

Квантово-химический расчёт механизма каталитических процессов

Гущин П.А., Любименко В.А., Аникушин Б.М., Иванова Л.А., Чудаков Я.А.,
Колесников И.М.

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва
guschin.p@mail.ru

Знание механизма термического или термокаталитического процесса важно для выявления структуры и состояния элементарных стадий, прогнозирования элементарных стадий, для изучения структуры каталитических центров, их взаимодействия с молекулами реагентов в основном и возбуждённом состоянии, а также при изучении термодинамики и кинетики процессов. Изучение механизмов термических и термокаталитических процессов имеет особо важное значение при разработке основ истинной кинетики.

В научной литературе представлены различные типы механизмов для одной и той же химической реакции: ион-карбониевый и ион-карбениевый, донорно-акцепторный, радикальный, ион-радикальный, координационный и другие. Это затрудняет точно и качественно представить путь протекания реакции, истинную структуру элементарных стадий и путь дальнейшего изменения этой структуры, ее состава и состояния.

На кафедре физической и коллоидной химии широко применяются методы компьютерной и квантовой химии с подключением к изучению механизмов каталитических реакций теории катализа полиэдрами. Были проведены расчёты элементарных стадий таких каталитических процессов, как алкилирование бензола этиленом и пропиленом, каталитический крекинг индивидуальных углеводородов, димеризация молекул этилена и пропилена. Некоторые данные таких расчётов представлены в таблице.

Таблица – Результаты квантово-химических расчетов структуры, энергии этилена, его комплексов с диметилдихлорсиланом и структуры и энергии катион-радикала этилена методом Меллера-Плессе MP2 с базисным набором aug-cc-pVDZ (ΔE^* - энергия перехода из основного синглетного состояния)

Соединение	E , а.е.э.	$R(C_1-C_2)$, Å	$R(C-H)$, Å	ΔE , а.е.э.	ΔE^* , ккал/ моль
C_2H_4 основное состояние (синглет)	-78,3323264	1,349	1,092		
C_2H_4 возбужденное состояние (нижнее триплетное)	-78,2225849	1,470	1,082	0,1097415	68,86
Комплекс $(CH_3)_2SiCl_2 + C_2H_4$ основное состояние (синглет)	-1366,3786802	1,349	1,093		
Комплекс $(CH_3)_2SiCl_2 + C_2H_4$ возбужденное состояние (нижнее триплетное)	-1366,2697972	1,349	1,093		68,33
Катион-радикал $C_2H_4^+$	-77,9518625	1,427	1,094	0,3804639	238,74

На основе квантово-химических расчетов был составлен путь протекания реакций димеризации олефинов на примере этилена:

СДш-06

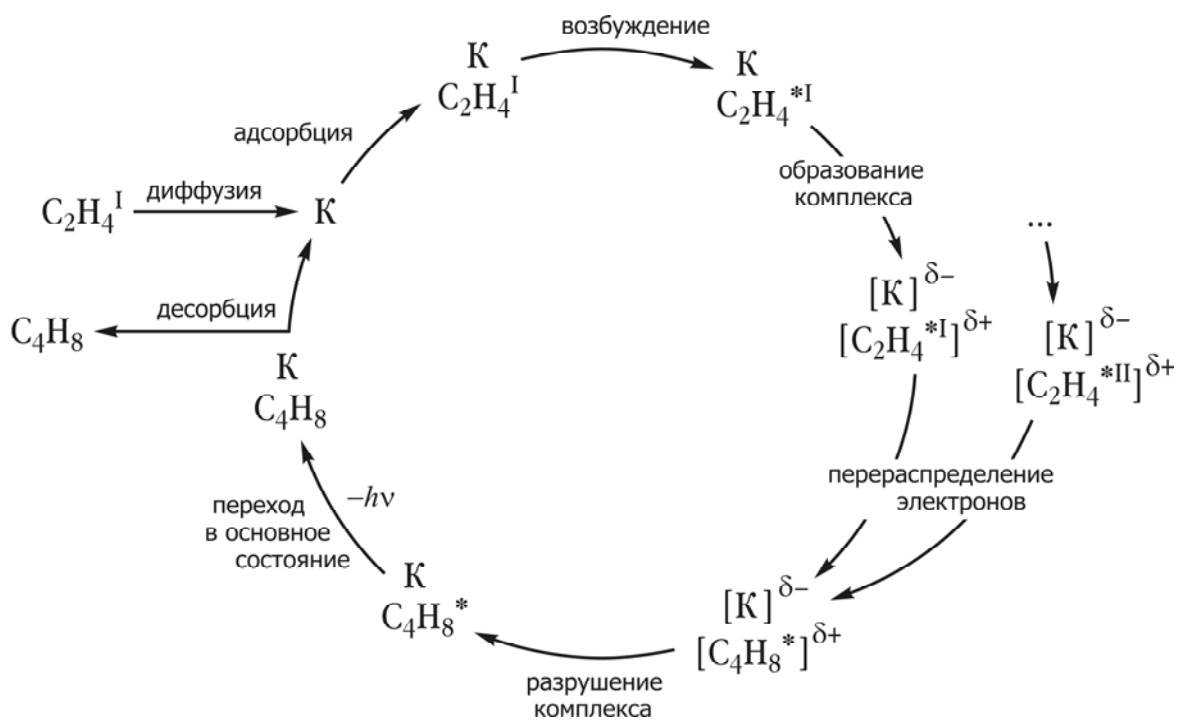


Рисунок - Термокаталитическая димеризация молекул этилена

Согласно этому рисунку представлен единственный путь протекания реакции димеризации этилена в присутствии катализатора.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации: Уникальный идентификатор RFMEFI57716X0235. Работа Гущина П.А. поддержана Советом по грантам Президента Российской Федерации (проект МК-312.2017.3).