

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВАЦИОННЫХ БАРЬЕРОВ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ СТУПЕНЧАТОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛ КОМПЛЕКСНЫХ АЛЮМОГИДРИДОВ ЛЕГКИХ МЕТАЛЛОВ

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

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 последовательного отрыва молекулярного водорода от комплексных молекул аланатов легких металлов (Li, Na, K, Mg, Ca и Zn).

*Theoretical calculations of the potential energy surfaces along the minimum energy pathway have been performed for elementary step-wise dehydration reactions of molecules and ions of light-metal hydroaluminates (Li, Na, K, Mg, Ca and Zn) by using the density functional (B3LYP) and coupled cluster (CCSD(T)) methods with the 6-311++G** basis set.*

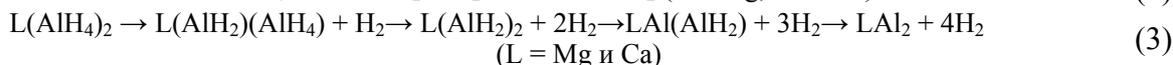
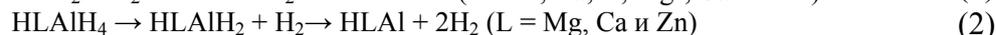
Ключевые слова: B3LYP, CCSD(T), поверхность потенциальной энергии, алюмогидриды, дегидрирование, водородное топливо, водородная энергетика.

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

В последние годы алюмогидриды легких металлов вновь стали предметом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований в связи с возможным их использованием для решения проблем водородной энергетики [1–12]. Подавляющая часть работ посвящена изучению этих соединений и материалов на их основе в конденсированном состоянии. Трудности в поисках оптимальных методов дегидрирования (и обратного гидрирования) в значительной степени связаны со сложностью и недостаточным пониманием механизмов элементарных процессов. Пониманию этих процессов могли бы способствовать экспериментальные исследования механизмов модельных реакций отрыва и присоединения молекул H₂ к изолированным кластерам в газовой фазе или в инертных матрицах, где отсутствуют многие усложняющие факторы, связанные с конденсированным состоянием. Однако экспериментальные исследования молекул алюмогидридов в свободном состоянии сталкиваются с серьезными техническими и принципиальными трудностями (высокая реакционная способность, низкая стабильность, структурная нежесткость к различным внутримолекулярным перегруппировкам, необходимость исполь-

зования динамических подходов для интерпретации результатов и т.д.). Поэтому имеющаяся экспериментальная информация о структуре, энергетических, спектроскопических и др. свойствах изолированных молекул и ионов остается скудной (например, в 2005 г. были измерены и интерпретированы колебательные спектры матрично-изолированных олигомеров алана (AlH₃)_n, где n=2 – 4, обнаружены отрицательный ион AlD₂⁻ и комплексы молекулярного водорода с ионом алюминия Al⁺(H₂)_n и с аланом AlH₃(H₂) [6]). В подобных ситуациях могут быть полезны прецизионные квантово-химические расчеты поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) и теоретические исследования механизмов взаимодействия молекулярного водорода с соединениями, которые считаются перспективными в качестве источников и накопителей активного водорода.

В настоящей работе выполнены расчеты поверхностей потенциальной энергии вдоль минимальных энергетических путей и оценены активационные барьеры следующих типов элементарных реакций последовательного отрыва молекулярного водорода от комплексных молекул аланатов легких металлов



Как известно, процессы, протекающие в «реальных» условиях (в конденсированных средах, при повышенных давлениях и температурах) значительно более сложны (в частности, разложение NaAlH₄ в твердом состоянии идет через промежуточную стадию образования

Na₃AlH₆). Наши расчеты носят модельный характер, и мы рассматриваем их как первую стадию, необходимую для дальнейших исследований этих же реакций в конденсированных состояниях, с использованием методов, учитывающих влияние окружающей среды, а также

методов теории твердого тела. Сопоставление результатов наших расчетов с экспериментальными данными правомерно лишь в тех случаях, когда эксперименты выполнены на молекулярном уровне, т.е. либо в газовой фазе, либо в инертных матрицах в условиях пониженных или низких температур.

Цель настоящей работы – поиск переходных состояний (ниже ПС) и оценка активационных барьеров постадийных реакций дегидрирования (1-3), а также нахождение зависимостей активационного барьера от природы центрального катиона металла L, внешнего заряда аланатного комплекса и числа аланатных групп в нем.

