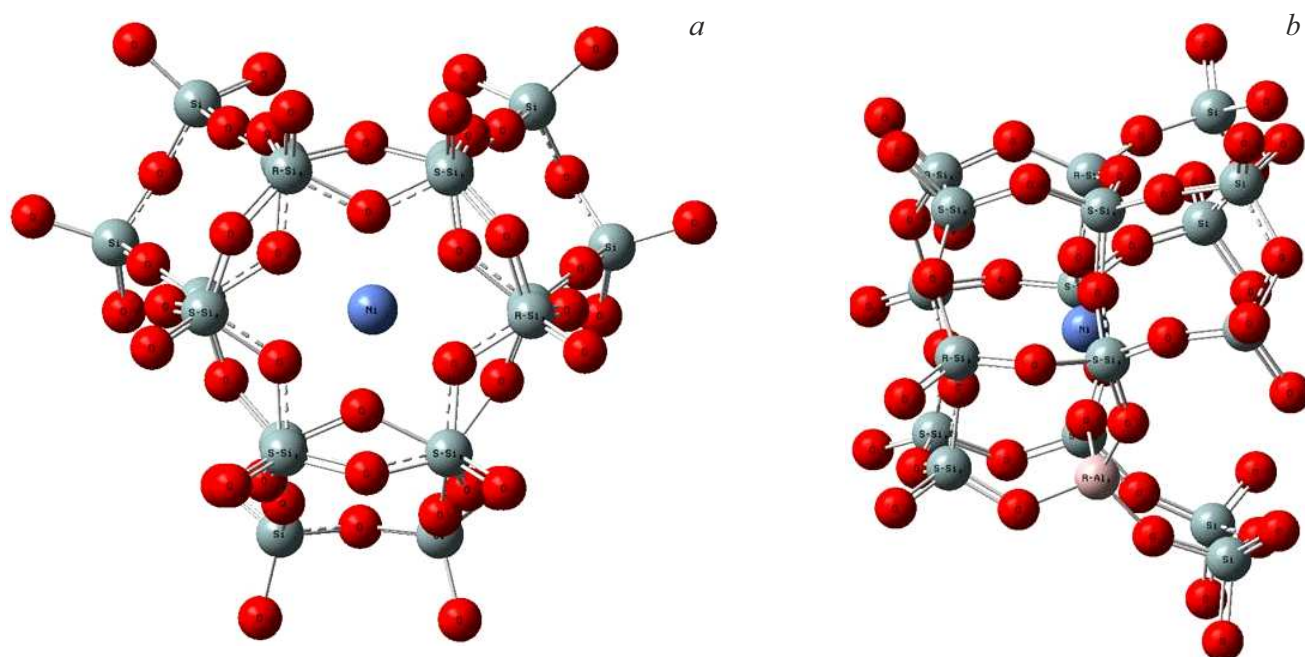


Рис. 2. Малая модель поверхности цеолита: вид сверху (а) и сбоку (b).

четов был выбран гибридный функционал плотности V3LYP с базисным набором 6-31+G(d,p). Для сохранения кристаллической структуры цеолита оптимизация геометрии проводилась частично. В некоторых расчетах учитывалось дисперсионное взаимодействие в рамках эмпирической поправки Гримма (gd3), однако это не дает существенного влияния на рассчитанные колебательные частоты и эти данные мы не приводим. Гармонические частоты молекулы CO приведены в таблице с учетом масштабирующих множителей, которые вычислялись как среднее квадратичное отношение экспериментальных частот совокупности изотопмеров данного комплекса к вычисленным. Энергию связывания молекул CO мы оценивали как разность энергий адсорбционного комплекса и отдельно вычисленных значений энергии модели фрагмента цеолита и молекул CO по следующей формуле:  $E_{SE} = E_{K+2CO} - (E_K + 2E_{CO})$ , где  $E_{SE}$  — энергия связывания двух молекул CO,  $E_K$  — полная энергия модели фрагмента цеолита,  $E_{K+2CO}$  — полная энергия комплекса с молекулами CO,  $E_{CO}$  — полная энергия молекулы CO.

