

Введение В последние годы во многих странах (России, США, Канаде, Германии, Японии, Китае) проводятся экспериментальные и теоретические исследования по изготовлению и изучению каталитической активности нанокластеров металлов строго определенного размера. Важной особенностью малых кластеров металлов является немасштабируемый режим – с изменением размера частиц их каталитическая активность существенно изменяется. Один из важнейших катализаторов, используемый в современной химической промышленности – платина, успешно применяется в виде малых частиц – нано- и субнано-кластеров на оксидной подложке давно. Однако лишь недавно современные нанотехнологические методы приготовления хорошо структурированных кластеров платины как на подложке, так и свободных нейтральных кластеров платины и их ионов, предоставили возможность непосредственного изучения их реакций с малыми органическими молекулами. Так, например, в работе [1] изучены свойства нанесенных на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  высокодисперсных платиновых катализаторов с различным размером частиц активного компонента и установлена возможность регулирования состояния платины на поверхности носителя за счет изменения деталей процедуры приготовления катализатора. Для изучения строения и каталитической активности кластеров платины с целью интерпретации и дополнения результатов эксперимента важное значение приобретает использование квантово-химических методов. Моделирование кластеров переходных металлов в настоящее время является интенсивно развивающейся областью теоретических и экспериментальных исследований. Большое внимание уделяется изучению структурной эволюции кластеров, методам поиска наиболее стабильных изомеров кластеров (глобальных минимумов) и механизмам химических реакций с их участием. Вместе с тем, несмотря на большое число опубликованных работ, исследователи обычно используют периодические псевдопотенциалы, или эффективные остовные потенциалы (ECP) для кластеров, которые дают ошибку в описании электронных состояний металлов, и систематически предпочитают 3D-структуры плоским. В работах [2, 3] для изучения адсорбции на металлах рекомендуют использовать обменно-корреляционные функционалы семейства PBE. Более надежными являются результаты, полученные с использованием релятивистских полноэлектронных расчетов [4]. В обзоре [5] рассматривается применение высокоуровневых квантово-химических расчетов методом функционала плотности для моделирования гетерогенных каталитических систем на основе переходных металлов. До настоящего времени теоретически исследован процесс дегидрирования метана на малых кластерах платины [6]; на больших кластерах изучена только адсорбция углеводородов [7]. Определены [8-13] строение и реакционная способность частиц Pt<sub>6</sub> в силикалите, натриевой и водородной формах цеолита типа ZSM-5. Анализ литературы показывает, при изучении

нанокластеров платины было установлено [14], что отобранные по размеру платиновые кластеры, состоящие из 8-10 атомов, стабилизированные на твердом носителе, обладают в 40-100 раз большей активностью в окислительном дегидрировании пропана, чем ранее изученные катализаторы на основе оксида ванадия и платины. Платиновые катализаторы подвергаются отравлению N- и S-ядами. Однако, имеются экспериментальные указания на то что малые кластеры платины на подложке из кислотных оксидов (мордернит) [15] показывают высокую активность и в присутствии ядов [16]. Одним из важнейших процессов, эффективность которых может быть существенно повышена за счет использования нанокластеров платины, является реакция дегидрирования углеводородов. Этой проблеме посвящено ряд экспериментальных и теоретических исследований [17,18]. Вместе с тем, детальное изучение структуры нейтральных, катионных, анионных кластеров платины, исследование на них механизма дегидрирования метана, а также реакции образования этана из двух молекул метана в зависимости от размера, строения кластера и наличия подложки в рамках одного метода долгое время не проводилось. В работах [19-26] были частично восполнены отмеченные пробелы и были получены новые сведения о структуре нанокластеров платины и механизмы реакции дегидрирования углеводородов на них. Был, в частности, определен порядок относительной стабильности для нейтральных, катионных и анионных кластеров платины. Наиболее стабильные изомеры нейтральных кластеров  $Pt_n$  до  $n=6$  имеют плоское строение [18]. Показано, что адсорбция молекулы водорода на малых кластерах платины происходит безактивационно. Полученные гидриды  $Pt_4-9H_2$  имеют удлиненные до  $3.06 \text{ \AA}$  связи Pt-Pt и иной, чем исходные кластеры  $Pt_4-9$ , порядок относительной стабильности. Для  $Pt_4H_2$  наиболее выгодным становится тетраэдрическое расположение атомов платины [19-20]. Выделены лимитирующие стадии реакции дегидрирования метана на нейтральных, катионных и анионных кластерах платины. Найдено объяснение более высокой каталитической активности кластеров  $Pt_3-5$  по сравнению с кластером  $Pt_2$ , наблюдаемое в эксперименте по дегидрированию метана [21-25]. В работе [26] было проведено подробное изучение реакции получения этана из двух молекул метана на различных по размеру и строению кластерах платины. Установлено, что в зависимости от размера и строения кластера могут наблюдаться три различные лимитирующие стадии процесса конверсии метана в этан: миграция метильной группы в мостиковое положение между двумя атомами платины; перенос метильной группы на атом платины, к которому уже присоединена другая метильная группа; процесс образования связи C-C. Атомы платины, расположенные в вершинах и на ребрах кристаллов являются более реакционно-способными, чем атомы платины, расположенные на гранях кристаллов [26]. Было показано, что подложка из оксида алюминия снижает реакционную способность кластеров платины, при этом меняются лимитирующие стадии

