

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО»

*На правах рукописи*

**БЕЛЯЕВ СЕРГЕЙ НИКОЛАЕВИЧ**

**Структура и свойства субнаноразмерных кластеров магния и их  
реакционная способность в синтезе реактива Гриньяра**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.04 – Физическая химия (химические науки)

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор  
Игнатов Станислав Константинович

Нижний Новгород

2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1 Строение и реакционная способность кластеров магния	10
1.1 Кластеры магния. Эволюция системы атом-кластер-металл	11
1.2 Магические числа	16
1.3 Квантовохимическое моделирование кластеров магния	19
1.4 Обзор квантовохимических методов исследования структур молекул и реакционной способности	21
1.5 Реакция Гриньяра	27
Глава 2 Методика расчетов	46
2.1 Поиск стационарных точек и анализ поверхности потенциальной энергии	46
2.2 Компьютерные программы, использованные для квантовохимических расчетов	52
Глава 3 Кластеры магния. Квантовохимические расчеты их структур, термодинамических и электронных свойств	53
3.1 Молекулярная структура	53
3.2 Электронные характеристики	58
3.3 Энергии и термодинамические параметры	62
3.4 ИК-спектральные характеристики кластеров магния	67
3.5 Глобальная оптимизация структур и энергий кластеров магния $Mg_n$ ( $n = 2 - 80$ ), предсказанных с помощью DFT-калиброванных эмпирических потенциалов	70
Глава 4 Реакции алкилгалогенидов на поверхности кластеров магния	90
4.1 Адсорбция $EtBr$ на поверхности магния	91
4.2 Образование промежуточного комплекса $EtMg_nBr$	103
4.3 Стадия десорбции продукта	113
Глава 5 Влияние коадсорбции органических молекул на поверхностную реакцию алкилгалогенидов	115
Основные результаты и выводы	135
Список опубликованных работ автора	137
Список используемых сокращений и обозначений	140
Список цитированной литературы	141

## Введение

**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. Несмотря на долгую историю исследований, многие детали этих реакций остаются дискуссионными. Выяснение механизма образования реагента 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. В последние годы благодаря развитию методов направленного формирования кластеров заданного размера и прямого осуществления реакций на кластерах в контролируемых условиях результаты таких исследований можно проверить экспериментально. Таким образом, поиск как наиболее стабильных, так и наиболее 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 Гриньара 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  $Mg_n$ , получение для них 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 Гриньара в вакууме на малых кластерах магния в синглетном и триплетном состояниях системы.

4. Определение влияния растворителей на протекание реакции Гриньара, 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 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 Гриньара, протекающие с участием кластеров магния различной нуклеарности. На основе квантовохимических расчётов построены соответствующие фрагменты поверхности потенциальной энергии (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 свойствахnano- и субнаноразмерных частиц магния, которые синтезируются в ваккумных 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 огромный интерес к управлению оптическими свойствами плазмонных наноструктур на основе кластеров, который заключается в прямом регулировании плотности носителей заряда и его диэлектрических свойств. Для нанокластеров магния характерны обратимые фазовые переходы между его металлическим и диэлектрическим состояниями, что создает основу для его применения в динамической наноплазмонике, в частности, для изготовления динамических цветных ультратонких и плоских оптических элементов. Кроме того, нанокластеры магния являются перспективными материалами для хранения водорода, их кластерная структура позволяет существенно снизить энергию и температуру десорбции водорода. Нанокластеры магния могут применяться также в качестве подложки для контролируемого осаждения металлического бездендритного натрия с наивысшими эксплуатационными свойствами, 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 энталпии 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 современными

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.

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 ротор – 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 условиями 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 реагента Гриньяра из этилбромида на кластерах магния.
- 5) Данные о влиянии растворителей на термодинамические и кинетические параметры элементарных реакций образования реагента 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.

**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.

## Глава 1 Строение и реакционная способность кластеров магния

Металлические кластеры представляют собой переходные структуры между изолированными молекулами, наночастицами и конденсированными средами. Они обладают рядом необычных и уникальных свойств: имеют полупроводниковую природу, обусловленную наличием запрещенной зоны [1–7]; для них характерна повышенная реакционная способность в реакциях с органическими, элементоорганическими и координационными агентами, в частности, реакции Гриньяра и Реформатского [8–10]; они имеют высокую каталитическую активность; эффект водородной памяти [11, 12]. Среди металлических кластеров и наночастиц кластеры магния особенно интересны для понимания эволюции физико-химических свойств при переходе от малых к более крупным системам [13, 14].

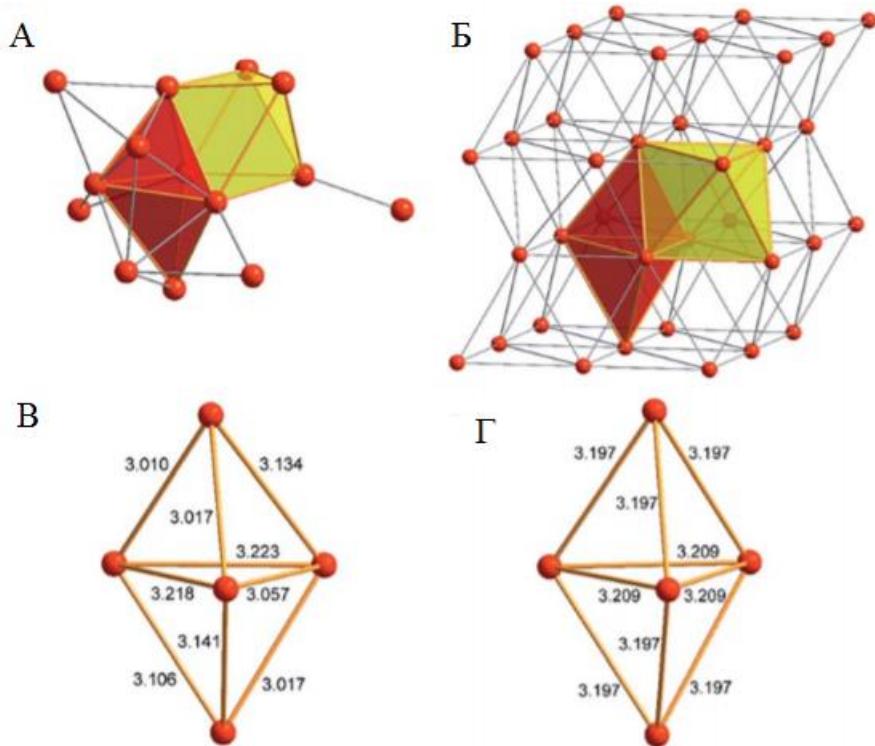
В настоящее время нет единой и общей теории химического строения металлических кластеров, которая бы надежно предсказывала их структуру в диапазоне нуклеарности до нескольких сотен атомов на основе простых принципов, подобных принципам строения органических соединений.

Было предпринято множество попыток разработать теорию строения кластеров: на основе модели желе [15–17], принципов квантовой делокализации [18, 19], стабилизации электронных оболочек выбранных морфологий [20], различных разложений межатомных потенциалов [21–25] и других идей [26–28]. Большинство кластерных структур, полученных глобальной оптимизацией, часто демонстрируют удивительное структурное разнообразие в зависимости от относительной энергии структуры глобального минимума, электронной кратности системы и природы металла [29, 30]. Хотя квантовохимические расчеты позволяют достаточно точно предсказать структуру кластеров, эти расчеты, во-первых, не объясняют, почему кластер имеет ту или иную структуру. Во-вторых, диапазон нуклеарности, доступный для надежных квантовохимических расчетов, в настоящее время ограничен несколькими десятками атомов.

При увеличении числа атомов в кластере до нескольких сотен или тысяч атомов и выше, образуются наноразмерные частицы, которые полностью или частично кристалличны, причем часто сложены из нескольких кристаллических доменов. Структура и свойства таких наночастиц уже хорошо описывается свойствами кристаллических твердых тел. Однако диапазон от нескольких атомов до примерно 100–300 атомов остается областью, в которой свойства кластеров остаются трудными для предсказания.

### *1.1 Кластеры магния. Эволюция системы атом-кластер-металл*

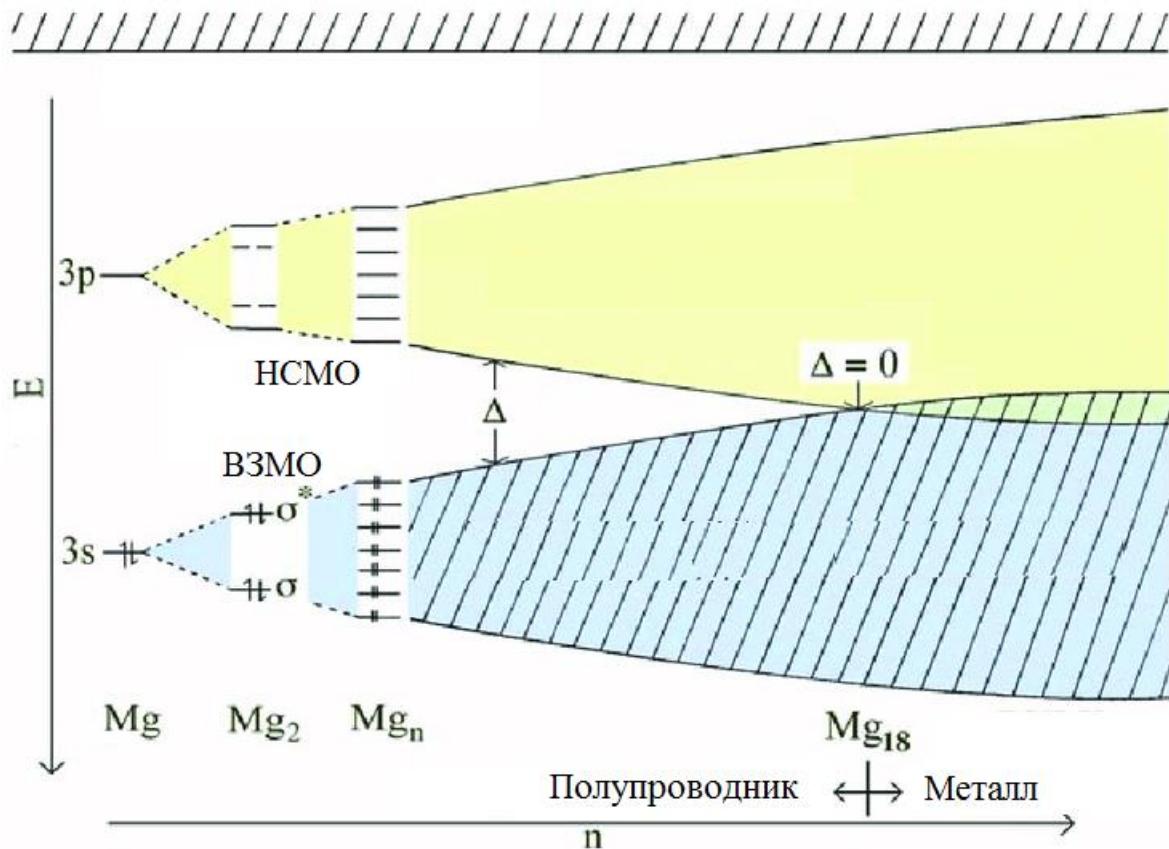
Атом магния в свободном состоянии имеет заполненный  $3s$ - и свободный  $3p$ -подуровни. Образование кластеров и кристаллической решетки металла приводит к снижению вклада  $s$ - и росту вклада  $p$ -компонент АО, что продемонстрировано в работах [3, 5, 6]. Дискретный характер изменения пространственного строения магниевых кластеров, скачкообразное изменение набора атомов с определенными координационными числами приводит к немонотонному характеру изменения электронной структуры и физико-химических свойств с ростом нуклеарности (числа атомов в кластере  $N$ ), что отмечают многие исследователи этого вопроса [3–8, 31–35]. Это касается энергий связи, межатомных расстояний, вертикальных и адиабатических потенциалов ионизации, ширины запрещенной зоны, сродства к электрону. Это относится не только к нейтральным частицам, но и к катионам  $Mg_n^+$  и анионам  $Mg_n^-$ . На рисунке 1.1 приведена сравнительная топология атомов Mg внутри фрагмента кластера  $Mg_{14}$  и объемном металле.



**Рисунок 1.1** - Сравнительная топология атомов Mg внутри фрагмента кластера  $Mg_{14}$  (А) и объемном металле (Б). Показаны одинаковые межатомные расстояния Mg–Mg в элементарной ячейке кластера  $Mg_{14}$  (В) и в ячейке объемной структуры металла (Г) [36]

Существует несколько исследований кластеров магния, сфокусированных на переходе кластер–металл. Вопрос о нуклеарности, начиная с которой кластер можно считать компактным металлом, в литературе не имеет однозначного ответа. В работе [4] длина связи в кластерах  $Mg_n$  приближается к длинам связи, характерным для металла при  $n > 20$ . В работах [5, 7] обнаружено, что запрещенная зона исчезает при  $n > 18 – 19$ , тогда как в работе [37] это достигается при  $n = 10$ .

По мере увеличения числа связанных атомов, свойства кластера приближаются к свойствам металлического магния: потенциал ионизации стремится к значению 3,64 эВ, а запрещенная зона исчезает [4, 5, 35]. На рисунке 1.2 показано, как электронная структура магния изменяется в зависимости от размера частиц, переходя от полупроводника ( $\Delta$ ) к металлу (начиная с  $n = 18$ ).



**Рисунок 1.2 - Схема электронных структур кластеров магния [5]**

Зависимость энергии ВЗМО для кластеров от числа составляющих их атомов приближается к энергии, соответствующей работе выхода электрона из компактного металла, которая также является критерием близости кластера и компактного металла при расчётах.

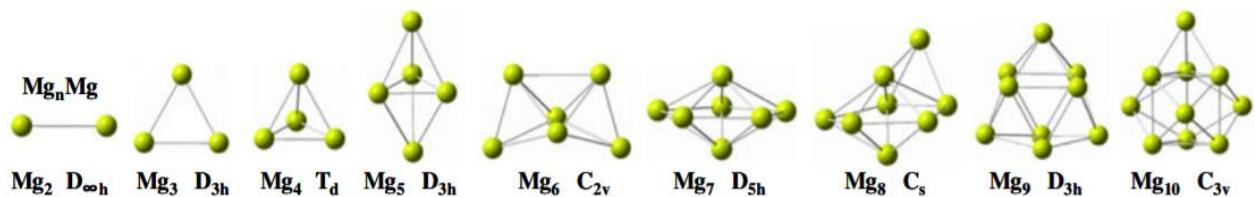
В таблице 1.1 представлены величины энергетической щели ( $\Delta$ , эВ) между ВЗМО–НСМО для синглетных кластеров магния, рассчитанных по методу PW6B95 [38].

**Таблица 1.1 - Величины энергетической щели ( $\Delta$ , эВ) между ВЗМО–НСМО для синглетных кластеров магния, рассчитанных по методу PW6B95 [38]**

ВЗМО-НСМО	Mg	Mg <sub>2</sub>	Mg <sub>3</sub>	Mg <sub>4</sub>	Mg <sub>5</sub>	Mg <sub>6</sub>	Mg <sub>7</sub>	Mg <sub>8</sub>	Mg <sub>9</sub>	Mg <sub>10</sub>
	4,69	3,67	3,13	3,17	2,42	2,20	2,29	1,96	1,65	2,28
ВЗМО-НСМО	Mg <sub>11</sub>	Mg <sub>12</sub>	Mg <sub>13</sub>	Mg <sub>14</sub>	Mg <sub>15</sub>	Mg <sub>16</sub>	Mg <sub>17</sub>	Mg <sub>18</sub>	Mg <sub>19</sub>	Mg <sub>28</sub>
	2,34	1,58	1,63	1,40	1,24	1,21	1,28	0,90	1,21	1,32

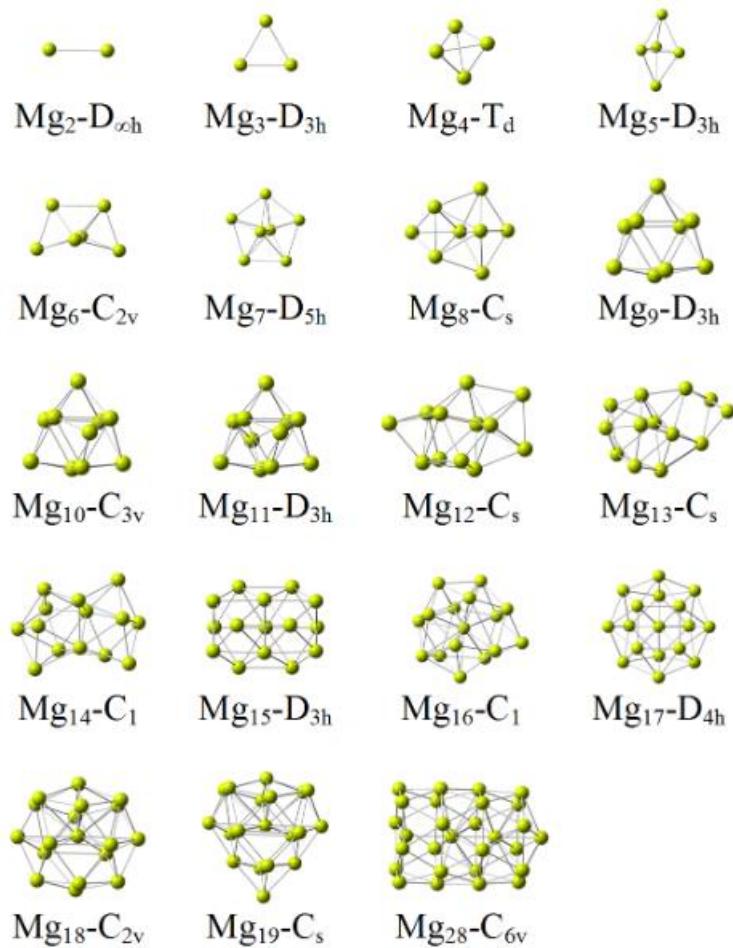
Еще одним критерием перехода «кластер  $\leftrightarrow$  металл» является зависимость энергии атомизации (или энергия кристаллической решётки) от  $n$  кластера [5, 8, 32]. Зависимость этого значения от числа атомов в степени  $-1/3$  должна пересекать энергетическую ось при энергии атомизации бесконечного кристалла. Таким образом, различие в выборе исходных модельных структур и уровень теории в сочетании с разнообразными критериями металличности  $Mg_n$  определяют границу перехода кластеров в кристаллическое тело. Очевидно, что четко выраженной границы между ними нет, поскольку приближение свойств кластера к свойствам металла достаточно медленное, и полной сходимости можно ожидать лишь для очень большого числа атомов (несколько сотен).

В большинстве исследований рассматриваются относительно небольшие кластеры  $Mg_n$ :  $n \leq 13$  [6],  $n = 3 - 35$  [5],  $n \leq 11$  [35],  $n = 2 - 5$  [34],  $n = 10 - 56$  [39],  $n = 2 - 22$  [7],  $n = 2 - 3$  [40],  $n \leq 30$  [33],  $n \leq 13, 57, 69$  [37] (рисунки 1.3, 1.4). Кластеры магния с количеством атомов до 5 представляют собой симметричные многогранники, что согласуется со спектроскопическими данными, полученными из систем  $Mg_n$ , изолированных в низкотемпературной матрице [34].



**Рисунок 1.3** - Симметрия низкоэнергетических структур магния  $Mg_n$  [41]

Рассчитанные структурные параметры находятся в хорошей корреляции с результатами, полученными с помощью масс-спектроскопии и фотоэлектронной спектроскопии [31, 42–44].



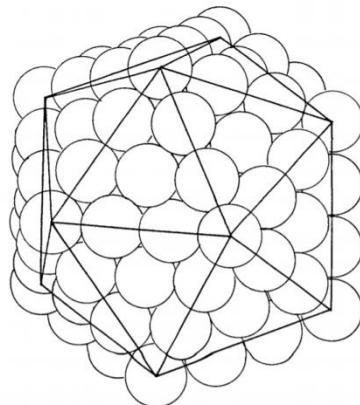
**Рисунок 1.4** - Геометрия кластеров магния  $Mg_n$ ,  $n = 2 - 19$  и  $28$  [12]

В работе [44] сообщается, что крупные кластеры магния  $Mg_n$  с  $n = 147 - 2869$  обладают тенденцией к икосаэдрической симметрии. Увеличение нуклеарности кластера при  $n > 20$  обычно приводит к нарушению симметрии структуры [39].

В работах [45–47] предприняты попытки рассмотреть кластеры  $Mg_n$  ( $n = 7, 10, 17, 31, 50$ ) в качестве фрагментов реального металлического кристалла. Такой подход оказался плодотворным не только при исследовании свойств изолированных кластеров, но и при интерпретации реакционной схемы образования реактива Гриньяра, полученной расчетным путем. Однако было обнаружено, что эти частицы могут иметь совершенно разные структуры и свойства материала по сравнению с их объемными кристаллическими формами. Кроме того, эти структуры могут иногда резко меняться, когда один атом добавляется или удаляется из кластера [48–50].

## 1.2 Магические числа

Для большинства металлических кластеров, включая кластеры магния, наблюдаются выгодные структуры с низкой суммарной энергией, высоким потенциалом ионизации и энергией атомизации. Существуют, так называемые, магические числа, образующие «островки» повышенной устойчивости структур  $Mg_n$ . «Магический» кластер является результатом удачного сочетания компактной пространственной структуры и особенностей делокализации электронов без создания аномалий распределения электронной плотности между атомными центрами. Наличие магических островков подтверждается как с помощью квантовых расчетов [4, 8, 39], так и экспериментально [34, 42]. Кластеры магния обычно образуются в трех разных конфигурациях: икосаэдрической, октаэдрической и декаэдрической в виде усеченных декаэдров Маркса ( $n = 75, 147$ ) [68]. Среди икосаэдров рассматриваются икосаэдры Маккеевского типа [52, 53].



**Рисунок 1.5 - Икосаэдрическая упаковка равных по размеру сфер**

На рисунке 1.5 показан третий слой (1 – 3): каждая сфера (не на ребре и не на вершине) касается только шести соседних сфер, трех сверху и трех снизу и находится на расстоянии 5 % своего радиуса от своих шести соседей в плоскости грани икосаэдра. Подобные морфологические фрагменты обычно присутствуют на реальных металлических поверхностях [54].

Именно структура определяет электронное строение, порядок электронного заполнения и форму орбиталей. Эквинуклеарные кластеры (кластеры разной геометрии, но с одинаковым количеством атомов  $n$  в ядре) имеют разную стабильность, несмотря на одинаковое число атомов в кластере.

В исследовании [5] выделены магические числа, полученные расчетным ( $n = 4, 10, 15, 20$ ) и экспериментальным ( $n = 9, 19, 34, 55$ ) путями. Ряд стабильных кластеров приведен в работе [31]:  $n = 10, 20, 35, 36, 40, 55, 56, 58, 59, 61, 62, 64, 71, 74, 75, 77, 79, 83, 84, 89, 90, 92, 99, 101, 106, 108, 116, 119, 124, 129, 131, 135, 147$ , являющийся результатом расчета и масс-спектроскопических данных. Результаты расчета и эксперимента коррелируют достаточно слабо между собой. Согласно сообщению [7] магическими числами для кластеров магния являются 3, 4, 5, 7, 9, 10, 11, 13, 15, 17, 20. Однако наибольшую устойчивость демонстрируют кластеры с  $n = 4, 10, 20$ . Суммируя данные разных исследовательских групп, можно выделить наиболее характерные островки стабильности кластеров  $Mg_n$ :  $n = 4, 10, 20, 55, 75, 84, 147$ . Использование различных способов моделирования кластерных структур приводит к широкому спектру магических чисел. Данное обстоятельство объясняет необходимость детального изучения кластерных систем, в том числе современными квантовохимическими методами.

