

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

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ КОНВЕРСИИ ЭТИЛЕНА НА КЛАСТЕРЕ Pt_4 МЕТОДОМ DFT. ЧАСТЬ 3*Ключевые слова:* кластер платины, DFT, этилен.*Проведено теоретическое исследование механизма превращения трех молекул этилена на нейтральном тетраэдрическом кластере Pt_4 с использованием метода теории функционала плотности в полном скалярном релятивистском приближении в базисе гауссовых функций.**Keywords:* platinum cluster, DFT, ethylene.*Theoretical study conversion of three molecules of ethylene on neutral Pt_4 clusters was using DFT method in all-electron scalar relativistic approximation in Gaussian-basis.***Введение**

В первой [1] и во второй [2] части мы уже делали подробного анализа литературы, однако за это время появились новые публикации. Так в работе [3] был изучен механизм реакции в газовой фазе атома Pt с молекулой этана на синглетной и триплетной поверхности потенциальной энергии с помощью CCSD (T) // BPW91/6-311++G(D,P), Lanl2dz уровне. Были исследованы получение двух продуктов: $PtC_2H_4 + H_2$ и $(H) 2Pt + C_2H_4$, в обоих случаях лимитирующей стадией является процесс десорбции H_2 и C_2H_4 соответственно, что хорошо согласуется с нашими результатами. В исследовании [3] синглетная поверхность в начале выше по энергии, чем триплетная, однако в процессе реакции происходит пересечение поверхностей потенциальной энергии и более выгодной становится синглетная поверхность, что лишний раз подтверждает правильность нашего выбора (синглетной поверхности) для исследования механизма реакции по получению бензола из этилена на нейтральном тетраэдрическом кластере Pt_4 .

С помощью этого же метода эти же авторы исследовали [4] и реакцию атома Pt с молекулой пропана на синглетной и триплетной поверхности потенциальной энергии. Как и в случае этана в начале реакция была триплетной, а потом на синглетной поверхности. Основными продуктами являлись $PtC_3H_6 + H_2$ и $PtCH_2 + C_2H_6$, в то время как вероятность образование $PtC_2H_4 + CH_4$ очень мала.

Продолжаются исследования по активации метана различными кластерами. В работе [5] с помощью метода B3LYP в DZP базисе был исследован процесс на кластере Ni_2 , а в работе [6] исследовали реакцию кластера Fe_4 с метаном с помощью BPW91/6-311+G*. Лимитирующей стадией является разрыв второй C-H связи. Кроме того авторы указывают, что различные по размеру кластеры могут иметь разную каталитическую активность и селективность, что так же согласуется с нашими результатами.

Мы рассмотрели процесс превращения первой [1] и второй [2] молекулы этилена на нейтральном тетраэдрическом кластере 1Pt_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 трех молекул этилена на нейтральном тетраэдрическом кластере 1Pt_4 .

В процессе изучения были получены многочисленные данные о структуре реагентам, переходных состояний (ПС) и продуктов 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 [7] в полноэлектронном скалярном релятивистском приближении [8] в базисе гауссовых функций L11 [9], реализованном в программе Priroda [10] с учетом корреляционных поправок [8]. 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 исследования позволили выявить наиболее энергетически выгодные направления реакций превращения углеводородов на кластерах платины [11-15], которые учитывались и при проведении данной работы. На рисунке 1 представлены результаты изучения ППЭ для механизма превращения трех молекул этилена на тетраэдрическом кластере 1Pt_4 .

При взаимодействии молекулы этилена с кластером 1Pt_4C_2H_4 образуется предреакционная структура 1 (рис. 2), энтальпия которой на 130.2

ккал/моль ниже, чем сумма энтальпий образования изолированных молекул реагентов. Следующая стадия процесса (барьер 29.6 ккал/моль) связана с разрывом С-Н связи в этилене, что приводит к разрыву связи С-Рt с образованием структуры 2 (рис.2). Стоит отметить, что чем больше углеводородов адсорбируется на кластере Pt₄, тем яснее проявляется эффект «разрушения» т.е. хорошо видно влияние образующихся связей Рt-Н и Рt-С на связь Рt-Рt. Таким образом, образование связей Рt-Н и Рt-С приводит к сильному удлинению соседней связи Рt-Рt, которое выражено тем сильнее, чем больше угол Н-Рt-Рt приближается к линейному.

