

УДК 544.473:546.92

Д. Р. Исаков, Г. М. Храпковский, А. Г. Шамов

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ КОНВЕРСИИ ЭТИЛЕНА
НА КЛАСТЕРЕ Pt_4 МЕТОДОМ DFT. ЧАСТЬ 1

Ключевые слова: кластер платины, DFT, этилен.

Проведено теоретическое исследование механизма превращения этилена на нейтральном тетраэдрическом кластере Pt_4 с использованием метода теории функционала плотности в полном скалярном релятивистском приближении в базе гауссовых функций.

Keywords: platinum cluster, DFT, ethylene.

*Theoretical study conversion of ethylene on neutral Pt_4 clusters was using DFT method in all-electron scalar relativistic approximation in Gaussian-basis.***Введение**

В первой части [1] кроме подробного анализа литературы, мы рассмотрели процесс превращения первой молекулы этилена на нейтральном тетраэдрическом кластере Pt_4 . Был установлен механизм дегидрирования этилена, выявлены альтернативные пути, которые из-за высоких барьеров активации оказались не конкурентоспособными. В этой работе мы продолжаем исследование превращения малых углеводородов на кластерах платины на примере конверсии двух молекул этилена на нейтральном тетраэдрическом кластере Pt_4 .

Дальнейшее протекание реакции будет рассмотрено в последующих публикациях. В процессе изучения были получены многочисленные данные о структуре реагентах, переходных состояниях (ПС) и продуктах элементарных стадий сложной многостадийной реакции. В данном сообщении мы приводим только наиболее существенные для понимания механизма сведения о барьерах важнейших процессов.

1. Методика исследования

Исследование каталитической реакции этилена проводилось на тетраэдрическом кластере Pt_4 . Расчеты проводились с использованием метода теории функционала плотности PBE [2] в полноэлектронном скалярном релятивистском приближении [3] в базе гауссовых функций L11 [4], реализованном в программе Priroda [5] с учетом корреляционных поправок [3]. Были локализованы все интермедиаты, разделяющие их переходные состояния, и рассчитаны пути реакции, соединяющие реагенты и продукты для каждой элементарной стадии. Тип обнаруженных экстремумов (минимумы или переходные состояния) определялся путем расчета собственных значений матрицы силовых констант (частот нормальных колебаний). Исследования проводились на синглетной поверхности потенциальной энергии.

2. Результаты и их обсуждение

Каталитические процессы, протекающие на кластерах переходных металлов весьма разнообразны.

Ранее проведенные нами исследование позволили выявить наиболее энергетически выгодные направления реакций превращения углеводородов на кластерах платины [6], которые учитывались и при проведении данной работы. На рисунке 1 представлены результаты изучения ППЭ для механизма превращения двух молекул этилена на тетраэдрическом кластере Pt_4 .

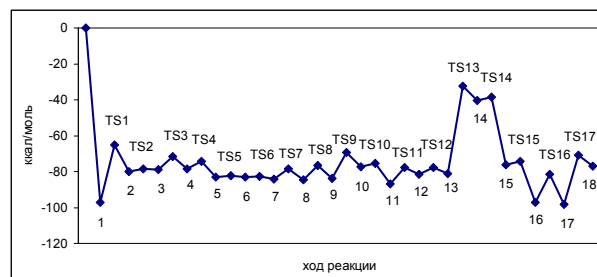


Рис 1 - Сечение ППЭ для реакции превращения двух молекул этилена на нейтральном тетраэдрическом кластере Pt_4 . За ноль принята сумма энтальпий изолированных реагентов двух молекул этилена и нейтрального тетраэдрического кластера Pt_4

При взаимодействии молекулы этилена с кластером $Pt_4C_2H_4$ образуется предреакционная структура 1 (рис. 2), энтальпия которой на 97.2 ккал/моль ниже, чем сумма энтальпий образования изолированных молекул реагентов. Следующая стадия процесса (барьер 31.8 ккал/моль) связана с разрывом C-H связи в этилене, что приводит к разрыву связи C-Pt с образованием структуры 2 (рис.2). Стоит отметить, что на этой стадии хорошо видно влияние связи Pt-H на связь Pt-Pt. Таким образом, образование связей Pt-H приводит к удлинению соседней связи Pt-Pt, которое выражено тем сильнее, чем больше угол H-Pt-Pt приближается к линейному. За счет влияния водорода расстояние Pt2-Pt4 и Pt3-Pt4 изменяется от структуры 1 к структуре 2 от 2.85 Å и 2.69 Å до 2.5 Å и 2.88 Å соответственно.

