

На правах рукописи



БЕЛЯЕВ СЕРГЕЙ НИКОЛАЕВИЧ

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СУБНАНОРАЗМЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ
МАГНИЯ И ИХ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ В СИНТЕЗЕ
РЕАКТИВА ГРИНЬЯРА**

02.00.04 – «Физическая химия»
(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2021

Работа выполнена на кафедре физической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Научный руководитель: **Игнатов Станислав Константинович**
доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (Нижний Новгород)

Официальные оппоненты: **Кетков Сергей Юлиевич**
доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией строения металлоорганических и координационных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева» РАН (Нижний Новгород)

Крисюк Борис Эдуардович
доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории кинетики термических превращений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН) (г. Черноголовка)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева» (Нижний Новгород)

Защита диссертации состоится «29» июня 2021 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 1а.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <http://diss.unn.ru/1109> и в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

Автореферат разослан «_____» _____ 2021 г

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук

Буланов Е.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Металлические кластеры представляют собой переходные структуры между изолированными молекулами и конденсированной фазой. Как следствие, они обладают рядом необычных и уникальных свойств – повышенной химической и каталитической активностью, зависимостью физико-химических свойств от размера и способа их формирования, что дает возможность вариации и настройки их требуемых свойств. В настоящее время нет простой и надежной теории химического строения субнаноразмерных металлических кластеров, и одним из методов предсказания их свойств являются квантовохимические расчеты. Кластеры магния с этой точки зрения являются важными и интересными объектами, которые, с одной стороны, способны участвовать в реакциях со многими органическими и неорганическими соединениями, а с другой, являются достаточно простыми для моделирования и теоретического изучения их свойств. Кроме того, такие структуры являются удобными моделями реакционных центров поверхности твердого тела. Среди реакций кластеров магния выделяются реакции с органическими галогенидами, которые лежат в основе реакций Гриньяра. Многие детали этих реакций до сих пор остаются дискуссионными. Выяснение механизма образования реактива Гриньяра, протекающего на кластерах магния в вакууме или растворе, является вопросом важным для понимания сходных окислительно-восстановительных процессов, протекающих на поверхности металлов с участием органических окислителей. Благодаря развитию методов направленного формирования кластеров заданного размера и прямого осуществления на них реакций в контролируемых условиях результаты таких исследований можно проверить экспериментально. Таким образом, поиск наиболее стабильных и реакционноспособных кластерных структур, исследования их физико-химических свойств и реакционной способности, зависимости этих свойств от нуклеарности и структуры, а также установление механизмов взаимодействия с органическими галогенидами является актуальной проблемой современной физической химии.

Целью диссертационного исследования является установление структурных, энергетических, термодинамических, электронных и спектральных свойств субнаноразмерных кластеров магния Mg_n методами квантовой химии, определение их адсорбционной способности по отношению к алкилгалогенидам и установление особенностей механизма реакции образования реактива Гриньяра на их поверхности.

Поставленная цель достигается решением следующих **задач**:

1. Установление зависимости физико-химических свойств кластеров магния Mg_n в синглетном и триплетном состояниях от их размера и геометрии. Выявление наиболее реакционноспособных и наиболее стабильных кластеров магния Mg_n , установление их структурных, термодинамических, электронных и спектральных характеристик.
2. Определение структуры возможных изомеров кластеров магния Mg_n и их энергетического распределения методом глобальной оптимизации (ГО).
3. Установление возможных механизмов реакции образования реактива Гриньяра в вакууме на малых кластерах магния в синглетном и триплетном состояниях системы.
4. Определение влияния растворителей на протекание реакции Гриньяра, в частности, влияния адсорбции органических молекул на энергетические характеристики элементарных стадий реакции.

Научная новизна. Впервые квантовохимическими методами B3PW91/6-311+G(2d), B3PW91/6-31G(d) с использованием глобальной оптимизации определены структуры глобальных минимумов поверхности потенциальной энергии (ППЭ) и основные термодинамические свойства кластеров магния Mg_n ($n = 2 - 32$) в синглетном и триплетном состояниях.

На основе структурных и энергетических параметров, полученных методом DFT, для атомов магния подобраны параметры эмпирических потенциалов, позволяющие проводить глобальную и локальную оптимизацию для значительно более широкого диапазона нуклеарностей, чем это возможно в случае расчетов DFT. Для диапазона нуклеарностей $n = 2 - 80$ методом

глобальной оптимизации получены данные о структурных и энергетических параметрах наиболее выгодных изомеров.

Для координационных комплексов кластеров магния Mg_n ($n = 2 - 20$) с этилбромидом получены структурные, термодинамические и электронные характеристики в газовой фазе и в среде растворителей различной полярности. Показано, как физико-химические и электронные свойства комплексов кластеров магния Mg_n определяются геометрическим и электронным строением кластерного остова.

Найдены энергетически наиболее выгодные каналы реакций образования реактива Гриньяра, протекающие с участием кластеров магния различной нуклеарности. На основе квантовохимических расчётов построены соответствующие фрагменты ППЭ, установлены термодинамические характеристики элементарных реакций.

Методом теории функционала плотности B3PW91/6-311++G(2d,2p) показано, что в реагирующей системе $EtBr + Mg_n = EtMg_nBr$, где $n = 2 - 20$, развиваются два параллельных пути взаимодействия: молекулярный и радикальный. Впервые методом B3PW91/6-31G(d) установлены структура и энергия адсорбционных комплексов $EtBr$ на поверхности (0001) кристаллического магния в окружении молекул адсорбированного растворителя (*n*-пентан, ацетонитрил, ТГФ, ДМФА, ДМСО, пиридин, ГМФТА) и наиболее вероятные маршруты их реакционных превращений с образованием $EtMgBr$.

Практическая и теоретическая значимость работы. С теоретической точки зрения, поиск наиболее стабильных и наиболее реакционноспособных кластеров магния, исследование их физико-химических свойств, зависимости свойств от нуклеарности и структуры позволили получить данные о структуре и свойствах нано- и субнаноразмерных частиц магния, которые синтезируются в вакуумных или газофазных условиях. Полученные данные являются базой для углубления и совершенствования теории строения кластеров и разработки

высокоточных потенциалов, позволяющих предсказывать их структуру и свойства.

С точки зрения технологического применения существует большой интерес к управлению оптическими свойствами плазмонных наноструктур на основе кластеров магния, который заключается в прямом регулировании плотности носителей заряда и его диэлектрических свойств. Нанокластеры магния являются перспективными материалами для хранения водорода, их кластерная структура позволяет существенно снизить энергию и температуру десорбции водорода. Они применяются в качестве подложки для контролируемого осаждения металлического бездендритного натрия, предназначенного для изготовления анодов натрий-ионных аккумуляторных батарей. Полученные в данной работе результаты позволяют совершенствовать процесс направленного формирования кластеров магния заданного размера с требуемыми свойствами и подбирать условия для их стабилизации.