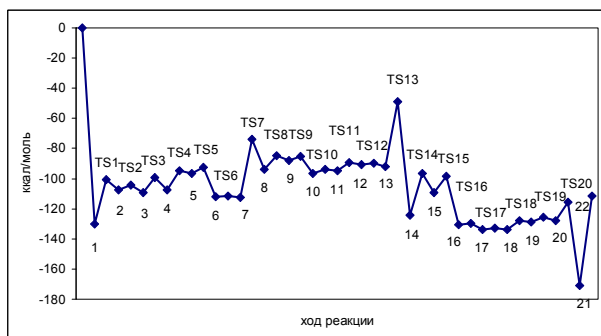


Рис 1 - Сечение ППЭ для реакции превращения трех молекул этилена на нейтральном тетраэдрическом кластере Pt₄. За ноль принята сумма энтальпий изолированных реагентов трех молекул этилена и нейтрального тетраэдрического кластера Pt₄

Далее с небольшим барьером (3 ккал/моль) происходит миграция атома водорода на соседний атом платины через мостиковое положение между двумя атомами платины (структура 3, рисунок 2), при этом связи С-Н и Рt-Н изменяются от 1.28 Å и 3.36 Å до 2.52 Å и 1.85 Å, соответственно. Однако стоит отметить, что в этом случае, когда атом водорода находится в мостиковом положении между атомами платины, длина связи Рt-Рt практически не изменяется (2.72 Å), но после ухода атома водорода (3→4, барьер 9.7 ккал/моль) удлиняется расстояние двух связей Рt-Рt до 2.82 Å (структура 4, рисунок 2). Возможно, что это связано с изменением угла С-Рt-Рt с 125° до 80°.

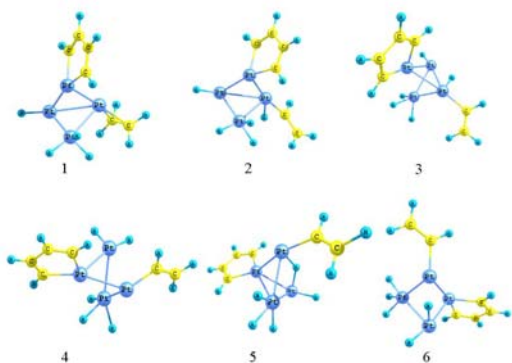


Рис 2 - Интермедиаты для реакции превращения трех молекул этилена на нейтральном тетраэдрическом кластере Pt₄

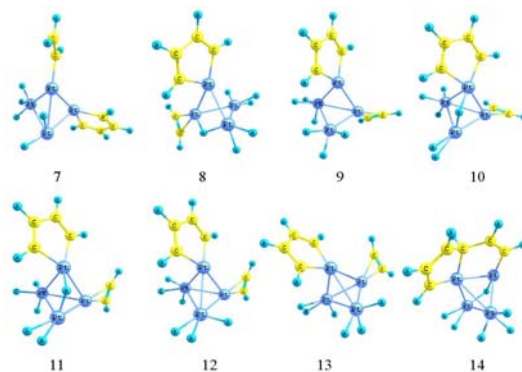


Рис 3 - Интермедиаты для реакции превращения трех молекул этилена на нейтральном тетраэдрическом кластере Pt₄

Далее на стадиях 4 → 5 → 6 → 7 с барьерами 12.8, 3.82, 0.61 ккал/моль угол С-Рt-Рt вновь увеличивается и тетраэдрическая структура кластера Рt₄ восстанавливается. Это происходит через вновь образующиеся мостиковые структуры с участием атома водорода (структура 5 и структура 6, рисунок 2), но такие изменения энергетически выгодны, так как общая энергия системы понижается (у структуры 5 энтальпия -96.5 ккал/моль, а у структуры 6 энтальпия -112.5 ккал/моль).

Затем происходит образование третьей молекулы адсорбированного ацетилен, за счет отрыва атома водорода (барьер 38.3 ккал/моль, рис. 3, структура 8). При этом происходит синхронный процесс разрыва связи С-Н, образование связи Рt-С с одновременной миграцией атома водорода сразу в мостиковое положение между атомами платины, при чем на атом платины, где уже располагается два атома водорода, из-за этого расстояние Рt-Рt увеличивается с 2.72 Å до 2.9 Å.