Активная (свободная от оксидного слоя и активированная химическими агентами) поверхность металлического магния может включать разнообразные дефекты – изолированные атомы, ваканции, группы атомов. Факт существования центров с аномально высокой реакционной способностью на поверхности металлического магния получил неоднократное подтверждение в ряде экспериментальных работ по изучению кинетики взаимодействия органических и металлоорганических окислителей с магнием в среде координирующих растворителей [55, 56]. В исследовании кинетики окисления магния, цинка, кадмия и других металлов элементоорганическими галогенидами в среде донорных растворителей [57] зависимость скорости процесса от концентрации реагентов указывает на то, что реакция протекает лишь на отдельных участках поверхности. В сообщении [58] с помощью метода АСМ при изучении состояния

поверхности металлической меди во времени при ее окислении в системах  $\text{CCl}_4$ -ДМФА /  $\text{CCl}_4$ -ДМСО /  $\text{CCl}_4$ -ТГФ установлено, что ее поверхность подвергается травлению неравномерно, покрываясь хаотически расположенной сетью субмикронных кратеров и возвышенностей. Известно, что поверхность магния покрыта весьма толстым слоем (от нескольких микрон и выше) оксида и гидроксида магния, который препятствует развитию таких реакций, как образование реактива Гриньяра [59]. Несмотря на многочисленные доказательства существования на поверхности магния и других металлов центров избыточной реакционной способности, строение этих центров остается до конца невыясненным.

Кластеры магния  $\text{Mg}_n$ , где  $n = 2 - 100$  являются хорошими модельными системами для исследования поверхности реального кристалла. С их помощью удобно моделировать возникновение дефекта, а фактически, активного реакционного центра, его трансформацию, движение вдоль кристаллографических плоскостей, распад и др. [56].

Для исследования реакции Гриньяра с участием металлического магния, вызывающей много дискуссий по поводу механизма, металлическую поверхность удобно представлять в виде конечного молекулярного кластера. Данная модель получила широкое распространение для моделирования свойств твердой фазы благодаря сходимости свойств кластера к свойствам конденсированной среды при оптимальном выборе геометрии системы, числа связанных атомов и метода расчета [60–68]. В работе [68] показано, что если в реакцию с метилхлоридом вступают кластеры  $\text{Mg}_n$  с  $n < 4$ , то процесс протекает преимущественно в радикальном канале реакции, для больших  $n$  – преимущественно безрадикально. Говоря о реакционной способности магниевых кластеров, следует различать изменение свойств, обусловленных ростом поверхности и ростом кластера в целом при изменении нуклеарности [39].

Можно с уверенностью говорить, что результаты ранних исследований больших кластеров, проводимых методами эмпирических потенциалов и полуэмпирическими методами, требуют уточнений.

### *1.3 Квантовохимическое моделирование кластеров магния*

Теоретические исследования кластеров магния с использованием различных неэмпирических методов начались с 1980-х годов. Первые работы в этой области посвящены исследованию равновесной геометрии и электронных свойств небольших кластеров магния с использованием различных псевдопотенциальных методов [69–73]. Позднее эволюция геометрии и типа связи в кластерах магния  $Mg_n$  до  $n = 20$  исследовалась в рамках метода DFT с использованием LDA [74] и GGA [4–7] приближений для обменно-корреляционного функционала. Кластеры  $Mg_n$  большего размера до  $n = 46$  исследовались с применением схемы сферически усреднённого псевдопотенциала. Исследование структурных и электронных свойств нейтральных и отрицательно заряженных кластеров  $Mg_n$  с  $n \leq 22$  выполнено в работе [4]. Из результатов исследований следует, что, начиная с  $n = 15$  в структуре кластера появляется гексагональное кольцо, что является основным элементом кристаллического магния. Однако потенциал ионизации и разница между высшей занятой и низшей вакантной орбиталами, с ростом размера кластера меняется немонотонно: наблюдаются осцилляции на фоне постепенного уменьшения абсолютной величины.

При большом количестве работ по квантовохимическим расчетам кластеров магния, остается невыясненным ряд вопросов. Большинство известных исследований проведены на относительно низком для сегодняшнего дня уровне теории (уровень теории – сочетание метода расчета и базисного набора). Использованные базисные наборы включали только один набор поляризационных функций и не включали диффузных функций. Вместе с тем, включение диффузных функций необходимо в случае описания адсорбции, т. к. эти функции повышают точность расчета любых межмолекулярных взаимодействий. Так в исследовании [3] расчет кластеров проводится на разных уровнях теории: BP86, MP2, CCSD(T) в базисах SVP, SV3P, TZ3P и аналогичных с включением

дополнительных функций. В работе [4] эволюция свойств  $Mg_n$  ( $n = 2 - 21$ ) с ростом  $n$  исследовалась несколькими методами – B3LYP, B3PW91 и MP4 в базисе 6-311G(d). В [8] расчет свойств кластеров и оценка их устойчивости проводилась с использованием теории функционала плотности в LDA- и LSD-приближениях с базисом 6-31G. Моделирование взаимодействия окислителя с поверхностью для правильной оценки энергии адсорбции и энергии активации требует учета дополнительных наборов функций, включающих диффузную и поляризационную составляющую.

В этой связи возникает вопрос, действительно ли наиболее выгодные структуры, найденные на относительно низком уровне теории, являются теми структурами, которые следует рассматривать при обсуждении механизмов реакций. Кроме того, насколько включение диффузных и дополнительных поляризационных функций влияет на оптимизированные структуры металлических кластеров, их термодинамические, электронные и спектральные свойства.

В большинстве исследований рассматривается только несколько выбранных структур, при этом отсутствует систематический поиск в ряду кластеров последовательно увеличивающегося размера. Кроме того, делается акцент на анализе структурных или энергетических характеристик при практически полном отсутствии анализа термодинамических параметров, рассмотрение которых особенно важно при изучении медленных химических реакций в растворе и на поверхности раздела фаз. Проблемным является анализ особенностей ИК-спектров отдельных кластеров и их эволюция по мере роста системы. В этой связи возникает вопрос, возможно ли идентифицировать отдельные кластеры на основе ИК-спектров этих систем, зарегистрированных методами матричной изоляции?

Во многих исследованиях отмечается существенный вклад в скорость реакции кластеров в спиновом состоянии, отличном от основного (синглетного). Поэтому отдельным вопросом является структура, энергетика и

термодинамические характеристики кластеров в состояниях высшей мультиплетности, в частности первом триплетном состоянии.

Основная часть известных исследований проводилась с использованием локальной оптимизации, начатой со случайно выбранных исходных точек или с фрагментов идеальных кристаллов. Тем не менее, локальная оптимизация не гарантирует нахождение глобального минимума, в то время как глобальная оптимизация на уровне DFT не эффективна из-за непомерно высоких вычислительных затрат. С другой стороны, эмпирические потенциалы, калиброванные по свойствам бесконечных кристаллов, обычно приводят к небольшим кластерам, геометрия которых отличается от структур, оптимизированных с помощью DFT. Это требует использования эмпирических потенциалов, специально откалиброванных по структурам и свойствам небольших кластеров. Например, предлагается комбинированный подход для установления структуры кластера. В частности, оптимизация выбранных кластеров с помощью надежных методов электронной структуры, калибровка эмпирических потенциалов на полученном наборе данных и глобальная оптимизация кластеров с использованием DFT-калиброванных потенциалов.

#### *1.4 Обзор квантовохимических методов исследования структур молекул и реакционной способности*

Важным инструментом описания реакций образования реагента Гриньяра, позволяющим предсказывать механизмы процессов, является квантовохимическое моделирование. Одним из первых квантовохимических методов расчёта структур и свойств молекул был метод Хартри-Фока, рассматривающий самосогласованное движение каждого электрона в поле, создаваемом остальными электронами, путем представления волновой функции в виде детерминанта Слэйтера. Этот подход позволил приближённо решать уравнение Шредингера не только для атома водорода и водородоподобных

атомов, но и для многоэлектронных систем. Однако, несмотря на преимущества такого подхода, главным недостатком метода Хартри-Фока остаётся отсутствие учёта корреляции электронов (учитывается лишь небольшая её часть в обменной составляющей гамильтониана). В связи с этим, в современных высокоточных расчётах данное приближение применяется лишь в качестве базового, на основании которого далее рассчитывается определённая поправка к энергии.

Метод конфигурационного взаимодействия (КВ), представляющий волновую функцию в виде ряда из детерминантов Слэйтера, взятых с некоторыми коэффициентами, является наиболее последовательным методом учёта энергии электронной корреляции. В зависимости от количества возбуждённых электронов, различают метод КВ с однократными возбуждениями (CIS) [78], и с однократными и двойными возбуждениями (CISD) [79–81], а также метод полного конфигурационного взаимодействия (FCI), в котором учитываются все возможные расселения  $N$  электронов по всем имеющимся орбитам системы. Такой подход принято называть *многодетерминантным приближением*.

Методом, который часто применяется для расчета энергий возбуждённых состояний, энергий частиц с неспаренными электронами и переходных состояний является метод многоконфигурационного самосогласованного поля (MCSCF) [82–85]. Данный метод реализуется, если одноэлектронные орбитали для построения детерминантов не рассчитываются методом Хартри-Фока, а проходят процедуру самосогласования в рамках многодетерминантного подхода. Недостатком метода MCSCF являются высокие требования к вычислительным ресурсам компьютера. Поэтому часто конфигурационное пространство ограничивают лишь определённым числом орбиталей, расположенных близко к ВЗМО и НСМО (так называемый ССП в активном пространстве (CAS SCF) [86–88].

Ещё один метод, позволяющий учитывать электронную корреляцию – теория возмущения Меллера-Плессета ( $\text{MP}_n$ , где  $n$  – число, указывающее порядок поправки, учитываемой в расчете). Теория основана на представлении гамильтониана системы в виде суммы, состоящей из приближенного оператора и

оператора возмущения. Возмущением может быть любой физический процесс, влияющий на систему, энергия которого мала по сравнению с энергией основного приближения. В качестве возмущения можно рассматривать и энергию корреляции, которая возмущает приближенную систему, рассчитанную методом Хартри-Фока. Используя эту идею, можно получить систему уравнений, позволяющую вычислить поправки к энергии соответствующего порядка, если известны предыдущие. На практике, ряд поправок ограничивается только несколькими первыми членами. Наибольшую популярность среди методов теории возмущений получили MP2 [89–92] и MP4 [93]. Метод MP3 [94, 95] требует почти таких же вычислительных затрат, как и метод MP4, однако значительно уступает ему по точности, поэтому применяется значительно реже. К негативным сторонам метода относятся неполный учёт слабых дисперсионных взаимодействий (по сравнению с более точными методами связанных кластеров) и неудовлетворительное описание вырожденных состояний. Недостатком методов, основанных на теории возмущений, является их невариационность, т. е. для них нельзя однозначно использовать принцип наименьшей энергии для определения качества решения уравнения Шредингера.

*Метод связанных кластеров* обеспечивает получение значительно лучших результатов оценки энергии динамической электронной корреляции. Подход, называемый методом связанных кластеров с двойными возбуждениями (CCD) [96], основан на аппроксимации корреляционной энергии каждой пары электронов независимо от других и дальнейшем сложении всех энергий (приближение независимых электронных пар). Чаще всего используют метод связанных кластеров с одно- и двукратными возбуждениями (CCSD) [97–100], который считается одним из самых точных методов расчёта энергии корреляции.

Существенным недостатком перечисленных методов является их высокая трудоёмкость и вынужденное ограничение размера систем десятью-двадцатью атомами, в то время как кластеры металлов включают в себя десятки и сотни атомов.

С точки зрения вычислительной мощности значительно более эффективной является *теория функционала плотности* (DFT), основанная на использовании не волновой функции, а электронной плотности  $\rho(r)$ . Электронная плотность, в отличие от волновой функции, во-первых, имеет простой физический смысл, а во-вторых, зависит только от трёх декартовых координат и спина. Основой DFT являются две теоремы Хоэнберга и Кона [179]. Первая из них утверждает, что для описания основного состояния системы достаточно лишь электронной плотности и не требуется волновая функция. Вторая представляет собой вариационный принцип: если  $E_0$  – энергия основного состояния системы, то для любой приближённой электронной плотности основного состояния  $E[\rho]$  выполняется неравенство:

$$E[\rho] \geq E_0 \quad (1.1)$$

Полную энергию молекулы можно представить в виде суммы кинетической энергии электронов, потенциальной энергии электронно-ядерных взаимодействий и энергии межэлектронных взаимодействий. Энергия межэлектронных взаимодействий, в свою очередь, складывается из энергии кулоновского взаимодействия электронов и обменно-корреляционной энергии  $V_{xc}[\rho]$ . Для нахождения функционалов (кроме обменно-корреляционного потенциала) используют метод Кона-Шэма [101]. Обменно-корреляционный потенциал находят методами *приближения локальной спиновой плотности* (LSDA) [101, 102] или *обобщенного градиентного приближения* (GGA) [101, 102].

Для учёта нелокальности обменной энергии используют точный обменный оператор Хартри-Фока, взятый с определённым коэффициентом, подобранным исходя из экспериментальных данных. Получаются так называемые гибридные функционалы, среди которых известным и хорошо зарекомендовавшим себя является функционал B3LYP [103]. Этот функционал включает три компоненты обменного функционала: точный обменный оператор Хартри-Фока, функционал Бекке [104] и функционал Слэйтера [105], а корреляционная часть представляет собой комбинацию функционалов Ли-Янга-Парра (LYP) [106] и Воско-Вилка-Нусара (VWN) [107]. Его близким аналогом является функционал B3PW91 [103].

(аналог B3LYP, в котором вместо функционала Ли-Янга-Парра используется функционал Педью-Ванга PW91) [108]. Среди параметрических функционалов можно выделить широко используемые функционалы PBE [109], функционал Хампрехта-Коэна-Тозера-Хэнди (HCTH) [110], и современные функционалы TPSSH [111], M062X [112], APFD [113], X3LYP [114].

К достоинствам DFT помимо вычислительной эффективности можно отнести их высокую точность при расчетах колебательных частот, энергии реакций и геометрии молекул. Недостатками классической DFT являются неправильный расчёт энергии дисперсионного взаимодействия слабосвязанных систем и неадекватное описание систем с вырожденными оболочками. Кроме того, DFT имеет тенденцию к занижению энергии переходных состояний слабополярных молекул. Тем не менее, вследствие высокой вычислительной эффективности и точности данный метод лучше всех подходит для описания геометрии и энергии комплексов металлов в синглетном и триплетном состояниях.

Помимо правильного выбора метода расчёта энергии, важную роль играет и вид базисных функций, от которого напрямую зависит не только сходимость процедуры самосогласования, но и точность полученного решения волнового уравнения. Представление атомных орбиталей в виде некоторой комбинации известных функций, называется базисным представлением. Эффективным описанием Хартри-Фоковских орбиталей являются базисы гауссового типа (GTO), имеющие вид  $g \cdot \exp(-ar^2)$ , где  $g(x,y,z)$  – некоторые функции. Различают несколько схем их построения:

- 1) STO-KG-представление атомных орбиталей слэтеровского типа в виде линейной комбинации К-гауссовых функций, например, минимальный базисный набор STO-3G [115, 116]. Недостатком является жёсткость базиса, т. е. отсутствие возможности подстроить его под конкретный тип атома, а также сферическое распределение зарядовой плотности.

- 2) Валентно-расщеплённые базисы M-NPG (3-21G, 6-21G [117, 118], 6-31G [119, 120], 6-311G [121–126]), представляющие атомную орбиталь в виде

двух валентных функций одинаковой симметрии: сжатой и диффузной, благодаря чему у такого базиса появляется гибкость.

3) Поляризационные базисные наборы, включающие дополнительные функции более высокого порядка: *p*-АО для атома водорода, *d*-АО для элементов второго периода и *f*-АО для элементов третьего периода (6-31G(d), 6-31G(d,p) [127, 128]. В результате поляризации центр тяжести отрицательного заряда смещается от ядра, что является более адекватной моделью орбиталей.

4) Диффузные базисные наборы, имеющие дополнительные функции *s*- и *p*-типа с малыми значениями орбитальных экспонент (3-21+G [129], 6-31+G [120], 6-31++G [130]. Они применяются для описания заряженных частиц: катионов и анионов, в которых радиальная часть значительно удалена от ядра атома.

5) Базисы, включающие как диффузные, так и поляризационные функции, например, 6-31++G(d,p) [130].

6) Корреляционно-согласованные базисы, ориентированные на расчеты, учитывающие электронную корреляцию. В них базисные функции добавляются так, чтобы учитывать одинаковую величину поправки корреляционной составляющей, независимо от их типа. Данные базисные наборы обозначаются как cc-p-VXZ (X= 2(D), 3(T), 4(Q)) [131, 132].

Для описания электронных оболочек металлов часто используют псевдопотенциальные базисные наборы, которые строятся путём разбиения полного базиса на две части: остова, соответствующего электронному окружению ближайшего инертного газа и валентной части, непосредственно участвующей в оптимизации. Остовные электроны атомов и соответствующие базисные функции заменяются дополнительным потенциалом, моделирующим влияние отсутствующих остовых электронов на электроны валентных оболочек. Примерами псевдопотенциалов, часто используемых для расчетов кристаллов и кластеров, являются LANL2DZ [133–135], LANL08 [133–135], CRENBS [136].

## 1.5 Реакция Гриньяра

### 1.5.1 История и общие сведения о реакции Гриньяра

В XIX веке английские химики Эдвард Франкланд и Джеймс Уонклин получили цинкорганические соединения при нагревании органических веществ с металлическим цинком в среде безводного эфира. Гриньяр<sup>1</sup> показал, что магний вступает в реакции легче и более активно, чем цинк. Он использовал этот метод для получения различных металлоорганических соединений, причем некоторые из них были получены впервые. Гриньяр обнаружил, что йодистый метил легко реагирует с металлическим магнием в безводном эфире. В реакции образуются соединения, которые могут быть сразу использованы в последующих реакциях без выделения их из раствора. Гриньяру удалось получить смешанные магнийорганические соединения, растворенные в эфире, которые благодаря исключительной легкости получения и достаточной стабильности по сравнению с аналогичными органическими производными цинка, нашли огромное применение в химии. Он показал, что чувствительность магнийорганических соединений к кислороду значительно слабее, чем у цинкалкилов и предложенный им способ не требует наличия атмосферы инертного газа.

Реакция Гриньяра традиционно считается одним из наиболее удобных preparatивных способов получения магнийорганических и координационных соединений. Образующийся при взаимодействии органического галогенида с магнием интермедиат является реакционноспособным и продолжает развивать цепь превращений как в объеме системы, так и на поверхности окисляемого металла.

<sup>1</sup> **Франсуа Огюст Виктор Гриньяр** (фр. *François Auguste Victor Grignard*, 06.05.1871 – 13.12.1935) – выдающийся французский химик. Вершиной научной карьеры Гриньяра является реакция, названная его именем. С помощью этой реакции из магнийорганических соединений можно эффективно и просто синтезировать широкий спектр органических соединений. В 1912 году Гриньяр был удостоен Нобелевской премии по химии за открытие реактива, способствовавшего существенному развитию органической химии, разделив ее с французским химиком Полем Сабатье [76, 77].



Реакция Гриньара – это типичная гетерогенная реакция, в которой основополагающую роль играют поверхностные процессы, такие как адсорбция, собственно химическая реакция, приводящая к образованию активных промежуточных частиц, и десорбция получающихся продуктов с поверхности металла. В ходе данной металлорганической реакции образующиеся арил- или алкилмагнийгалогениды, называемые реактивами Гриньара, действуют как нуклеофильные агенты и атакуют электрофильный атом углерода с образованием углерод–углеродной связи. Эта реакция является важнейшим методом создания углерод–углеродных и углерод–гетероатомных связей [137].

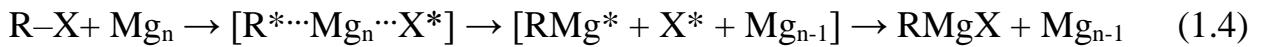
### *1.5.2 Механизм реакции Гриньара*

Во второй половине XX века были сформулированы две принципиально различные модели образования реактива Гриньара: радикальная и молекулярная.

1. Вальборски [138–140] предположил, что из реагентов (алкилгалогенидов) происходит образование радикальной пары, а из нее на поверхности магния получается конечный продукт:



2. Гарст [1, 141–143] допускает возможность диффузии радикалов в объем системы. Согласно механизму Гарста, радикальная пара, образующаяся на поверхности магния, диффундирует в объем системы, где радикалы участвуют в различных превращениях, например, взаимодействуют с молекулами растворителя, поверхностью, нераспавшимися молекулами RX, друг с другом и т.д. Так в объеме происходит образование реактива Гриньара:



Предполагается, что реакционноспособный интермедиат  $R^\cdot$  образуется в результате распада алкилгалогенида, адсорбированного на металлической поверхности:



Данная концепция известна в литературе, как модель D (от англ. Diffusion). Согласно модели диффузии, свободным радикалам, участвующим в процессе, приписывается один и тот же коэффициент диффузии. Их реакции друг с другом или с растворителем протекают с одинаковыми константами скорости, а взаимодействие с поверхностью определяется одним и тем же коэффициентом реакционной способности. Считается [144], что скорость образования свободных радикалов на поверхности достаточно велика, и скорость всех последующих процессов определяется скоростью десорбции частиц с неспаренным электроном с твёрдой поверхности. Несмотря на то, что модель D не учитывает активные центры поверхности, неоднородность системы, перемешивание, она достаточно точна в оценке выхода конечных продуктов реакции. Модель D предполагает, что общий поток свободных радикалов с поверхности в стационарных условиях имеет постоянную величину. Концентрация радикалов вблизи поверхности самая высокая; однако, она остается значительной даже на расстоянии 8200 Å от него.

Согласно модели A (от англ. Adsorption), образующиеся в результате распада RX свободные радикалы  $R^\cdot$  не диффундируют в раствор, а остаются на поверхности магния. К такому выводу впервые пришёл Хараш [145] при обобщении имеющихся экспериментальных результатов. Было постулировано наличие на поверхности частиц одновалентного магния, которые способны вступать в химические превращения с участием поверхностных радикалов  $R^\cdot$ . В дальнейшем эти идеи были развиты Вальборски. В процессе адсорбции RX на поверхности магния происходит переход электрона с поверхности металла, являющегося донором электронов, на  $\sigma^*$ -орбиталь связи углерод–галоген. При этом возникает пара «анион-радикал – катион-радикал».

Модель смешанной адсорбции-диффузии (модель ARD) охватывает оба сценария развития реакции Гриньяра [1]. Данная модель предполагает

возможность течения разных стадий реакции по разным механизмам, с преобладанием либо диффузионного, либо радикального пути.

Свободная радикальная пара также образуется при одноэлектронном переносе. Эта модель объясняет частичное сохранение конфигурации органического фрагмента в синтезируемом реагенте Гриньяра и побочных продуктах. С данной моделью хорошо согласуются результаты [146, 147], полученные при исследовании взаимодействий алкил- и арилгалогенидов с магнием при низких температурах методом ЭПР. В этих работах установлено, что стабильность RX в отношении диссоциации на анион и радикал уменьшается в ряду X: F < Cl < Br < I, что находится в полном соответствии с теоретическими представлениями модели А.

Авторы [145], в рамках модели А, полагают, что активной частицей, ведущей процесс образования реагента Гриньяра, выступает одновалентный интермедиат RMg<sup>+</sup>, который является гораздо более сильным восстановителем, чем магний.