Проведенное исследование механизма реакции Гриньяра позволило установить термодинамические и кинетические параметры синтеза (изменение энтальпии реакции, изменение функции Гиббса реакции, энергии активации элементарных стадий), а также описать структуры вероятных интермедиатов, благодаря чему появляется возможность выбора оптимальных условий проведения процесса, в том числе в вакуумных условиях. Полученные результаты, таким образом, являются базой для совершенствования методов синтеза магнийорганических соединений сложного строения, а также различных органических соединений на их основе.

Методология и методы исследования. Исследование свойств и строения кластеров магния, адсорбционных комплексов проводили методами квантовой химии, используя теорию функционала плотности (DFT). Расчет структурных и электронных параметров выполнялся путем полной оптимизации геометрии и поиска переходных состояний на уровнях B3PW91/6-311+G(2d) и B3PW91/6-31G(d). В диапазоне нуклеарности $n = 2 - 80$ проведена полная глобальная оптимизация геометрии с поиском всех низколежащих

изомеров кластеров на основе эмпирических потенциалов, калиброванных по результатам DFT.

Все исследуемые молекулярные структуры и переходные состояния подвергались полной оптимизации геометрии. Для каждой оптимизированной структуры выполнялся расчет колебательных частот и термодинамических функций.

Установлен путь реакции минимальной энергии для наиболее выгодного канала реакции. Полная оптимизация геометрии комплексов сопровождалась расчётом термодинамических функций в приближении «жесткий ротатор – гармонический осциллятор». Поиск седловых точек на поверхности потенциальной энергии осуществлялся методами следования по собственному вектору отрицательной кривизны (TS) и квадратичного синхронного транзита (QST2). Для доказательства, что найденное переходное состояние связывает данные реагенты и продукты, выполнено исследование внутренней координаты реакции вдоль реакционного маршрута с использованием процедуры IRC.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных методов расчета электронной структуры; тщательным выбором наиболее подходящего и адекватного поставленным задачам функционала и атомного базиса; согласием полученных результатов с экспериментальными данными и результатами предшествующих теоретических расчетов.

Личный вклад автора состоит в постановке задач исследования, обзоре литературы по имеющейся проблеме, выборе метода расчёта и базисного набора, непосредственном проведении квантовохимических вычислений, анализе полученных результатов и формулировке выводов.

Соответствие темы диссертации паспорту специальности. Тема диссертации соответствует следующим областям исследования специальности 02.00.04 – «Физическая химия»: 1. Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ; 2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет

термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов; 10. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиям осуществления химической реакции.

Основные положения, выносимые на защиту:

- 1) Полученные данные о структурных, электронных, термодинамических и спектральных свойствах свободных кластеров магния Mg_n , $n = 2 - 32$.
- 2) Данные о структуре кластеров магния Mg_n , $n = 2 - 80$, полученные методом глобальной оптимизации на основе DFT-калиброванных эмпирических потенциалов.
- 3) Структуры адсорбционных комплексов и термодинамических параметров адсорбции алкилгалогенидов на кластерах магния Mg_n , $n = 2 - 20$.
- 4) Термодинамические и кинетические параметры элементарных реакций образования реактива Гриньяра из этилбромидов на кластерах магния.
- 5) Данные о влиянии растворителей на термодинамические и кинетические параметры элементарных реакций образования реактива Гриньяра на кластерах магния.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и доложены на Международной конференции «V.A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry» (г. Владивосток, 2015); на всероссийских конференциях: «Современная химическая физика» (Туапсе, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016); «Математика и математическое моделирование» (Саров, 2016); «Квантовохимические расчеты: структуры и реакционная способность органических и неорганических молекул» (Иваново, 2015); конференции с международным участием «Менделеев 2014» (Санкт-Петербург, 2014); областных конференциях: «XVIII Нижегородская сессия молодых ученых (естественные и математические науки)» (Арзамас, 2013); «Нижегородская сессия молодых ученых» (Нижний Новгород, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015).

Публикации. Полученные научные результаты изложены и опубликованы в 15 работах. В том числе в трех статьях в ведущих научных

журналах, входящих в перечень рецензируемых изданий, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России. Список публикаций приведен в конце диссертации и автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 166 страницах, содержит 46 рисунков, 12 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения полученных результатов, выводов и списка литературы, включающего 233 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении характеризуется актуальность, новизна, научная и практическая значимость, цель работы, формулируются задачи и основные вопросы исследования, перечисляются основные научные и практические результаты, выносимые на защиту, и раскрывается содержание основных разделов работы и структура исследований.

Глава 1 Строение и реакционная способность кластеров магния (обзор литературных данных)

В первой главе, состоящей из пяти частей, приводится анализ теоретических и экспериментальных работ, посвящённых изучению металлических кластеров, а также их взаимодействию с органическими окислителями. Данная часть диссертации составлена таким образом, что прослеживается хронология изучения квантовохимическими методами структурных, энергетических, спектральных и термодинамических свойств кластеров магния и их реакционной способности на примере реакций с этилбромидом, приводящих к образованию реактива Гриньяра. Имеющиеся сведения об исследуемых кластерах и химических процессах с их участием свидетельствуют о наличии существенных пробелов в знаниях о закономерности изменения физико-химических свойств кластеров в зависимости от нуклеарности, а также в понимании механизма реакции образования реактива Гриньяра и ее лимитирующей стадии. Кроме того, на

данный момент недостаточно изучен механизм влияния растворителя на кинетику реакции образования реактива Гриньяра, в частности, требуют уточнения структуры и энергии адсорбционных комплексов EtBr на поверхности кластеров магния в окружении молекул адсорбированного растворителя.

По результатам анализа литературных данных дана формулировка основной задачи исследования и описаны научные задачи диссертации.

Глава 2 Методика расчетов

Во второй главе описывается метод функционала плотности и рассматривается функционал B3PW91, используемый в данной работе. Объясняется выбор данного метода, базиса и функционалов, описываются их преимущества для исследования кластеров магния и их взаимодействия с этилбромидом. В данной главе рассматриваются два метода теоретического изучения структуры кластеров: стратегия *aufbau* и стратегия глобальной оптимизации геометрии с использованием DFT-калиброванных эмпирических потенциалов; рассказывается о способе вычисления эмпирических потенциалов и методе расчета кластеров магния, используя глобальную оптимизацию, основанную на эмпирических потенциалах. Также в главе указывается, с помощью каких программ были получены и оформлены результаты квантовохимических вычислений.

Глава 3 Кластеры магния. Квантовохимические расчеты их структур, термодинамических и электронных свойств

Третья глава состоит из пяти частей. В первой части рассматривается молекулярная структура и геометрия каждого кластера Mg_n ($n = 2 - 32$), рассчитанного с помощью ТФП.

