

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВАЦИОННЫХ БАРЬЕРОВ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ СТУПЕНЧАТОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛЫ ТЕТРААЛАНАТА ТИТАНА

А.А. Михайлин, аспирант, Н.М. Клименко, ведущий научный сотрудник,
*О.П. Чаркин, главный научный сотрудник

кафедры Физической химии им. Я.К. Сыркина МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

e-mail: nmklimenko@mitht.ru

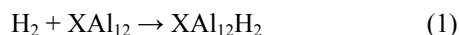
В рамках метода функционала плотности (B3LYP) и метода связанных кластеров (CCSD(T)) с базисом 6-311++G** выполнены расчеты поверхностей потенциальной энергии вдоль минимальных энергетических путей для элементарных реакций последовательного отрыва молекулярного водорода от тетрааланата титана. Theoretical calculations of the potential energy surfaces along the minimum energy pathway have been performed for elementary step-wise dehydration reactions of Ti tetrahydroaluminates by using the density functional (B3LYP) and coupled cluster (CCSD(T)) methods with the 6-311++G** basis set.

Ключевые слова: B3LYP, CCSD(T), поверхность потенциальной энергии, алюмогидриды, дегидрирование, водородное топливо, водородная энергетика.

Key words: B3LYP, CCSD(T), potential energy surfaces, hydroaluminates, dehydration, hydrogen fuel, hydrogen energetics.

В нашей предыдущей работе [1] рассчитаны поверхности потенциальной энергии (ППЭ) и изучен механизм элементарных реакций последовательного отрыва молекулярного водорода от комплексных молекул и ионов аланатов легких металлов типа $M(\text{AlH}_4)_n$ с одной и двумя AlH_4 -группами, где $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{ и } \text{Zn}$. Было показано, что в случае отрыва пары концевых атомов H от одной и той же аланатной группы активационные барьеры дегидрирования везде остаются высокими и могут достигать ~200 кДж/моль. Увеличение числа аланатных групп в координационной сфере, а также изменение центрального катиона металла M как вдоль подгруппы Периодической системы, так и при переходе от щелочных металлов к щелочноземельным оказывает сравнительно скромное влияние на величину барьера и не меняет качественной картины. Наиболее сильное понижение барьера отмечается при переходе от нейтральных аланатов к их изоэлектронным положительным ионам (например, при замене щелочных катионов на двухзарядные щелочноземельные), но и в этом случае барьеры остаются значительными (118–160 кДж/моль), и можно полагать, что такая же картина сохранится и для многих родственных аланатов с валентно-насыщенными переходными металлами. Барьеры на пути обратных реакций (присоединения молекул H_2) как правило существенно меньше барьеров дегидрирования. Систематические расчеты комплексных аланатов легких металлов приведены в [2].

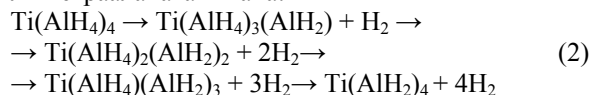
В работах [3–4] выполнены аналогичные расчеты ППЭ элементарных реакций диссоциативного присоединения молекулы H_2 к нейтральным и отрицательно заряженным допированным алюминиевым кластерам



с допантами $X = \text{B}, \text{Al}, \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$ [3] и Ti [4] и обнаружено, что в случае допантов переходных элементов активационные барьеры везде остаются высокими и являются существенным препятст-

ствием на пути протекания реакции (1). Этот вывод для алюминидных кластеров находится в качественном соответствии с выводом для аланов, сделанным в нашей статье [1]. В то же время в [4] найдено, что по сравнению с непреходными допантами, допирование титаном снижает барьер гидрирования в несколько раз (до 25–42 кДж/моль) и делает возможным протекание (1) в значительно более мягких условиях. Этот результат в свою очередь качественно созвучен результатам экспериментальных исследований Богдановича с сотр. [5–8], согласно которым небольшие добавки соединений титана существенно смягчают условия и улучшают кинетику обратимого дегидрирования аланата натрия NaAlH_4 , что делает последнюю реакцию перспективной для решения проблем водородной энергетики.

Настоящая работа посвящена расчетам поверхностей потенциальной энергии вдоль минимальных энергетических путей и оценкам активационных барьеров у серии элементарных реакций последовательного отрыва молекул H_2 от молекулы тетрааланата титана:



чтобы на их примере выяснить, насколько существенно меняется картина, полученная в [1], в случае аланатов переходных металлов.