Методика расчетов

Равновесные геометрические параметры и частоты нормальных колебаний алюмогидридов рассчитывали в рамках метода функционала плотности (B3LYP) [13, 14] с базисом 6-31G*, а энергетические характеристики уточняли в приближении связанных кластеров [15] CCSD(T)/6-311++G**//B3LYP/6-31G*, с учетом энергий нулевых колебаний на уровне B3LYP/6-31G*. Для каждой молекулы (иона) оптимизировали совокупность нескольких низколежащих структур (локальных минимумов и переходных состояний). В данной работе внимание сконцентрировано на энергетически наиболее выгодных

изомерах (их структуры изображены на рис. 1). Переходные состояния определяли с помощью процедуры *opt = ts, calcfc, noeigentest*. При выборе стартовой геометрии и ориентации реагентов мы использовали «оптимальные» ориентации и пути сближения, для которых, в рамках молекулярной модели валентных состояний [16, 17] можно ожидать наиболее низких барьеров. После локализации всех переходных состояний выполняли расчеты профилей ППЭ вдоль внутренней координаты реакции (процедура IRC) на уровне B3LYP/6-31G*. Все расчеты осуществляли с помощью программы GAUSSIAN-03 [18].

На рис. 1 даны основные (наиболее выгодные энергетически) структуры исходных тетрагидроаланатов. Бидентатные структуры серий LAH_4 , L^+AlH_4 , а также $Ca(AlH_4)_2$ энергетически выше на 0.3 – 1.5 ккал/моль. Для других серий наличие одновременно двух изомеров, являющихся локальными минимумами, не найдено. На рис. 2 приведена молекулярная диаграмма реакции (3) последовательного отрыва первой, второй и т. д. молекул H_2 от комплекса $Mg(AlH_4)_2$, там же представлены структурные параметры ПС 2, 4, 6, 12. Величины барьеров реакций 1, 2 и реакции 3 приведены в табл. 1 и 2, соответственно.

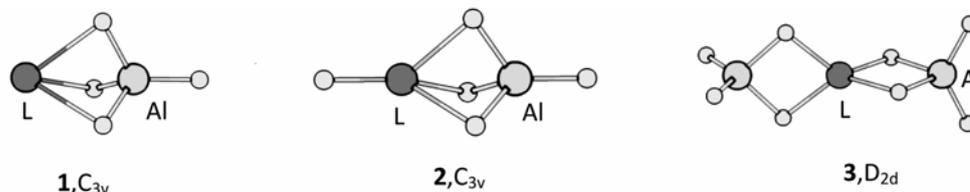


Рис. 1. Структуры аланатов – реагентов для реакций 1-3, соответствующие основному электронному состоянию.

Результаты и их обсуждение

Поскольку аланаты с тридентатной координацией аланатной группы переходят в бидентатные на первой стадии реакций (1-3) без отдельной тридентатно-бидентатной перегруппировки, мы ограничимся здесь рассмотрением характерной энергетической диаграммы для реакции (3). В ней происходит последовательный отрыв четырех молекул H_2 от аланата магния $Mg(AlH_4)_2$ с его основной бидентатной структурой **1** симметрии D_{2d} , в которой атом Mg имеет искаженно-тетраэдрическую конфигурацию и обе аланатные группы координированы к нему бидентатно (посредством двух водородных мостиков каждая, рис. 2). Диаграммы реакций (1-3) аналогичны и различаются числом стадий дегидрирования и тридентатной координацией аланатных групп в случае $NaAlH_4$, $KAlH_4$, $NMgAlH_4$, $HCaAlH_4$ и $Ca(AlH_4)_2$.