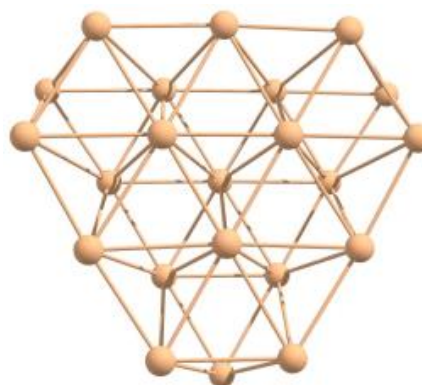


Рисунок 1 - Кластер Mg_{22}

Приводится анализ длин связи Mg–Mg в кластерах в зависимости от n . Проводится сравнение межатомных расстояний в оптимизированных синглетных кластерах $\text{Mg}_2\text{--Mg}_{32}$ с распределениями межатомных расстояний в кластерах со структурой идеального кристалла и Mg_{279} (рисунок 2).

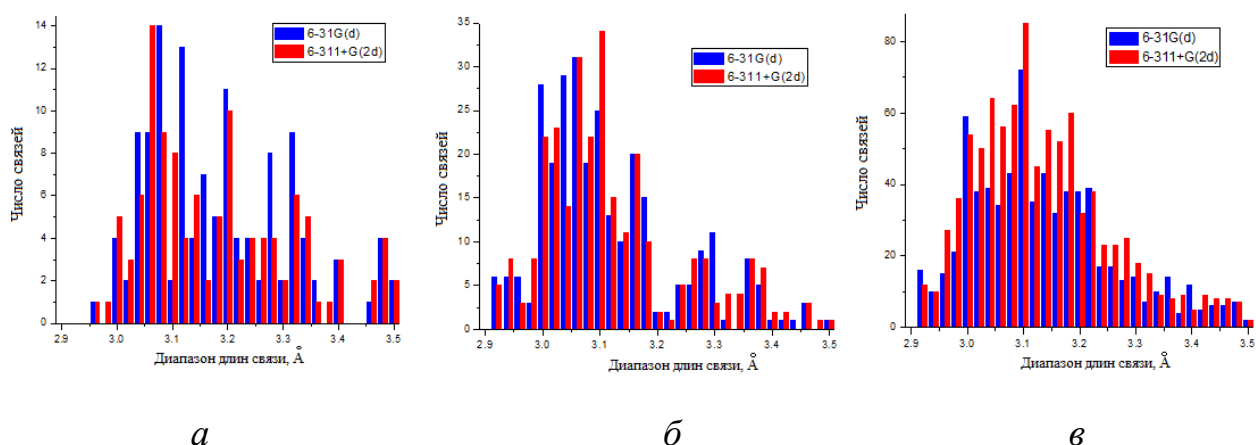


Рисунок 2 - Гистограммы распределения длин связей Mg–Mg в оптимизированных синглетных кластерах $\text{Mg}_2\text{--Mg}_{32}$ по результатам расчета методами ВЗРВ91/6-31G(d) и ВЗРВ91/6-311+G(2d): *а* – группа кластеров $\text{Mg}_2\text{--Mg}_{11}$, *б* – группа кластеров $\text{Mg}_{12}\text{--Mg}_{20}$, *в* – группа кластеров $\text{Mg}_{21}\text{--Mg}_{32}$

Вторая часть данной главы посвящена рассмотрению электронных характеристик рассчитываемых кластеров $\text{Mg}_2\text{--Mg}_{32}$. Оценивалось изменение энергии ВЗМО и ширины запрещенной зоны с ростом n (рисунок 3).

В третьей части Главы 3 рассматриваются термодинамические параметры кластеров $\text{Mg}_2\text{--Mg}_{32}$. На рисунке 4 представлена зависимость энергии, энтальпии и функции Гиббса процесса атомизации кластеров Mg_n в расчете на один атом от n , полученная с использованием разных базисов ТФП.

С наибольшим коэффициентом корреляции связь ширины запрещенной зоны Δ с n может быть описана степенной зависимостью вида:

$$\Delta = 5,577 \cdot n^{-0,564}, R = 0,964$$

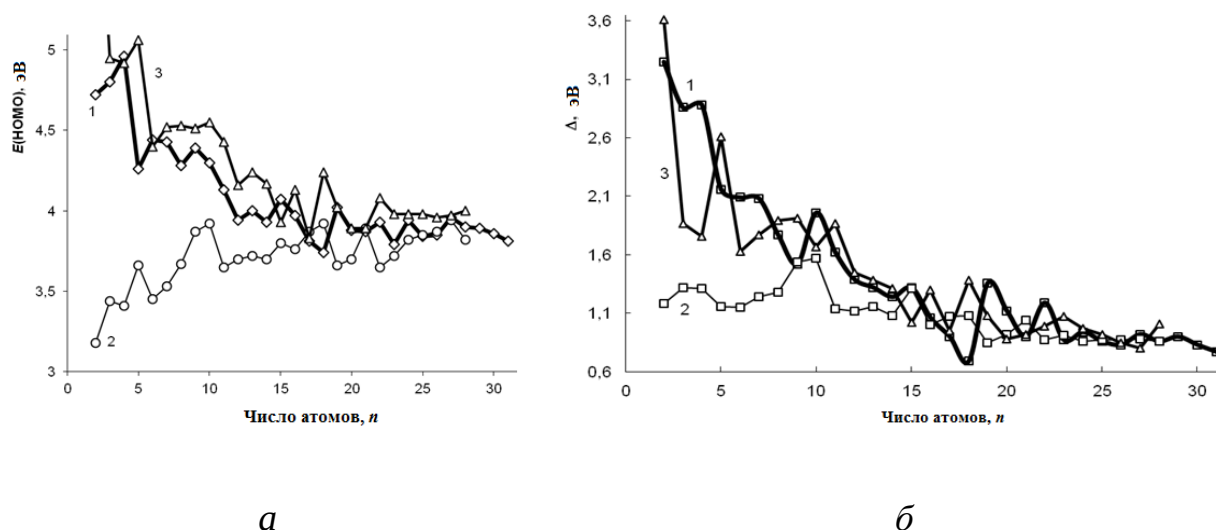


Рисунок 3 - Зависимость изменения энергии ВЗМО (а) и ширины запрещенной зоны Δ (б) кластеров Mg_n от n : 1 – синглет, 2 – триплет α -электроны, 3 – триплет β -электроны