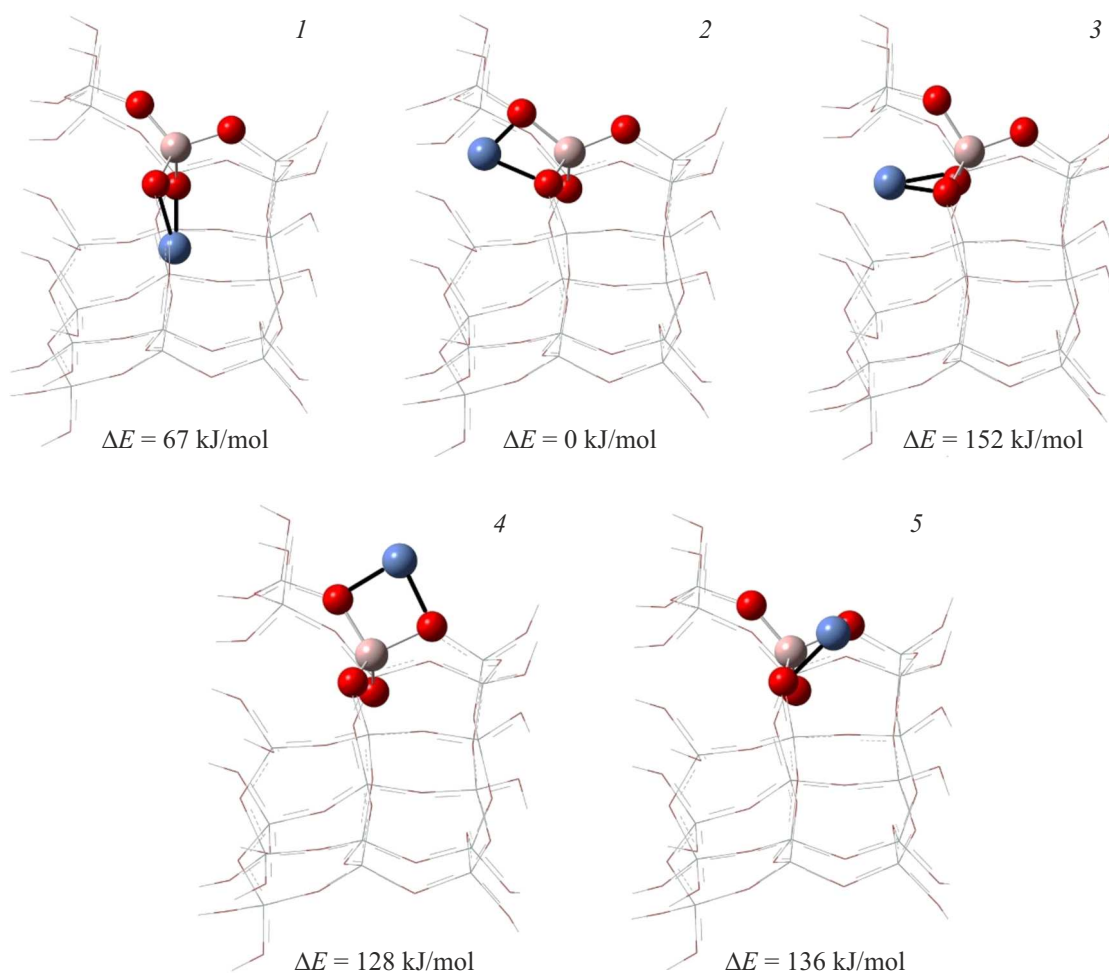
Для построения моделей использовалось программа-визуализатор GaussView 6. Все расчеты проводились с помощью лицензионной программы Gaussian16 [16], установленной на Huawei-кластере в Вычислительном центре СПбГУ [17].