Расчетная процедура

Как и ранее [1], равновесные геометрические параметры и частоты нормальных колебаний алюмогидридов титана рассчитывались в рамках метода функционала плотности (B3LYP) [9, 10] с базисом 6-31G*, а энергетические характеристики уточнялись в приближении связанных кластеров [11] CCSD(T)/6-311++G**//B3LYP/6-31G*, с учетом энергий нулевых колебаний на уровне B3LYP/6-31G*. Переходные состояния определялись с помощью процедуры *opt = ts,calcfc,noeigentest*. При выборе стартовой геометрии и ориентации реа-

гентов мы использовали «оптимальные» ориентации и пути сближения, для которых, в рамках молекулярной модели валентных состояний [12], можно ожидать наиболее низких барьеров. После локализации всех переходных состояний были выполнены расчеты профилей ППЭ вдоль внутренней координаты реакции (процедура IRC) на уровне B3LYP/6-31G*. Все расчеты были выполнены с помощью программы GAUSSIAN-03 [13]. Как и ранее [1], основное внимание в работе концентрировалось не на абсолютных значениях рассчитанных величин, а на их относительных изменениях в сходных рядах.

Результаты и обсуждение

Особенностью основной структуры молекулы $Ti(AlH_4)_4$ (структура **1** на рис. 1), в которой три аланатные группы координированы бидентатно (ребром) и одна тридентатно (гранью), является «теснота» координационной сферы атома титана. В ней находятся семь близко расположенных мостиковых атомов водорода H_b , имеющих небольшой отрицательный заряд порядка -0.05 – $0.10 e$. Расстояния H_b-H_b между парами атомов водорода, принадлежащих к одной и той же AlH_4 -группе и к соседним группам, сопоставимы и близки к ~ 2.10 Å. В принципе, отрыв молекул H_2 от $Ti(AlH_4)_4$ (**1**) может осуществляться многими различными способами, и их систематический анализ выходит далеко за рамки настоящего сообщения. Здесь мы ограничились рассмотрением трех путей, которые представляются нам наиболее характерными: 1) отрыв терминальных атомов водорода H_t , принадлежащих одной и той же аланатной группе (ниже H_t-H_t' путь(1)); 2) образование молекулы H_2 за счет объединения мостикового атома H_b одной AlH_4 -группы и терминального атома H_t соседней AlH_4 -группы (H_b-H_t' путь(2)); 3) образование H_2 за счет отщепления двух мостиковых атомов водорода соседних AlH_4 групп (H_b-H_b' путь(3)). Штрихом «'» обозначены атомы H и Al, принадлежащие соседней группе AlH_4 .

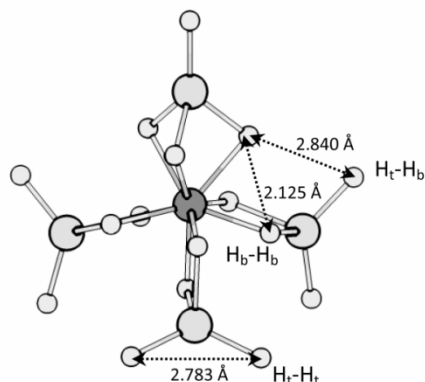


Рис. 1. Наиболее выгодная структура $Ti(AlH_4)_4$ (стрелочками указаны пути сближения атомов H с образованием молекулы H_2).

На рис. 2 изображены оптимизированные структуры, отвечающие особым точкам ППЭ (переходным состояниям и локальным минимумам – интермедиятам) для каждого из перечисленных путей реакции (2). На структурах

переходных состояний стрелочками обозначены «активные» атомы водорода, соединяющиеся в молекулу H_2 . На рис. 3 приведена соответствующая энергетическая диаграмма реакции (2) на пути последовательного отрыва первой, второй и т. д. молекул H_2 от $Ti(AlH_4)_4$ (**1**). Потенциальные барьеры промежуточных стадий реакций (2), рассчитанные по разности полных энергий переходных состояний и соседних локальных минимумов (с учетом энергий нулевых колебаний), приведены в таблице.