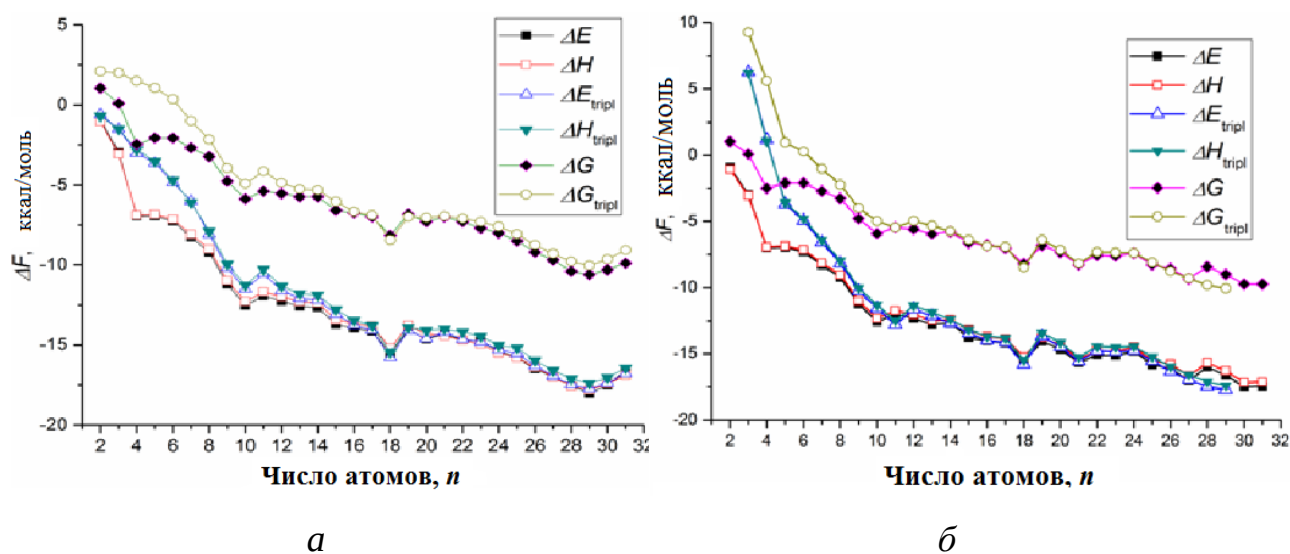
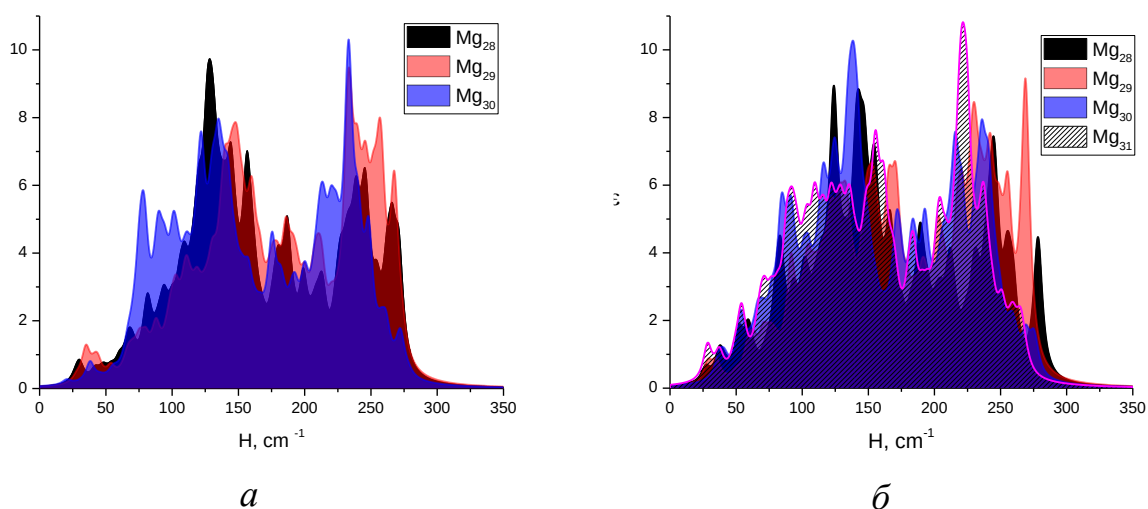


Рисунок 4 - Зависимость изменения энергии атомизации, энтальпии и функции Гиббса (ΔG) реакции атомизации кластеров Mg_n в расчете на один атом от n по результатам расчета методами V3PW91/6-31G(d) (а) и V3PW91/6-311+G(2d) (б)

В четвертой части Главы 3 представлены графики ИК спектров. Для кластеров магния основные полосы поглощения лежат в диапазоне частот от 40 до 270 см^{-1} . С ростом размера кластеров число полос поглощения быстро растет, сливаясь в одну широкую интенсивную полосу (рисунок 5).



Горизонтальные оси – волновые числа ν , cm^{-1} ; вертикальные оси – интегральный коэффициент поглощения A

Рисунок 5 - Колебательные спектры кластеров Mg_n в синглетном состоянии по результатам расчета: *a* – метод V3PW91/6-31G(d), *б* – метод V3PW91/6-311+G(2d)

В пятой части описывается поиск кластеров Mg_n ($n = 2 - 80$) с минимальной энергией методом глобальной оптимизации на основе эмпирических потенциалов Гупты и Саттона-Чена (рисунки 6,7).

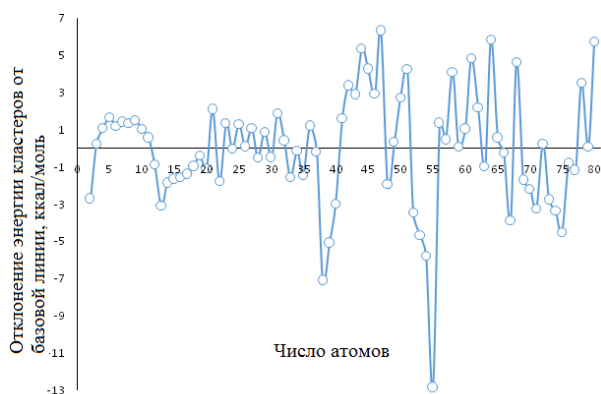


Рисунок 6 - Энергия кластеров, рассчитанных в потенциале GP*

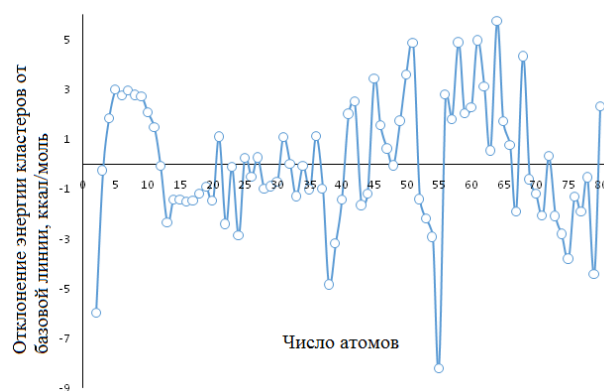


Рисунок 7 - Энергия кластеров, рассчитанных в потенциале SC*

Для кластеров магния, находящихся в диапазоне $n = 2 - 32$, приводится сравнение их энергий (рисунок 8), полученных с помощью разных подходов: стратегии «aufbau» и глобальной оптимизации (алгоритма искусственной пчелиной колонии) с дополнительной DFT-реоптимизацией конечных структур:

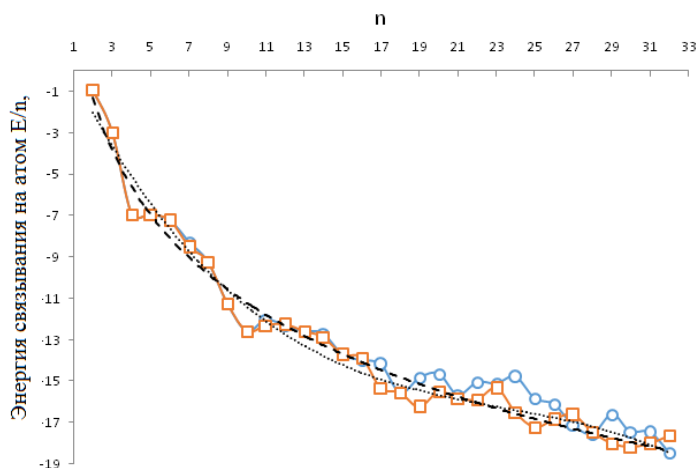


Рисунок 8 - Зависимость расчетной энергии связи на атом для кластеров Mg_n от n с использованием стратегии «aufbau» и алгоритма искусственной пчелиной колонии с дополнительной DFT-реоптимизацией конечных структур. Пунктирная линия соответствует логарифмической регрессии

Глава 4 Реакции алкилгалогенидов на поверхности кластеров магния

Образование реактива Гриньяра из магния и этилбромидом является гетерогенным процессом, происходящем в межфазной области, который состоит из следующих стадий:

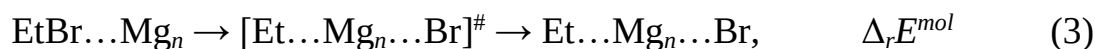
1. Окислительная адсорбция на поверхности кластера:



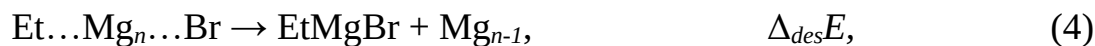
2. Синтез реактива Гриньяра по пути свободных радикалов:



3. Синтез реактива Гриньяра по молекулярному пути:

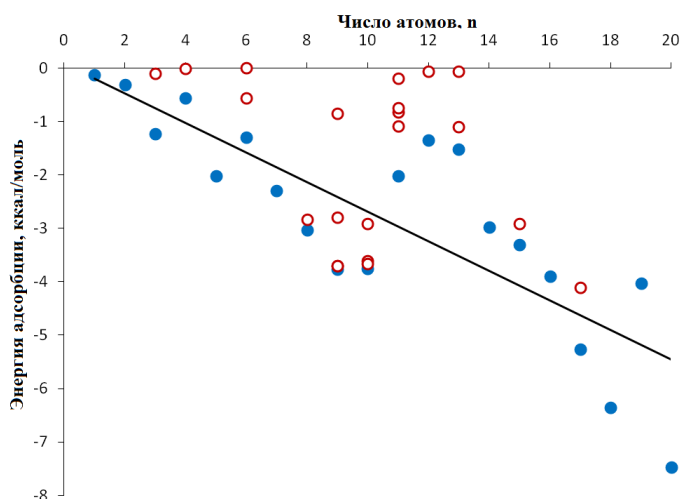


4. Десорбция реактива Гриньяра:



где $\Delta_{dis}E^{rad}$ – энергия диссоциации комплекса на радикалы, $\Delta_r E^{rad}$ – энергия димеризации радикалов, $\Delta_r E^{mol}$ – энергия молекулярного пути реакции, $\Delta_{des}E$ – энергия десорбции реактива Гриньяра с поверхности магния в объем

Энергия процесса адсорбции $\Delta_{ads}E$ этилбромидом на кластерах магния в зависимости от размера кластера представлена на рисунке 9.



Синим цветом выделены системы с самой низкой энергией, определяемые как наиболее стабильные; красным выделены системы, которые соответствуют альтернативным структурам, полученным в ходе полной оптимизации из разных исходных геометрий; черная линия – линия тренда для самых низких значений энергии

Рисунок 9 - Зависимость энергии адсорбции $\Delta_{\text{ads}}E$ от числа атомов n в кластере Mg_n по результатам расчетов методом B3PW91 / 6-311 ++ G (2d, 2p)

Рассматривается сравнение возможности молекулярного и радикального протекания процесса реакции образования реактива Гриньяра с энергетической точки зрения для различных кластеров магния Mg_n ($n = 2 - 20$).

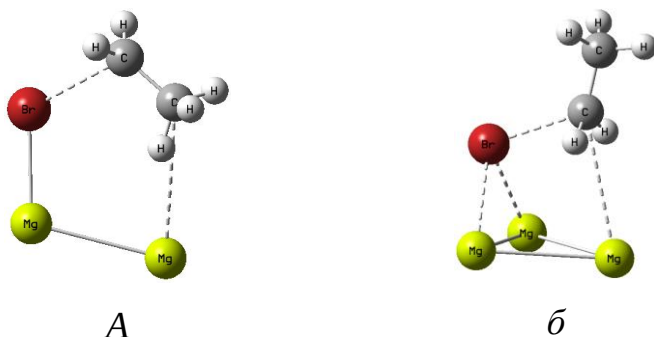


Рисунок 10 - Разница в структурах переходного состояния для основного (а) и побочного (б) каналов реакции

Образование промежуточного комплекса EtMg_nBr является ключевой стадией синтеза реактива Гриньяра. Рассчитанные энергии реакции элементарных ступеней (2а) и (3) ($\Delta_{\text{dis}}E^{\text{rad}}$ и $\Delta_r E$) приведены в таблице 1. Значительное снижение энергии системы имеет место для всех кластеров с абсолютными значениями в диапазоне 32–60 ккал/моль. Следует отметить, что сильной корреляции между энергией синтеза *in situ* полиметаллического магнийорганического производного из адсорбционного комплекса $\text{Et-Br} \dots \text{Mg}_n$ с размером кластера не обнаружено.