Ступенчатая дегидрогенизация молекулы $Mg(AlH_4)_2$

На первой стадии (**1**) – (**3**) от одной группы AlH_4 молекулы $Mg(AlH_4)_2$ отрываются оба концевых атома водорода ($H_t + H_b$) с образованием первич-

ных продуктов $H_2 + Al(H)_2MgAlH_4$ (**3**). В последнем комплексе «активный» (из диссоциировавшей AlH_4 -группы) атом Al переходит из четырехкоординационного состояния в двухкоординационное и остается связанным с атомом Mg двумя водородными мостиками. Рассчитанная энергия $E_1(H_2)$ отрыва первой молекулы водорода составляет около 28 ккал/моль. Потенциальный барьер $h_1(H_2)$ на пути **1** → **3**, которому отвечает первое переходное состояние со структурой **2** и который отсчитан от основной структуры **1**, оценивается около 44 ккал/моль. При переходе от **1** к **2** один из концевых атомов H_t приближается ко второму с образованием переходного состояния, в котором расстояние $R(HH) = 1.189 \text{ \AA}$, а концевые атомы H_t удалены от активного атома Al на расстояния $R(AlH) = 1.635 \text{ \AA}$ и 1.905 \AA , соответственно, и смещены в сторону атома Mg, оставаясь при этом в вертикальной плоскости C_s системы, так что расстояние $R(MgH)$ между Mg и ближайшим к нему атомом H молекулы H_2 составляет 2.037 \AA . В переходном состоянии **2** (рис. 2) линия H–H практически параллельна линии Mg–Al, мостиковые атомы водорода H_b выходят из

горизонтальной плоскости C_s исходной структуры **1** и смещаются в сторону, противоположную образующейся молекуле H_2 , а угол $Al-Mg-Al$ уменьшается до 162° . Векторы, отвечающие мнимой частоте $\lambda = 1208i$ (на рис. 2 они изображены стрелками), соответствуют растяже-

нию или сжатию образующейся молекулы H_2 , что (согласно *irc*-расчетам) приводит к обратному возвращению в исходную структуру **1** или образованию продуктов $H_2 + Al(H)_2MgAlH_4$ (**3**), соответственно.

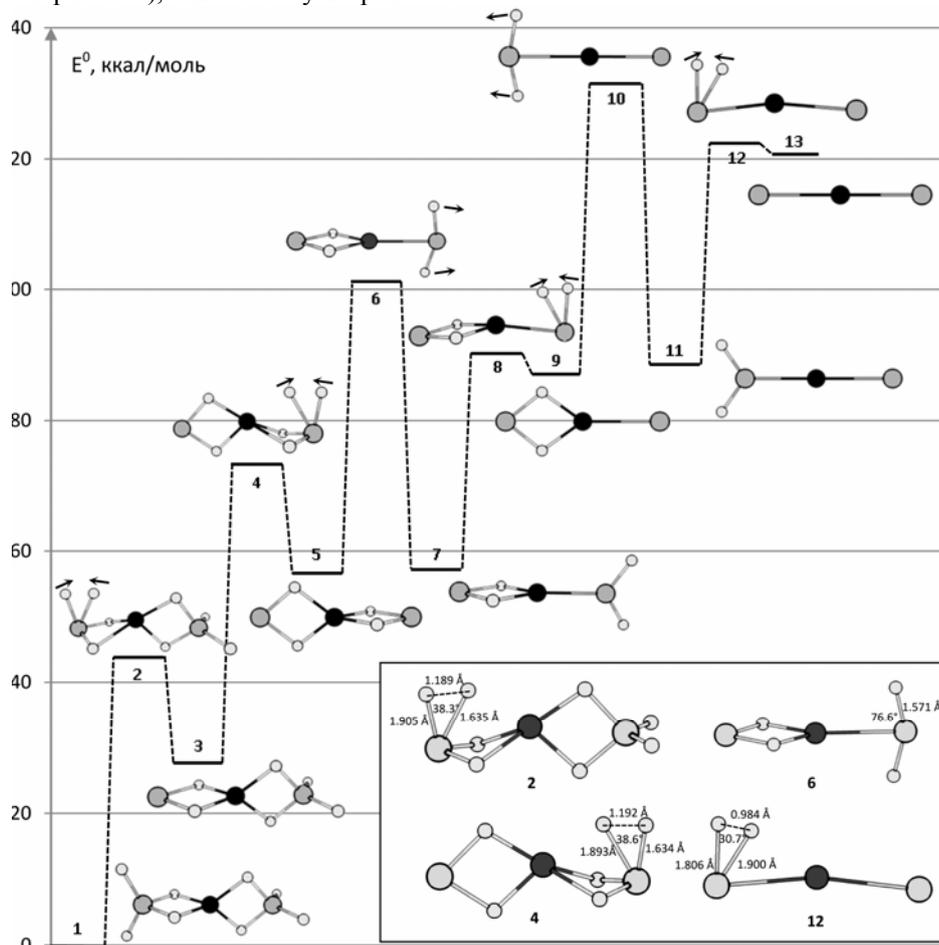


Рис. 2. Энергетическая диаграмма реакции дегидрирования $Mg(AlH_4)_2$ (в приближении CCSD(T)/6-311++G**//B3LYP/6-31G* + ЭНК B3LYP/6-31G*).

