

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ ДЕГИДРИРОВАНИЯ АМИНОБОРАТНЫХ И АМИНОАЛАНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МАГНИЯ

А.А. Михайлин, аспирант, Н.М. Клименко, ведущий научный сотрудник,

*О.П. Чаркин, главный научный сотрудник

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

*Институт проблем химической физики РАН, г.Черноголовка

e-mail: nmklimenko@mitht.ru, charkin@icp.ac.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 отрыва молекул водорода от комплексных молекул аминоборатов и аминоаланатов магния $Mg(MH_4)_2(NH_3)_2$ и их димеров $[Mg(MH_4)_2(NH_3)_2]_2$ ($M = B$ и Al).

*Theoretical calculations of the potential energy surfaces along the minimum energy pathway have been performed for elementary step-wise dehydration reactions of ammine magnesium borohydride and alumohydride complexes $Mg(MH_4)_2(NH_3)_2$ and their dimers $[Mg(MH_4)_2(NH_3)_2]_2$ ($M = B$ and Al) 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, борогидриды, дегидрирование, водородное топливо, водородная энергетика

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

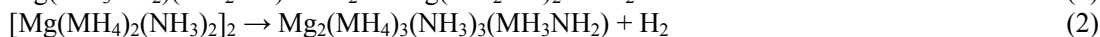
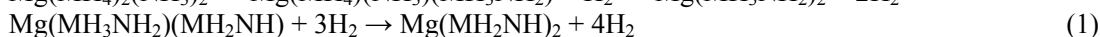
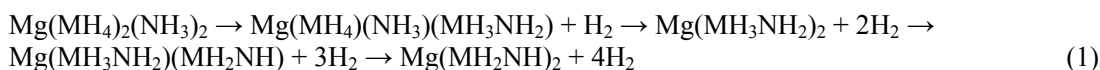
Комплексные боро- и алюмогидриды легких металлов остаются предметом интенсивных экспериментальных исследований в связи с перспективами их использования для решения проблем водородной энергетики (см. [1,2] и литературу в них). Трудности в поисках оптимальных методов и условий их дегидрирования (и обратного гидрирования) связаны со сложностью механизмов элементарных процессов, протекающих в этих системах. Пониманию этих процессов могут способствовать прецизионные квантово-химические расчеты поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) и исследования механизмов взаимодействия молекул водорода с соединениями, которые считаются перспективными в качестве источников и накопителей активного водорода.

В работе [1, 2] были рассчитаны ППЭ элементарных реакций последовательного отрыва молекул H_2 от аланатов легких металлов типа $L(AlH_4)$ ($L = Li, Na, K$), $HL(AlH_4)$ и $L(AlH_4)_2$ ($L=Mg, Ca$) и от аланата титана $Ti(AlH_4)_4$. В [1] показано, что у аланатов щелочных и щелочноземельных металлов, у которых лиганды пространственно удалены друг от друга, дегидрирование идет за счет отрыва двух атомов H, принадлежащих одному и тому же лиганду AlH_4 . Соответствующие барьеры высоки (~ 168 – 210 кДж/моль) и являются серьезным препятствием для дегидрирования на уровне изолированных молекул аланатов. В [2] найдено, что у $Ti(AlH_4)_4$ с более тесным расположением лигандов минимальный барьер соответствует отрыву пары атомов H, принадлежащих разным AlH_4 -группам. Соответ-

ствующий барьеры у $Ti(AlH_4)_4$ (~ 126 – 189 кДж/моль) заметно меньше, чем у молекул аланатных солей щелочных и щелочноземельных металлов, но все же остаются значительными.

В [2] отмечалось, что одной из причин высоких барьеров в рассмотренных соединениях может служить то обстоятельство, что в аланатах (а также в боратах) все атомы H имеют отрицательный заряд и их сближение связано с преодолением электростатического отталкивания. Можно было предположить, что при введении в координационную сферу аланатов лигандов типа NH_3 , в котором атомы H_N заряжены положительно, отталкивание сменится притяжением, что может привести к понижению барьера дегидрирования за счет образования мостиков H_M-H_N . Подобный эффект был экспериментально продемонстрирован в работе [3] на примере комплекса $Mg(BH_4)_2(NH_3)_2$, процесс дегидрирования которого начинается и протекает при температурах, значительно более низких по сравнению с температурами разложения борогидрида $Mg(BH_4)_2$. Эксперимент выполнен в условиях конденсированных фаз, где дегидрирование возможно протекает по сложному механизму с участием ассоциатов реагента и образованием различных (кроме молекул H_2) продуктов. В настоящей работе с помощью расчетов ППЭ рассматривается механизм модельной реакции последовательного отрыва молекулы H_2 от изолированных молекул аминовых боро- и алюмогидридных комплексов типа

$Mg(MH_4)_2(NH_3)_2$
и димеров $[Mg(MH_4)_2(NH_3)_2]_2$:



где М = В и Al.