Отрыв концевых атомов H от одной и той же AlH_4 - группы (H_t-H_t' -путь(1))

Первый путь может служить в известном смысле аналогом отрыва H_2 от аланатов щелочных и щелочноземельных металлов, описанного в [1], однако в силу стерических факторов он обладает особенностями: отрыв первой молекулы H_2 от $Ti(AlH_4)_4$ (**1**) происходит в две стадии (а не в одну, как в [1]), причем этот отрыв не локализован на одном анионе AlH_4^- (как в [1]), а представляет собой довольно сложную внутримолекулярную перегруппировку, затрагивающую две аланатные группы. На первой стадии, при повороте «активной» AlH_4 -группы вокруг оси Al – Ti один из ее концевых атомов водорода H приближается к атому алюминия Al' соседнего $Al'H_4$ -аниона и образует с ним почти симметричную мостиковую связь Al–H–Al'. Одновременно один из атомов водорода соседней $Al'H_4$ -группы, входивший в мостик Ti–H–Al', переходит в координационную сферу активной AlH_4 -группы и формирует новый мостик Ti–H–Al. В результате образуется интермедият (локальный минимум) со структурой **1-3**, в котором активная AlH_4 -группа становится тридентатной (с пятикоординационным атомом Al), а соседняя $Al'H_4$ -группа – монодентатной. Барьер активации у первой стадии (TS со структурой **1-2**) оценивается ~ 29 кДж/моль. На второй стадии (TS со структурой **1-4**) второй терминальный атом водорода активной AlH_4 -группы приближается к мостиковому атому H (из мостика Al–H–Al') на расстоянии 1.052 Å, после чего эта пара атомов водорода отщепляется в виде молекулы H_2 . Параллельно с отрывом H_2 мостик Ti–H–Al вновь трансформируется в мостик Ti–H–Al'. В результате, в первичном продукте $Ti(AlH_4)_3(AlH_2)$ со структурой **1-5** сохраняются одна тридентатная и две бидентатных аланатные группы, а на месте бывшей активной AlH_4 -группы остается двухмостиковый фрагмент $Ti(H)_2Al$ с одновалентным атомом алюминия. Барьер активации у второй стадии остается высоким (~ 190 кДж/моль).

Отрыв второй молекулы H_2 от структуры **1-5** проходит в одну стадию по механизму, который аналогичен описанному ранее в [1], с тем отличием, что в переходном состоянии со структурой **1-6** имеет место встречный переход концевых атомов H от Al' к Al и мостикового атома H от Al к Al'. Продукту $Ti(AlH_4)_2(AlH_2)_2$ отвечает структура **1-7**. Барьеры активации отщепления первой и второй молекул H_2 близки и составляют

~185–189 кДж/моль. Можно полагать, что отрыв третьей молекулы H_2 по той же схеме будет также затруднен столь же высоким барьером. Отметим, что наличие тесно расположенных четырех анионов AlH_4^- в координационной сфере атома титана

усложняет механизм отрыва молекул H_2 , по сравнению с механизмом, характерным для аланатов легких металлов [1], но не приводит к ощутимому понижению активационных барьеров.