На следующей стадии (8→9, барьер 9.5 ккал/моль) происходит миграция атома водорода из мостикового положения между двумя атомами платины и связь Рt-Рt восстанавливается (2.71 Å), однако за счет влияния связей Рt-Н, расстояние между другой связью Рt-Рt увеличивается до 3 Å.

После этого, как и в случае стадий 4→5 происходит обратная миграция атома водорода в мостиковое положение между атомами платины с последующей не большой изомеризацией, которая подготавливает систему к димеризации двух углеводородов (С₂Н₂ и С₄Н₄). Барьеры этих стадий (9 → 10 → 11 → 12 → 13) 2.37 ккал/моль, 2.63 ккал/моль, 5.14 ккал/моль и 1.1 ккал/моль соответственно.

Далее (13 → 14, рисунок 3) с энергией активации 43.2 ккал/моль образуется линейный углеводород С₆Н₆. Несмотря на высокий барьер, общая энергии системы сильно понижается от -92 ккал/моль (структура 13) до -124 ккал/моль (структура 14). Расстояние образующейся связи С-С изменяется от 4.25 Å до 1.5 Å. Здесь есть несколько интересных моментов, во-первых, у структуры 13 (рисунок 3) на двух атомах платины располагаются по три атома водорода, при чем находятся они в

одной плоскости. Во-вторых, связь Pt-Pt над которой происходит образование линейного углеводорода C_6H_6 сильно укорачивается от 1.8 Å до 2.55 Å и даже несмотря на то, что один из атомов водорода в структуре 14 (рисунок 3) переходит в мостиковое положение между двумя атомами платины, тетраэдрическая структура кластера Pt_4 сохраняется, если даже не сказать, что кластер «сжимается» (максимальное расстояние между любыми атомами платины составляет 2.75 Å).

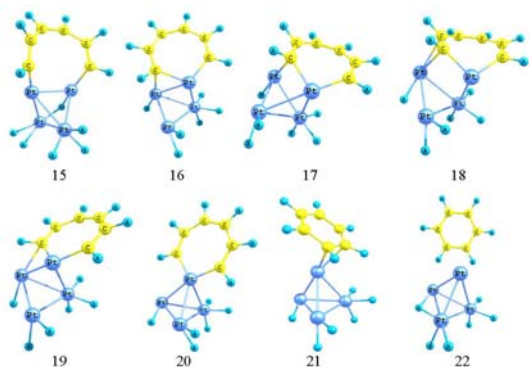


Рис 4 - Интермедиаты для реакции превращения трех молекул этилена на нейтральном тетраэдрическом кластере Pt_4

На стадии $14 \rightarrow 15$ с барьером 27.7 ккал/моль происходит разрыв связи C-Pt с образованием цепочки неопределенного углеводорода, который соединен с кластером платины только боковыми атомами углерода (структура 15, рисунок 4). Отметим, что тетраэдрическая структура кластера сохраняется.

Миграция атома углерода на атом платины, где уже располагается другой атом углерода требует 11 ккал/моль ($15 \rightarrow 16$) и происходит через образование структуры, в котором атом углерода находится в мостиковом положении между атомами платины, при этом связь Pt-Pt растягивается от 2.48 Å до 2.78 Å, растягиваются так же и другие связи Pt-Pt, но атомы углерода располагаются уже в одной плоскости.

Далее ($16 \rightarrow 17 \rightarrow 18 \rightarrow 19$) следует малозначительная изомеризация с барьерами 0.85 ккал/моль, 0.72 ккал/моль и 5.86 ккал/моль, в которой сначала происходит адсорбция атома углерода на атом платины (структура 18, рисунок 4), а потом его десорбция (структура 19, рисунок 4). При этом атомы углерода уже не располагаются в одной плоскости.

После чего с энергией активации всего в 3.2 ккал/моль происходит ($19 \rightarrow 20$) уход атома углерода из мостикового положения (структура 20, рисунок 4) и все шесть атомов углерода снова расположены в одной плоскости, а почти все связи Pt-Pt немножко укорачиваются, при этом один атом водорода остается в мостиковом положении.