## Результаты исследования и их обсуждение

### Малая модель

Модель состоит из 81 атома: гексагональной призмы и половины содалитовой ячейки (рис. 2). Такая модель хорошо отражает структуру Y-цеолита. При частичной оптимизации геометрии незамороженными оставались катионы  $Ni^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  и атомы кольца на стыке содалитовой ячейки и гексагональной призмы. В рамках этой модели рассматривались 6 возможных вариантов расположения катиона никеля, соответствующих присоединению катиона к двум атомам кислорода различных ребер тетраэдра  $AlO_4$ , как показано на рис. 3.

Согласно расчетам, наиболее энергетически выгодным оказалось положение катиона  $Ni^{2+}$  в структуре 2, что согласуется с литературными данными [13] и соответствует положению  $S_{II}$  (рис. 1). Далее по энергетической шкале следует структура 1, которая соответствует положению  $S_{IV}$  (рис. 1). Следует отметить, что для катионов никеля положения  $S_{II}$  и  $S_{IV}$  практически не отличаются, и катион, смещенный от центра шестичленного окна в сторону атома алюминия, под действием адсорбированных молекул может сдвигаться, например, из содалитовой ячейки (позиция  $S_{IV}$ ) в сторону суперячейки ( $S_{II}$ ). То же можно сказать о положениях  $S_I$  и  $S_{IV}$ . Для дальнейшего исследования адсорбции CO на катионе  $Ni^{2+}$  мы рассматриваем только центры  $S_I$  в рамках средней модели и  $S_{II}$  в рамках большой модели как энергетически наиболее выгодные.



**Рис. 3.** Варианты расположения катиона никеля  $\text{Ni}^{2+}$  в цеолите: 1 — в центре кольца на стыке содалитовой ячейки и гексагональной призмы; 2 — в центре кольца на стыке содалитовой ячейки и суперячейки; 3 — внутри содалитовой ячейки; 4 — в суперячейке в плоскости кольца на стыке содалитовой ячейки и гексагональной призмы; 5 — в суперячейке над серединой гексагональной призмы; 6 — катион  $\text{Ni}^{2+}$  изначально располагался на грани гексагональной призмы, но после оптимизации оказался в положении 4 (на рисунке отсутствует). Разность полных энергий  $\Delta E$  для всех моделей приводится относительно наиболее энергетически выгодной структуры 2.

### Средняя модель

Эта модель состоит из целой гексагональной призмы и целой содалитовой ячейки и содержит 127 атомов (рис. 4). Такая модель лучше отражает локальную структуру Y-цеолита, поэтому на ней рассматривалась адсорбция молекул CO. Катион  $\text{Ni}^{2+}$  расположен в центре кольца на стыке содалитовой ячейки и гексагональной призмы. Для данной модели также проводилась частичная оптимизация геометрии, при которой фиксировались все атомы, кроме катионов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и атомов кольца на стыке содалитовой ячейки и гексагональной призмы.

Для этой модели возможны 8 вариантов адсорбции двух молекул CO с учетом изомерии связывания. Согласно расчетам, связывание молекулы CO на катионе  $\text{Ni}^{2+}$  реализовалось только в пяти случаях, представленных на рис. 5.

### Большая модель

Молекулы CO могут координироваться на катионе никеля не только со стороны содалитовой ячейки или гексагональной призмы, но и со стороны суперячейки, если катион находится в положении II (рис. 5), поэтому была рассмотрена также большая модель (рис. 6), включающая половину содалитовой ячейки и 2/3 суперячейки и состоящая из 163 атомов. Проводилась частичная оптимизация геометрии, при которой фиксировались все атомы, кроме катионов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и атомов кольца на стыке содалитовой ячейки и суперячейки.

Возможные варианты адсорбции двух молекул CO на катионе никеля в большой модели представлены на рис. 7. Согласно расчетам, наиболее выгодным по энергии является комплекс с двумя молекулами CO в суперячейке (рис. 7, структура VI).