Таблица 1 Рассчитанные энергии реакции и активации в ккал/моль для молекулярного ($\Delta_r E^{\text{mol}}$, E_a^{mol}) и радикального ($\Delta_r E^{\text{rad}}$, E_a^{rad}) каналов для кластеров растущей нуклеарности n наряду с валентным углом C–Br–Mg (α в оптимизированных структурах адсорбционных комплексов

n	$\Delta_r E^{\text{mol}}$	E_a^{mol}	$\Delta_{\text{dis}} E^{\text{rad}}$	E_a^{rad}	$\alpha, ^\circ$
1	–46,8	29,3	5,3	20,6	180
2	–53,6	23,9	–4,7	9,5	180
3	–48,7	22,7	–1,5	11,0	179
4	–39,8	21,3	1,4	13,3	143
5	–56,6	9,2	–8,2	7,1	97
6	–32,5 ^a	2,31 ^a	–13,5	5,1	97
7	–43,8	8,5	–8,6	7,4	179
8	–34,6 ^a	10,6 ^a	–11,1	5,8	98
9	–39,2	12,7	–3,6	5,1	100
10	–38,4	17,8	–6,5	9,7	94
11	–57,7	10,6	–11,1		95
12	–45,9	11,3	–12,0		97
13	–55,4	15,2	–8,6		96
14	–50,6	16,9	–9,0		104
15	–40,7	24,0	–6,7		97
16	–44,2	16,3	–18,9		103
17	–59,5	6,5	–16,7		103
18	–38,9	15,1	–13,1		107
19	–48,4	4,8	–11,0		97
20	–34,3	2,4	–2,4		97

^a энергия реакции и энергия активации соответствуют неблагоприятному каналу реакции $\text{EtBr} \dots \text{Mg}_n \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{Br} \dots \text{Mg}_n \dots \text{H}$.

Для нерадикальных превращений, происходящих на синглетной поверхности, переходные состояния были найдены для всех кластеров. Все эти

структуры имели единственную мнимую частоту колебаний, и расчеты IRC привели к правильной структуре реагентов и продуктов. Соответствующие энергии активации реакции (3) E_a^{mol} приведены в таблице 1.

Зависимость энергии десорбции от нуклеарности кластера показана на рисунке 11.

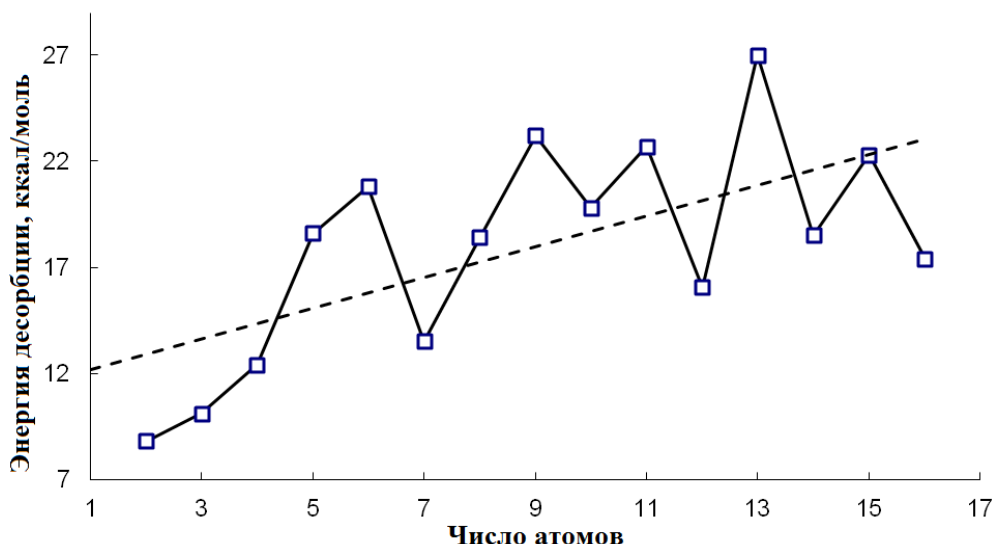


Рисунок 11 - Взаимосвязь между изменениями общей энергии для реакции $\text{EtMg}_n\text{Br} \rightarrow \text{EtMgBr} + \text{Mg}_{n-1}$ ($n = 2 - 16$) и n на основе результатов расчета методом B3PW91/6-311++G(2d,2p)

Значения $\Delta_{\text{des}}E$ лежат в интервале от 9 до 28 ккал/моль. Энергия десорбции возрастает немонотонно с ростом n , и ее немонотонность значительно сильнее, чем в случае энергии адсорбции. Различные максимумы соответствуют кластерам с $n = 6, 9, 11$ и 13 , тогда как минимумы соответствуют $n = 7, 12, 14, 16$, а также малым кластерам $\text{Mg}_2 - \text{Mg}_4$.

Энергия активации молекулярного и радикального каналов образования EtMg_nBr уменьшается с увеличением n , она меньше энергии десорбции. Напротив, энергия десорбции увеличивается с ростом n . Сделан вывод, что десорбция EtMgBr является основной лимитирующей стадией для систем со средним и большим числом атомов магния. Энергия активации этой лимитирующей стадии составляет 17 – 29 ккал/моль для больших кластеров в вакууме.

Следует отметить, что реакция (4) является стадией, ограничивающей скорость всего процесса образования Гриньяра, только в том случае, когда продукт удаляется в объем системы, а химическая скорость рассчитывается на основе концентрации продукта. Это справедливо для обычных условий синтеза в растворе. Однако в случае реакции между газофазными реагентами на металлической поверхности или кластерами на инертной подложке удаление продукта в объеме может оказаться нежелательным процессом, и может происходить накопление продукта в твердом состоянии на поверхности. В этом случае лимитирующей стадией будет реакция (3) с кинетическим барьером ΔE_a^{mol} .

Глава 5 Влияние коадсорбции органических молекул на поверхностную реакцию алкилгалогенидов

Реакция Гриньяра представляет собой гетерогенный процесс, поэтому все превращения на поверхности металлического магния протекают с участием адсорбированных молекул реагентов: окислителя и координирующего растворителя. На рисунке 12 показана оптимизированная геометрия адсорбционного комплекса с участием шести молекул ТГФ и этилбромидом.

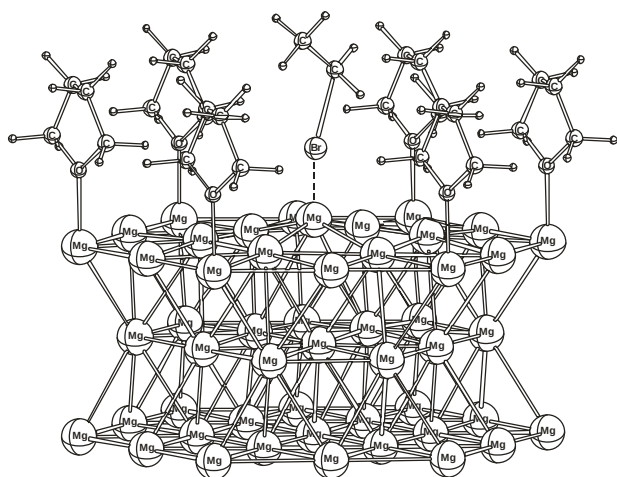


Рисунок 12 - Геометрия адсорбированной молекулы EtBr в координационном окружении шести молекул ТГФ на кластере Mg₅₀

Энергетические характеристики адсорбции молекул L и EtBr на кластере Mg₅₀-L₆ при координации молекулы на центральный атом плоскости кластера сведены в таблице 2. Величины ΔE_L и ΔE_{EtBr} являются энергиями адсорбции

молекул L и EtBr на поверхности магния с учётом формирования поверхностной сольватной оболочки.