С барьером 12.1 ккал/моль происходит ($20 \rightarrow 21$) образование связи C-C с замыканием цепи линейного углеводорода и образованием адсорбированной молекулы бензола. При этом расстояние C-C уменьшается с 3 Å до 1.44 Å. Все атомы углерода так же располагаются в одной

плоскости, но если раньше они находились практически в одной плоскости с одной из граней тетраэдра, то в образовавшейся структуре 21 (рисунок 4) бензольное кольцо смещено, почти под 90° . Стоит отметить, что расстояние Pt-Pt между всеми атомами платины не превышает 2.75 Å, при том, что один атом водорода в мостиковом положении между двумя атомами платины т.е. сохранилась тетраэдрическая структура кластера платины Pt_4 .

Заключительной стадией в рассматриваемом процессе является стадия десорбции молекулы бензола (структура 22, рисунок 4), которая и является лимитирующей с энтальпией активации 59 ккал/моль. Вместе с тем следует иметь в виду, что энергия десорбированной молекулы бензола существенно ниже сумм энергий исходных молекул этилена и нанокластера Pt_4 .

Выводы

В работе приводятся результаты исследования процесса превращения трех молекул этилена на нейтральном тетраэдрическом кластере Pt_4 . Установлен механизм этого процесса и определена лимитирующая стадия ($21 \rightarrow 22$, энтальпия активации 59 ккал/моль), которая является десорбцией молекулы бензола.

Следует отметить, несмотря на то, что в процессе реакции структура нейтрального тетраэдрического кластера Pt_4 сильно искажается, в конце процесса кластер принимает первоначальную форму, это значит, что происходит регенерация катализатора. Исследование в данном направлении будет продолжены, необходимо более глубокое изучение активности катализатора от его состава и строения.

Но уже сейчас можно сделать вывод, что проведенное теоретическое исследование показывает принципиальную возможность нового энергетически приемлемого процесса получения бензола из трех молекул этилена на нанокластере Pt_4 . Если учесть, что ранее нами был изучен процесс получения этилена из метана (через образование этана из двух молекул этана). То использование нанокластеров платины открывает возможность разработки новых методов получения ароматических углеводородов из метана.

Все расчеты были выполнены в Межведомственном суперкомпьютерном центре РАН.

Литература

- [1] Д.Р. Исаков, А.Г. Шамов, Г.М. Храповский, *Вестн. Казанского технол. ун-та.*, **17**, 16-18 (2012)
- [2] Д.Р. Исаков, А.Г. Шамов, Г.М. Храповский, *Вестн. Казанского технол. ун-та.*, **20**, 36-39 (2012)
- [3] F-M Lia, H-Q Yanga, *Theor. Comput. Chem.*, **994**, 112-120 (2012)
- [4] J.P. Perdew, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865-3868 (1996)
- [5] J. Yanga, J. Miao, *Theor. Comput. Chem.*, **996**, 117-124 (2012)

- [6] Q. Sun, Z. Li, *Chem. Phys. Lett.*, **550**, 41-46 (2012)
[7] K.G. Dyall, *J. Chem. Phys.*, **100**, 2118-2127 (1994)
[8] D.N. Laikov, *Chem. Phys. Lett.*, **461**, 116-120 (2005)
[9] D.N. Laikov, *Chem. Phys. Lett.*, **281**, 151-156 (1997)
[10] Д.Р. Исаков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *ЖОХ.*, **81**, 4, 691-692 (2011)
[11] Д.Р. Исаков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестн. Казанского технол. ун-та*, **7**, 7-15 (2010)
[12] Д.Р. Исаков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестн. Казанского технол. ун-та.*, **7**, 16-21 (2010)
[13] Д.Р. Исаков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестн. Казанского технол. ун-та.*, **1**, 157-159 (2010)
[14] Д.Р. Исаков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестн. Казанского технол. ун-та.*, **7**, 22-26 (2010)
[15] Д.Р. Исаков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Изв. РАН. Сер. хим-кая.*, **11**, 2106-2108 (2010)

© **Д. Р. Исаков** – канд. хим. наук, отдел компьютерной химии КНИТУ; **Г. М. Храпковский** – д-р хим. наук, проф. каф. катализа КНИТУ; **А. Г. Шамо́в** – начальник отделения информатизации КНИТУ, shag51@live.ru.