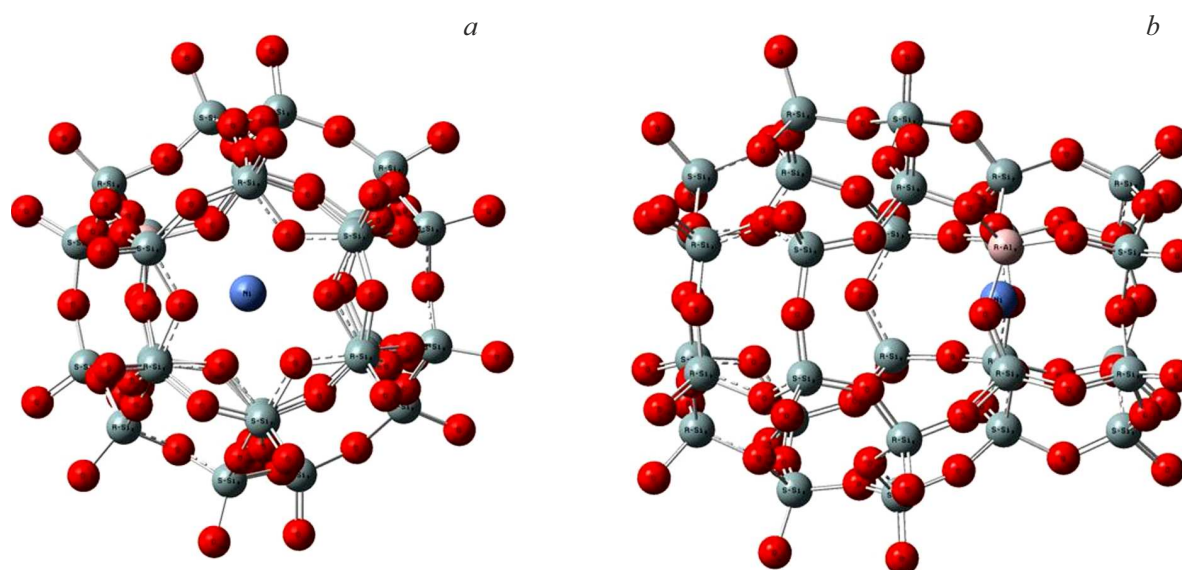


Рис. 4. Средняя модель поверхности цеолита: вид сверху (а) и сбоку (b).