Далее с небольшим барьером (1.64 ккал/моль) образуется структура 3, после чего происходит миграция атома водорода на соседний атом платины через мостиковое положение между двумя атомами платины (3→4), при этом связь Pt-Pt удлинняется с 2.65 Å до 2.83 Å. Однако на следующей стадии (5→6, барьер 0.9 ккал/моль), после ухода атома водорода из мостикового положения, эта связь Pt-Pt восстанавливается до 2.68 Å.

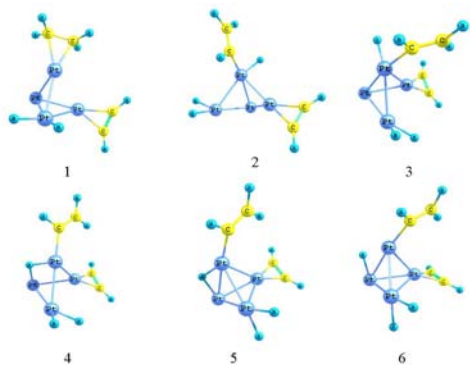


Рис 2 - Интермедиаты для реакции превращения двух молекул этилена на нейтральном тетраэдрическом кластере Pt₄

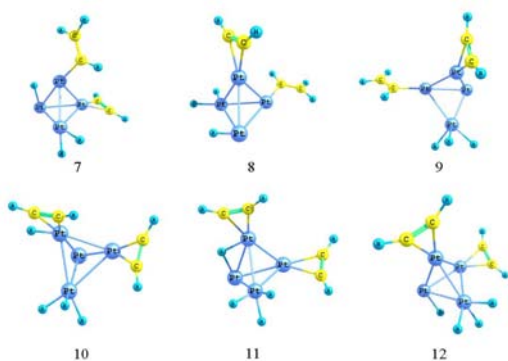


Рис 3 - Интермедиаты для реакции превращения двух молекул этилена на нейтральном тетраэдрическом кластере Pt₄

Стадия 6 → 7 связана с небольшим изменением геометрии, поэтому требует малой энтальпии активации 0.57 ккал/моль. С барьером 5.6 ккал/моль (7 → 8) происходит перемещение атома водорода от одного мостикового положения между атомами платины в другое, с последующим (8 → 9, барьер 7.7 ккал/моль) переносом его на соседний атом платины, где уже находится два атома водорода (структура 9, рис. 3).

Процесс (9 → 10) отрыва атома водорода от углерода с последующей миграцией водорода на атом платины с образованием ацетиленового фрагмента происходит с барьером 14.5 ккал/моль. После чего атом водорода мигрирует на свободный соседний атом платины (10 → 11 → 12, барьеры 1.84 ккал/моль и 8.9 ккал/моль, соответственно) через мостиковое положение (структура 11, рис. 3). При миграции атома водорода в мостиковое положение связь Pt-Pt так же изменяется (от 2.55 Å до 2.74 Å с последующим

уменьшением до 2.64 Å у структур 10, 11 и 12 соответственно). Стоит обратить внимание, что относительно высокий барьер (8.9 ккал/моль, 11 → 12) возможно связан с тем, что миграция атома водорода происходит от одного мостикового положения между атомами водорода в другое.