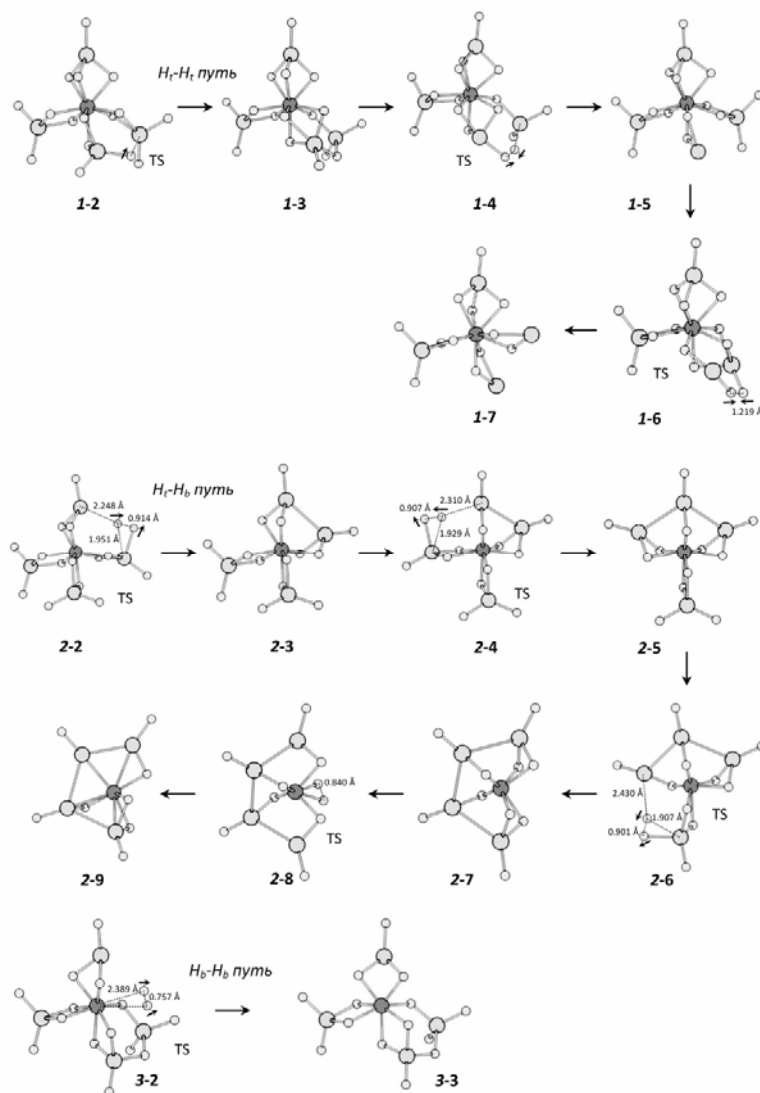


Рис. 2. Оптимизированные структуры переходных состояний и интермедиатов, отвечающих особым точкам ППЭ реакции дегидрирования $Ti(AlH_4)_4$ (1) вдоль путей H_c-H_c , H_b-H_c и H_b-H_b .

Отрыв мостикового и концевого атомов водорода от соседних AlH_4^- групп (H_b-H_c путь(2))

В этом случае отрыв первой молекулы H_2 от $Ti(AlH_4)_4$ (1) происходит при сближении мостикового атома водорода H_b из тридентатно-координированного аниона AlH_4^- , и терминального атома водорода H_c' соседнего аниона AlH_4^- , координированного бидентатно. В переходном состоянии (структура 2-2 рис. 2) расстояние $R(AlH_b)$ тридентатной группы удлиняется до 2.25Å, а сам этот анион становится бидентатным. Уходящий мостиковый атом H_b приближается к терминальному H_c' на расстояние $R(H_bH_c') \sim 0.90$ Å. Величина активационного барьера, отсчитанного от исходного реагента, составляет 166.3 кДж/моль. После удаления молекулы H_2 в координационной сфере атома титана интермедиата 2-3 остаются две группы AlH_3 , каждая из которых имеет по одному

концевому атому водорода и связана с Ti парой водородных мостиков. Кроме того, эти группы связаны друг с другом связью Al–Al с длиной 2.74 Å. Оба аниона AlH_4^- , не участвовавшие в дегидрировании на данном этапе, остаются неизменными.

Вторая молекула H_2 , отщепляющаяся от интермедиата 2-3, образуется по аналогичной схеме, с той разницей, что ее образование происходит за счет объединения концевого атома водорода группы AlH_4 , неактивной на предыдущей стадии, и мостикового атома водорода ближайшей группы AlH_3 . Рассчитанный барьер активации, соответствующий переходному состоянию 2-4, составляет ~181 кДж/моль. Образующийся интермедиат 2-5 имеет необычную структуру. После отрыва второй молекулы H_2 в нем остаются две AlH_3 - и одна AlH_2 -группы, которые связаны связями Al–Al между собой и

образуют цепочку $\text{AlH}_3\text{--AlH}_2\text{--AlH}_3$. При этом каждая AlH_3 -группа остается, как и в интермедиате **2-3**, связанной с атомом Ti парой водородных мостиков, а AlH_2 -группа связана с Ti одним мостиком, так что все атомы алюминия в **2-5** остаются четырехкоординационными.

Образование и отрыв третьей молекулы H_2 происходит аналогичным образом (см. структуры **2-6** и **2-7** на рис. 2). Отвечающий ей активационный барьер составляет 197 кДж/моль. В интермедиате **2-7** остаются две AlH_3 - и две AlH_2 -группы, которые образуют связанную цепочку $\text{AlH}_3\text{--AlH}_2\text{--AlH}_2\text{--AlH}_3$ и координированы к атому Ti тем же способом, который отмечался выше у интермедиата **2-5**.

