

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРА ТИПА ДЮБУА С СЕМИЧЛЕННЫМИ БИС-
ФОСФИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ И ВНЕШНЕЙ КООРДИНАЦИОННОЙ
СФЕРОЙ ИЗ ФОСФОНОВЫХ ГРУПП**

Воробьев М.С.¹, Ногин Б.О.¹, Кунделев Е.В.¹
Научный руководитель – к. ф. -м. н., доцент Кунделев Е. В.¹
¹Университет ИТМО
Mihailvorobev6928@gmail.com

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 25-73-10198 «Фотокаталитические системы генерации водорода с молекулярными наночастицами и катализаторами типа Дюбуа»

Введение

Повышение эффективности использования возобновляемых источников энергии требует разработки новых подходов и технологий для ее экономичного преобразования и хранения в виде химического топлива. Одним из перспективных подходов является каталитическое расщепление воды для получения чистого водорода, обладающего высокой плотностью энергии [1]. Такой процесс требует разработки эффективного и стабильного катализатора. Одним из наиболее перспективных примеров является семейство молекулярных катализаторов типа Дюбуа с семичленными циклическими бис-фосфиновыми лигандами [2]. При этом еще не были достаточно изучены как экспериментально, так и теоретически свойства водорастворимых катализаторов из данного семейства [1].

Основная часть

Проведено теоретическое исследование процесса генерации водорода с использованием водорастворимого электрокатализатора типа Дюбуа с семичленными циклическими бис-фосфиновыми лигандами и внешней координационной сферой из фосфоновых групп (7NiP). Моделирование данного процесса проводилось путем квантово-химического расчета электрохимических характеристик участвующих в генерации водорода изомеров электрокатализатора 7NiP. Для учета влияния структурной гибкости исследуемого электрокатализатора был проведен конформационный поиск для каждого изомера, участвующего в генерации водорода, с использованием автоматического подхода GOAT в рамках полуэмпирического расширенного метода сильной связи (ХТВ) в энергетическом диапазоне 3 ккал/моль относительно конформера с наименьшей энергией [3,4]. Конформационный поиск для изомеров 7NiP проводился с применением модели неявного учета водной среды (ddCOSMO). Последующая процедура оптимизации геометрии в рамках стационарной теории функционала плотности с применением композитного функционала r2SCAN-3c / def-mTZPP и модели для учета влияния водного растворителя (SMD), позволила определить структуру и энергию конформеров с наименьшей энергией для каждого изомера [5]. Расчет колебательных частот на том же уровне теории для каждого конформера показал, что их геометрические конфигурации соответствуют минимуму энергии на поверхности потенциальной энергии. Все расчеты были выполнены с использованием квантово-химического пакета ORCA [6].

На основании рассчитанной энергии Гиббса для протонированных и депротонированных изомеров электрокатализатора 7NiP были получены соответствующие значения pK_a . Также были рассчитаны стандартные окислительно-

восстановительные потенциалы относительно нормального водородного электрода для изомеров электрокатализатора 7NiP. Анализ полученных в рамках данной работы электрохимических характеристик показал их количественное и качественное согласие с ранее представленными теоретическими и экспериментальными данными в литературе для аналогичных электрокатализаторов.

Выводы

Проведено теоретическое исследование процесса генерации водорода на электрокатализаторе типа Дюбуа с семичленными циклическими бис-фосфиновыми лигандами и внешней координационной сферой из фосфоновых групп. В результате выполненных квантово-химических расчетов были получены значения pK_a , а также окислительно-восстановительные потенциалы для основных изомеров электрокатализатора 7NiP. Анализ полученных квантово-химических характеристик позволил выявить наиболее вероятный механизм электрокаталитической генерации водорода.

Литература

1. Stewart M. P., Ho M.-H., Wiese S., Lindstrom M. L., Thogerson C. E., Raugei S., Bullock R. M., Helm M. L. High catalytic rates for hydrogen production using nickel electrocatalysts with seven-membered cyclic diphosphine ligands containing one pendant amine // *Journal of the American Chemical Society*. 2013. Vol. 135. P. 6033–6046.
2. Wiedner E. S., Appel A. M., Raugei S., Shaw W. J., Bullock R. M. Molecular catalysts with diphosphine ligands containing pendant amines // *Chemical Reviews*. 2022. Vol. 122. P. 12427–12474.
3. Bannwarth C., Ehlert S., Grimme S. GFN2-xTB—An Accurate and Broadly Parametrized Self-Consistent Tight-Binding Quantum Chemical Method with Multipole Electrostatics and Density-Dependent Dispersion Contributions // *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2019. Vol. 15, no. 3. P. 1652-1671. DOI: 10.1021/acs.jctc.8b01176.
4. De Souza B. GOAT: A Global Optimization Algorithm for Molecules and Atomic Clusters // *Angewandte Chemie International Edition*. 2025. Vol. 64, no. 18. P. e202500393. DOI: 10.1002/anie.202500393.
5. Grimme S., Hansen A., Ehlert S., Mewes J. r2SCAN-3c: A 'Swiss army knife' composite electronic-structure method // *The Journal of Chemical Physics*. 2021. Vol. 154. P. 064103. DOI: 10.1063/5.0040021.
6. Neese F. The ORCA program system // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. 2012. Vol. 2, no. 1. P. 73-78. DOI: 10.1002/wcms.81.