Как и ранее [1, 2], равновесные геометрические параметры и частоты нормальных колебаний всех локальных минимумов и переходных состояний рассчитывались с помощью программы GAUSSIAN-03 [4] в рамках метода функционала плотности (B3LYP) [5, 6] с базисом 6-31G*. Энергетические характеристики уточнялись в приближении связанных кластеров [7] CCSD(T)/6-311++G**//B3LYP/6-31G*, с учетом энергий нулевых колебаний на уровне B3LYP/6-31G*. Профили ППЭ вдоль внутренней координаты реакции определялись с помощью процедуры IRC (*forward* и *reverse*) на уровне B3LYP/6-31G*. На рис. 1 и 2 приведены оптимизированные структуры и некоторые их ключевые геометрические параметры для исходных молекул $\text{Mg}(\text{MH}_4)_2(\text{NH}_3)_2$, $[\text{Mg}(\text{MH}_4)_2(\text{NH}_3)_2]_2$ (М = В и Al) и их последовательно дегидрированных форм. Номера структур выделены жирным шрифтом. Буквы **В** и **А** в них означают, что структуры относятся к аминоборатам и аминоаланатам соответственно. На рис. 3 даны молекулярные диаграммы, отвечающие реакциям (1) и (2). Полыми кружками обозначены результаты для аминоаланатов и черными квадратами – данные для аминоборатов.

Результаты и обсуждение

Структура молекул аминоборатов, аминоаланатов и их димеров

Согласно расчетам, у молекулы $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2(\text{NH}_3)_2$ имеются два низколежащих изомера. В наиболее выгодной структуре **В-1**, C_{2v} молекулы аммиака отстоят от центрального атома на расстоянии $R(\text{MgN}) = 2.19 \text{ \AA}$. Обе боратные группы координированы тридентатно с расстоянием $R(\text{MgB}) = 2.24 \text{ \AA}$ и несколько отличающимися расстояниями $R(\text{MgH}) = 2.09$ и 2.24 \AA . Углы $\varphi(\text{NMgN})$ и $\varphi(\text{BMgB})$ оцениваются $\sim 106^\circ$ и $\sim 137^\circ$ соответственно. Второй изомер с бидентатными BH_4 -группами лежит лишь на 10.1 кДж/моль выше и отделен от основного малым барьером. Для аминоборатного комплекса должна быть характерной структурная нежесткость в отношении как вращения молекул NH_3 вокруг связей Mg-N , так и поворотов BH_4 -групп с изменением их тридентатной координации на бидентатную. Силовые постоянные соответствующих колебаний малы и составляют лишь 0.002 и 0.05 мдин/\AA . Расстояния $R(\text{H}_B \cdots \text{H}_N)$ между атомами водорода боратных групп и молекул NH_3 везде значительны (больше 2.70 \AA). Атомы H_B боратных групп имеют небольшой отрицательный ($0.02 - 0.04 e$), а атомы H_N – значительный положи-

тельный ($0.34 - 0.36 e$) эффективные заряды. Согласно [3], в кристаллическом состоянии молекулы $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2(\text{NH}_3)_2$ упакованы в орторомбическую решетку (пространственная группа $Pcab$) и связаны с соседними молекулами межмолекулярными четырехцентровыми мостиками $\text{N-H} \cdots \text{H-B}$ с «контактными» расстояниями $R(\text{H}_B \cdots \text{H}_N)$ порядка $2.2 - 2.3 \text{ \AA}$ (подробный анализ таких мостиков дан в [8]). По сравнению со свободным состоянием, молекулы $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2(\text{NH}_3)_2$ в кристалле существенно деформированы. Пары одинаковых лигандов в них становятся геометрически неэквивалентными, оцененные рентгеноструктурные значения расстояний $R(\text{MgN})$ «расщепляются» на 2.03 и 2.19 \AA , а $R(\text{MgB})$ – на 2.09 и 2.22 \AA . Координация боратных групп оказывается промежуточной между три- и бидентатной, а углы $\varphi(\text{NMgN})$ и $\varphi(\text{BMgB})$ уменьшаются до 102° и 114° , соответственно. Разумеется, сопоставление расчетных и экспериментальных значений имеет приближенный характер, поскольку в расчетах изолированных молекул не учитываются факторы, влияющие на структурные параметры в кристаллической решетке.