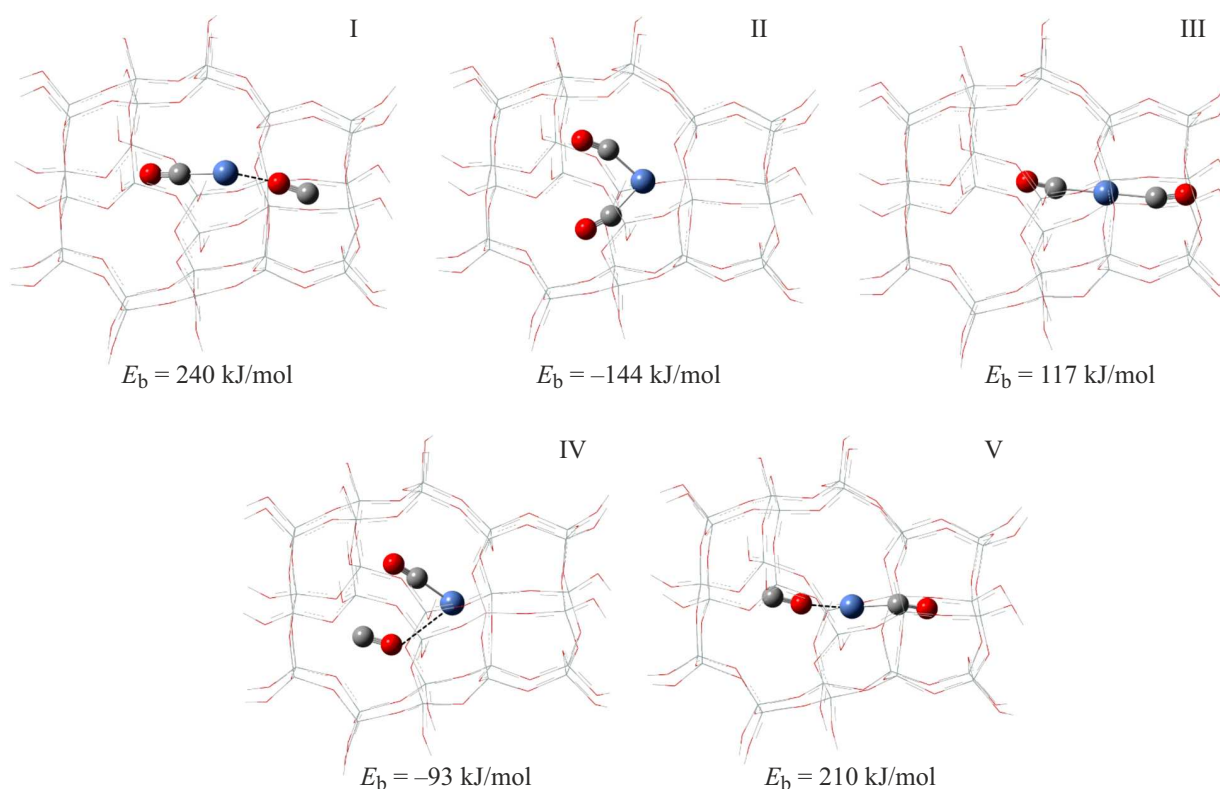


Рис. 5. Варианты адсорбции CO на катионе никеля в средней модели: I — одна молекула CO связана углеродом со стороны содалитовой ячейки, вторая — кислородом со стороны гексагональной призмы; II — обе молекулы CO связаны углеродом со стороны содалитовой ячейки; III — одна молекула CO связана углеродом со стороны содалитовой ячейки, вторая — углеродом со стороны гексагональной призмы; IV — одна молекула CO связана углеродом со стороны содалитовой ячейки, вторая — кислородом со стороны содалитовой ячейки; V — одна молекула CO связана кислородом со стороны содалитовой ячейки, вторая — углеродом со стороны гексагональной призмы.

В рамках исследованных моделей было изучено влияния изотопного замещения на частоты колебаний молекулы CO, адсорбированных на катионе никеля. Ос-

новные результаты расчетов представлены в таблице. Там же приведены значения энергии связывания исследуемых комплексов CO и значения масштабирую-



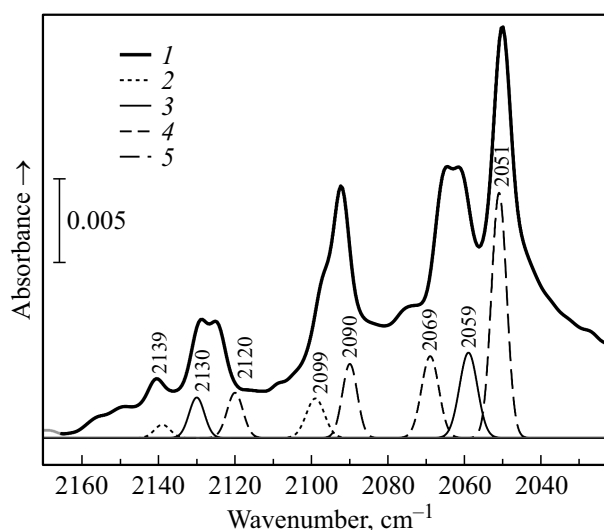
работе [4] как один из вариантов объяснения изотопной изомерии. Действительно, спектры дикарбониллов смешанного изотопного состава заметно отличаются, однако сравнение частот с экспериментальным спектром обнаруживает существенные отличия. Так, расстояние между двумя полосами дикарбониллов одинакового изотопного состава составляет около  $10\text{ cm}^{-1}$  вместо  $56\text{--}58\text{ cm}^{-1}$ , что говорит о слабом взаимодействии между двумя молекулами, а энергия связывания такого комплекса оказывается на  $50\text{ kJ/mol}$  ниже, чем у структуры II. Очевидно, связь через кислород в случае никеля крайне невыгодна, и изомерия связывания вряд ли может быть наблюдаема. Для сравнения отметим, что в случае цеолита CaY, где для наблюдения кислородносвязанной формы адсорбции CO требовалось повышение температуры до  $100^\circ\text{C}$  или выше, энергия изомеризации составляла  $9\text{--}12\text{ kJ/mol}$  [6].