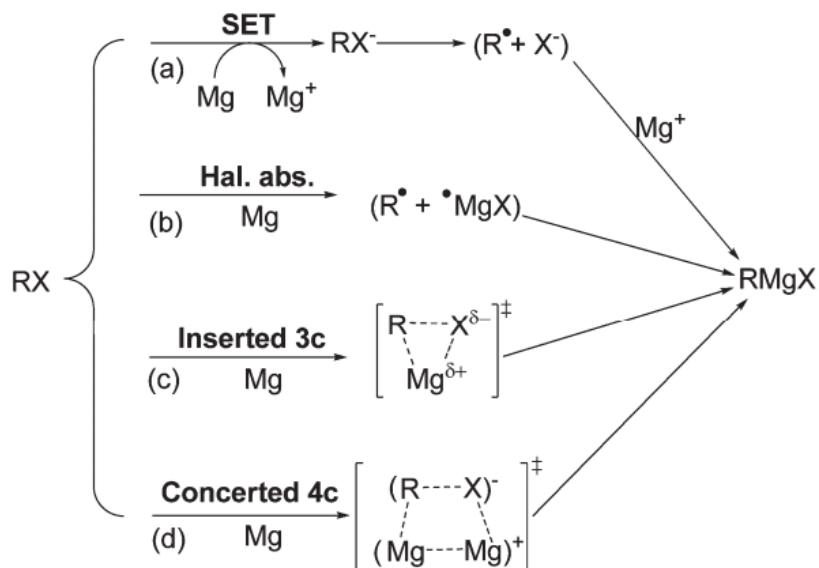
В пользу радикального пути реакции свидетельствует целый ряд экспериментальных и теоретических работ [55, 148, 149]. В частности, при введении в реакционную смесь, содержащую цикlopентилбромид (RBr) и магний, радикалов 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксида (TEMPO) практически с количественным выходом ( $\geq 93\%$ ) в смеси обнаруживался TMPOR. Состав конечных продуктов реакции Гриньяра, включающих R–R, R–H (при добавлении агента, содержащего активный водород), также указывает на радикальный механизм процесса.

Данные квантовохимических расчётов [55, 67, 149] позволяют отдать предпочтение каналу реакции, приводящему к образованию и активному участию реакционноспособных радикальных интермедиатов.

Существует концепция [151, 152], согласно которой высокая активность молекул окислителя обусловлена распариванием низкоспинового электронного состояния с образованием активной триплетной формы, принимающей основное участие в поверхностной реакции. При индуцирующем воздействии на систему

«металл – окислитель» (нагревание, электромагнитное поле, лазерное излучение) мультиплетное состояние меняют не только молекулы окислителя, но и металл.

Кроме вышеописанных механизмов реакции образования реактива Гриньара существует ряд возможных механизмов протекания этого процесса.



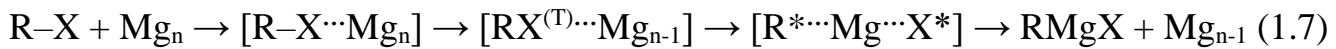
(a) – SET, перенос одного электрона; (b) – Hal. abs., абсорбция атома галогена; (c) – переходное состояние; (d) – четырехцентровый согласованный разрыв связи С–Х

**Рисунок 1.6** - Возможные механизмы активации связи С–Х в органических галогенидах в реакции Гриньара, взято с изменениями из [153]

По механизму Дэвиса [154], из реагентов в одну стадию образуется металлоорганическое производное  $\text{RMg}_n\text{X}$ , которое затем элиминирует оставшиеся атомы магния в виде металлического кластера  $\text{Mg}_{n-1}$  по следующей схеме реакции:



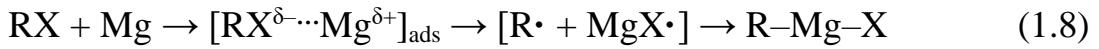
Механизм Тулуба [149] предполагает изменение спина электрона в системе и образование триплетного комплекса по ходу реакции, приводящее к получению конечного продукта:



Согласно механизму Тулуба, реакция образования реагента Гриньяра есть результат туннелирования триплетной ветви реакции через синглетный барьер. По сути это схема Дэвиса, модифицированная введением переменной мультиплетности реагирующих частиц для объяснения активации связи C–X в молекуле галоидалкила.

Дэвис [154] постулировал молекулярный путь образования реагента Гриньяра из исходных реагентов, представляя переходное состояние в виде тригонального комплекса, в котором связь C–X (X – галоген) ещё сохраняется, а связь Mg–C ещё не образовалась. Энергия активации образования такого переходного состояния согласно Дэвису находится в пределах 34 – 39 ккал/моль, в то время как экспериментально определённая величина энергии активации для подобных процессов находится в интервале 12 – 20 ккал/моль [155].

Согласно наиболее популярной и общепринятой концепции (модель адсорбции радикала, модель AR), реакция Гриньяра имеет радикальную природу, в которой возникновение активных радикалов можно представить следующей схемой:



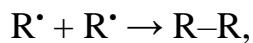
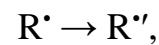
где X – атом галогена, R – алкильный или арильный радикал.

В этом процессе адсорбированная молекула RX становится сильно поляризованной, а связь R–X становится значительно более слабой вплоть до полной диссоциации. Явление, когда связь R–X претерпевает значительное удлинение в результате адсорбции галогенированных углеводородов, наблюдается для многих реакционных систем. Например, в исследованиях [156–160] было установлено, что хемосорбция органических галогенидов на поверхности меди, никеля, свинца, серебра, палладия сопровождается диссоциацией связей C–X. Согласно [156], связь Mg–Br образуется при

хемосорбции бромистого метила на магний. В то время как связь C–Mg не образуется даже при температуре 120 К, а расщепление связи C–Br на поверхности магния происходит очень легко уже при 123 К.

Энергия активации классической реакции Гриньяра составляет 6 – 8 ккал/моль для MeBr в диэтиловом и диметиловом эфирах при 123 К. Энергия активации диссоциации связи C–Hal в молекуле органического галогенида вблизи поверхности металла составляет около 15% той же энергии в газовой фазе. Из экспериментальных данных [161] следует, что энергия активации алкилбромидов в реакции Гриньяра составляет около 6 ккал/моль.

Возникающая анион-радикальная частица  $RX^{\cdot-}$ , как и большинство других частиц с открытой оболочкой, является источником повышенной реакционной способности. Используя метод ЭПР, было установлено [162, 163], что  $RX^{\cdot-}$  – промежуточная очень нестабильная частица. В зависимости от поведения этих частиц возможны различные дополнительные схемы реакций. Согласно модели А, радикал после образования остается связанным с поверхностью окисленного металла. В результате весь цикл превращений происходит на поверхности металлической подложки. Согласно другой концепции (диффузационной модели D), свободный радикал R, который образуется в результате диссоциации связи C–X в молекуле алкилгалогенида, не сохраняется на поверхности металла, а свободно диффундирует в раствор, где происходит его изомеризация, димеризация и реакции с другими радикалами или молекулами растворителя. Реакции радикалов в жидкой фазе конкурируют с диффузией радикалов обратно в металл с формированием реагента Гриньяра:



Выяснение механизма образования реагента Гриньяра представляет собой одну из актуальных проблем физической химии. Несмотря на многочисленные исследования в области механизма реакции и строения реагента Гриньяра,

невыясненным остаётся ряд вопросов. В частности, не установлена лимитирующая стадия брутто-процесса, строение и положение на поверхности потенциальной энергии реакции стационарной точки, отвечающей образованию активированного комплекса. Наиболее полно изучены строение и возможные пути образования переходного состояния в реакции магния с алкилгалогенидами [56–55, 67, 149]. Переходное состояние в реакции Гриньяра может содержать кластерный фрагмент  $Mg_n$  – в простейшем случае два связанных между собой атома магния  $Mg–Mg$ .

### *1.5.3 Квантовохимическое изучение механизма образования реагтива Гриньара*

В составе реагтива Гриньара присутствует компактное высокосимметричное кластерное ядро, состоящее из связанных между собой атомов магния. Образование таких соединений было доказано экспериментально, а квантовохимические расчёты указывают на их термодинамическую стабильность. Например, в исследованиях [164, 165] квантовохимический расчёт указывает на высокую термодинамическую устойчивость би- и тетрамагнийорганических производных состава  $CH_3Mg_nX$  ( $n = 2, 4$ ;  $X = F, Cl$ ). При этом отмечается достаточно высокая прочность связи  $Mg–Mg$  в составе кластерного остова реагтива Гриньара. О кластерной природе реагтива Гриньара сообщают данные исследования [166]. Показано, что реагенты Гриньара кластерного строения имеют меньшую полную энергию, чем продукт реакции состава  $RMgX$ .

В работе [167] экспериментально и теоретически изучена термодинамическая стабильность и реакционная способность реагентов Гриньара, включающих в своём составе многоцентровый кластерный каркас из атомов магния. Авторы в своей работе выделяют островки устойчивости кластеров магния и анализируют распределение электронной плотности. При

этом отмечается высокая реакционная способность отдельных структур. Путь образования полимагнийорганических производных является более предпочтительным с точки зрения оценки изменения полной энергии системы. В данном случае речь идёт о термодинамическом потенциале, как о мере реакционной способности.

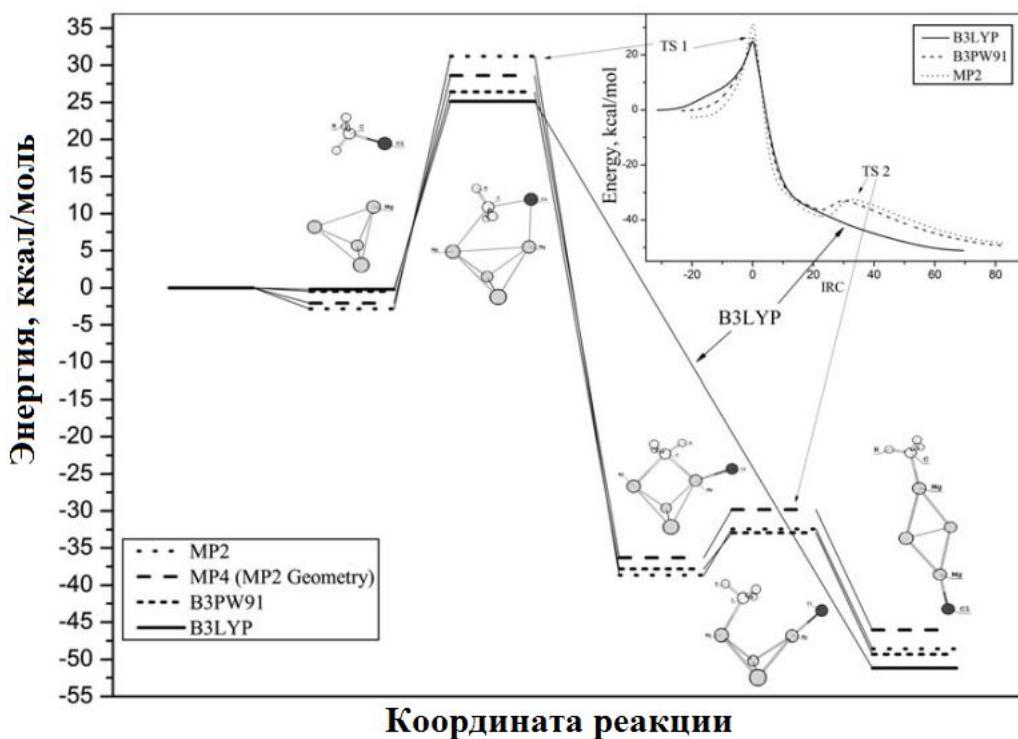
Известна серия работ по криохимическому металлопаровому синтезу реактива Гриньяра в инертной матрице [168, 169]. При проведении таких экспериментов в ИК-спектре полученных продуктов наблюдается совокупность характеристических линий, свойственных реактивам Гриньяра, включающим несколько атомов магния. Особенностью данного процесса является то, что реакция идёт без растворителя. Квантовохимический расчёт [170] на высоких уровнях теории (MP2/6-311++G(d,p); B3LYP/6-31++G(d,p); B3P86/6-311++G(d,p); BLYP/TZ94P) также указывает на возможность образования полимагнийорганических производных.

Квантовохимические исследования образования реактива Гриньяра позволяют выделить два принципиально различных канала реакции: радикальный и ионно-молекулярный [55, 59 – 62, 67]. Эти пути реакции определяются положением оси реакционно-активной связи C–Hal в молекуле органического галогенида относительно поверхности кластера магния. Перпендикулярная атака на кластер магния ответственна за образование радикалов, нарабатываемых гомолитической диссоциацией связей C–Hal, тогда как параллельное расположение связи C–Hal по отношению к металлической поверхности приводит к образованию продукта RMgX по нерадикальному пути (рисунок 1.7).



**Рисунок 1.7 -** Горизонтальный (слева) и вертикальный (справа) подходы RHal к поверхности магния

Показано, что энергия активации  $E_a$  радикального канала превращения всегда ниже ионно-молекулярного и зависит от количества атомов в кластере [55, 67]. Увеличение нуклеарности кластера от 4 до 10 атомов приводит к значительному уменьшению значения  $E_a$ , в некоторых случаях более чем в два раза. Возможность параллельного расположения связи C–Hal по отношению к металлической поверхности приводит к другой концепции синтеза реактива Гриньяра. Она предполагает образование молекулярно-активированного комплекса и синхронное перераспределение валентных связей. Эта энергетическая и структурная перестройка определяет энергию активации элементарной реакции. В работе [86] путем квантовохимических расчетов было установлено, что  $E_a$  может быть значительно меньше, если в реакции участвуют молекулы, находящиеся в триплетном состоянии. В случае наличия в системе триплетных интермедиатов рассчитанная энергия активации близка к экспериментальным значениям [55, 59–63, 67, 149]. На рисунке 1.8 показана схема пути реакции для системы  $Mg_4MeCl$ , используя различные методы.



**Рисунок 1.8** - Схема пути реакции для системы  $Mg_4MeCl$  с использованием различных методов. Вставка: энергетическая зависимость от внутренней координаты реакции (IRC) [62]

Реакционная способность окисленного металла увеличивается с электронным возбуждением. Квантовохимические расчеты в рамках кластерной модели [63] показали, что отдельные атомы или кластеры в основном состоянии реагируют с высоким энергетическим барьером, тогда как возбужденные атомы магния взаимодействуют с RHal практически безбарьерно. Невозбужденные атомы магния способны реагировать с метилхлоридом безбарьерно в условиях парового синтеза. Механизм реакции зависит от реагирующей системы. Он может быть радикальным или является смешанным радикально-молекулярным. Первый реализуется в случае взаимодействия между хлористым метилом и отдельными атомами или небольшими кластерами ( $Mg_n$ ;  $n < 5$ ). Второй механизм с преобладанием молекулярной ветви на потенциальной поверхности проявляется при увеличении размера ядра реагирующего кластера.

Была предложена, так называемая, единая ионная модель образования реактива Гриньяра (I-модель) [171], согласно которой в реакции участвуют ионные пары, образующиеся при диссоциации алкилгалогенидов на поверхности металла. Авторы теории указывают, что эта модель объясняет известную автокаталитическую природу реакции Гриньяра, когда после добавления к реагирующей смеси  $RMgX$  или  $MgX_2$  реакция ускоряется. Особенностью данной модели является индукционный период реакции, который можно сократить с помощью источника ионных добавок. Авторы отмечают, что ионная природа промежуточных частиц согласуется с фактом их стабилизации растворителем, что приводит к ускорению реакции в растворе.

В большинстве исследований рассматривалась ограниченная группа моделей твердой поверхности – кластеры или бесконечная поверхность кристалла. Вопрос о связи размера модели, ее структуры и реакционной способностью при образовании реактива Гриньяра в указанных работах не поднимается. Рассматривается механизм процесса, а не связь его с физической и химической природой кластера, моделирующего твердое тело.

Таким образом, разные исследования постулируют участие в реакции Гриньяра частиц различной природы – радикалов, молекул, ионов, ион-радикалов в стабильных или в возбужденных, и в различных спиновых состояниях. Вероятно, это свидетельствует о том, что все эти частицы принимают участие в реакции в той или иной степени, зависящей от условий реакции и различий в структуре поверхности металла. Поэтому связь между механизмом и условиями протекания реакций представляет особый интерес.

На основе квантовохимических расчетов энергий активации реакции в вакууме были проанализированы наиболее вероятные радикальные и ионно-молекулярные процессы и процессы смены спинов в системах  $Mg_n + EtBr$  ( $n = 1 - 20$ ) [172]. Учитывая тот факт, что поверхность металла неоднородна и содержит активные центры, взаимодействие оптимизированных кластеров среднего размера различной структуры должно моделировать реакции между алкилгалогенидом и активными центрами неидеальной поверхности [173–176]. Современные методы синтеза кластеров небольшого размера в порах цеолита позволяют создавать системы, идентичные изученным [17].

#### *1.5.4 Реактив Гриньяра. Геометрия и термодинамика реагентов, промежуточных соединений и продуктов реакции*

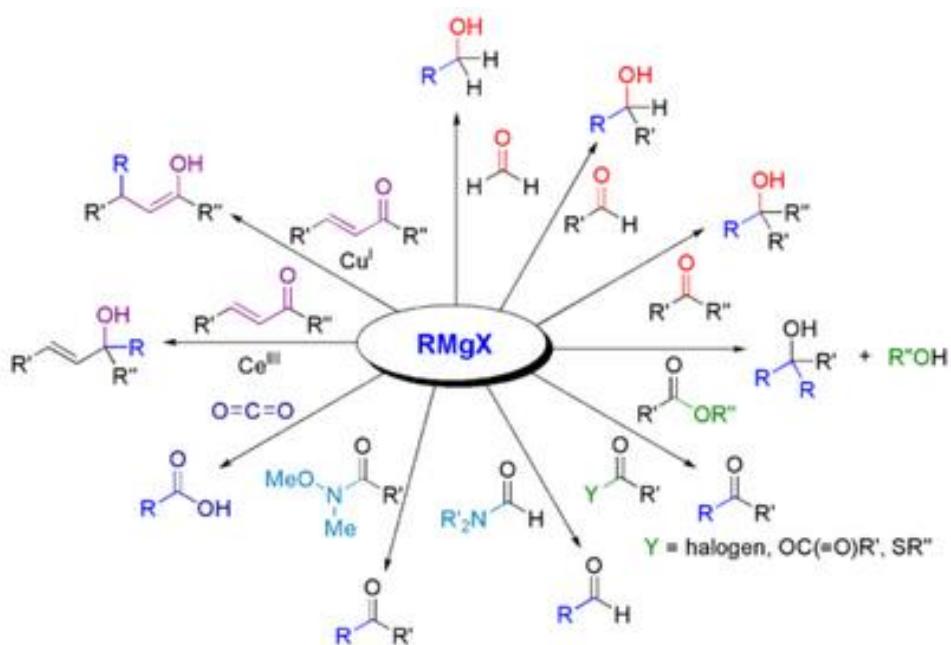
Важность реакций взаимодействия металлов с органическими и элементоорганическими галогенидами в аprotонных средах обусловлена их препаративным значением для синтетической органической химии. Примерно 80% синтетических соединений получают по схеме, включающей стадию образования реагента Гриньяра или родственных соединений:



Реакция Гриньяра, открытая более ста лет назад, традиционно считается одним из наиболее удобных способов получения металлоорганических и координационных соединений. Реактивы Гриньяра обычно синтезируют в абсолютном простом эфире (диэтиловом, диамиловом или тетрагидрофуране)

взаимодействием металлического магния с арил- или алкилгалогенидами и другими галогенсодержащими соединениями. Обычно в синтезах применяют иодиды или бромиды, хлориды применяются редко, а фториды в реакции с магнием образуют иные продукты [177–180].

Реактивы Гриньяра широко применяются для синтезов разных классов органических соединений. Некоторые примеры представлены ниже. На рисунке 1.9 показана схема реакций с карбонильными соединениями.



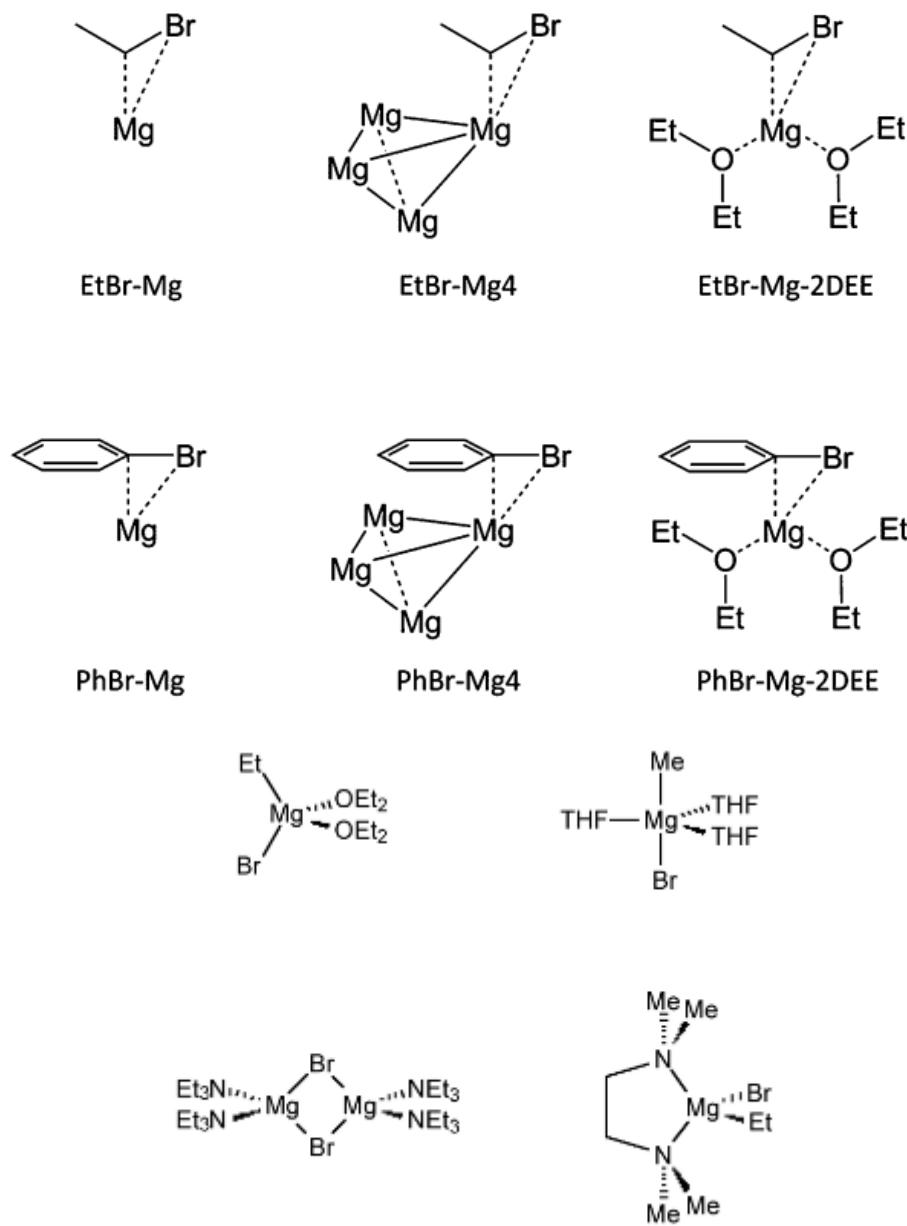
**Рисунок 1.9 - Схематическое представление взаимодействия реактива Гриньяра с карбонильными соединениями**

К настоящему времени количественный состав продуктов реакции (1.3) и их строение остаются предметом дискуссий. Экспериментальные данные [9, 166] подтверждают, что реактивы Гриньяра  $\text{RMg}_n\text{X}$  кластерного строения, имеют меньшую полную энергию, чем аддукт состава  $\text{RMgX}$ . Для них предложен следующий ряд термодинамической устойчивости:



Устойчивость реактива Гриньяра определяется природой радикала и галогена, а также числом атомов магния в составе кластерного остова и его пространственной конфигурацией.