Согласно расчетам у изолированной молекулы димера $[\text{Mg}(\text{BH}_4)_2(\text{NH}_3)_2]_2$ тоже имеются два близких (в пределах 8 кДж/моль) по энергии изомера, в которых мономеры связаны межмолекулярными мостиками $\text{B-H}_B \cdots \text{H}_N\text{-N}$ с «контактными» расстояниями $R(\text{H}_B \cdots \text{H}_N) \sim 1.90 - 2.10 \text{ \AA}$, на $\sim 0.2 - 0.3 \text{ \AA}$ более коротких, чем в кристаллическом состоянии. В одном из этих изомеров в терминальных (*транс*) положениях находятся BH_4 -группа одного и молекула NH_3 другого мономера. В другом изомере (его структура **В-7** изображена на рис. 2) в *транс*-положении друг к другу располагаются две BH_4 -группы. В структуре **В-7** боратные лиганды остаются преимущественно тридентатными, а мономеры связаны тремя межмолекулярными мостиками $\text{B-H}_B \cdots \text{H}_N\text{-N}$. По сравнению со свободной молекулой $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2(\text{NH}_3)_2$ у димера $[\text{Mg}(\text{BH}_4)_2(\text{NH}_3)_2]_2$ связи Mg-N с молекулами аммиака меняются слабо, а расстояния $R(\text{MgB})$ между Mg и мостиковыми боратными группами удлиняются на $0.10 - 0.15 \text{ \AA}$. Углы $\varphi(\text{NMgN})$ и $\varphi(\text{BMgB})$ у димера уменьшаются до 103° и 130° и находятся в лучшем соответствии с экспериментальными оценками [3], чем соответствующие значения, оптимизированные для мономера (см. выше), хотя и остаются еще несколько завышенными. Примерно настолько же расчет завышает

усредненные значения углов $\varphi(\text{NHN}) \sim 162^\circ$ и $\varphi(\text{ВНН}) \sim 111^\circ$ в мостиках $\text{В}-\text{Н}_\text{В}\cdots\text{Н}_\text{N}-\text{N}$ (против экспериментальных оценок $\sim 144^\circ$ и $\sim 108^\circ$ соответственно [3]). По сравнению с мономером, эффективные заряды на разнозаряженных атомах водорода в мостиках $\text{В}-\text{Н}_\text{В}\cdots\text{Н}_\text{N}-\text{N}$ у димера возрастают на несколько

сотых долей e по абсолютной величине. Рассчитанная энергия образования молекулы димера из мономеров составляет 48.7 кДж/моль. Усредненная энергия одной межмолекулярной мостиковой связи $\text{В}-\text{Н}_\text{В}\cdots\text{Н}_\text{N}-\text{N}$ оценивается ~ 16.4 кДж/моль, что сопоставимо с энергией обычной водородной связи.