Энергетически наиболее выгодными оказываются структуры II и VI с энергией связывания  $-144$  и  $-151\text{ kJ/mol}$ . Такое различие едва ли существенно, но следует принять во внимание, что структура II реализуется на катионах в положении  $S_{II}$ , нахождение в котором на  $67\text{ kJ/mol}$  менее выгодно, чем в  $S_{II}$ , и есть все основания полагать, что при отношении  $Si : Al = 30$  концентрация катионов достаточно низка, чтобы они могли беспрепятственно занять наиболее выгодные положения. Об этом, на наш взгляд, свидетельствует необычайная узость полос карбониллов, отмеченная в работе [4].

Возможным объяснением изотопной изомерии могла бы стать адсорбция на тех же катионах в позиции  $S_{II}$ , что и в случае VI, но за счет присоединения двух молекул с разных сторон шестигранного окна: одной — со стороны содалитовой ячейки, а другой — из суперячейки с образованием структуры VIII. Однако расчет показывает, что энергия связывания в этом случае оказывается значительно меньше, чем для структуры VI, которая, таким образом, остается вне конкуренции.

Данные для структуры VI, приведенные в таблице, позволяют построить расчетный спектр и сравнить его с экспериментальным. На рис. 8 показан приведенный в работе [4] спектр изотопной смеси  $28\%$   $^{13}\text{CO}$  и  $72\%$   $^{12}\text{CO}$ , адсорбированной на цеолите Ni-USY, где присутствуют полосы дикарбониллов разного изотопного состава. Там же изображены полосы поглощения при частотах, приведенных в таблице для структуры VI, с расчетным соотношением интенсивностей двух составляющих для каждого изотопмера, относительная концентрация которых соответствует обогащению в экспериментально исследованной смеси.

Сравнение результата расчета с наблюдаемым спектром обнаруживает их почти полное совпадение. Действительно, положение шести из восьми полос отличается не более, чем на  $2\text{ cm}^{-1}$ . Лишь для дикарбонила состава  $^{12}\text{CO}^{13}\text{CO}$  обе частоты симметрично сдвинуты на  $4\text{ cm}^{-1}$  по направлению друг к другу, в результате чего различие частот изотопных изомеров составляет не  $5\text{ cm}^{-1}$  как в эксперименте, а  $10\text{ cm}^{-1}$ , тем самым как бы усугубляя различие изотопных изомеров.



**Рис. 8.** Экспериментальный (1) и рассчитанные для структуры VI спектры смеси дикарбониллов различного изотопного состава:  $^{12}\text{CO}^{12}\text{CO}$  (2),  $^{12}\text{CO}^{13}\text{CO}$  (3),  $^{13}\text{CO}^{12}\text{CO}$  (4) и  $^{13}\text{CO}^{13}\text{CO}$  (5). Интенсивности составляющих вычисленного спектра соответствуют соотношению изотопмеров в эксперименте:  $28\%$   $^{13}\text{CO}$  и  $72\%$   $^{12}\text{CO}$ , а контуры представлены гауссианами с шириной на полувысоте  $5\text{ cm}^{-1}$ .

## Выводы

Квантово-химический расчет позволяет выяснить причины проявления „изотопной изомерии“ в спектрах CO, адсорбированного на цеолите Ni-USY с низкой концентрацией алюминия, когда дикарбонилы смешанного изотопного состава обнаруживают в ИК спектре четыре полосы поглощения, принадлежащие двум формам поверхностных соединений, отличающихся взаимным расположением молекул разного изотопного состава. Высказанное ранее [4] предположение, что возможной причиной изомерии является способность CO связываться с катионом никеля через атом кислорода, не подтвердилось. Связывание через кислород возможно, только когда одна из молекул CO координируется со стороны содалитовой ячейки. Такая координация энергетически гораздо менее выгодна, чем связывание двух молекул через атомы углерода, и едва ли может быть наблюдаема.