На рисунке 1.10 представлены разнообразные структуры реагентов Гриньара как в изолированном виде, так и в виде комплексов с координирующими молекулами.



**Рисунок 1.10 - Структуры различных аддуктов реагента Гриньара с молекулами растворителей**

### 1.5.5 Влияние растворителя на реакцию Гриньара. Равновесие Шленка

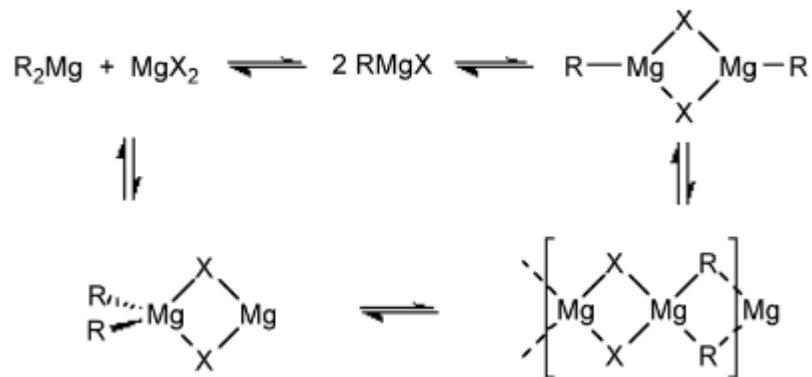
Окислительному растворению металлов в аprotонных средах, в частности реакции Гриньара, посвящено большое число работ [1, 2, 138, 141, 181–184].

Взаимодействие можно представить упрощенной схемой:



где  $RX$  – алкил- или арилгалогенид,  $L$  – аprotонный растворитель.

Реакция протекает через образование четырёх- или шестичленного интермедиата, после перераспределения зарядов, в котором устанавливается равновесие Шленка (рисунок 1.11):



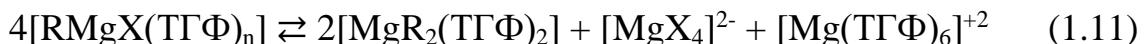
**Рисунок 1.11 - Схематическое представление равновесий Шленка, наблюдавшихся для реагента Гриньара в растворе**

Для смещения химического равновесия реакции в сторону образования реагента Гриньара применяются растворители, координирующиеся на катионе магния, содержащие гетероатом, являющийся «жестким» донором, такие как простые эфиры (диэтиловый эфир, тетрагидрофуран). Поскольку в таких растворителях кислород имеет высокое сродство к «жесткому» акцептору – катиону магния, при координировании молекул растворителя из частицы вытесняется «мягкий» донор – анион галогена, и присоединяется органический радикал, являющийся слабым донором. Например, диоксан образует

нерасторимые комплексы с галогенидами магния, а из бензола, будучи в нем крайне плохо растворимыми, они выпадают самопроизвольно [185–195].

В обзорной работе [187] Эшби проследил развитие представлений о строении магнийорганических соединений в растворах органических растворителей. Им была предложена модель, описанная схемой (1.10).

Приведенная схема учитывает возможность установления в растворе равновесия Шленка, создание димеров, тримеров, более сложных ассоциатов, например, ионных форм. Так, равновесие Шленка изо-бутилмагнийбромида [182], трет-бутилмагнийбромида в растворе ТГФ исследовано с помощью спектроскопии ПМР, дициклопентадиенилмагния с помощью спектроскопии ЯМР<sup>25</sup>Mg. Показано, что равновесие сильно зависит от концентрации реагента, в меньшей степени от температуры. В более поздней работе [141] существование равновесия Шленка в растворе подверглось сомнению. По мнению авторов [141], в растворе ТГФ существуют следующие равновесия:



Предложенная выше схема, распространенная на другие растворители и другие галогены, предложена на основании косвенных данных. Так из раствора реактивов Гриньара были выделены аддукты:  $[TG\Phi_4]_2[MgX_4]$  и  $[(TG\Phi_4Mg(\mu-X)_2FeCl_2]$ . На основании чего авторами отвергается существование равновесия Шленка. По-видимому, доказательства, представленные в [196], недостаточны и спорны для того, чтобы подвергнуть сомнению существование равновесия Шленка, однако при рассмотрении строения RMgX в растворе необходимо учитывать уравнения (1.11) и (1.12).

В работах [197, 198] при рассмотрении равновесий отмечено, что они зависят от многих факторов: природы радикала, галогена, температуры, концентрации исследуемого магнийорганического соединения, растворителя. При этом влияние растворителя, его сольватирующей способности и силы на

рассматриваемое равновесие играет определяющую роль. Сольватационная сила растворителя – это сложная функция координационных свойств гетероатома за счет неподеленных электронных пар и стерических препятствий к координации его молекул с субстратом [199]. По этой причине сольватационная сила растворителей может быть сравнена лишь при отнесении их основных свойств к кислотным льюисовым свойствам определенного субстрата.

Понимание происходящих в растворителях структурных переходов может быть облегчено определением движущей силы описываемых процессов – координационной ненасыщенности молекулы  $\text{RMgX}$ . Это проявляется в образовании магнийорганическими соединениями различных комплексов.

Магний в реактивах Гриньара в кристаллах и в растворе может иметь различные координационные числа, но наиболее характерным для него является координационное число четыре [200]. Гипотетическая молекула  $\text{RMgX}$  в отсутствие растворителя, либо при его больших концентрациях, или в случае слабых взаимодействий с молекулами растворителя, координационно ненасыщена. Координационная насыщенность несимметричных магнийорганических соединений в этом случае будет достигаться за счет создания галогеновых [201] или алкильных (арильных) мостиков [202]. Симметричные магнийорганические соединения образуют полимерные цепи в твердом состоянии [203], а в растворе самоассоциаты за счет алкильных (арильных) радикалов [204, 205]. Молекулы растворителя, конкурируя с атомами галогена и радикала за координационные места атома магния, будут препятствовать созданию самоассоциатов, причем, чем сильнее сольватационная сила растворителя, тем сильнее эта конкуренция. Поэтому сильноосновные растворители не только разрушают при малых концентрациях реактива конгломераты  $\text{RMgX}$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) вплоть до мономерных образований, но и, эффективно сольватируя молекулы симметричных магнийорганических соединений, смешают равновесие Шленка вправо. Это утверждение подтверждается более слабым влиянием сольватации на скорость обмена

радикалов в симметричных реактивах Гриньяра по сравнению с несимметричными [206].

Некоторые галогеновые мостики настолько прочны, что сильносольватирующий растворитель не может их разрушить, и даже при сильном разбавлении молекулы магнийорганического соединения ассоциированы [207]. С другой стороны, наличие сильноакцепторного заместителя в осте основания, например, атомов фтора, приводит к тому, что некоторые реактивы Гриньяра уже в слабоосновных растворителях ведут себя, как если бы были помещены в сильноосновные растворители. Это выражается не только в отсутствие ассоциации, но также и в смещении вправо равновесия Шленка [208]. Так как субстраты, применяемые в реакциях с реактивами Гриньяра, обладают неподеленными электронными парами на гетероатомах, все они являются основаниями Льюиса. При введении в раствор  $\text{RMgX}$  этих субстратов они начнут конкурировать с молекулами растворителя за координационные места атома магния.

Однако, несмотря на достигнутые успехи, в целом, механизм реакции окисления металлов органогалогенидами в полярных средах остаётся предметом дискуссий. Основными вопросами при этом являются: определение лимитирующей стадии реакции образования реактива Гриньяра, определение энергетических и термодинамических параметров ее отдельных стадий, установление структуры адсорбционных комплексов и реакционных центров и выявление роли растворителя в кинетике их образования. Также большинство исследований проведены на относительно низком для сегодняшнего дня уровне теории, использованные базисные наборы включают только один набор поляризационных функций и не включают диффузных функций. Возникает вопрос, действительно ли наиболее выгодные структуры, найденные на относительно низком уровне теории, являются теми структурами, которые следует рассматривать при обсуждении наиболее вероятных каналов реакций? Насколько включение диффузных и дополнительных поляризационных функций повлияет на оптимизированные структуры металлических кластеров, их

термодинамические, электронные и спектральные свойства? В большинстве исследований рассматривается только несколько выбранных структур, при этом отсутствует систематический поиск в ряду кластеров последовательно увеличивающегося размера. Среди опубликованных данных наблюдается практически полное отсутствие анализа термодинамических параметров, рассмотрение которых особенно важно при изучении медленных химических реакций в растворе и на поверхности раздела фаз. Интересным вопросом является анализ особенностей ИК-спектров отдельных кластеров, их эволюция по мере роста системы. Отдельным вопросом является структура, энергетика и термодинамические характеристики кластеров в состояниях высшей мультиплетности, в частности первом триплетном состоянии.

В настоящей диссертационной работе с использованием теории функционала плотности (функционала B3PW91 и базисных наборов 6-31G(d) и 6-311+G(2d)) изучены пространственная структура кластеров  $Mg_n$  в непрерывном ряду  $Mg_2$ – $Mg_{31}$  (структура, межатомные расстояния, валентные и двугранные углы) в синглетном и триплетном состояниях, внутренняя энергия, энталпия, а также функция Гиббса их образования, дипольные моменты и ширина запрещенной зоны, а также их ИК-спектры. Квантовохимическим методом исследуются стадии реакции образования реагента Гриньяра на идеальной поверхности магния, моделируемой кластерами  $Mg_n$ . Одной из целей работы является установление структуры и энергии образования поверхностных адсорбционных комплексов реагента, продукта и растворителя  $Mg_{50}$ –L (L = этилбромид, этилмагнийбромид, ацетонитрил, диэтиловый эфир, ТГФ, ДМФА, пиридин), и влияния адсорбированных молекул растворителя на изменение энергии активации.

## Глава 2 Методика расчетов

### 2.1 Поиск стационарных точек и анализ поверхности потенциальной энергии

Квантовохимические расчеты проводились по теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала B3PW91 и базисов 6-311++G(2d,2p) и 6-31G(d,p) [209, 210]. Для всех изученных кластеров и молекул была проведена полная оптимизация геометрии. Все найденные стационарные точки поверхности потенциальной энергии (ППЭ) охарактеризованы расчётом колебательных частот. Поиск переходных состояний осуществлялся методами TS, QST2 и QST3, которые отличаются между собой принципами и алгоритмами поиска [211]. Метод TS использует алгоритм Берни [212] при линейном сканировании нормы градиента энергии и для его работы нужен только расчёт силовых констант связей предполагаемого переходного состояния. В отличие от него квадратичные методы основаны на построении семейства парабол между двумя локальными минимумами и варьировании их параметров до тех пор, пока вершина одной из них не совпадёт с точкой переходного состояния.

Существование седловых точек подтверждено наличием одной мнимой частоты и проведением процедуры IRC, которая подразумевает спуск из точки переходного состояния к реагентам и продуктам, каждый шаг которого соответствует определённой внутренней координате реакции.

Для задания начальной структуры кластеров  $Mg_n$  ( $n = 2 - 31$ ) в синглетном и триплетном электронном состояниях выбиралась геометрия, соответствующая симметричным координационным полиэдрам для  $n = 2 - 12$  или слегка искаженная геометрия для систем с большим числом атомов ( $n = 13 - 31$ ). Кластеры с большей нуклеарностью ( $n$ ) конструировались путем добавления нового атома к оптимизированной геометрии кластера ( $n - 1$ ) в различные положения (метод «aufbau»). В результате формировалось несколько структур с учетом того, что атом Mg может быть добавлен в различные позиции кластера

$Mg_{n-1}$ . Для получения кластеров с  $n < 10$  конструировались две-три параллельные системы, для  $10 \leq n < 20$  – три-шесть систем, для  $n = 20 - 31$  – шесть-восемь возможных альтернативных структур. Конечные системы проходили полную оптимизацию на уровнях B3PW91/6-31G(d) и B3PW91/6-311+G(2d). Для последующей работы и анализа выбиралась система с наименьшей полной энергией и имеющая, как правило, максимально компактное строение. Выбор функционала DFT, используемого для расчета, обусловлен тем, что функционалы B3LYP и B3PW91 были успешно апробированы в серии предыдущих работ и показали хорошее согласие с экспериментальными результатами и данными предшествующих теоретических работ. Было показано, что B3PW91 более точно воспроизводит межатомные расстояния, работу выхода электрона, а также с большей точностью предсказывает основные электронные характеристики [4, 32, 213, 214], поэтому данному функционалу отдано предпочтение в этом исследовании.

В ходе глобальной оптимизации были использованы два эмпирических потенциала: Гупты (Gp) [215] и Саттона-Чена (SC) [216]. Оба потенциала являются полуэмпирическими потенциальными функциями, совместимыми с жестко связывающим приближением второго момента для межатомных взаимодействий металлических систем [217, 218]. Энергия кластера определяется как общая составляющая энергии притяжения и отталкивания от каждого атома:

$$V_{clus} = \sum_i^N (V^r(i) - V^m(i)) \quad (2.1),$$

где терм отталкивания представляет собой парную межатомную функцию, тогда как терм притяжения выражается как металлический потенциал. Для Gp потенциала применяются следующие расчетные формулы:

$$V^r(i) = \sum_{j \neq i}^N A \exp\left(-p\left(r_{ij} / r_0 - 1\right)\right), \quad V^m(i) = \xi \sqrt{\sum_{j \neq i}^N \exp\left(-2q\left(r_{ij} / r_0 - 1\right)\right)} \quad (2.2),$$

Здесь  $r_{ij}$  представляет собой межатомное расстояние между атомами, а  $A$ ,  $\xi$ ,  $r_0$ ,  $p$  и  $q$  – регулируемые параметры, обычно соответствующие экспериментальным значениям энергии когезии, параметров решетки и независимых констант

упругости для кристаллических структур чистых металлов и сплавов. Эта потенциальная функция может быть применена для описания гомоядерных и гетероядерных взаимодействий. Для чистых металлов значения параметров основаны на опубликованных данных Клери и Росато [218].

Потенциал SC включает в себя попарные и отталкивающие члены в виде:

$$V^r(i) = \varepsilon \sum_{j \neq i}^N \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^n, \quad V^m(i) = c \sqrt{\sum_{j \neq i}^N \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^m} \quad (2.3),$$

Здесь  $c$ ,  $\varepsilon$ ,  $a$ ,  $n$  и  $m$  являются регулируемыми параметрами. Удобство использования и популярность SC объясняются хорошим согласованием с экспериментальными данными и простотой компьютерных расчетов.

Параметры обоих потенциалов были откалиброваны с использованием набора кластерных структур, оптимизированных ранее для локальных минимумов на уровне DFT [219]. Кроме того, литературные данные по оптимизированным кластерам были взяты из [73, 220, 221]. Первоначальный набор кластерных структур включал в себя икосаэдрические и гексагональные структуры, а также симметричные структуры различной морфологии. При сравнительном анализе полученных данных в качестве эталонных структур из [217] были выбраны только наиболее достоверно полученные, для которых оптимизация проводилась многократно (от 3 до 8 раз), начиная с различных исходных структур.

Для оптимизации потенциальных параметров был использован алгоритм имитационного отжига в сочетании с методом Монте-Карло (MMC-SA). Этот алгоритм был аналогичен тому, который подробно описан в [222].

При расчете целевой функции особое внимание было уделено геометрии начальных структур. Для того чтобы избежать случайной дезориентации двух структур, был использован алгоритм [223]. Этот алгоритм изначально был предложен для сравнения полимерных молекул, изменяющих свою форму в ходе молекулярно-динамического моделирования. В данной работе использован метод сравнения кластерных структур, изменяющих свою форму в процессе оптимизации геометрии, который для данной задачи оказался надежным. Не было обнаружено никаких структур, серьезно отличающихся от эталонных, даже в

случае, если эмпирические параметры потенциала были близки к их оптимальным значениям.

Калибровка потенциала Gp, а также дальнейший поиск глобальных минимумов кластера проводились в оригинальной программе GLOBUS [231], разработанной в нашей научной группе и реализующей алгоритмы ABC и MMC-SA. Во всех случаях для поиска глобальных минимумов кластерных структур использовался алгоритм ABC [226], что объясняется его эффективностью при поиске глобальных минимумов кластеров и простотой реализации.

Алгоритм ABC в программе GLOBUS был реализован следующим образом: число рабочих пчел было 100, число разведчиков 5, численность популяции 100, а число поколений 5000. Во всех случаях были найдены 10 самых глубоких минимумов энергии.

Оптимизированные потенциалы Gp и SC используются для поиска глобальных потенциальных минимумов систем Mg<sub>2</sub> – Mg<sub>80</sub>. Затем с помощью DFT на уровне B3PW91/6-31G(d) дополнительно оптимизировались локализованные структуры с наименьшей энергией, оценивались частоты колебаний, а также термодинамические параметры, электронные параметры для сравнения с результатами, полученными в работе [219] и в других работах [3, 4, 34, 227, 228].

Одной из наиболее сложных задач моделирования гетерогенных реакций является адекватное представление реакционных центров поверхности твердого тела. Квантовохимический анализ возможных путей превращения системы Mg<sub>n</sub>-EtBr выполнялся с использованием базиса 6-311++G(2d,2p), который благодаря наличию диффузных функций обеспечивает уменьшение ошибки суперпозиции (BSSE) в описании энергии адсорбции. Наличие двойного набора диффузных функций обеспечивает точность при расчете геометрических и энергетических параметров, что может быть достигнуто использованием полноэлектронных базисных наборов или базисов с большим количеством базисных функций (например, cc-pVTZ, def2-TZVPPD). Таким образом, энергия адсорбции, рассчитанная с использованием наборов 6-31G(d,p), 6-311++G(2d,2p),

aug-cc-pVTZ и def2-TZVPPD, составляет  $-9,78$ ;  $-2,01$ ;  $-1,89$ ; и  $-1,97$  ккал/моль соответственно, то есть именно благодаря наличию диффузных функций достигается быстрая сходимость результатов к полностью электронным базисам.

Базисный набор 6-311++G(2d,2p) содержит двойной набор поляризационных функций и более точно отражает взаимодействие атомов брома или ионов брома с атомом металла, чем базисный набор 6-31G (d).

Кластеры  $Mg_n$  и молекулы EtBr были использованы для описания адсорбционных комплексов типа  $Mg_n-EtBr$ . Исходная геометрия кластера была выбрана на основе энергетически наиболее выгодных оптимизированных структур. Полная оптимизация геометрии с последующим расчетом колебательных частот в гармоническом приближении на одном уровне теории проводилась для всех исследованных систем (реагенты и продукты реакции, адсорбционные комплексы, интермедиаты  $EtMgBr-Mg_{n-1}$ ). Для подтверждения правильности разработанного решения была дополнительно проведена полная оптимизация для исходных структур с различной исходной геометрией (от одной до четырех дополнительных). Разница в значениях полученных длин связей и валентных углов не превышает  $0,001 \text{ \AA}$  и  $0,01^\circ$ , соответственно, тогда как разница в суммарной энергии не превышает  $0,01$  ккал/моль.

Хотя квантовохимические расчеты были выполнены для условий вакуума, полученные результаты пригодны и для реакции в растворе. Действительно, сольватация действует в направлении ускорения образования свободных радикалов в жидкой фазе. Кроме того, взаимодействие с молекулами растворителя также ускорит процессы переворота спина.

Для расчёта характеристик адсорбции этилбромида и молекул растворителей, а также десорбции химически связанного с поверхностью реагента Гриньяра использована теория функционала плотности с функционалом B3PW91. Расчёт проводился в базисах 6-31G(d) и 6-311++G(2d,2p). Реакционный центр магниевой поверхности, на котором осуществляется основной цикл превращений, представлялся молекулярным кластером с 50 атомами магния в каркасе.

Кластер Mg<sub>50</sub> представляет собой фрагмент идеального кристалла магния (пространственная группа симметрии  $P\frac{6_3}{m}mc$ ) с параметрами решетки компактного металла:  $a = b = 3,21 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,21 \text{ \AA}$ . В качестве молекул, для которых выполнен расчёт, рассмотрены *n*-пентан, ацетонитрил, тетрагидрофуран (ТГФ), N,N-диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), пиридин и гексаметилфосфортиамид (ГМФТА), которые выступают как типичные аprotонные растворители, а также этилбромид, являющийся окислителем. При этом геометрия изолированных молекул предварительно оптимизировалась на уровне B3PW91/6-31G(d).

Структура адсорбционных комплексов Mg<sub>50</sub>–L (L – молекула аprotонного растворителя) соответствовала координации атомов O или N молекул адсорбата на центральном атоме поверхностного слоя кластера. В ходе проведения расчёта комплексы состава Mg<sub>50</sub>–L частично оптимизировались: свободными центрами являлись все атомы молекулярного адсорбата, непосредственный центр координации органической молекулы (Mg) и ближайшее окружение из девяти атомов: шесть атомов во внешнем слое и три в среднем. При расчёте энергии десорбции магнийорганического продукта использована аналогичная методология. Поскольку реакция Гриньяра протекает в избытке растворителя, модели адсорбционных комплексов построены таким образом, что молекулы этилбромида и продукта оказываются помещёнными в поле симметричного окружения из шести молекул координирующего растворителя, адсорбированных на периферических атомах по отношению к реакционному центру. Расчёт полной энергии и электронной структуры комплексов Mg<sub>50</sub>–L<sub>6</sub> также включал предварительную частичную оптимизацию геометрии системы, при которой свободными (нефиксированными) центрами являлись все атомы молекул аprotонных растворителей, а также все атомы магния внешнего и внутреннего слоёв.

Комpleксы Mg<sub>50</sub>–L<sub>6</sub> представляют собой модели реакционных центров магниевой поверхности, окружённые молекулами среды. Принимая во внимание, что непосредственный химический акт протекает эффективно только на активных

центрах, и, учитывая наличие адсорбированных сольватированных комплексов на магниевой поверхности, были сконструированы комплексы типа  $L\text{-Mg}_{50}\text{-L}_6$  и  $\text{EtBr-Mg}_{50}\text{-L}_6$ , моделирующие адсорбированные (сольватированные) молекулы растворителя и окислителя соответственно на активном центре в поле растворителя. Взаимодействие именно этих комплексов реалистично передаёт основное взаимодействие в реальной системе при образовании реактива Гриньяра на поверхности магния.