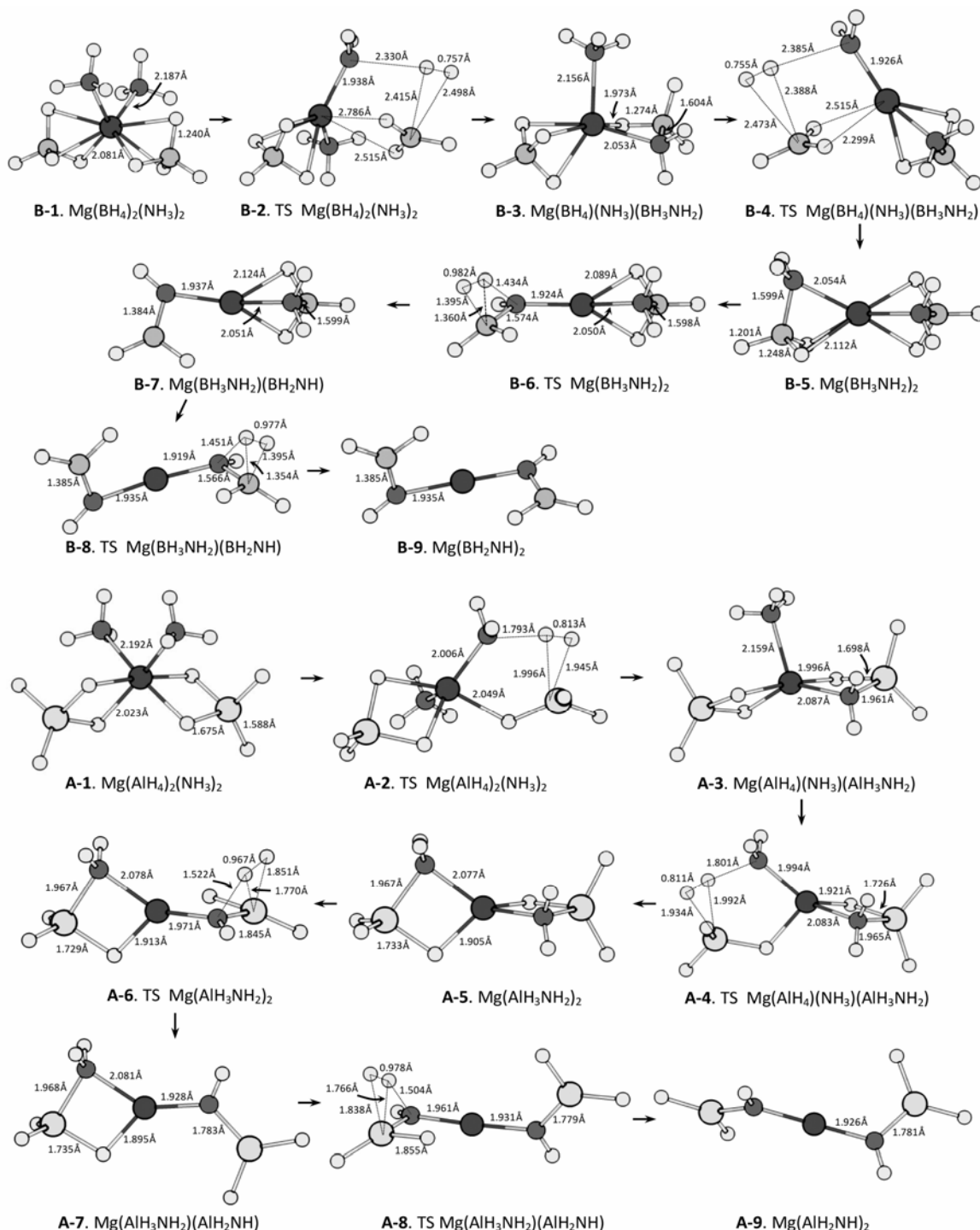


Рис. 1. Оптимизированные структуры интермедиатов и переходных состояний, отвечающих минимальному энергетическому пути ступенчатого отрыва молекул H_2 у молекул $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2(\text{NH}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2(\text{NH}_3)_2$.

У аминоаланата $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2(\text{NH}_3)_2$ рованы бидентатно. У этого комплекса, по сравнению с амминоборатом, эффективные

заряды $Z(H_N)$ меняются слабо (на $\sim 0.02 e$), а отрицательный заряд $Z(H_{Al})$ в анионах AlH_4^- оказывается по абсолютной величине на $\sim 0.15 e$ больше, чем $Z(H_B)$ в анионах BH_4^- у аминоборатов. Это обстоятельство сопровождается увеличением электростатического

притяжения между атомами водорода аланатной группы и молекулы аммиака и значительным укорочением внутримолекулярных «контактных» расстояний $R(H_{Al}\cdots H_N)$ до $\sim 2.10 \text{ \AA}$ (против $R(H_B\cdots H_N) \sim 2.70 \text{ \AA}$ у боратного аналога).