Таблица 2 - Энергетические характеристики образования адсорбционных комплексов $L_6-Mg_{50}-L$, ΔE_L и $L_6-Mg_{50}-EtBr$, ΔE_{EtBr}

№	L	$-\Delta E_L$, ккал/моль	$-\Delta E_{EtBr}$, ккал/моль
1	n-пентан	0,1	19,3
2	ТГФ	9,3	13,7
3	ДМФА	9,6	14,2
4	ДМСО	10,7	14,7
5	Пиридин	11,9	16,7

Энергия адсорбции одной молекулы растворителя на кластере Mg_{50} с лигандным окружением из шести молекул существенно меньше энергии адсорбции изолированных молекул L на кластере Mg_{50} . Та же тенденция наблюдается и для адсорбирующейся молекулы окислителя.

Десорбция адсорбированного продукта состава EtMgBr на кластере Mg_{49} изучена для ТГФ. В тетрагидрофуране кинетика и состав продуктов проанализированы наиболее детально, так как растворитель химически инертен по отношению к продуктам превращения. Общая энергетическая диаграмма основных превращений представлена на рисунке 13.

Образование адсорбированного на центральном атоме магния этилмагнийбромида в окружении шести молекул ТГФ, т. е. комплекса состава $Mg_{49}(ТГФ)_6...EtMgBr(адс)$, термодинамически чрезвычайно выгодно: общая энергия системы понижается на 39,4 ккал/моль по отношению к адсорбционному комплексу $Mg_{50}(ТГФ)_6...EtBr(адс)$. Образующийся реагент Гриньяра остаётся жёстко связанным с кристаллическим окружением, на что указывает высокая энергия его перехода в свободную молекулярную форму (51,9 ккал/моль). Наличие растворителя вблизи реакционноспособной

поверхности приводит к тому, что реактив Гриньяра переходит в объём системы в сольватированной форме.

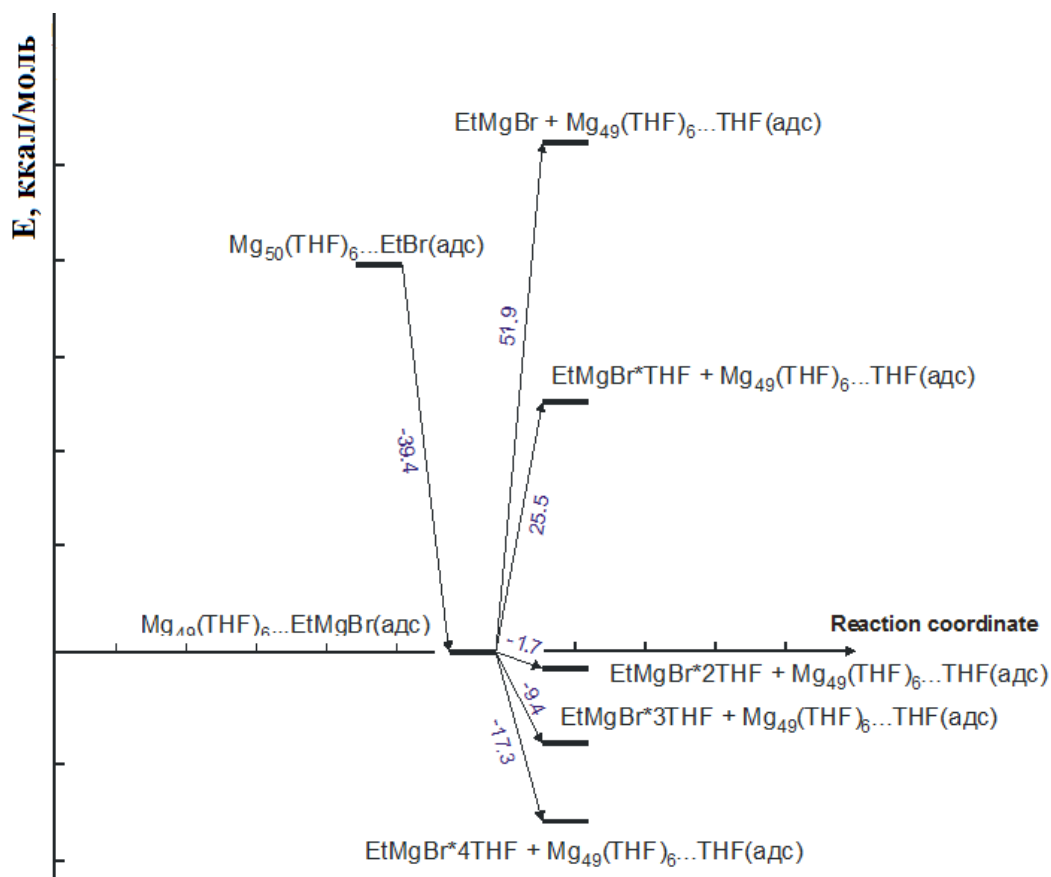


Рисунок 13 - Энергетическая диаграмма влияния ТГФ на термодинамику элементарных стадий поверхностной реакции Гриньяра по результатам расчёта методом V3PW91/6-31G(d). Цифрами указаны энергетические эффекты в ккал/моль

Сольватация способна существенно облегчить стадию десорбции продукта превращения. Сольват с двумя молекулами растворителя уже самопроизвольно покидает кристалл. Из рисунка 13 следует, что взаимодействие реактива Гриньяра с одной молекулой растворителя связано с понижением общей энергии системы на 26,4 ккал/моль, а с двумя на 53,6 ккал/моль. Однако при включении третьей и последующих молекул в сольватное окружение $\text{EtMgBr} \dots (\text{ТГФ})_2$ эффект понижения общей энергии системы падает примерно в 3 раза. Это указывает на то, что реактив Гриньяра в растворе химически связан с двумя молекулами ТГФ, остальные же молекулы

среды воздействуют на электростатическом уровне на прочный сольватный комплекс, способствуя лишь стабилизации последнего.

В реальных условиях (в сплошной среде растворителя) следует ожидать ещё большего эффекта понижения энергии адсорбции за счёт дополнительной электростатической стабилизации сольватных комплексов, которые могут включать более двух молекул.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методами локальной и глобальной оптимизации установлена структура и определены энергетические, термодинамические, спектральные и электронные параметры субнаноразмерных и наноразмерных кластеров магния: для $\text{Mg}_2 - \text{Mg}_{32}$ на основе расчета DFT (B3PW91/6-311+G(2d) и B3PW91/6-31G(d)); для $\text{Mg}_2 - \text{Mg}_{80}$ на основе расчета методом DFT-калиброванных эмпирических потенциалов.

2. Наибольшая энергия связывания в расчете на атом среди кластеров $\text{Mg}_2 - \text{Mg}_{32}$, найденных путем DFT расчета, обнаружена в случае кластеров Mg_{10} , Mg_{18} и Mg_{29} . Среди кластеров, найденных путем расчета методом эмпирических потенциалов, наиболее стабильными являются Mg_{38} , Mg_{55} и Mg_{75} .