С энтальпией активации 3.66 ккал/моль происходит увеличение расстояния между атомами платины (от 2.64 Å до 2.8 Å) на которых располагаются ацетиленовые фрагменты (12 → 13)

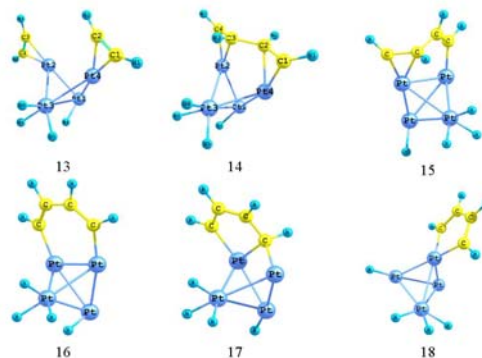


Рис 4 - Интермедиаты для реакции превращения двух молекул этилена на нейтральном тетраэдрическом кластере Pt₄

Лимитирующей стадией процесса в целом является процесс (13 → 14) димеризации ацетиленовых фрагментов с образованием связи углерод-углерод (энтальпия активации 48.5 ккал/моль), при этом расстояния C-C уменьшается с 4.47 Å (структура 13, рис. 4) до 1.5 Å (структура 14, рис. 4).

Далее (14 → 15) с барьером 2.2 ккал/моль происходит разрыв связи атома углерода с атомом платины, при этом расстояния Pt-C увеличивается с 2.1 Å (структура 14, рис. 4) до 3 Å (структура 15, рис. 4).

С еще меньшим барьером 2.1 ккал/моль происходит второй разрыв связи атома углерода с атомом платины (15 → 16), при этом расстояния Pt-C также увеличивается с 2.1 Å (структура 15, рис. 4) до 3 Å (структура 16, рис. 4). В структуре 16 (рис.4) все четыре атома углерода расположены в одной плоскости.

После чего происходит миграция атома углерода в мостиковое положение между атомами платины. Этот процесс 16 → 17 происходит с барьером 15.6 ккал/моль, столь высокий барьер объясняется сильным изменением геометрии образовавшейся структуры. Так расстояние Pt-Pt увеличивается от 2.5 Å (структура 16, рис. 4) до 3.1 Å (структура 17, рис. 4), а образующаяся связь Pt-C уменьшается с 3.4 Å (структура 16, рис. 4) до 2.1 Å (структура 17, рис. 4), кроме того сильно меняются и другие расстояния между связями Pt-Pt.

Заключительной стадией в рассматриваемом процессе является перемещение атома углерода из мостикового положения между атомами платины на атом платины, где уже находится другой атом углерода. Эта стадия 17 →

18 происходит с еще большей энергией активации (27.42 ккал/моль), чем предыдущая, при этом восстанавливается связь Pt-Pt (от 3.1 Å (структура 17, рис. 4) до 2.5 Å (структура 18, рис. 4)). При этом стоит отметить, что все четыре атома водорода, которые располагаются на разных атомах платины, расположены практически в одной плоскости.

Выводы

В работе приводятся результаты исследования процесса превращения двух молекул этилена на нейтральном тетраэдрическом кластере Pt₄. Установлен механизм этого процесса и определена лимитирующая стадия (13 → 14, энтальпия активации 48.5 ккал/моль), которая является димеризацией ацетиленовых фрагментов с образованием связи углерод-углерод.

В следующих работах мы продолжим

исследовать процесс конверсии молекул этилена на нейтральном тетраэдрическом кластере Pt₄ и рассмотрим механизм присоединения третьей молекулы этилена с возможностью получения молекулы бензола.

Все расчеты были выполнены в Межведомственном суперкомпьютерном центре РАН.

Литература

- [1] Д.Р. Исаков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестн. Казанского технол. ун-та.*, 17, 16-20 (2012)
- [2] J.P. Perdew, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865-3868 (1996)
- [3] K.G. Dyall, *J. Chem. Phys.*, 100, 2118-2127 (1994)
- [4] D.N. Laikov, *Chem. Phys. Lett.*, 461, 116-120 (2005)
- [5] D.N. Laikov, *Chem. Phys. Lett.*, 281, 151-156 (1997)
- [6] Д.Р. Исаков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Изв. РАН. Сер. хим-кая.*, 11, 2106-2108 (2010)