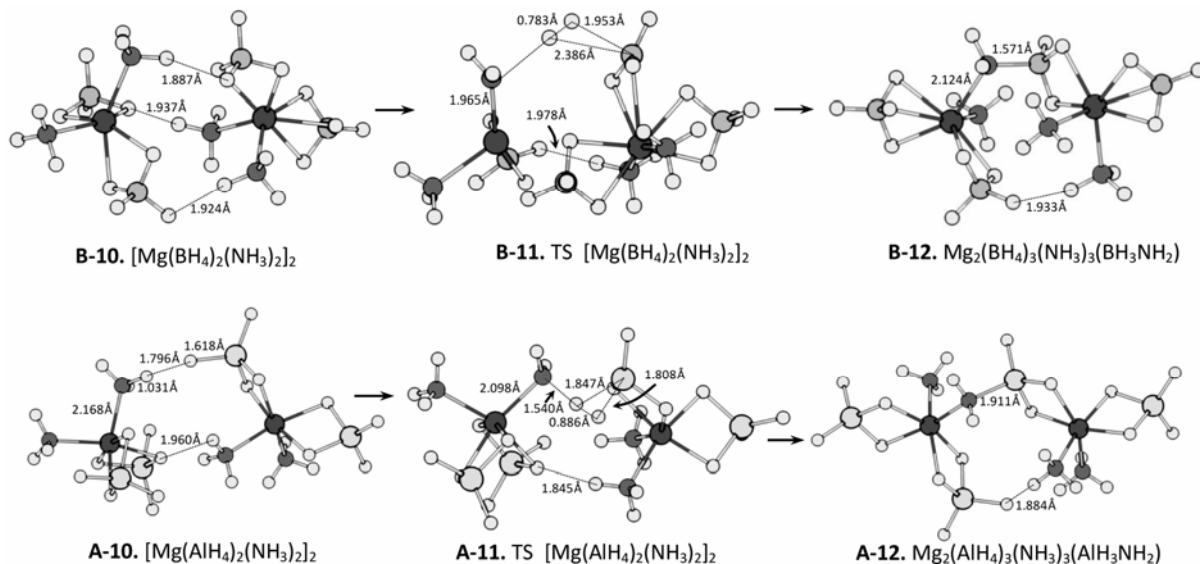


Рис. 2. Оптимизированные структуры интермедиатов и переходных состояний, последовательного отрыва молекул H_2 у молекул димеров $[Mg(BH_4)_2(NH_3)_2]_2$ и $[Mg(AlH_4)_2(NH_3)_2]_2$.

У димера $[Mg(AlH_4)_2(NH_3)_2]_2$ со структурой **A-7** имеются два межмолекулярных мостика $Al-H_{Al}\cdots H_N-N$, которые характеризуются еще более короткими контактными расстояниями $R(H_{Al}\cdots H_N) \sim 1.80$ и 1.95 \AA . Рассчитанная энергия димеризации молекулы аминоаланата равна ~ 47.5 кДж/моль, а усредненная энергия межмолекулярной мостиковой связи $H_{Al}\cdots H_N$ (~ 23.5 кДж/моль) возрастает на ~ 7.1 кДж/моль по сравнению с энергией связи $H_B\cdots H_N$ у димера аминобората, что также находится в соответствии с электростатическими соображениями.

Последовательный отрыв молекул H_2

Из рис. 3а видно, что при отрыве первой молекулы H_2 от молекулы $Mg(BH_4)_2(NH_3)_2$ (**B-1**) в переходном состоянии **B-2** происходит сближение «активных» BH_4^- и NH_3 -групп, боратная группа меняет тридентатную координацию на бидентатную, атом H_N удаляется от атома азота, переходит в область боратного аниона и объединяется с ближайшим терминальным атомом H_B в молекулу H_2 с длиной связи 0.76 \AA , которая отстоит от атома бора на $2.4 - 2.5 \text{ \AA}$. Рассчитанный активационный барьер h_1 весьма высок (~ 220.9 кДж/моль). Наши неоднократные попытки найти еще одно переходное состояние с более низким барьером, в котором образующаяся молекула H_2 была бы расположена в области

молекулы аммиака или в промежуточной области между атомами B и N , оказались безуспешными. Обе оптимизационные процедуры, $opt=ts,calcfc$ и $opt=ts,calcall$, при использовании различных стартовых структур приводили к структурам либо аминобората **B-1** или уже описанного переходного состояния **B-2**. Продукту первой стадии отвечает структура $Mg(BH_4)(NH_3)(BH_3NH_2)$ (**B-3**), в которой объединенный анион $BH_3NH_2^-$ с длиной связи $R(B-N) = 1.60 \text{ \AA}$ координирован к центральному атому через группу NH_2 и пару мостиковых атомов H группы BH_3 . Отрыв первой молекулы H_2 от аминобората слабо эндотермичен: требуемые затраты энергии составляют лишь ~ 9.7 кДж/моль, что на порядок меньше энергии, необходимой для отрыва молекулы аммиака (~ 103.3 кДж/моль).