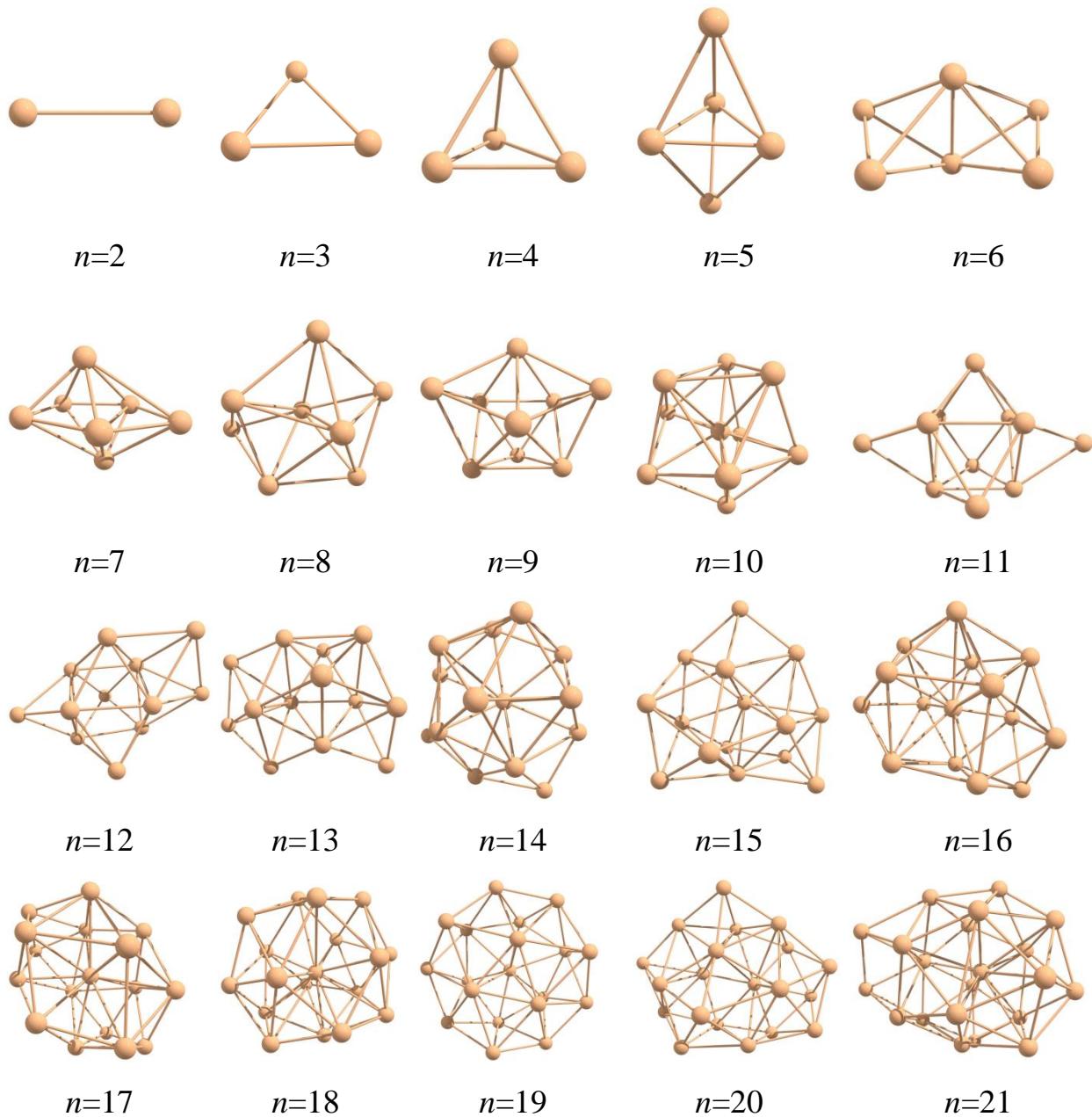
## *2.2 Компьютерные программы, использованные для квантовохимических расчетов*

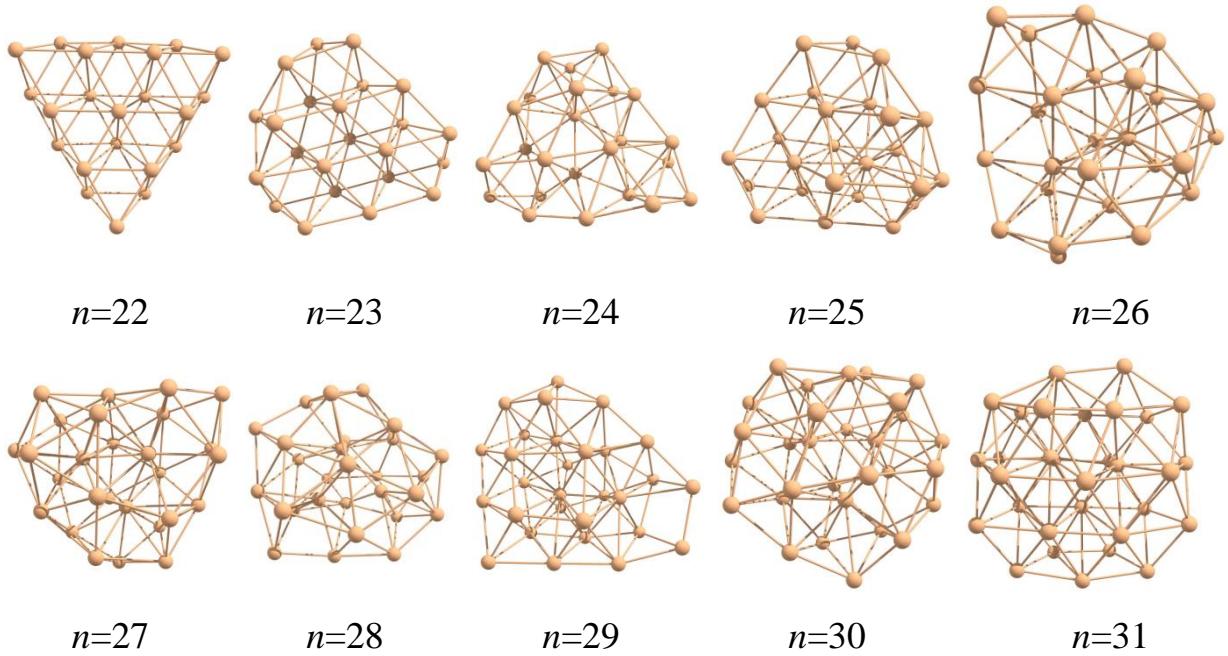
Квантовохимические расчёты проводились с помощью программы Gaussian03 [228]. Для выбора начальной геометрии комплексов и интерпретации результатов использовалась оригинальная программа MOLTRAN [229]. Визуализация оптимизированных структур проводилась с помощью программы Chemcraft [230]. Калибровка потенциала Gp, а также дальнейший поиск глобальных минимумов кластера проводились в оригинальной программе GLOBUS [231].

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

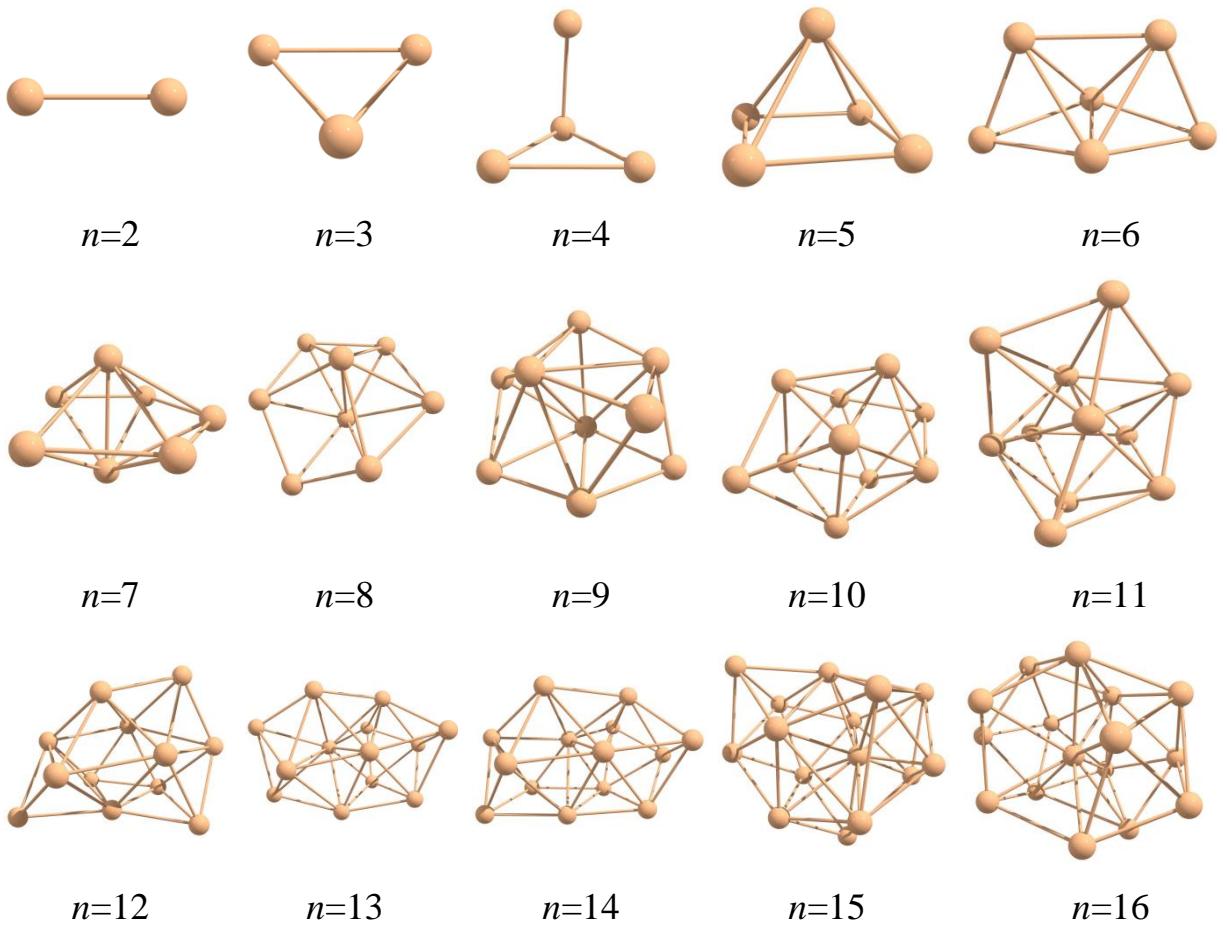
### 3.1 Молекулярная структура

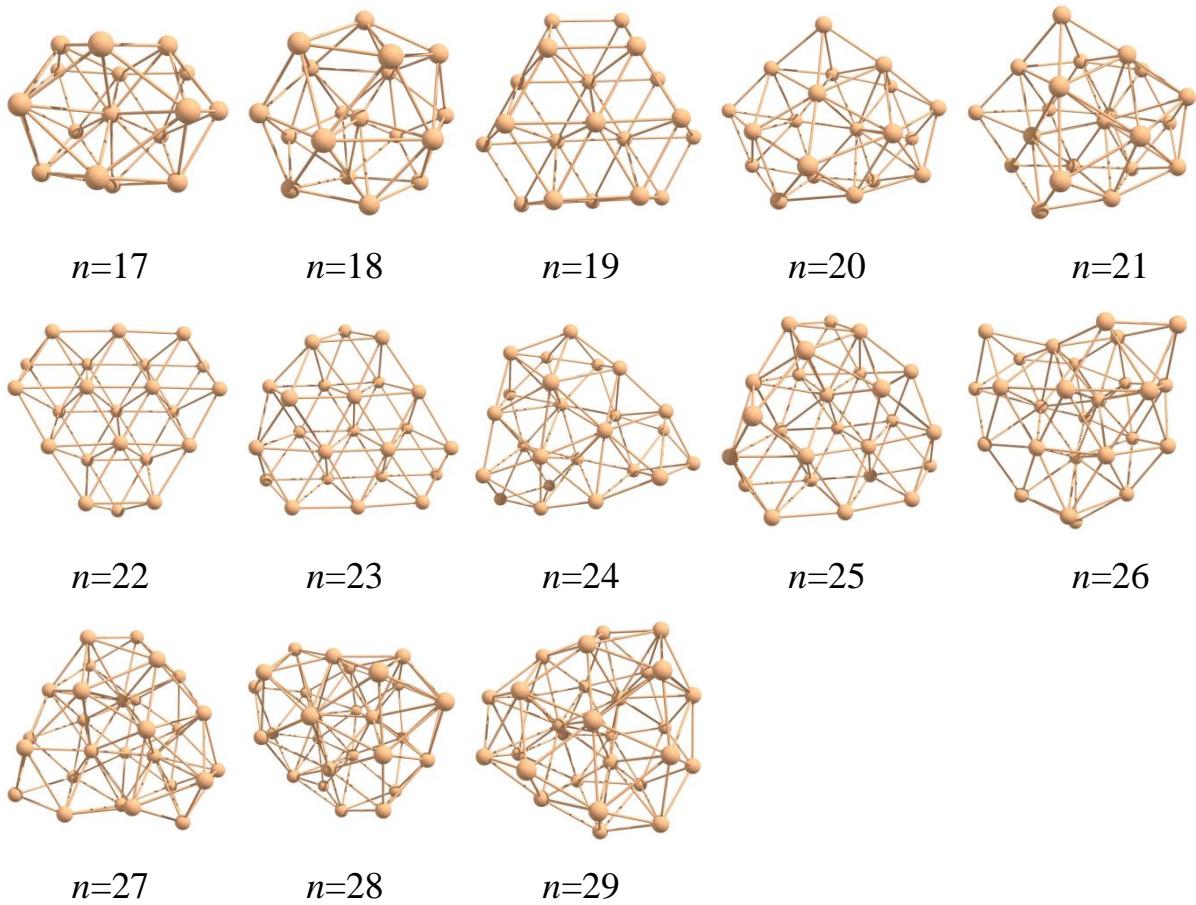
Полученные после полной оптимизации структуры, для которых выполнен расчет электронных, энергетических и термодинамических свойств, представлены в синглетных (рисунок 3.1) и триплетных состояниях (рисунок 3.2).





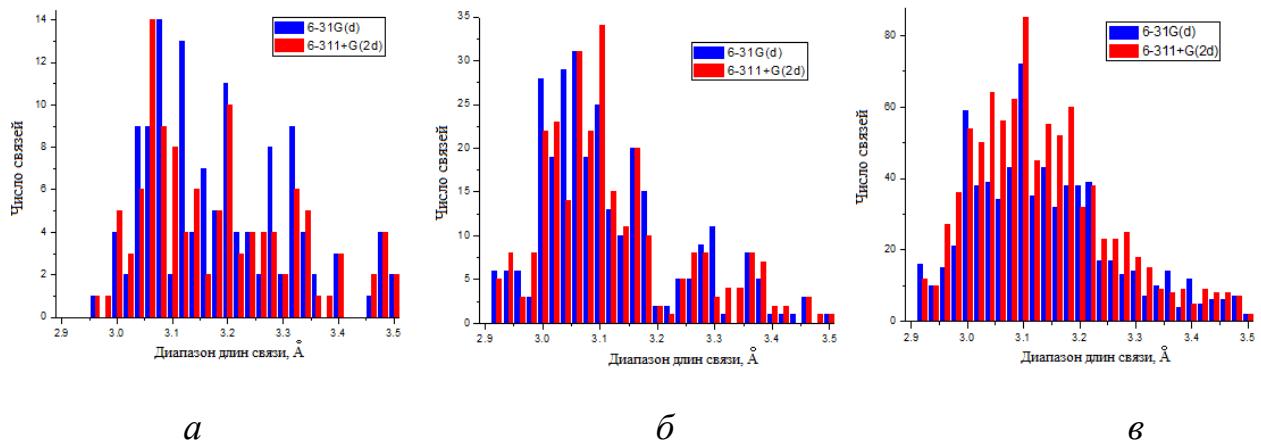
**Рисунок 3.1** - Геометрия кластеров  $Mg_n$  ( $n = 2 - 31$ ) в синглетном состоянии по результатам полной оптимизации по стратегии Aufbau методом B3PW91/6-311+G(2d). (Здесь и далее символы связи соответствуют расстояниям  $r_{Mg-Mg} < 3,4 \text{ \AA}$ )





**Рисунок 3.2** - Геометрия кластеров  $\text{Mg}_n$  ( $n = 2 - 29$ ) в триплетном состоянии по результатам полной оптимизации по стратегии Aufbau методом B3PW91/6-311+G(2d)

Оптимизация геометрии кластеров, показанных на рисунках 3.1 и 3.2, проводилась с использованием различных начальных структур (от одной до четырёх структур). В большинстве случаев, когда оптимизация приводит к одинаковой топологии кластеров, различие в значениях полученных структурных параметров (длин связей и валентных углов) не превышает 0,2%. Процесс оптимизации повторялся с целью удостовериться, что найденный локальный минимум достаточно глубокий.



**Рисунок 3.3** - Гистограммы распределения длин связей  $Mg-Mg$  в оптимизированных синглетных кластерах  $Mg_2-Mg_{32}$  по результатам расчета методами B3PW91/6-31G(d) и B3PW91/6-311+G(2d): *a* – группа кластеров  $Mg_2 - Mg_{11}$ , *б* – группа кластеров  $Mg_{12} - Mg_{20}$ , *в* – группа кластеров  $Mg_{21} - Mg_{32}$

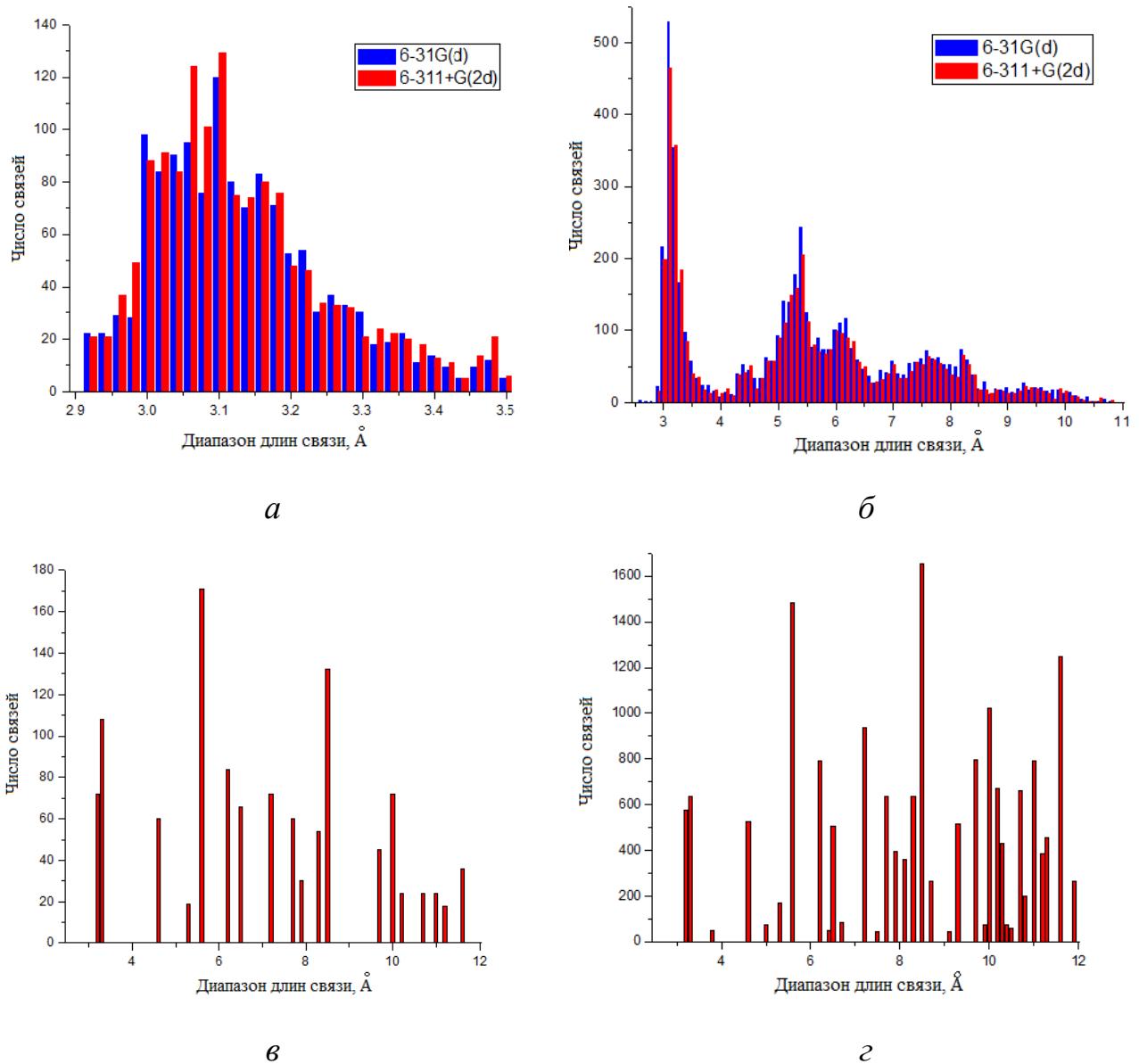
Рисунок 3.3 демонстрирует распределение длин связей  $Mg-Mg$  в кластерах  $Mg_2 - Mg_{32}$  для групп синглетных молекул  $Mg_2 - Mg_{12}$ ,  $Mg_{13} - Mg_{21}$ ,  $Mg_{22} - Mg_{32}$ , пространственная структура которых оптимизировалась методами B3PW91/6-31G(d) и B3PW91/6-311+G(2d).

Как видно из приведенных данных, кратчайшие межатомные расстояния  $Mg-Mg$  в оптимизированных структурах лежат в диапазоне  $(2,9 - 3,4)$  Å (около 90% расстояний в первой координационной сфере, определяемой по ближайшему к нулю максимуму на гистограмме распределения длин связей). Наиболее вероятное значение этой величины (положение максимума) лежит в узком интервале межатомных расстояний  $(3,0 - 3,2)$  Å.

Геометрия кластеров магния  $Mg_n$ , полученная после оптимизации в меньшем базисе (B3PW91/6-31G(d)), в большинстве случаев согласуется с результатами, полученными на более высоком уровне теории (B3PW91/6-311+G(2d)). Различие в межатомных расстояниях составляет не более 1 – 2 %. Аналогичная ситуация наблюдается для кластеров в триплетном спиновом состоянии.

При сравнении результатов, полученных на одном уровне теории, структура кластеров в триплетном спиновом состоянии заметно отличается от их

синглетных аналогов: первые имеют, как правило, более низкую группу симметрии за счет небольшого искажения симметричной геометрии, характерной для вторых. Различие в межатомных расстояниях между синглетной и триплетной структурами при одинаковой нуклеарности составляет 3 – 10 %.



**Рисунок 3.4** - Сравнение распределений межатомных расстояний в оптимизированных синглетных кластерах Mg<sub>2</sub>–Mg<sub>32</sub> в диапазонах 2,9 – 3,5 Å (а) и 3 – 11 Å (б) с распределениями межатомных расстояний в кластерах со структурой идеального кристалла Mg<sub>50</sub> (в) и Mg<sub>279</sub> (г)

Интересно сравнить различия между структурой малых кластеров и структурой идеального кристалла. На рисунке 3.4 приведено распределение межатомных расстояний в группе кластеров Mg<sub>2</sub> – Mg<sub>32</sub> в диапазонах 2,9 – 3,5 Å

(рисунок 3.4 $a$ ), 2,5 – 11,0 Å (рисунок 3.4 $b$ ), в сравнении с распределением расстояний в кластерах Mg<sub>50</sub> (рисунок 3.4 $c$ ) и Mg<sub>279</sub> (рисунок 3.4 $c$ ), представляющих собой фрагменты идеального кристалла металлического магния.

Кластер Mg<sub>50</sub> выбран для сравнения из-за того, что его размер (около 11 Å) примерно соответствует размеру кластера Mg<sub>31</sub>, а кластер Mg<sub>279</sub> значительно большего размера (около 28 Å) моделирует распределение кратчайших межатомных расстояний в бесконечном кристалле.

На гистограмме, представленной на рисунке 3.4 $b$ , можно различить формирующийся дальний порядок кристаллического тела. Отдельные «гребни» на гистограммах соответствуют формирующимся координационным сферам, отличающимся друг от друга на расстояние периода в кристалле.