В структуре **2-7** мостиковые и концевые атомы водорода располагаются далеко друг от друга, и казалось логичным предположить, что четвертая молекула H_2 легче всего может образоваться при соединении мостиковых атомов водорода от двух AlH_3 -групп, тем более что барьер активации этой стадии, отвечающий переходному состоянию **2-8**, оказывается заметно ниже, чем у предыдущих стадий, и оценивается ~126 кДж/моль. Однако, согласно IRC-расчетам, после отрыва четвертой молекулы H_2 происходит внутримолекулярная перегруппировка, в результате которой в окончательном продукте **2-9** остается

связанная цепочка $\text{AlH}_2\text{--AlH--AlH}_2\text{--AlH}_3$, причем группы AlH_3 и AlH_2 связаны с атомом Ti в основном посредством водородных мостиков, группа AlH связана с ним «прямой» связью Al--Ti с $R(\text{AlTi}) \sim 2.50 \text{ \AA}$, и все атомы алюминия сохраняют по одному концевому атому H. Интермедиат **2-9** обладает той особенностью, что на энергетической шкале он располагается близко к переходному состоянию **2-8** и должен быть мало стабильным (или вообще нестабильным) к присоединению H_2 и практически безбарьерной трансформации обратно в **2-7**.

Отрыв двух мостиковых атомов H от соседних AlH_4 -групп ($\text{H}_b\text{--H}_b$ -путь(3))

Третий путь дегидрирования $\text{Ti}(\text{AlH}_4)_4$ (**1**) связан с образованием молекулы H_2 из мостиковых атомов H_b двух анионов AlH_4^- , координированных тридентатно и бидентатно. В продукте реакции со структурой **3-3** образуется биядерный анион Al_2H_7^- , соединенный с атомом титана на тремя мостиковыми атомами водорода (ана-логичная структура ранее была найдена наиболее выгодной у молекулы Al_3H_7 в работе [14]). Активационный барьер (~130 кДж/моль) здесь заметно уменьшается, по сравнению с барьерами, рассмотренными выше, но все же остается значительным.

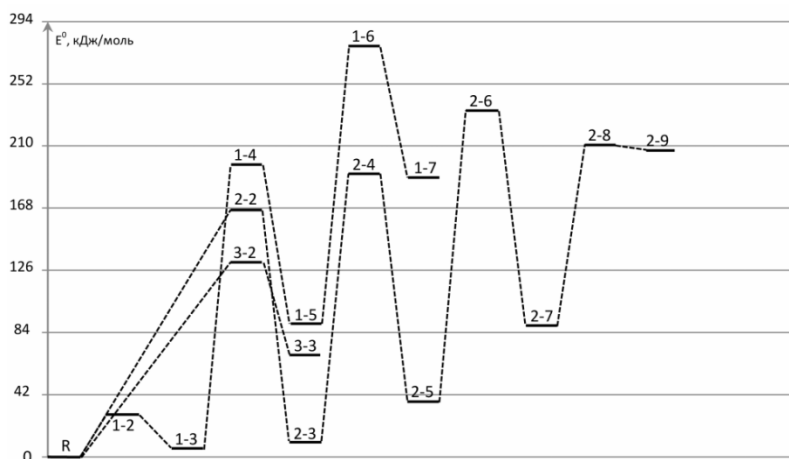


Рис. 3. Энергетическая диаграмма различных каналов реакции дегидрирования $\text{Ti}(\text{AlH}_4)_4$ (**1**).

Если сравнивать между собой начальные участки ППЭ, отвечающие путям $\text{H}_t\text{--H}_t$, $\text{H}_b\text{--H}_t$ и $\text{H}_b\text{--H}_b$, то на основании диаграммы на рис. 3 можно заключить, что первый путь характеризуется самыми низкими значениями энергии, которую необходимо затратить для отрыва первой и второй молекул H_2 , но одновременно и самыми высокими барьерами. Последний путь, наоборот, имеет более низкий барьер, но требует более значительных энергетических затрат. Второй путь ($\text{H}_b\text{--H}_t$) занимает промежуточное положение, однако во всех трех рассмотренных здесь случаях барьеры остаются значительными и по-видимому будут служить серьезным кинетическим препятствием для протекания элементарных реакций дегидрирования молекул типа $\text{Ti}(\text{AlH}_4)_4$ (и, вероятно, родственных валентно-насыщенных комплексных аланатов металлов), по крайней мере, в

условиях обычных или умеренно-повышенных температур. Разумеется, рассмотренные три пути далеко не исчерпывают всего многообразия возможных каналов отрыва молекул H_2 , и мы не можем исключать возможности существования более предпочтительных путей. Однако систематический поиск последних связан с очень большим объемом вычислительных работ, что выходит за пределы возможностей наших компьютеров.