На второй стадии (**3**) - (**5**) такая же процедура повторяется со второй AlH_4 -группой, от которой тоже отрываются ее концевые атомы H_t с образованием вторичных продуктов $H_2 + Al(H)_2Mg(H)_2Al$ (**5**). В последнем комплексе оба двухкоординационных атома Al связаны с атомом Mg парой водородных мостиков каждый. Энергия $E_2(H_2)$ отрыва второй молекулы H_2 и барьер $h_2(H_2)$ на пути (**3**) \rightarrow (**5**), который отвечает второму переходному состоянию **4** и отсчитан от структуры **3**, очень близки (совпадают в пределах расчетной погрешности) к энергии $E_1(H_2)$ и барьеру $h_1(H_2)$ отрыва первой молекулы H_2 . Структуры первого и второго ПС **2** и **4** очень похожи, причем векторы мнимой частоты $\lambda = 1223i$ у $TS(4)$ тоже соответствуют растяжению или сжатию второй образующейся молекулы H_2 с возвращением системы обратно в (**3**) или с образованием вторичных продуктов $H_2 + Al(H)_2Mg(H)_2Al$ (**5**), соответственно.

Согласно нашим расчетам, каналы с отрывом двух мостиковых ($H_b + H_b$) или одного концевого и

одного мостикового ($H_t + H_b$) атомов водорода во всех рассмотренных случаях связаны с большими затратами энергии и преодолением более высоких барьеров (по сравнению с отрывом концевых атомов ($H_t + H_t$)) и представляются менее вероятными с кинетической точки зрения. Более благоприятный канал отрыва третьей молекулы H_2 от комплекса $Al(H)_2Mg(H)_2Al$ (**5**), в котором все атомы H являются мостиковыми, должен включать в себя два этапа: 1) перегруппировку (**5**) - (**6**) - (**7**), в ходе которой два атома H переходят из мостиковых позиций в терминальные (изомеризация $Al(H)_2Mg(H)_2Al \rightarrow Al(H)_2Mg-AlH_2$), и 2) отрыв (**7**) - (**8**) - (**9**) обоих терминальных атомов H_t . Для первого этапа мы смогли локализовать лишь одно переходное состояние (**6**), отвечающее инверсии при атоме Al , с мнимой частотой $\lambda = 995i$ и с высоким барьером около 45 ккал/моль. В принципе нельзя исключить возможности иных каналов с более низким барьером. Однако наши попытки найти другие ПС, несмотря на исполь-

зование различных стартовых структур, оказались неудачными, и мы ограничиваемся здесь рассмотрением лишь инверсионного канала. Процедуры *irc=forward* и *irc=reverse* со стартовой структурой **6** приводят к изомерам **7** и **5**, соответственно.

На втором этапе энергия $E_3(\text{H}_2)$ и барьер $h_3(\text{H}_2)$ отрыва третьей молекулы H_2 от $\text{Al}(\text{H})_2\text{Mg}-\text{AlH}_2$ (**7**) оцениваются в 30 и 33 ккал/моль, соответственно, что на 11 и 12 ккал/моль меньше значения барьеров отрыва первой и второй молекул H_2 . Структурные параметры «активного центра» MgH_2Al у переходного состояния **8** близки к соответствующим значениям параметров у ПС

предыдущих стадий с той разницей, что у **8** расстояния $R(\text{HH})$ на 0.01 Å, а $R(\text{MgAl})$ на 0.20 Å длиннее, чем у **2** и **4**. Отметим, что ПС (**8**) у комплекса $\text{Al}_2\text{H}_4\text{Mg}$ лежит лишь на 5 ккал/моль выше состояния $\text{Al}_2\text{H}_2\text{Mg}$ (**9**) + H_2 .