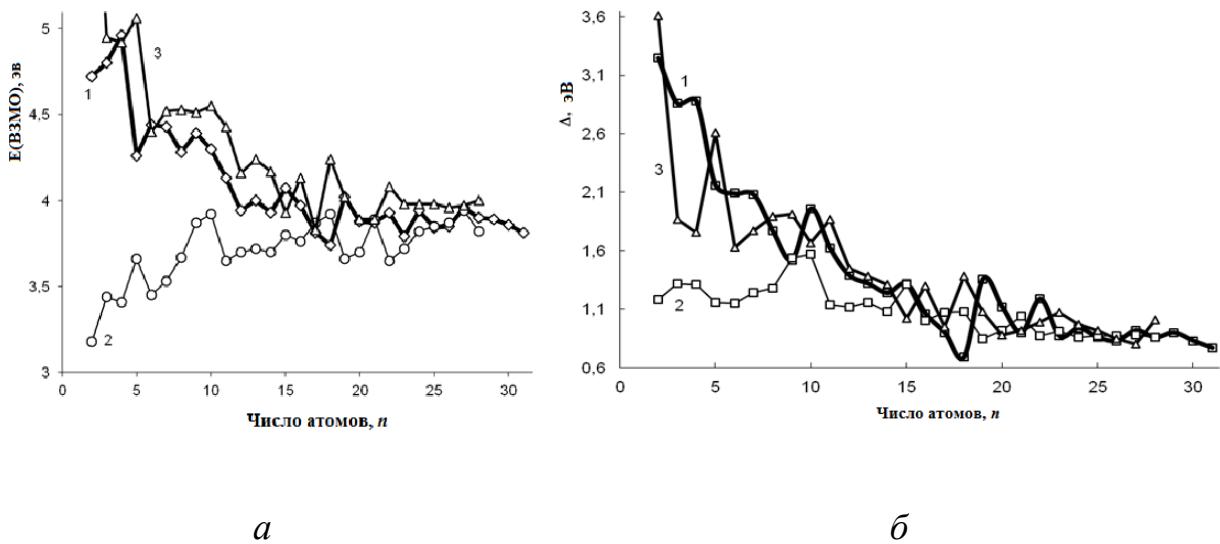
Рисунки 3.4 $c$  и 3.4 $c$  характеризуют распределение межатомных расстояний в кластерах Mg<sub>50</sub> и Mg<sub>279</sub> с геометрией, соответствующей параметрам кристаллической решетки магния. Анализ структур с  $n > 20$  позволяет заметить формирование фрагментов кристаллической структуры металлического магния. В частности, положения пиков на гистограммах Mg<sub>50</sub> и Mg<sub>279</sub> хорошо согласуются с положением максимумов на гистограммах для оптимизированных структур. С ростом размера кластера средние межатомные расстояния сокращаются с 3,6 Å до 3,1 Å, причем эволюция геометрии с ростом нуклеарности кластера происходит немонотонно.

Гистограммы межатомных расстояний для структур, оптимизированных методами с различными базисными наборами, очень схожи между собой, имеют лишь незначительные отклонения в рассчитанных межатомных расстояниях.

### 3.2 Электронные характеристики

Свойства кластеров, обусловленные электронной топологией и особенностями пространственного строения, медленно и немонотонно

приближаются к свойствам компактного металла, хотя полной сходимости этих свойств в исследованном диапазоне нуклеарностей не достигается.



**Рисунок 3.5** - Зависимость изменения энергии ВЗМО (а) и ширины запрещенной зоны  $\Delta$  (б) кластеров  $Mg_n$  от  $n$ : 1 – синглет, 2 – триплет  $\alpha$ -электроны, 3 – триплет  $\beta$ -электроны

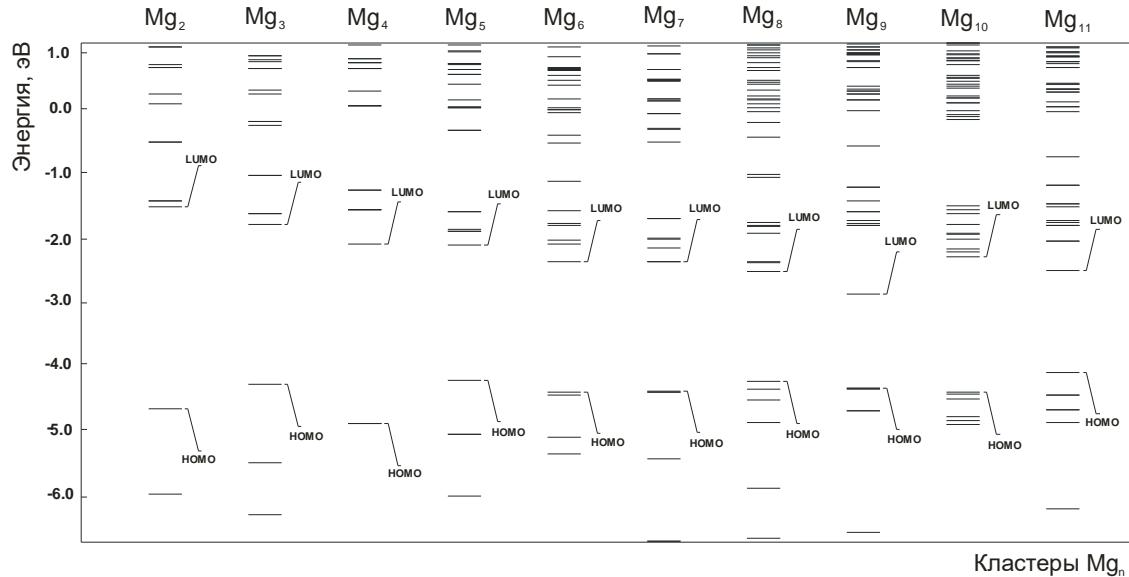
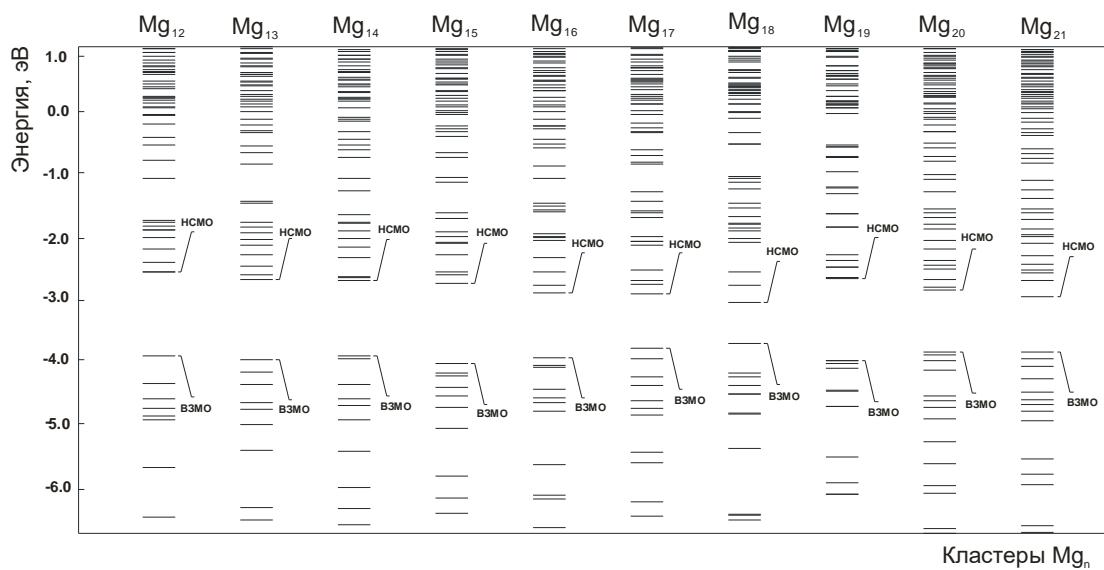
На рисунке 3.5а показано изменение энергии ВЗМО, которая коррелирует с работой выхода электрона, с ростом размера кластера. Видно, что изменение этой величины происходит немонотонно, приближаясь к экспериментальной величине для металлического магния, равной 3,64 эВ. Однако полной сходимости до  $n = 32$  не наблюдается. Как показывают линии трендов, проводимых на основе различных аппроксимаций (не показаны на рисунке), совпадение расчетной величины работы выхода электрона с экспериментальной для компактного металла ожидается не ранее, чем при  $n > 50$ . Из рисунка 3.5а следует также, что при  $n \sim 18$  энергии ВЗМО  $\alpha$ - и  $\beta$ -электронов почти сравниваются друг с другом, что также является свидетельством возникновения металлического характера системы.

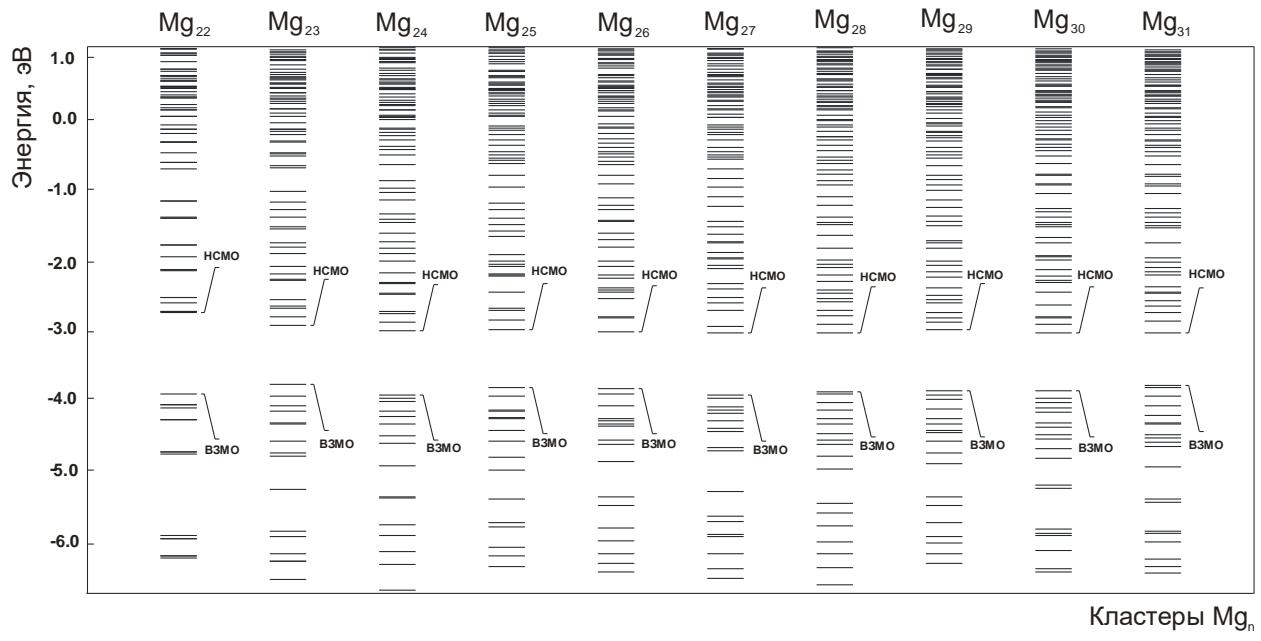
Аналогично энергии ВЗМО, ширина запрещенной зоны  $\Delta$ , рассчитываемая как разница между энергиями НСМО и ВЗМО магниевых кластеров, имеет тенденцию к медленному немонотонному убыванию (рисунок 3.5б). Вплоть до  $Mg_{31}$  вычисленные одноэлектронные уровни не перекрываются, а ширина запрещенной зоны (0,7 – 0,8 эВ) напоминает энергетическую щель

полупроводниковых материалов (рисунок 3.6). С наибольшим коэффициентом корреляции связь  $\Delta$  с  $n$  может быть описана степенной зависимостью вида:

$$\Delta = 5,577 \cdot n^{-0,564}, R = 0,964 \quad (3.1)$$

Данные расчета, полученные по этой зависимости, актуальны при  $n < 100$ .

*a**б*



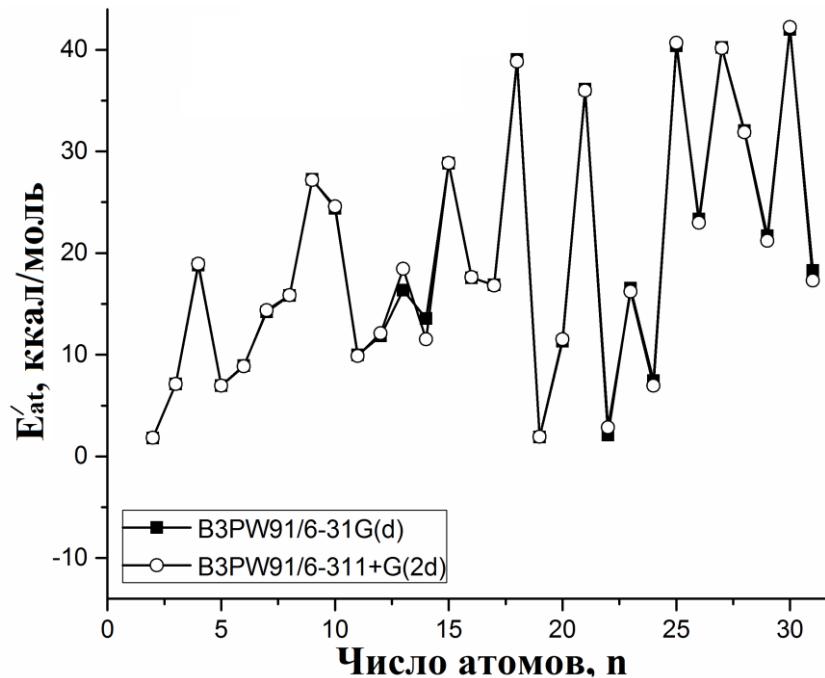
**Рисунок 3.6** - Структура энергетических уровней кластеров  $Mg_n$  ( $n = 2 - 31$ ), рассчитанных на уровне B3PW91/6-311+G(2d): ***a*** –  $n = 2 - 11$ , ***б*** –  $n = 12 - 21$ , ***в*** –  $n = 22 - 31$

Физический смысл степенного коэффициента в данной формуле легко интерпретировать на основе простой модели. Если рассматривать кластер с делокализованными МО как трехмерную потенциальную яму, то разница в энергиях ближайших энергетических уровней электрона в ней обратно пропорциональна квадрату диаметра кластера  $\Delta \sim d^{-2}$ . Поскольку число атомов в компактном кластере пропорционально объему, то в рамках этой простой модели  $\Delta \sim n^{-2/3}$ , что хорошо согласуется с эмпирическим значением степени –0,56.

Ненулевая величина ширины запрещенной зоны при малых значениях нуклеарности кластеров позволяет предположить, что малые металлические кластеры могут быть использованы в областях классического применения квантовых точек, например, для маркировки биологических объектов. В отличие от квантовых точек на основе полупроводников, они могут иметь значительно меньшие размеры, что открывает новые области их применения.

### 3.3 Энергии и термодинамические параметры

Расчет полной энергии и термодинамических энергетических характеристик кластеров  $Mg_n$  позволяет оценить адиабатические энергии атомизации как изменение полной энергии системы. С этой целью были рассмотрены три типа реакций:



**Рисунок 3.7** - Зависимость энергий отрыва атома ( $E_{at}'$ , ккал/моль) кластеров  $Mg_n$  от  $n$  по результатам расчета методами B3PW91/6-31G(d) (■) и B3PW91/6-311+G(2d) (○)

На рисунке 3.7 представлена зависимость энергии  $E_{at}'$  процесса (3.1) для кластеров  $Mg_2 - Mg_{31}$  от числа связанных атомов. Наличие центров с низкими значениями энергии отрыва атомов от поверхности является одним из показателей реакционной способности твердой поверхности в реакции Гриньяра и свидетельствует в пользу возможности существования активных центров на

поверхности металла, структура которых близка к структуре соответствующих кластеров, их фрагментов или ассоциатов. Этот критерий успешно используется для анализа реакционной способности дефектных центров на неоптимизированной поверхности магния. Как видно из рисунка 3.7, существует группа кластеров с очень низкими значениями  $E_{ai}'$ . Именно эти группы атомов, вероятно, являются наиболее активными при формировании молекулярного реагента Гриньяра:



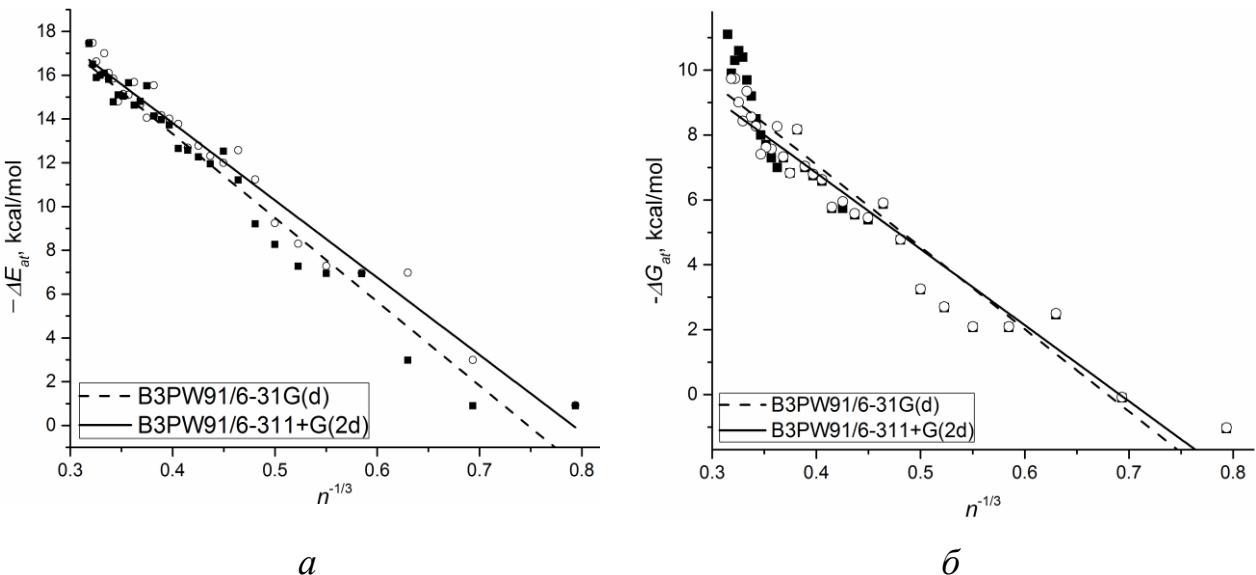
К таким структурам относятся кластеры с низкой энергией отрыва атома:  $Mg_2$ ,  $Mg_3$ ,  $Mg_5$ ,  $Mg_6$ ,  $Mg_{11}$ ,  $Mg_{22}$ ,  $Mg_{24}$ . Энергии атомизации всех этих структур не превышают 12 ккал/моль. Эти кластеры представляют собой некомпактные (структурно-незавершенные с точки зрения заполнения свободного пространства атомами) образования с отдельными атомами, имеющими низкие координационные числа (2 – 4). Под координационным числом здесь понимается количество межатомных расстояний с соседними атомами короче 3,2 Å. При удалении слабосвязанного атомного центра такие кластеры становятся более стабильными.

Действительно, при отрыве атома от  $Mg_5$  образуется кластер  $Mg_4$  с относительно высокой энергией отрыва атомов, равной 19 ккал/моль. Кластер  $Mg_6$  при отрыве одного атома переходит сначала в малостабильный кластер  $Mg_5$ , который, в свою очередь, путем отрыва еще одного атома превращается в стабильную структуру  $Mg_4$ .

Очень стабильной структурой является  $Mg_{10}$ , энергия отрыва атома которой составляет 25 ккал/моль. При этом данный кластер – продукт атомизации лабильного кластера  $Mg_{11}$ , считающегося реакционноспособным. Малостабильный кластер  $Mg_{22}$  при отрыве атома превращается в высокостабильный кластер  $Mg_{21}$ , энергия отрыва атома от которого в 12 раз выше, чем у  $Mg_{22}$ . Аналогичное наблюдение можно сделать, анализируя отрыв атома в

системе  $Mg_{24} \rightarrow Mg_{23} + Mg$ . Одним из направлений активации металлической поверхности в реакции Гриньара может выступать образование малостабильных структур при деформации поверхности за счет возмущающего влияния адсорбированных молекул сильнодонорных координирующих растворителей ( $Et_2O$ , ТГФ, ДМФА, ДМСО, ГМФТА и др.).

В работе [64] на примере фрагментов кристаллической решетки компактного металлического магния, моделируемого конечными молекулярными кластерами с параметрами, отвечающими кристаллографическим параметрам кристаллического магния показано, что при хемосорбции *n*-донорных молекул идеальная структура искажается. Атомы в локальной близости от центра координации донорной молекулы становятся более слабо связанными с кристаллом и приобретают значительные по величине частичные заряды, облегчая координацию галогенпроизводных.



**Рисунок 3.8** - Зависимость энергий атомизации ( $\Delta E_{at}$ , ккал/моль) (а) и свободной энергии атомизации ( $\Delta G_{at}$ , ккал/моль) (б) кластеров  $Mg_n$  от  $n^{-1/3}$  по результатам расчета методами B3PW91/6-31G(d) (■) и B3PW91/6-311+G(2d) (○)

Немонотонная зависимость  $E_{at}'$  от  $n$  фактически показывает эволюцию стабильности кластеров  $Mg_n$  при последовательном отрыве атома от кластерного остова. Однако  $E_{at}'$  – комбинированная величина, включающая энергию

вертикального отрыва атома от кластера и энергию изомеризации замороженной начальной структуры в конечную релаксированную конфигурацию. Из рисунка 3.7 видно, что  $E_{at}'$  может принимать отрицательные значения. Отрицательные или близкие к нулю значения этой величины указывают не на термодинамическую лабильность кластеров, а на различное соотношение вкладов реакций отрыва атома от кластера и изомеризации в брутто-процесс.

Зависимость энергии атомизации  $E_{at}$  кластеров, оцениваемая по уравнению (3.3) от числа атомов в степени  $-1/3$ , очень близка к линейной (рисунок 3.8 $a$ ). Зависимость функции Гиббса атомизации, рассчитанная для идеально-газовых условий ( $T = 298,15$  К) в приближении «жесткий ротор – гармонический осциллятор», от  $n^{-1/3}$  этих кластеров близка к линейной, но имеет перегиб с изменением наклона вблизи  $n=23$  (рисунок 3.8 $b$ ).