Отрыв второй молекулы H_2 от $Mg(BH_4)_2(NH_3)_2$ более эндотермичен (затраты энергии 26.5 кДж/моль) и может протекать по тому же механизму. Второму переходному состоянию **B-4** отвечает барьер ~ 230.2 кДж/моль, который лишь на 9.2 кДж/моль выше предыдущего барьера **B-2**. Структура активного центра в **TS (B-4)** близка к его структуре в первом переходном состоянии **TS (B-2)**. Продуктом второй стадии дегидрирования является молекула $Mg(BH_3NH_2)_2$ со структурой **B-5**, в которой оба бидентатных лиганда

BH_3NH_2 сохраняют почти такое же строение, как и в структуре **B-3**. Отметим, что начальные стадии дегидрирования у аминобората могут происходить в существенно более мягких условиях по сравнению с боратом $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, для которого характерны более высокие барьеры и эндотермичность (затраты энергии оцениваются ~ 168 и ~ 281 кДж/моль для первой и второй стадий соответственно [9]).

Отрыв третьей и четвертой молекул H_2 за счет объединения атомов H_B и H_N , принад-

лежащих общему аниону BH_3NH_2^- , еще более эндотермичен (необходимые затраты энергии возрастают до ~ 42 и ~ 84 кДж/моль, соответственно) и протекает по тому же механизму, что и последовательное дегидрирование нейтральной молекулы BH_3NH_3 . Оба барьера на этих путях остаются высокими (210 кДж/моль и выше). У образовавшегося продукта $\text{Mg}(\text{BH}_2\text{NH})_2$ оба аниона BH_2NH координированы бидентатно и имеют короткую двойную связь с расстоянием $R(\text{B}-\text{N})=1.38 \text{ \AA}$.

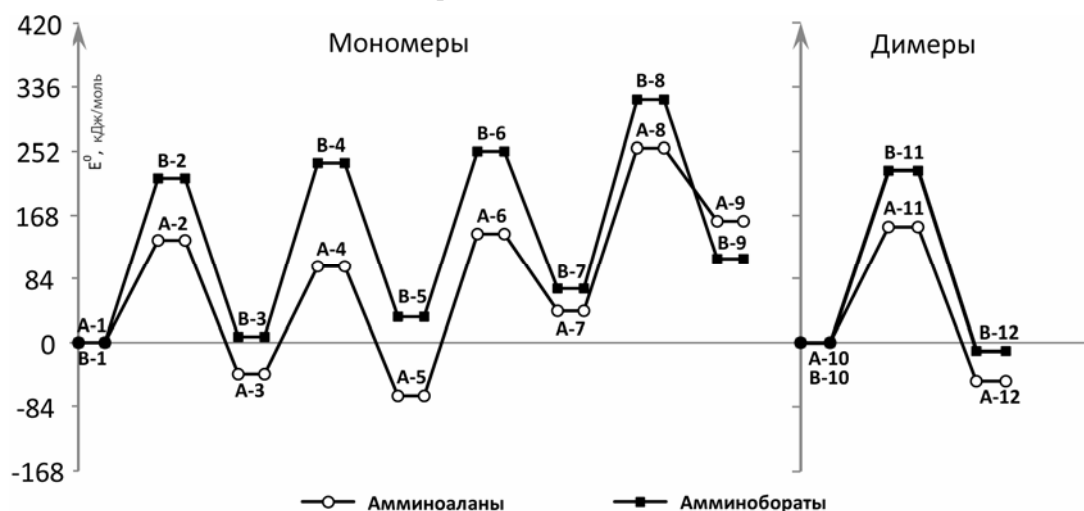


Рис. 3. Энергетические диаграммы ступенчатого дегидрирования молекул аминоборатов и аминоаланатов и их димеров.