Четвертая стадия, с отрывом последней молекулы H_2 и образованием биметаллической молекулы Al_2Mg (**13**), фактически повторяет третью стадию и тоже включает переход атомов H из мостиковых позиций в терминальные ((**9**) – (**10**) – (**11**)) и отрыв терминальных H_t ((**11**) – (**12**) – (**13**)). Молекула Al_2Mg (**13**), как и $\text{Al}_2\text{H}_2\text{Mg}$ (**9**), должна быть мало стабильной к присоединению молекулы H_2 .

Таблица 1. Энергетические барьеры реакций (1-2) дегидрирования аланатов (в приближении CCSD(T)/6-311++G**//B3LYP/6-31G* + ЭНК B3LYP/6-31G*), ккал/мол.

Тип	L	<i>h</i> дегидрирования		<i>h</i> гидрирования	
		Первая H_2	Вторая H_2	Первая H_2	Вторая H_2
LAlH ₄	Li	48.0	34.7	15.9	1.2
	Na	44.9	31.9	10.9	3.5
	K	48.0	32.5	10.3	2.0
L ⁺ AlH ₄	Mg	23.7	32.7	14.9	29.7
	Ca	36.9	28.0	11.9	18.5
	Zn	-	37.7	-	33.6
HLAlH ₄	Mg	41.9	32.9	14.3	2.7
	Ca	48.2	32.1	11.7	1.3
	Zn	42.7	34.9	13.6	1.9

Таблица 2. Энергетические барьеры реакций (3) (в приближении CCSD(T)/6-311++G**//B3LYP/6-31G* + ЭНК B3LYP/6-31G*), ккал/моль.

Стадия	L = Mg		L = Ca	
	Дегидрирование	Гидрирование	Дегидрирование	Гидрирование
I	43.8	16.1	49.5	12.1
II	45.4	16.5	46.1	12.4
III	32.5	2.8	-	-
IV	33.5	1.3	-	-

Из данных таблиц (1 и 2) видно, что в сериях $\text{L}^+\text{AlH}_4 - \text{LHAlH}_4 - \text{L}(\text{AlH}_4)_2$ величины энергетических барьеров увеличиваются. В этом же ряду внутри каждой серии величины барьеров отрыва первой молекулы водорода, за исключением CaHAlH_4 , увеличиваются в направлении Mg–Ca–Zn. Процесс отрыва концевых атомов водорода с последующим объединением их в молекулу водорода принципиально одинаков во всех рассмотренных сериях и не отличается от аналогичного процесса в анионе AlH_4^- . Обратные реакции (гидрирование) для всех серий должны протекать намного легче, чем дегидрирование.

Заключение

Таким образом, в случае отрыва пары атомов H от одной или соседних аланатных групп величины активационных барьеров дегидрирования везде остаются достаточно высокими (24 – 50 ккал/моль). Увеличение числа аланатных групп в координационной сфере, а также изме-

нение центрального катиона металла сравнительно слабо (в пределах 2 – 13 ккал/моль) сказываются на величине барьера активации реакции дегидрирования. Наиболее сильное понижение барьера отмечается при переходе от нейтральных аланатов к их изоэлектронным положительным ионам (например, при замене щелочных катионов на двухзарядные щелочно-земельные), но и в этом случае активационные барьеры остаются значительными (28 – 38 ккал/моль).

Во всех реакциях отрыв молекулы H_2 осложняется тем, что в нее уходят одноименно заряженные атомы водорода. Одной из причин высокого барьера активации является отталкивание этих атомов друг от друга. Если ввести в координационную сферу другую гидридную группу, в которой атомы водорода заряжены положительно, то можно полагать, что отталкивание сменится на притяжение, что, возможно, приведет к понижению величины энергетического барьера реакции дегидрирования. Данный эффект недавно был показан в работе [19].