Уравнения прямых, соответствующих этим линейным зависимостям и определенные методом наименьших квадратов, имеют следующие параметры:

$$\begin{array}{lll} \Delta E_{at} = -34,817 \cdot (n^{-1/3}) + 27,646 & R^2 = 0,988 & (\text{B3PW91/6-31G(d)}) \\ \Delta E_{at} = -35,308 \cdot (n^{-1/3}) + 27,944 & R^2 = 0,987 & (\text{B3PW91/6-311+G(2d)}) \\ \Delta G_{at} = -25,349 \cdot (n^{-1/3}) + 17,224 & R^2 = 0,951 & (\text{B3PW91/6-31G(d)}) \\ \Delta G_{at} = -23,445 \cdot (n^{-1/3}) + 16,210 & R^2 = 0,969 & (\text{B3PW91/6-311+G(2d)}) \end{array}$$

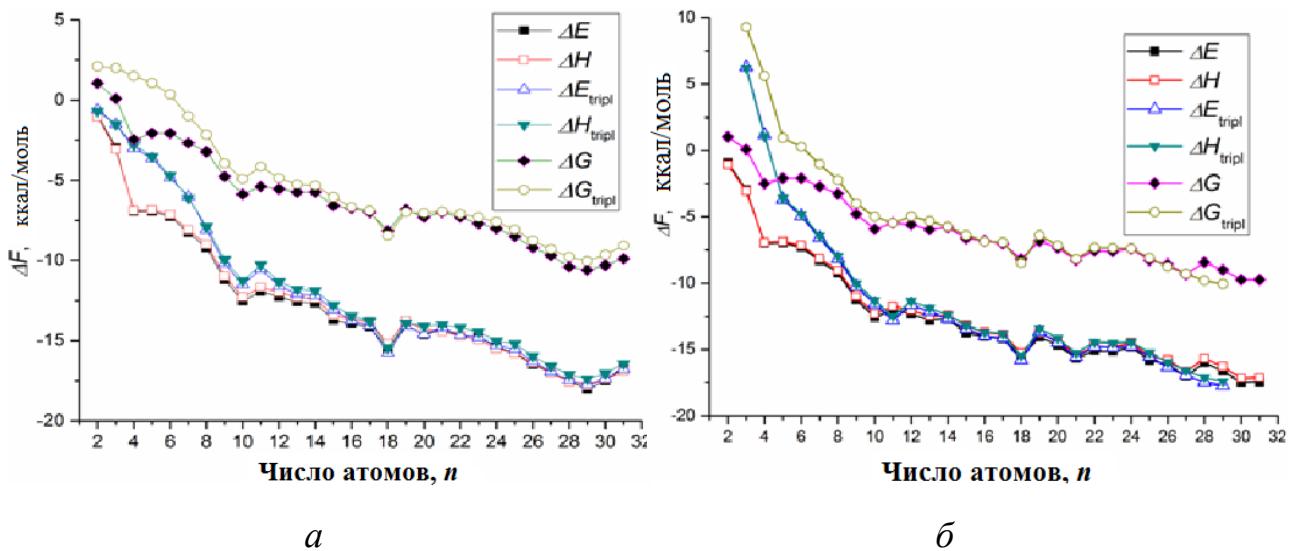
В соответствии с этими уравнениями энергия атомизации бесконечного кристалла магния составляет приблизительно 27,9 ккал/моль для расчета методом B3PW91/6-311+G(2d) и 27,6 ккал/моль для расчета методом B3PW91/6-31G(d). Эти значения очень хорошо согласуются с экспериментальным значением, равным 28,2 ккал/моль [232], а также с ранее найденным в работе [64] значением 27,8 ккал/моль для  $E_{at}$  бесконечного кластера, полученным на основе расчета методом B3PW91/6-31G(d) неоптимизированных фрагментов кристаллической решетки металлического магния.

Методами B3PW91/6-31G(d) и B3PW91/6-311+G(2d) получены величины функции Гиббса атомизации кристалла равные 17,2 и 16,2 ккал/моль

соответственно. Как видно из уравнений, разные базисные наборы приводят к очень близким количественным результатам при оценке энергии кристаллической решетки: расхождение между результатами не превышает нескольких процентов от величины энергии атомизации, полученной в одном из базисов. Это указывает на то, что вклады гипервалентных состояний, диффузных функций, а также функций с высокими угловыми моментами в волновую функцию несущественны, в том числе при оценке энергетических и термодинамических функций. С этой точки зрения базис 6-31G(d) можно считать оптимальным при квантовохимических расчетах в аналогичных системах. Поскольку включение дополнительных поляризационных и диффузных функций незначительно изменяет структуру и свойства кластера, возможно рассмотрение реакций Гриньара в базисах, включающих эти функции, только на атомах реагирующей молекулы и ближайшим к ней атомам кластера, моделирующего поверхность металла.

Необходимо отметить, что на зависимости функции Гиббса от  $n^{-1/3}$  (рисунок 3.8б) в области малых абсцисс наблюдается резкий рост значений ординаты с увеличением  $n$ . Этот рост объясняется появлением в кластерах большого размера значительного количества низкочастотных колебаний (фононных мод), обладающих высокой энтропией.

Отрыв одновременно нескольких атомов из решетки является энергетически невыгодным процессом, кроме того, релаксация конечной структуры кинетически и термодинамически затруднена вследствие более сильной реорганизации конечного кластера. По этим причинам, вероятно, процесс (3.2) практически не реализуем в равновесных условиях, однако, не исключен для реакций с участием предварительно активированных реагентов (например, нагретых до предреакционных температур, «накаченных» лазерными импульсами с высокой энергией кванта и проч.). С термодинамической точки зрения процесс (3.2) можно рассматривать как последовательную серию одноатомных процессов (3.1).



**Рисунок 3.9** - Зависимость изменения энергии атомизации, энталпии и свободной энергии ( $\Delta G$ ) реакции атомизации кластеров  $Mg_n$  в расчете на один атом от  $n$  по результатам расчета методами B3PW91/6-31G(d) (a) и B3PW91/6-311+G(2d) (б)

На рисунке 3.9 приведена зависимость изменения полной энергии системы и термодинамических функций атомизации кластеров  $Mg_n$  от  $n$ , полученных в результате расчета методами B3PW91/6-31G(d) и B3PW91/6-311+G(2d). Как видно из приведенных графиков, результаты очень близки, хотя расчет с использованием более точного базисного набора приводит к более плавному изменению термодинамических функций. На графиках продемонстрировано несколько «магических чисел», соответствующих более стабильным кластерам при  $n = 4, 10, 18, 29$ . Кроме того, видны менее выгодные структуры с  $n = 11, 19$  и 31. Синглетные и триплетные состояния кластеров почти сравниваются по величине термодинамических функций атомизации, начиная с  $n = 12 – 15$ .

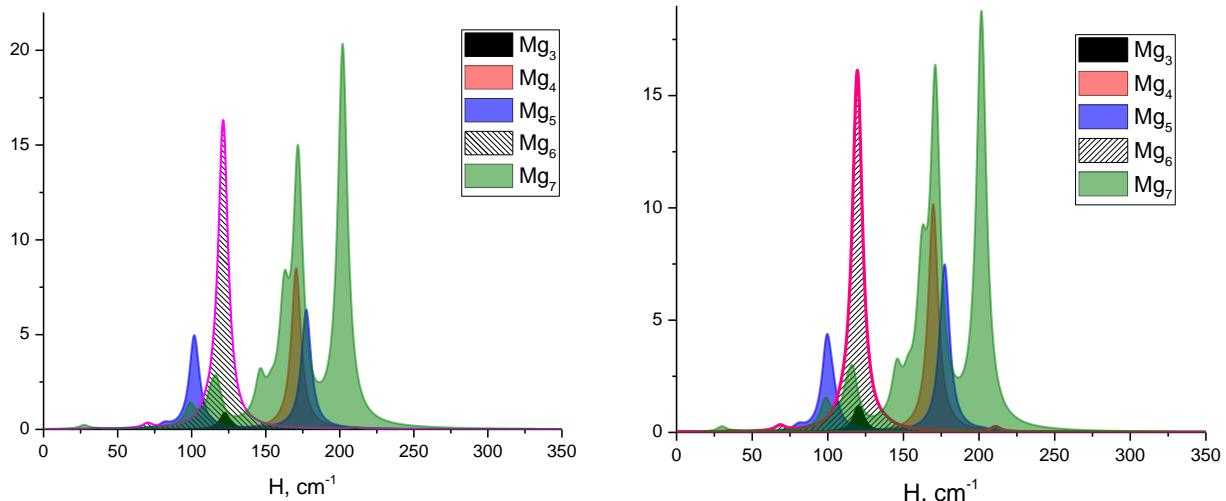
### 3.4 ИК-спектральные характеристики кластеров магния

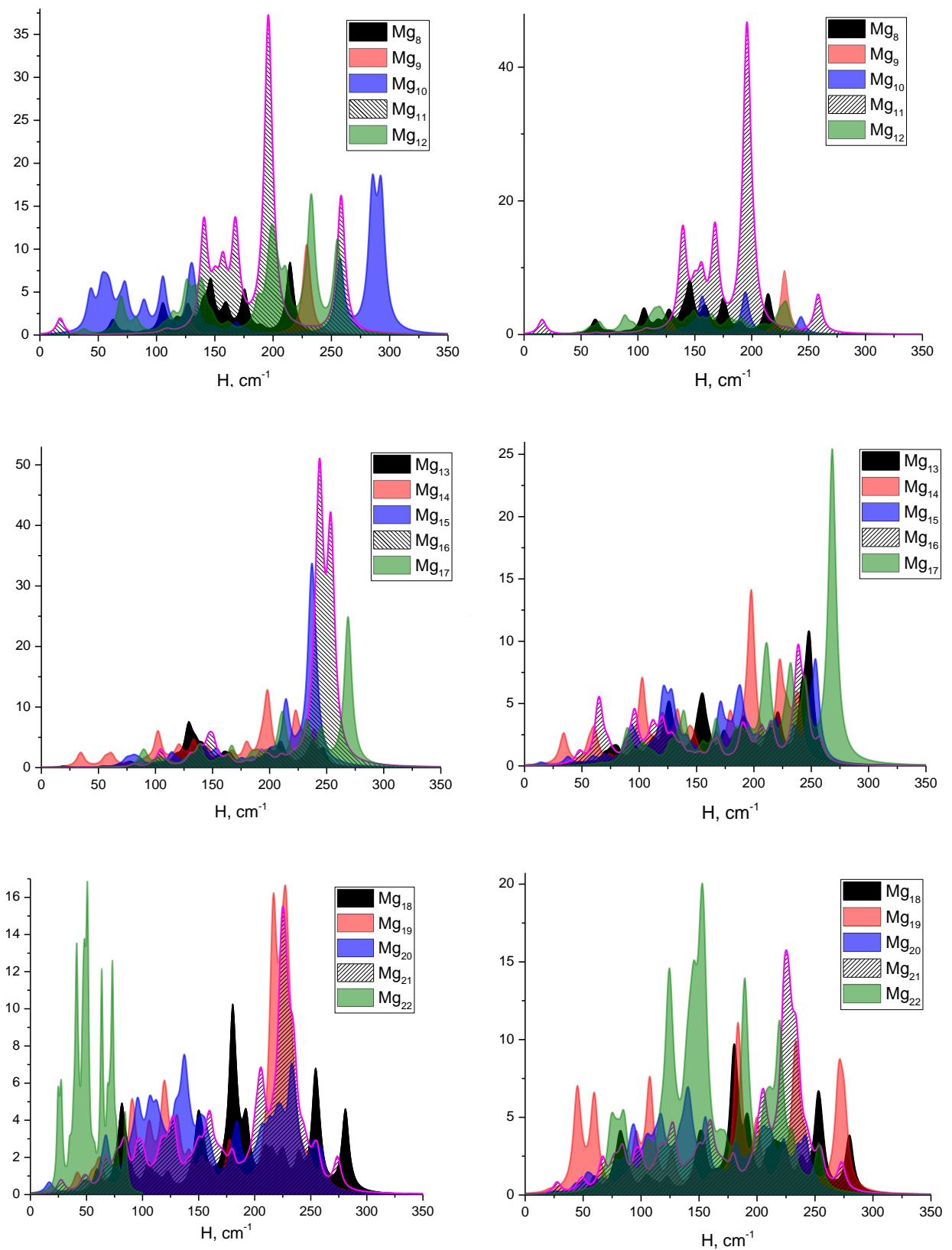
ИК-спектры кластеров  $Mg_3 – Mg_{31}$  в синглетном состоянии, рассчитанные на уровне B3PW91/6-311+G(2d), представлены на рисунке 3.10 в виде

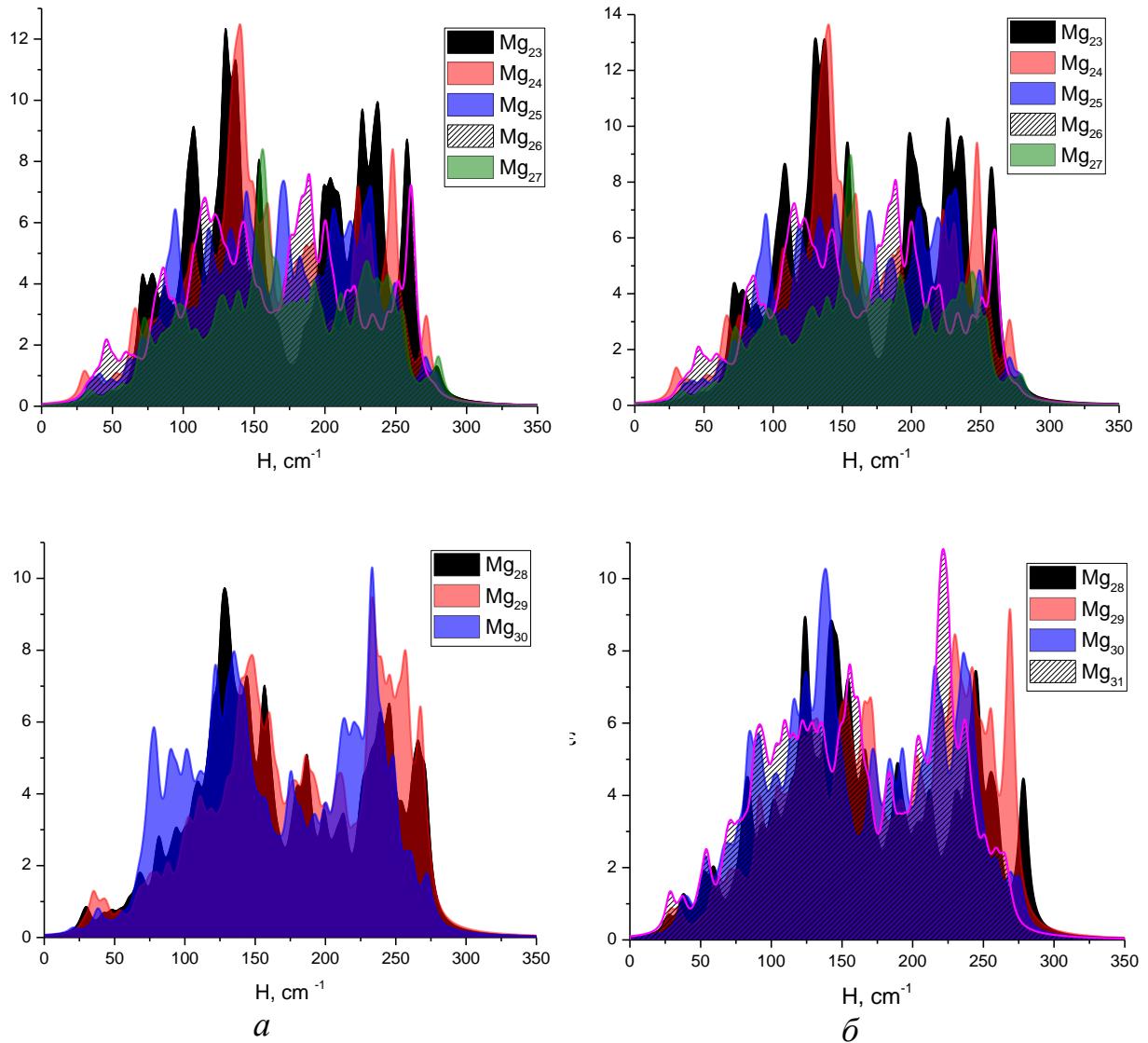
суперпозиции нормированных гауссовых огибающих с полушириной  $50 \text{ cm}^{-1}$  и площадью, пропорциональной рассчитанной ИК-интенсивности.

Вид колебательных спектров (соотношение интенсивностей, ширина линий, их число и положение), рассчитанных с использованием функционала B3PW91, заметно зависит от базисного набора. Однако общие тенденции спектров сохраняются как в случае использования метода B3PW91/6-31G(d), так и в случае метода B3PW91/6-311++G(2d).

Для кластеров  $\text{Mg}_3 - \text{Mg}_{31}$  основные полосы поглощения лежат в диапазоне частот от  $40$  до  $270 \text{ cm}^{-1}$ . С ростом размера кластеров число полос поглощения быстро растет, сливаясь в одну широкую интенсивную полосу при  $n > 17 - 20$ . Для кластеров меньшего размера в спектре легко выделяются отдельные интенсивные полосы, среди которых наиболее заметны полосы в области  $200 \text{ cm}^{-1}$ , присутствующие почти во всех системах, а также возникающие во многих кластерах интенсивные полосы вблизи  $50, 100$  и  $150 \text{ cm}^{-1}$ . При росте кластеров широкая слившаяся полоса  $50 - 300 \text{ cm}^{-1}$  продолжает оставаться сильно структурированной, сохраняя вплоть до  $n = 31$  наиболее интенсивные максимумы в областях  $200 - 250 \text{ cm}^{-1}$  и  $120 - 150 \text{ cm}^{-1}$ . Наличие этих особенностей ИК-спектров позволяет сделать вывод о принципиальной возможности идентификации кластеров  $\text{Mg}_3 - \text{Mg}_{31}$  методами ИК-спектроскопии, например, при их формировании в низкотемпературной инертной матрице.







Горизонтальные оси – волновые числа  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ; вертикальные оси – интегральный коэффициент поглощения  $A$

**Рисунок 3.10** - Колебательные спектры кластеров  $Mg_n$  в синглетном состоянии по результатам расчета: *a* – метод B3PW91/6-31G(d), *б* – метод B3PW91/6-311+G(2d)

*3.5 Глобальная оптимизация структур и энергий кластеров магния  $Mg_n$  ( $n = 2 - 80$ ), предсказанных с помощью DFT-калибркованных эмпирических потенциалов*

Предварительная глобальная оптимизация геометрии кластеров была проведена с использованием потенциала Гупты с параметрами, взятыми из работы [233]. Кластерные структуры, найденные оптимизацией по данным

параметрам, будут называться далее GO-Gupta. Их структурные параметры были сопоставлены с «геометриями», полученными в результате оптимизации DFT(B3PW91/6-31G(d)) для кластеров  $Mg_6 - Mg_{10}$  и  $Mg_{14} - Mg_{18}$ , выполненной в работе [219], где структуры кластеров  $Mg_n$  были взяты на основе стратегии «aufbau», т. е. путем добавления одиночного атома к наиболее благоприятному по энергии расположению на поверхности наиболее благоприятной структуры  $Mg_{n-1}$ . При этом было испытано несколько различных положений. Этот набор структур будет далее называться Aufbau-DFT. Сравнение полученных результатов выявило различия в геометрии структур на DFT и эмпирическом уровнях. Все структуры GO-Gupta были оптимизированы на уровне DFT (B3PW91/6-31G(d)). Такие оптимизированные конечные структуры будут далее называться DFT-after-Gupta.

Для оптимизации потенциалов GP и SC были проведены два идентичных процесса оптимизации. Конечные параметры будут называться в следующих наборах параметров  $GP^*$  и  $SC^*$ . Тот же набор эталонных структур был использован при оптимизации потенциала GP и SC. Параметры  $GP^*$  и  $SC^*$  приведены в Таблице 3.1. Во всех дальнейших расчетах использовались оптимизированные потенциалы  $GP^*$  и  $SC^*$ .

**Таблица 3.1 – Оптимизированные параметры потенциалов GP и SC на базе рассчитанных кластеров магния методом DFT**

	$A$	$\zeta$	$r_0$	$P$	$Q$
$GP^*$	1,24963	5,01785	2,69102	16,80738	0,43172
	$n$	$m$	$\varepsilon$	$a$	$c$
$SC^*$	9,86450	1,69574	0,34060	2,81420	5,31164

Сравнение структур кластеров  $Mg_2 - Mg_{32}$ , полученных на разных стадиях оптимизации (Aufbau-DFT, GO-Gupta и DFT-after-Gupta), приведено на рисунке 3.11. В таблице 3.2 показаны энергии связи на атом для структур  $Mg_2 - Mg_{32}$ , найденных методами Aufbau-DFT [219] и DFT-after-Gupta. Энергию связи (на атом) определяли по следующей формуле:

$$E_b(n) = E(n) / n - E(1) \quad (3.5)$$

где  $E(n)$  – энергия кластера  $n$ -атомов, рассчитанная с помощью эмпирического потенциала или методов DFT.

В случае расчетов DFT рассматривается синглетное состояние свободного атома Mg. Это определение приводит к отрицательным значениям энергии связи, что соответствует положительным значениям энергии атомизации на атом  $E_a = -E_b$ .

**Таблица 3.2** - Энергии связи *Aufbau-DFT* и *DFT-after-Gupta* и термодинамические параметры процесса  $n \text{ Mg} \rightarrow \text{Mg}_n$  ( $\Delta_{at}$ ) для *DFT-after-Gupta* кластера на один атом магния

$\text{Mg}_n$	Энергии связи на атом кластеров $\text{Mg}_2 - \text{Mg}_{32}$ , ккал/моль			Термодинамические параметры кластеров, рассчитанных методом <i>DFT-after-Gupta</i> , ккал/моль				
	<i>Aufbau-</i> <i>DFT</i>	<i>DFT-</i> <i>after-</i> <i>Gupta</i>	Разнос ть	$\Delta_{at}E$	$\Delta_{at}$ ( $E + ZPE$ )	$\Delta_{at}U$	$\Delta_{at}H$	$\Delta_{at}G$
2	-0,90	-0,90	0	-0,90	-0,84	-0,75	-1,05	1,05
3	-2,98	-2,98	0	-2,98	-2,80	-2,67	-3,06	0,45
4	-6,94	-6,94	0	-6,94	-6,58	-6,45	-6,89	-2,46
5	-6,94	-6,94	0	-6,94	-6,61	-6,37	-6,85	-2,07
6	-7,23	-7,23	0	-7,27	-6,94	-6,64	-7,14	-2,07
7	-8,28	-8,53	-0,25	-8,53	-8,14	-7,85	-8,36	-2,81
8	-9,21	-9,21	0	-9,21	-8,79	-8,50	-9,01	-3,23
9	-11,24	-11,24	0	-11,21	-10,71	-10,46	-10,98	-4,77
10	-12,57	-12,57	0	-12,53	-11,99	-11,74	-12,28	-5,86
11	-12,00	-12,30	-0,3	-12,30	-11,78	-11,51	-12,04	-5,63

## Продолжение таблицы 3.2

12	-12,31	-12,26	+0,05	-12,26	-11,74	-11,45	-11,99	-5,54
13	-12,58	-12,58	0	-12,58	-12,04	-11,75	-12,30	-5,74
14	-12,69	-12,84	-0,15	-12,84	-12,31	-12,00	-12,55	-5,94
15	-13,72	-13,72	0	-13,72	-13,16	-12,88	-13,43	-6,58
16	-13,97	-13,86	0,11	-13,86	-13,28	-13,00	-13,55	-6,68
17	-14,17	-15,31	-1,14	-15,31	-14,70	-14,44	-14,99	-7,94
18	-15,54	-15,54	0	-15,52	-14,92	-14,65	-15,20	-8,16
19	-14,80	-16,24	-1,44	-16,24	-15,63	-15,36	-15,92	-8,80
20	-14,63	-15,48	-0,85	-15,48	-14,90	-14,60	-15,16	-8,13
21	-15,65	-15,83	-0,18	-15,83	-15,24	-14,94	-15,51	-8,40
22	-15,04	-15,88	-0,84	-15,88	-15,29	-14,99	-15,55	-8,39
23	-15,10	-15,34	-0,24	-15,34	-14,76	-14,45	-15,01	-7,84
24	-14,78	-16,49	-1,61	-16,94	-16,31	-16,03	-16,60	-9,31
25	-15,81	-17,21	-1,40	-17,21	-16,59	-16,30	-16,87	-9,57
26	-16,10	-16,85	-0,75	-16,85	-16,23	-15,94	-16,51	-9,18
27	-17,11	-16,62	+0,49	-16,62	-16,04	-15,72	-16,29	-9,09
28	-17,53	-17,43	+0,1	-17,43	-16,81	-16,52	-17,09	-9,73
29	-16,59	-17,98	-1,39	-17,98	-17,35	-17,06	-17,63	-10,23
30	-17,43	-18,18	-0,75	-18,18	-17,55	-17,26	-17,84	-10,40
31	-17,47	-18,02	-0,55	-18,02	-17,40	-17,10	-17,67	-10,28
32	-18,46	-17,60	+0,86	-17,91	-17,29	-16,99	-17,56	-10,15