процесса конверсии метана в этан [26]. Значения барьеров активации основных стадий, в реакции образования этана из метана, по отношению к сумме энтальпий изолированных реагентов соответственно для кластеров Pt<sub>14</sub> и малых кластеров (Pt<sub>4</sub> и Pt<sub>6</sub>) достаточно близки. Из этого следует, что результаты для малых кластеров могут быть использованы при моделировании процессов конверсии метана на кластерах существенно большего размера [26]. Показано, что атомы платины, расположенные в вершинах и на ребрах кристаллов являются более реакционно-способными в реакции получения этана из метана, чем атомы платины, расположенные на гранях кристаллов [26]. Бензол – один из наиболее распространенных химических продуктов и самое распространенное ароматическое соединение. Мировое производство бензола увеличивается с каждым годом. Он входит в десятку важнейших веществ химической промышленности. Все известные промышленные методы получения бензола связаны со значительными энергетическими затратами. Попытки усовершенствовать процесс получения ароматических углеводородов из природного газа начались давно [27] и продолжаются до сих пор [28]. Однако, все эти способы энергозатратные, так как проводятся при высоких температурах и давлении, поэтому изучение альтернативных каталитических методов получения бензола представляет значительный интерес. В предыдущем исследовании [26] нами была выявлена принципиальная возможность конверсии метана в этилен на кластерах платины. С учетом полученных результатов, в последующей серии наших работ изучается возможность получения бензола из этилена с использованием нанокластеров платины. В представленной работе рассматривается только первый этап сложного многостадийного процесса получения бензола из этилена – взаимодействие одной молекулы нитроэтилена с нейтральным тетраэдрическим кластером Pt<sub>4</sub>. Дальнейшее протекание реакции будет рассмотрено в последующих публикациях. В процессе изучения были получены многочисленные данные о структуре реагентов, 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<sub>4</sub>. Расчеты проводились с использованием метода теории функционала плотности PBE [29] в полноэлектронном скалярном релятивистском приближении [30] в базисе гауссовых функций L11 [31], реализованном в программе Priroda [32] с учетом корреляционных поправок [30]. 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 [26], которые учитывались и при проведении данной работы. На рисунке 1 представлены результаты изучения ППЭ для механизма превращения молекулы этилена на тетраэдрическом кластере  $1Pt_4$ . При взаимодействии молекулы этилена с кластером  $1Pt_4$  образуется предреакционная структура 1 (рис. 2), энтальпия которой на 57.2 ккал/моль ниже, чем сумма энтальпий образования изолированных молекул реагентов. Следующая стадия процесса (барьер 37 ккал/моль) связана с разрывом C-H связи в этилене, что приводит к разрыву связи C-Pt с образованием структуры 2 (рис. 2). Затем следует миграции атома водорода на соседний атом платины (барьер 5.19 ккал/моль, рис. 2, структура 4). Рис 1 - Сечение ППЭ для реакции превращения молекулы этилена на нейтральном тетраэдрическом кластере  $Pt_4$ . За ноль принята сумма энтальпий изолированных реагентов этилена и нейтрального тетраэдрического кластера  $Pt_4$  Рис 2 - Интермедиаты для реакции превращения молекулы этилена на нейтральном тетраэдрическом кластере  $Pt_4$ . Ряд 1 (структуры 1-5), Ряд 2 (структуры 2, 6), Ряд 3 (структуры 2, 6), Ряд 4 (структуры 1, 6, 7, 8, 9) Отметим, что при миграции атома водорода через мостиковое положение расстояние между атомами платины заметно увеличивается, от 2.71 Å до 2.90 Å (рис. 2, структура 3), однако после перехода атома водорода к соседнему атому Pt связь Pt-Pt восстанавливается (2.72 Å, рис. 2, структура 4). Кроме приведенных выше процессов были изучены три альтернативных механизма превращения первой молекулы этилена на тетраэдрическом кластере  $1Pt_4$ , которые из-за высокой энтальпии активации оказались не конкурентоспособными. Во всех трех случаях образовывалась структура 6 (рис. 2), но из разных исходных соединений. В первом случае (рис. 1, ряд 2) структура 6 образовалась из структуры 2 с барьером 36.03 ккал/моль. Во втором случае (рис. 1, ряд 3) из структуры 4 энтальпия активации составляет 18.02 ккал/моль. В последнем варианте (рис. 1, ряд 4) мы рассмотрели дальнейшее превращение образующейся структуры 6 (из структуры 1 с барьером 43.98 ккал/моль). Далее с энтальпией активации 18.12 ккал/моль атом углерода переходит в мостиковое положение между двумя атомами платины (структура 7), после чего образует третью связь с атомом платины (структура 8, барьер 48.88 ккал/моль). На стадии 8→9 с энтальпией активации 12.4 ккал/моль происходит процесс адсорбции второго атома углерода на атом платины. В дальнейшем предполагается рассмотреть адсорбцию и химические превращения второй и третьей молекул этилена с последующим образованием бензола. Выводы В работе приводятся результаты исследования процесса превращения этилена на нейтральном тетраэдрическом

кластере Pt<sub>4</sub>. Установлен механизм дегидрирования этилена, выявлены альтернативные пути, которые из-за высоких барьеров активации оказались не конкурентоспособными. Все расчеты были выполнены в Межведомственном суперкомпьютерном центре РАН.