Эффект изотопной изомерии может быть объяснен неэквивалентным положением двух молекул CO в порах цеолита. Расчет энергий присоединения катиона никеля к модели решетки цеолита позволил найти наиболее выгодное положение катиона, которым в согласии с литературными данными оказалась позиция  $S_{II}$  на стыке содалитовой ячейки с суперячейкой. Наиболее выгодной с точки зрения энергии связи является связывание двух молекул с катионом в позиции  $S_{II}$  таким образом, что обе молекулы CO координируются к катиону никеля со стороны суперячейки, связываясь с ним атомом углерода. Расчет колебательного спектра таких дикарбониллов

смешанного изотопного состава показал хорошее согласие с экспериментально наблюдавшимися спектрами.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ — Куба, грант № 18-53-34004. Исследования проведены с использованием вычислительных ресурсов Ресурсного центра „Вычислительный центр СПбГУ“.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] A.A. Tsyganenko, C.O. Areán, E.E. Platero. *Studies in Surface Sci. and Catalysis*, **130**, 3143–3148 (2000).
- [2] P.Y. Storozhev, V.S. Yanko, A.A. Tsyganenko, G.T. Palomino, M.R. Delgado, C.O. Areán. *Appl. Surface Sci.*, **238**, 390–394 (2004).
- [3] C.O. Areán, G.T. Palomino, A.A. Tsyganenko, E. Garrone. *Int. J. Mol. Sci.*, **3** (7), 764–776 (2002). DOI: 10.3390/i3070764
- [4] R. Belykh, F. Maugé, A. Tsyganenko. *Appl. Catal. A*, **583**, 117140 (2019). DOI: 10.1016/j.apcata.2019.117140
- [5] K. Hadjiivanov, H. Knözinger, M. Mihaylov. *J. Phys. Chem. B*, **106** (10), 2618–2624 (2002). DOI: 10.1021/jp0132782
- [6] А.А. Цыганенко, П.Ю. Сторожев, К.О. Ареан. *Кинетика и катализ*, **45** (4), 562–573 (2004). [A.A. Tsyganenko, P.Yu. Storozhev, C.O. Areán. *Kinet. Catalysis*, **45** (4), 562–573 (2004)].
- [7] E. Garrone, B. Bonelli, A.A. Tsyganenko, M.R. Delgado, G.T. Palomino, O.V. Manoilova, C.O. Areán. *J. Phys. Chem. B*, **107** (11), 2537–2542 (2003).
- [8] X. Su, J. Xu, B. Liang, H. Duan, B. Hou, Y. Huang. *J. Energy Chem.*, **25** (4), 553–565 (2016). DOI: 10.1016/j.jechem.2016.03.009
- [9] I. Graça et al. *Appl. Catal. B*, **147**, 101–110 (2014). DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.08.010
- [10] A.A. Tsyganenko, T.A. Rodionova, V.N. Filimonov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **11** (2), 113–116 (1979).
- [11] C.O. Areán, M.R. Delgado, K. Frolich, R. Bulánek, A. Pulido, G.F. Bibiloni, P. Nachtigall. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 4658–4666 (2008).
- [12] E.P. Hessou, H. Jabraoui, M.T.A.K. Houngué, J.B. Mensah, M. Pastore, M. Badawi. *Zeitschrift für Krist. — Cryst. Mater.*, **234** (7–8), 469–482 (2019). DOI: 10.1515/zkri-2019-0003
- [13] C. Lepetit, M. Che. *J. Phys. Chem.*, **100** (8), 3137–3143 (1996). DOI: 10.1021/jp951718h
- [14] Crystallography Open Database [Электронный ресурс]. URL: <http://nanocrystallography.org/>
- [15] S.M. Seo, W.T. Lim, K. Seff. *Microporous Mesoporous Mater.*, **170**, 67–74 (2013). DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.11.019
- [16] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. *Gaussian 16*, Revision A.03 (Wallingford CT, 2016).
- [17] Computational Center of Saint-Petersburg State University: URL: <http://www.cc.spbu.ru/>