Еще одним способом понижения барьера должно быть допирование аланатов переходными металлами начала 3d периода. Об этом свидетельствуют работы Богдановича и др. [20–24], а также результаты, полученные в теоретической работе [25], в которой установлено, что присоединение молекулы H_2 к кластеру $Al@TiAl_{11}$, содержащему периферийный атом титана, протекает с малоощутимым барьером, а барьер отрыва H_2 от дигирида $Al@TiAl_{11}H_2$

снижается до ~ 15 ккал/моль. На основании расчетов сделан вывод, что элементарные реакции гидрирования и дегидрирования у Ti-допированных алюминидных кластеров должны протекать значительно быстрее и в более «мягких» условиях, чем у гомоядерных алюминидов. Вполне возможно, что подобная картина сохранится и для аланатов легких металлов. Дегидрирование гидроаланатов титана будет рассмотрено в нашей следующей работе.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Aldridge S., Downs A.J. Hydrides of the main-group metals: New variations on an old theme // *Chem Rev.* 2001. V. 101. P. 3305–3365.
2. Grochala W., Edwards P. Hydrides of the chemical elements for the storage and production of hydrogen // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. P. 1283–1315.
3. Orimo S., Nakamori Y., Eliseo J.R., Zuttel A., Jensen C.M. Complex hydrides for hydrogen storage // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. P. 4111–4132.
4. Brinks H.W., Hauback D.C. Crystal structure and thermodynamic stability of the lithium aluminates $LiAlH_4$ and Li_3AlH_6 // *J. Alloy Compd.* 2003. V. 354. P. 143–147.
5. Wang P., Kang X.-D., Cheng H.-M. Exploration of the nature of active Ti species in metallic Ti-doped $NaAlH_4$ // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. P. 20131–20136.
6. Andrews L., Wang X. Infrared spectra of magnesium hydride molecules, complexes, and solid magnesium dihydride // *J. Phys. Chem. A.* 2004. V. 108. P. 11511–11520.
7. Goebbert D.J., Hernandez H., Francisco J.S., Wenthold P.G. The binding energy and bonding in dialane // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 11684–11689.
8. Ascuitto E., Crespo A., Estrin D.A. Thermal and solvent effects on the coordination structure of $LiAlH_4$: a computational study // *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 353. P. 178–184.
9. Vajeeston P., Ravindran P., Kjekshus A., Fjellvag H. Crystal structure of $KAlH_4$ from first principle calculations // *J. Alloys Compd.* 2004. V. 363. P. L7–11.
10. Dompablo M.A.A., Ceder G. First principles investigations of complex hydrides AMH_4 and A_3MH_6 ($A = Li, Na, K, M = B, Al, Ga$) as hydrogen storage systems // *J. Alloys Compd.* 2004. V. 364. P. 6–12.
11. Kang J.K.J., Lee Y., Muller R., Goddard W.A. Hydrogen storage in $LiAlH_4$: Predictions of the crystal structures and reaction mechanisms of intermediate phases from quantum mechanics // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 121. P. 10623–10633.
12. Shen M., Liang C., Schaefer H.F. The tetramer of borane and its heavier valence-isoelectronic analogs: M_4H_{12} with $M = B, Al, Ga$ // *Chem. Phys.* 1993. V. 171. P. 325–345.
13. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5648–5652.
14. 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.
15. Shavitt I., Bartlett R.J. Many-body methods in chemistry and physics: MBPT and coupled-cluster theory. – Cambridge: Cambridge University Press, 2009. 552 p.
16. Чаркин О.П., Боженко К.В., Болдырев А.И. Перераспределение электронной плотности и безбарьерные пути простейших реакций присоединения // *Журн. неорган. химии.* 1979. Т. 24. № 3. С. 588–593.
17. Чаркин О.П. Стабильность и структура газообразных неорганических молекул, радикалов и ионов. Гл. 4. – М.: Наука, 1980. 278 с.
18. Gaussian 03, Revision C.01 / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel [et al.]. – Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2004.
19. 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.
20. Bogdanovic B., Schwickardi M. Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials // *J. Alloys Compd.* 1997. V. 253. P. 1–9.
21. 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.
22. 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.
23. Bogdanovic B., Felderhoff M., Kaskel S., Pommerin A., Schlichte K., Schuth F. Improved hydrogen storage properties of Ti-doped sodium aluminates using nanoparticulate titanium doping agents // *Adv. Mater.* 2003. V. 15. P. 1012–1015.
24. Bogdanovic B., Felderhoff M., Pommerin A., Schuth F., Spielkamp N. Advanced hydrogen storage materials based on Sc, Ce and Pr doped $NaAlH_4$ // *Adv. Mater.* 2006. V. 18. P. 1198–1201.
25. 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 допантантами $X = Al, Si, Ge$ // *Журн. неорган. химии.* 2009. Т. 54. С. 1175–1187.