3. Энергии атомизации кластеров Mg_n в диапазоне $n = 2 - 32$ линейно зависят от $n^{-1/3}$. Зависимость функции Гиббса атомизации от $n^{-1/3}$ этих кластеров близка к линейной, но имеет перегиб с изменением наклона вблизи $n = 23$.

4. В ряду $\text{Mg}_2 - \text{Mg}_{32}$ имеет место немонотонное изменение ширины запрещенной зоны, величина которой медленно приближается к значениям идеального металла, но не достигает их. В случае $\text{Mg}_{30} - \text{Mg}_{32}$ ширина запрещенной зоны составляет 0,7–0,8 эВ.

5. Для синглетных систем наименьшие значения энергии отрыва атома от кластеров Mg_n (определяющие их реакционную способность в реакциях образования реактива Гриньяра) найдены для кластеров Mg_2 , Mg_{19} , Mg_{22} .

6. В реагирующей системе $\text{EtBr} + \text{Mg}_n = \text{EtMg}_n\text{Br}$, $n = 2 - 20$ рассмотрены два пути взаимодействия: молекулярный и радикальный. Радикальный путь реакции образования реактива Гриньяра в вакууме преобладает для систем с числом атомов магния в кластере до $n = 17$, с ростом нуклеарности энергия активации молекулярного пути понижается и становится сравнимой с энергией активации радикального пути. Показано, что с ростом размера кластера энергия координации этилбромиды на поверхности кластера уменьшается, а энергия десорбции продукта EtMgBr возрастает.

7. Влияние растворителя на кинетику реакции образования реактива Гриньяра на кластерах магния определяется двумя основными факторами: понижением энергии десорбции EtMgBr с поверхности кластера за счет латеральных взаимодействий с адсорбированными молекулами растворителя и его координацией с молекулами растворителя в объеме, приводящей к понижению полной энергии реакции.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

Статьи в рецензируемых журналах:

1. **S.N. Belyaev**, S.V. Pantelev, S.K. Ignatov, A.G. Razuvaev, Structural, electronic, thermodynamic and spectral properties of Mg_n ($n = 2 - 31$) clusters. A DFT study. // Computational and Theoretical Chemistry. – 2016. – V. 1079. – P. 34–46.
2. S.V. Pantelev, S.K. Ignatov, S.V. Maslennikov, I.V. Spirina, A.G. Razuvaev, **S.N. Belyaev**. Quantum-chemical study of the Grignard reaction mechanism within the cluster model of reaction center // Computational and Theoretical Chemistry. – 2013. – V. 1012. – P. 60–71.
3. S.V. Pantelev, **S.N. Belyaev**, S.K. Ignatov. Effect of magnesium cluster size on Grignard reagent formation mechanism. A quantum-chemical study // Computational and Theoretical Chemistry. – 2018. – V. 17. – 26 p.

Статья в сборнике:

С.Н. Беляев, С.В. Пантелеев, С.К. Игнатов Эволюция структуры и свойств при переходе кластер-кристалл в системах $Mg_2 - Mg_{31}$ // VII Всероссийская школа-конференция «Квантово-химические расчеты: структуры и реакционная способность органических и неорганических молекул». – Иваново. – 2015. – С. 27–31.

Тезисы конференций:

1. **С.Н. Беляев, С.В. Пантелеев, С.К. Игнатов.** Термодинамика реакции Гриньяра на примере системы $EtBr + Mg_n$ // X Всероссийская конференция «Математика и математическое моделирование». – Саров, 2016. – С. 27–29.

2. **С.Н. Беляев, С.В. Пантелеев, С.К. Игнатов.** Взаимодействие этилбромида с кластерами Mg_n ($n = 2 - 24$) в вакууме // II Конференция атомного моделирования функциональных материалов. – Москва, 2016. – С. 17 – 19.

3. **С.Н. Беляев, С.В. Пантелеев, С.К. Игнатов.** Реакция этилбромида с кластерами Mg_n ($n = 2 - 18$) в вакууме // XXVI Всероссийской конференции «Современная химическая физика». г.Туапсе / Сборник тезисов. – Туапсе, 2015. – С. 159.

4. **S.N. Belyaev, S.V. Panteleev, S.K. Ignatov.** Structural, electronic, thermodynamic and spectral properties of magnesium clusters Mg_n ($n=2 - 31$). A DFT study // V.A. Fock Meeting on Theoretical, Quantum and Computational Chemistry / Vladivostok, 2015 – С. 159.

5. **С.Н. Беляев, С.В. Пантелеев, С.К. Игнатов.** Структура и свойства кластеров $Mg_2 - Mg_{31}$ и их взаимодействие с $EtBr$ в вакууме // XVIII Нижегородская сессия молодых ученых. – Нижний Новгород. – 2015. – С. 94–95.

6. **С.Н. Беляев, С.В. Пантелеев, С.К. Игнатов** Свойства и структура кластеров $Mg_2 - Mg_{32}$ и их взаимодействие с $EtBr$ в вакууме // XXV Всероссийской конференции «Современная химическая физика». г. Туапсе, / Сборник тезисов. – Туапсе. – 2014. – С. 34–35.

7. **С.Н. Беляев, С.В. Пантелеев, С.К. Игнатов, А.Г. Разуваев.** Структура и физикохимические свойства кластеров $Mg_2 - Mg_{31}$ и их взаимодействие с EtBr // Сборник VIII Всероссийской конференции с международным участием «Менделеев 2014». – Санкт-Петербург. – 2014. – С. 30.
8. **С.Н. Беляев, С.В. Пантелеев, С.К. Игнатов.** Структура и физикохимические свойства кластеров $Mg_2 - Mg_{32}$ и их взаимодействие с EtBr // Сборник материалов Всероссийской конференции «Математика и математическое моделирование». – г. Саров. – 2014. – С. 89–90.
9. **С.Н. Беляев, С.В. Пантелеев, С.К. Игнатов.** Свойства и структура кластеров $Mg_2 - Mg_{31}$. Их взаимодействие с EtBr в вакууме // XXIV Всероссийской конференции «Современная химическая физика». г. Туапсе / Сборник тезисов. – Туапсе. – 2013. – С. 53–54.
10. **С.Н. Беляев, С.В. Пантелеев, С.К. Игнатов.** Структура и свойства кластеров $Mg_2 - Mg_{31}$ и их взаимодействие с EtBr в вакууме // Сборник конференции «Восемнадцатая Нижегородская сессия молодых ученых». – Арзамас. – 2013. – С. 94–95.
11. **С.Н. Беляев, С.В. Пантелеев, С.К. Игнатов, А.Г. Разуваев.** Механизм образования реактива Гриньяра на малых кластерах магния в вакууме // XXIII Всероссийской конференции «Современная химическая физика». г. Туапсе / Сборник тезисов. – Туапсе. – 2012. – С. 30.