Одной из причин высоких барьеров в рассмотренных соединениях может служить то обстоятельство, что в аланатах атомы водорода имеют вполне ощутимый отрицательный заряд, и сближение их связано с преодолением электростатического отталкивания. Кажется логичным предположить, что при введении в координационную сферу аланатов лиганда типа NH_3 , в котором атомы H заряжены положительно, отталкивание

H–H сменился притяжением и, возможно, приведет к значительному понижению барьера дегидрирования. Подобный эффект недавно был экспери-

ментально продемонстрирован в работе [15] на примере комплекса $Mg(AlH_4)_2(NH_3)_2$ и будет подробно рассмотрен в нашей следующей работе.

Величины энергетических барьеров различных путей реакции дегидрирования $Ti(AlH_4)_4$ (1)^a.

Барьеры реакций	H _t -H _t путь			
	Дегидрирования	190.7	186.5	–
Гидрирования	106.7	88.2	–	–
H _t -H _b путь				
Дегидрирования	166.7	181.0	197.0	121.8
Гидрирования	156.2	153.7	145.3	0.21
H _b -H _b путь				
Дегидрирования	131.9	–	–	–
Гидрирования	62.2	–	–	–

^aРасчет в приближении CCSD(T)/6-311++G**//B3LYP/6-31G* + ЭНК B3LYP/6-31G*), в кДж/моль.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Михайлин А. А., Чаркин О.П., Клименко Н.М. Теоретическое исследование активационных барьеров элементарных реакций ступенчатого дегидрирования молекул комплексных алюмогидридов легких металлов // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 3. С. 77–81.
2. Чаркин О. П. Теоретическое исследование тетрагидроаланатов легких металлов // Журн. неорганической химии. 2007. Т. 52. С. 2039–2051.
3. Кочнев В. К., Чаркин О.П., Клименко Н.М. Теоретическое исследование активационных барьеров элементарных реакций гидрирования алюминидных кластеров $X@Al_{12}$ и $X@Al_{12}^-$ с допантами $X = Al, Si, Ge$ // Журн. неорганической химии. 2009. Т. 54. С.1175–1187.
4. Чаркин О. П., Кочнев В. К., Клименко Н.М. Теоретическое исследование энергий и активационных барьеров элементарных реакций гидрирования Ti-допированного алюминидного кластера $Al@TiAl_{11}$ и его аниона $Al@TiAl_{11}^-$ // Журн. неорганической химии. 2009. Т. 54. С. 1345–1354.
5. Bogdanovic B., Schwickardi M. Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials // M. J. Alloys Compd. 1997. V. 253. P. 1–9.
6. Bogdanovic B., Brand R. A., Marjanovic A., Schwickardi M. Metal doped sodium aluminum hydrides as potential new hydrogen storage materials // J. Alloys Compd. 2000. V. 302. P. 36–58.
7. Bogdanovic B., Schwickardi M. Ti-doped $NaAlH_4$ as a hydrogen-storage material – preparation by Ti-catalyzed hydrogenation of aluminum powder in conjunction with sodium hydride // Appl. Phys. A. 2001. V. 72. P. 221–223.
8. Bogdanovic B., Felderhoff M., Kaskel S., Pommerin A., Schlichte K., Schuth F. Improved hydrogen storage properties of Ti-doped sodium alanate using nanoparticulate titanium doping agents // Adv. Mater. 2003. V. 15. P. 1012–1015.
9. Becke A. D. Density-functional thermochemistry III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648–5652.
10. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. 1988. V. B37. P. 785–789.
11. Shavitt I., Bartlett R.J. Many-body methods in chemistry and physics: MBPT and coupled-cluster theory. – Cambridge: Cambridge University Press, 2009. 552 p.
12. Чаркин О.П., Боженко К.В., Болдырев А.И. Перераспределение электронной плотности и безбарьерные пути простейших реакций присоединения // Журн. неорганической химии. 1979. Т. 24. № 3. С. 588–593.
13. Gaussian 03, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
14. Чаркин О. П., МакКи М. Л., Шлойер П. ф. Р. Неэмпирическое исследование стабильности и структурной жесткости аниона $Al_2H_7^-$ и молекул $LiAl_2H_7$ и Al_3H_7 // Журн. неорганической химии. 1996. Т. 41. С. 2080–2095.
15. Soloveichik G., Jae-Hyuk H., Peter W., Yan Gao Stephens, Andrus M., Rijssenbeek J., Zhao J.-C. Ammine magnesium borohydride complex as a new material for hydrogen storage: Structure and properties of $Mg(BH_4)_2 \cdot 2NH_3$ // J. Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 4290–4298.