Механизм ступенчатого дегидрирования молекулы аминоаланата $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2(\text{NH}_3)_2$ (**A-1**) на качественном уровне во многом подобен выше описанному. Количественные различия проявляются в следующем. У аминоаланата в переходных состояниях **A-2** и **A-4** активированная молекула водорода сильнее растянута ($R(\text{H}\text{H}) \sim 0.80 \text{ \AA}$) и расположена значительно ближе к атомам Al и N, чем у боратного аналога. (В состояниях **A-2** и **A-4**, подобно состояниям **B-2** и **B-4** у аминобората, молекула H_2 координирована к атому алюминия. Наши поиски других переходных состояний с более низкими барьерами, в которых H_2 располагалась бы между атомами Al и N или в окрестности атома N, здесь тоже оказались безуспешными). Далее, в противоположность борату **B-1**, реакции отрыва первой и второй молекул H_2 от аланата **A-1** умеренно экзотермичны, причем на первой стадии освобождается ~ 25 и на второй – еще ~ 17 кДж/моль. Наконец, активационные барьеры, отвечающие переходным состояниям **A-2** и **A-4**, оцениваются порядка 134 и 140.7 кДж/моль, что почти на 84 кДж/моль меньше аналогичных барьеров у аминобората и на 42 – 50.4 кДж/моль меньше по сравнению с барьерами у аланата магния $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ [10]. Если сравнивать между собой реагенты $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2(\text{NH}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ и $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2(\text{NH}_3)_2$, то согласно расчетам, первые две ступени

дегидрирования у аминоаланата должны быть умеренно экзотермичными и протекать в наиболее «мягких», у аминобората – в наиболее «жестких» и у аланата – в «промежуточных» условиях. Тем не менее, у всех этих систем (а также, вероятно, у многих других боратных и аланатных солей и их комплексов) барьеры остаются значительными и служат препятствием для реакций дегидрогенизации при обычных или умеренно-повышенных температурах.

Диаграмма на рис. 3 свидетельствует, о том что в отличие от аминоборатного мономера, отрыв первой и второй молекул H_2 от обоих димеров $[\text{Mg}(\text{BH}_4)(\text{NH}_3)_2]_2$ и $[\text{Mg}(\text{AlH}_4)(\text{NH}_3)_2]_2$ с образованием межмолекулярных мостиков AlH_3-NH_2 должен быть экзотермичным. У первого димера выигрыш энергии невелик, у второго – более ощутим (по ~ 12.6 и ~ 46.2 кДж/моль на каждой стадии соответственно). Этот канал энергетически немного выгоднее по сравнению с каналом, у которого отрыв молекул H_2 идет через образование внутримолекулярных мостиков AlH_3-NH_2 , однако у обоих каналов активационные барьеры соизмеримы по величине и остаются значительными. Эти барьеры намного превышают энергии распада димеров на мономеры, и можно полагать, что основной вклад в процессах дегидрирования аминоборатов и аминоаланатов связан с отрывом H_2 от мономеров $\text{Mg}(\text{BH}_4)(\text{NH}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{AlH}_4)(\text{NH}_3)_2$.

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. Михайлин А.А., Чаркин О.П., Клименко Н.М. Теоретическое исследование активационных барьеров элементарных реакций ступенчатого дегидрирования молекулы тетрааланата титана // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 5. С. 135–139.
3. Soloveichik G., Jae-Hyuk H., Peter W., Yan Gao Stephens, Andrus M., 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.
4. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. Gaussian 03, Revision C.01 – Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
5. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648–5652.
6. 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.
7. Shavitt I., Bartlett R.J. Many-body methods in chemistry and physics: MBPT and coupled-cluster theory. – Cambridge: Cambridge University Press, 2009. 552 p.
Kar T., Sheiner S. Comparison between hydrogen and dihydrogen bonds among H_3BNH_3 , H_2BNH_2 , and NH_3 // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 1473–1482.
- Чаркин О.П. Теоретическое исследование тетрагидроборатов легких металлов // Журн. неорганической химии. 2007. Т. 52. С. 1856–1867.
10. Чаркин О.П. Теоретическое исследование тетрагидроаланатов легких металлов // Журн. неорганической химии. 2007. Т. 52. С. 2039–2051.