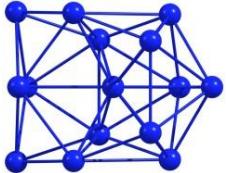
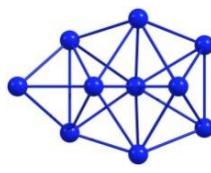
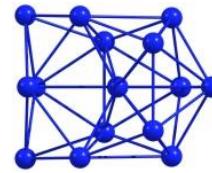
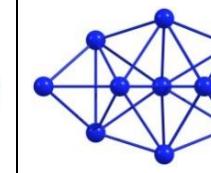
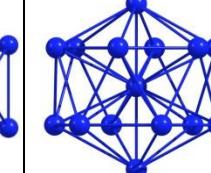
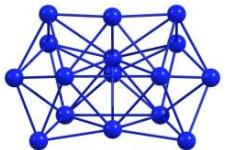
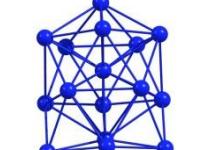
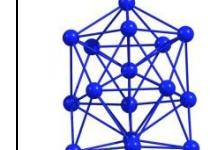
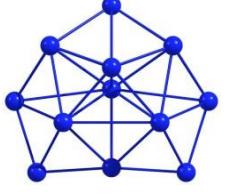
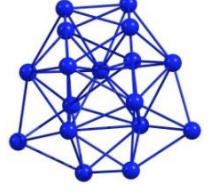
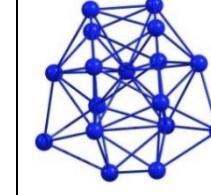
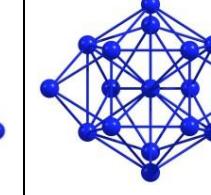
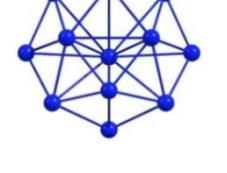
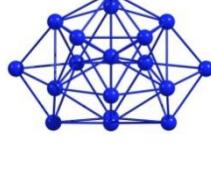
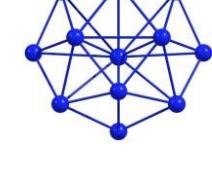
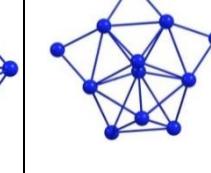
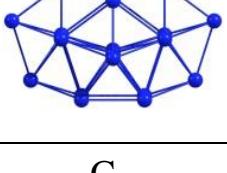
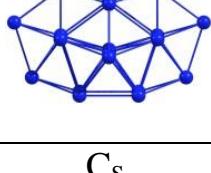
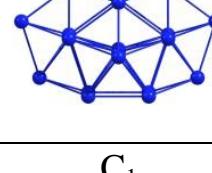
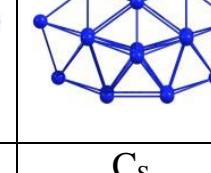
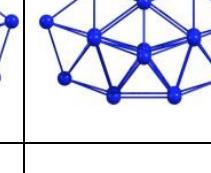
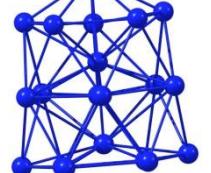
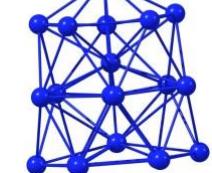
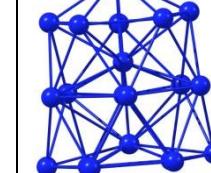
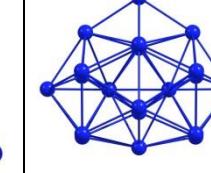
Примечания:  $E$  – полная энергия;  $E+ZPE$  – полная энергия, включающая энергию нулевого состояния;  $U$  – внутренняя энергия;  $H$  – энталпия;  $G$  – функция Гиббса

Ниже приводятся результаты оптимизации синглетных кластеров  $Mg_2 - Mg_{32}$ , полученные методами DFT («aufbau») и Gp, DFT-after-Gupta, GP\* и SC\* (таблица 3.3).

**Таблица 3.3** - Результаты оптимизации синглетных кластеров  $Mg_2 - Mg_{32}$  методами DFT («aufbau»), Gp, DFT-after-Gupta, GP\* и SC\*

$n$	Aufbau-DFT	GO-Gupta	DFT-after-Gupta	GP*	SC*
2	$D_{\infty h}$ 				
3	$D_{3h}$ 	$D_{3h}$ 	$D_{3h}$ 	$D_{3h}$ 	$D_{3h}$ 
4	$T_d$ 	$T_d$ 	$T_d$ 	$T_d$ 	$T_d$ 
5	$D_{3h}$ 	$D_{3h}$ 	$D_{3h}$ 	$D_{3h}$ 	$D_{3h}$ 
6	$C_{2v}$ 	$C_i$ 	$C_{2v}$ 	$C_i$ 	$C_i$ 
7	$C_1$ 	$D_{5h}$ 	$D_{5h}$ 	$D_{5h}$ 	$D_{5h}$ 
8	$C_s$ 	$D_{2d}$ 	$C_s$ 	$D_{2d}$ 	$D_{2d}$ 

	$D_{3h}$	$C_{2v}$	$D_{3h}$	$C_{2v}$	$C_{2v}$
9					
10	$C_1$ 	$C_{3v}$ 	$C_1$ 	$C_{3v}$ 	$C_{3v}$ 
11	$C_1$ 	$C_{2v}$ 	$C_1$ 	$C_{2v}$ 	$C_{2v}$ 
12	$C_1$ 	$C_{5v}$ 	$C_1$ 	$C_{5v}$ 	$C_{5v}$ 
13	$C_1$ 	$C_i$ 	$C_1$ 	$C_i$ 	$C_i$ 
14	$C_1$ 	$C_{3v}$ 	$C_1$ 	$C_{3v}$ 	$C_{3v}$ 

	$C_S$	$C_{2v}$	$C_S$	$C_{2v}$	$D_{6d}$
15					
16					
17					
18					
19					
20					

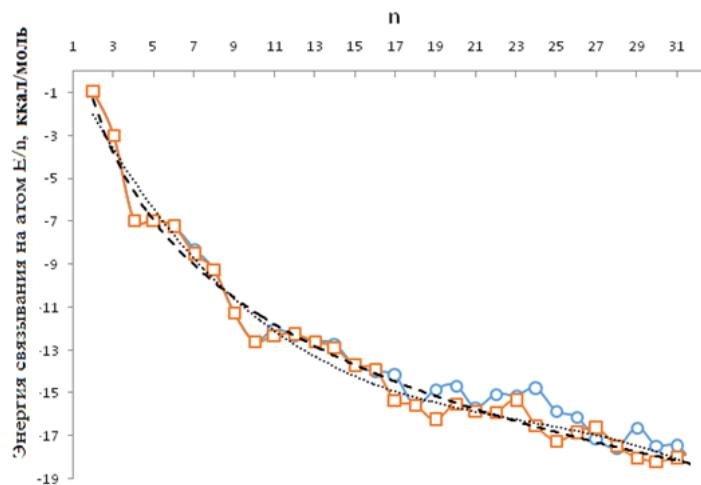
	$C_1$	$C_{2v}$	$C_s$	$C_{2v}$	$C_1$
21					
22	$C_{2v}$	$C_s$	$C_{2v}$	$C_s$	$C_s$
23	$C_s$	$D_{3h}$	$C_s$	$D_{3h}$	$C_2$
24	$C_1$	$C_1$	$C_1$	$C_1$	$C_2$
25	$C_1$	$C_s$	$C_1$	$C_s$	$C_3$
26	$C_1$	$C_{2v}$	$C_1$	$C_{2v}$	$D_{3h}$

	$C_1$	$C_S$	$C_S$	$C_S$	$C_S$
27					
28					
29					
30					
31					
32					

Анализ полученных результатов показывает, что процедура двойной оптимизации (DFT-after-Gupta) в большинстве случаев приводит к более низким по энергии структурам. Наибольшее расхождение между ними составляет около 0,1 – 1,5 ккал/моль, причем в случае больших ядерных зарядов оно имеет

тенденцию к увеличению. Таким образом, стратегия «aufbau», используемая для поиска наиболее благоприятных структур, достаточно надежна для оптимизации геометрии при использовании нескольких исходных структур.

На рисунке 3.11 показаны зависимости энергии связи для кластеров  $Mg_2 - Mg_{32}$  (на атом) от размера кластера. Они демонстрируют близость друг к другу результатов поиска глобальных минимумов, полученных с использованием стратегии «aufbau» и алгоритма ABC с последующей реоптимизацией в рамках теории функционала плотности.



**Рисунок 3.11** - Зависимость расчетной энергии связи на атом для кластеров  $Mg_n$  ( $n = 2 - 32$ ) от  $n$  с использованием стратегии «aufbau» (выделено синим цветом) и алгоритма искусственной пчелиной колонии с дополнительной DFT-реоптимизацией конечных структур (выделено оранжевым цветом). Пунктирная линия соответствует логарифмической регрессии

Проведенный анализ показывает, что глобальная оптимизация  $Mg_2 - Mg_{32}$ , выполненная с использованием потенциала Gp, и дальнейшая локальная оптимизация DFT существенно отличаются от результатов прямого поиска DFT, выполненного на основе стратегии «aufbau». В то же время общей чертой двух уровней теории (DFT и эмпирического потенциала) является тенденция к формированию икосаэдрических структур.

Пунктирная линия на рисунке 3.11 соответствует логарифмической аппроксимации полученной численной зависимости. По сравнению с полиномиальными функциями логарифмическая аппроксимация характеризуется

лучшим коэффициентом детерминации в этой системе. Выражение для логарифмического приближения имеет вид:

$$E_b = -6,154 \ln n + 2,9612; \quad R_{adj}^2 = 0,9810 \quad (3.6),$$

Эта формула регрессии дает лучшее описание зависимости энергии связи, чем в случае часто используемых полиномиальных выражений. Например, соответствующая кубическая аппроксимация приводит к получению регрессионного выражения (также с довольно высоким коэффициентом детерминации):

$$E_b = -0,0011n^3 + 0,0756n^2 - 1,9437n + 1,584; \quad R_{adj}^2 = 0,9779 \quad (3.7),$$

Следует отметить, что уравнения (3.6) и (3.7) описывают зависимость энергии от нуклеарности кластеров только в диапазоне значений  $n$  от 2 до 32. Однако, учитывая отличные коэффициенты корреляции, можно предположить, что эти уравнения будут справедливы и для больших  $n$ .

Исходя из логарифмического приближения, можно ожидать, что энергия атомизации будет составлять около 21 ккал/моль для 50-атомного кластера, около 25 ккал/моль для 100-атомного кластера и около 30 ккал/моль для 200-атомного кластера. Согласно данным [57], энергия атомизации кристалла магния составляет 34,6 ккал/моль.

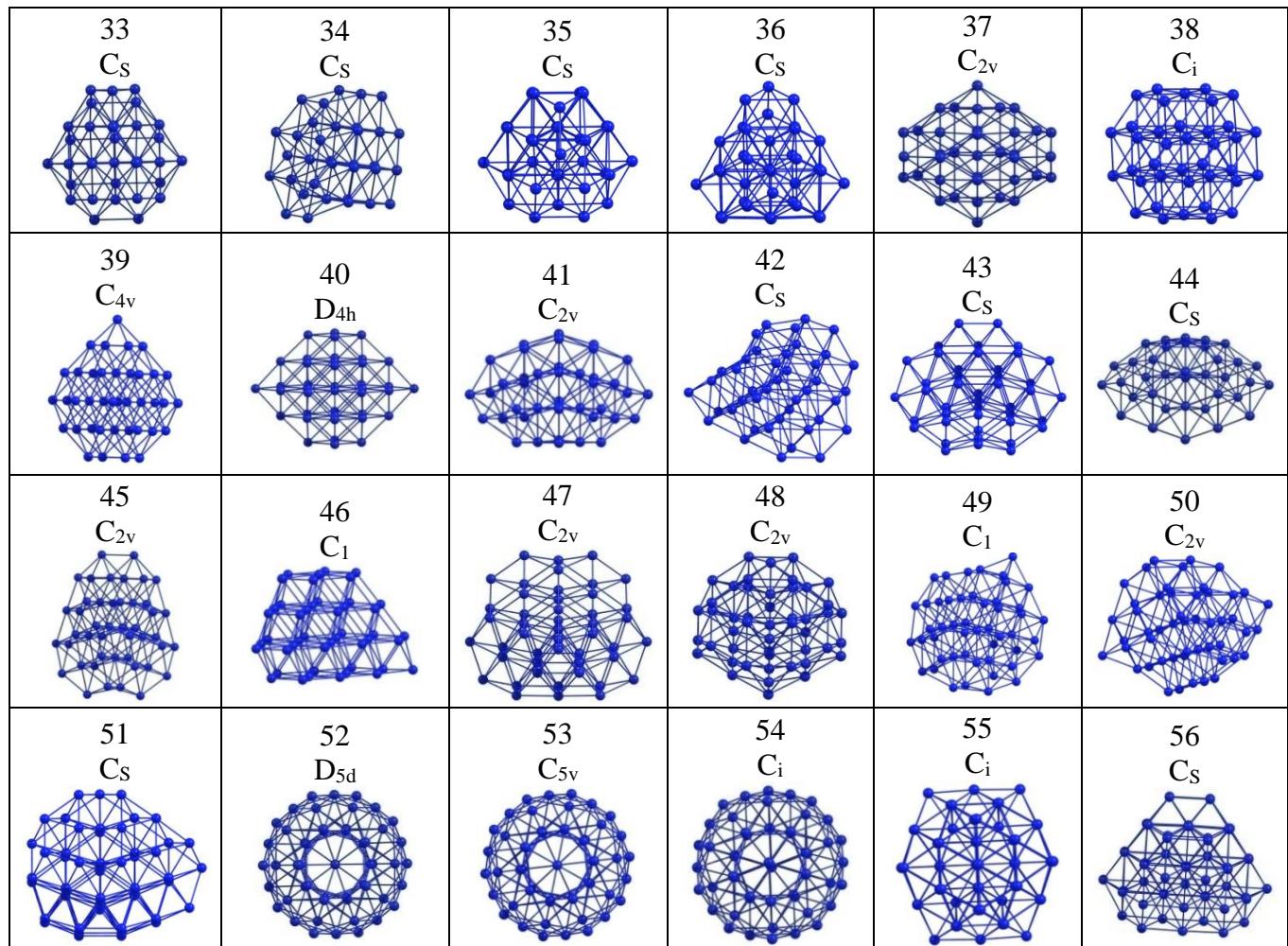
Энергия связи в кластере  $Mg_2$  по данным экспериментальных исследований [220, 221] составляет около 1,23 ккал/моль, что очень близко к полученному в расчетах значению и составляет 0,9 ккал/моль. Имеются достоверные данные об энергии атомизации  $Mg_4$  [73], определяемой с использованием теоретических уровней MP2 и CCSD(T).

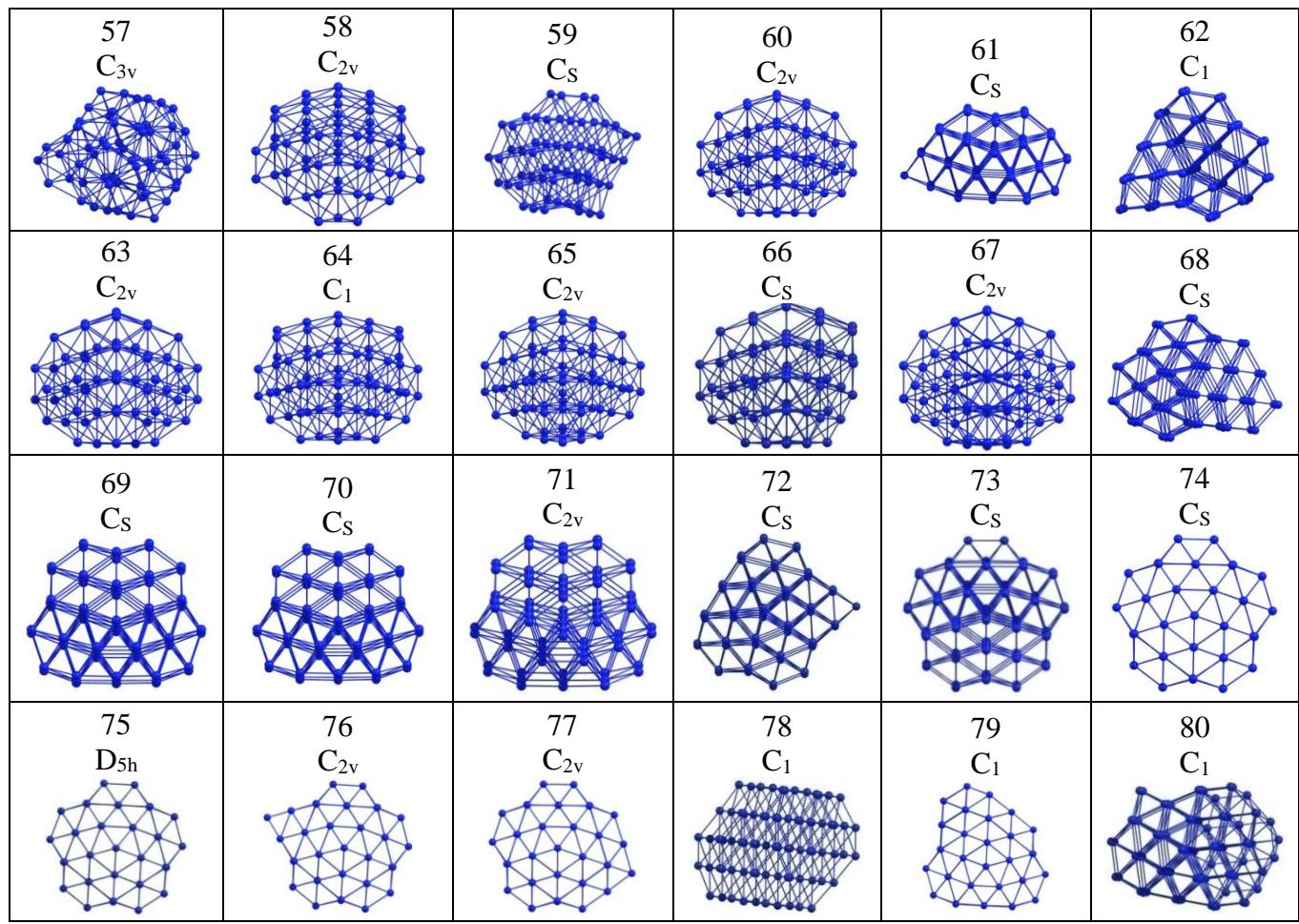
Оптимизация кластеров с использованием потенциалов GP\* и SC\* приводит к более упорядоченным и симметричным структурам по сравнению с результатами DFT-after-Gupta. Среднее межатомное расстояние в кластерах  $Mg_{50}$  –  $Mg_{80}$  (3,14 – 3,23 Å) приближается к параметру решетки (3,2029 Å).

На рисунке 3.12 показаны оптимизированные кластерные структуры и соответствующая им точечная группа симметрии в соответствии с потенциалом GP\* с оптимизированными параметрами, чистыми расчетами «aufbau» и DFT-after-Gupta, а также потенциалом SC\*.

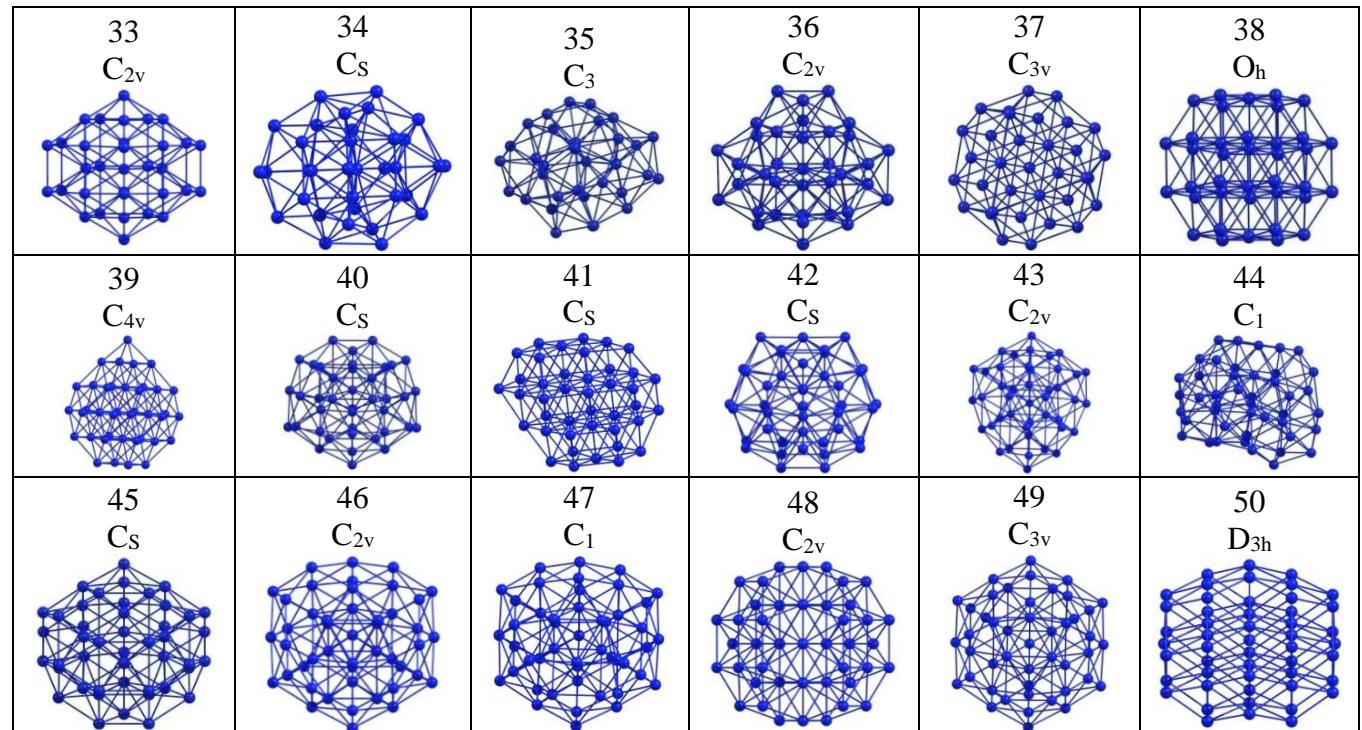
Таким образом, в кластерах, описываемых потенциалом GP\*, средняя длина связи Mg–Mg составляет 3,1 – 3,3 Å. Геометрии наиболее низких по энергии кластеров Mg<sub>n</sub> являются либо незаконченными икосаэдрическими, либо многослойными. Аналогичные результаты получены и для потенциала SC\*. В последнем случае средняя длина связи Mg–Mg составляет 3,0 – 3,2 Å, что совпадает со средней длиной связи, рассчитанной другими методами [219].

На рисунках 3.12 и 3.13 показаны оптимизированные геометрии, представленные глобальными минимумами, найденными с использованием модифицированных потенциалов GP\* и SC\*.





**Рисунок 3.12** - Кластеры  $Mg_{33} - Mg_{80}$ , оптимизированные потенциалом GP\*



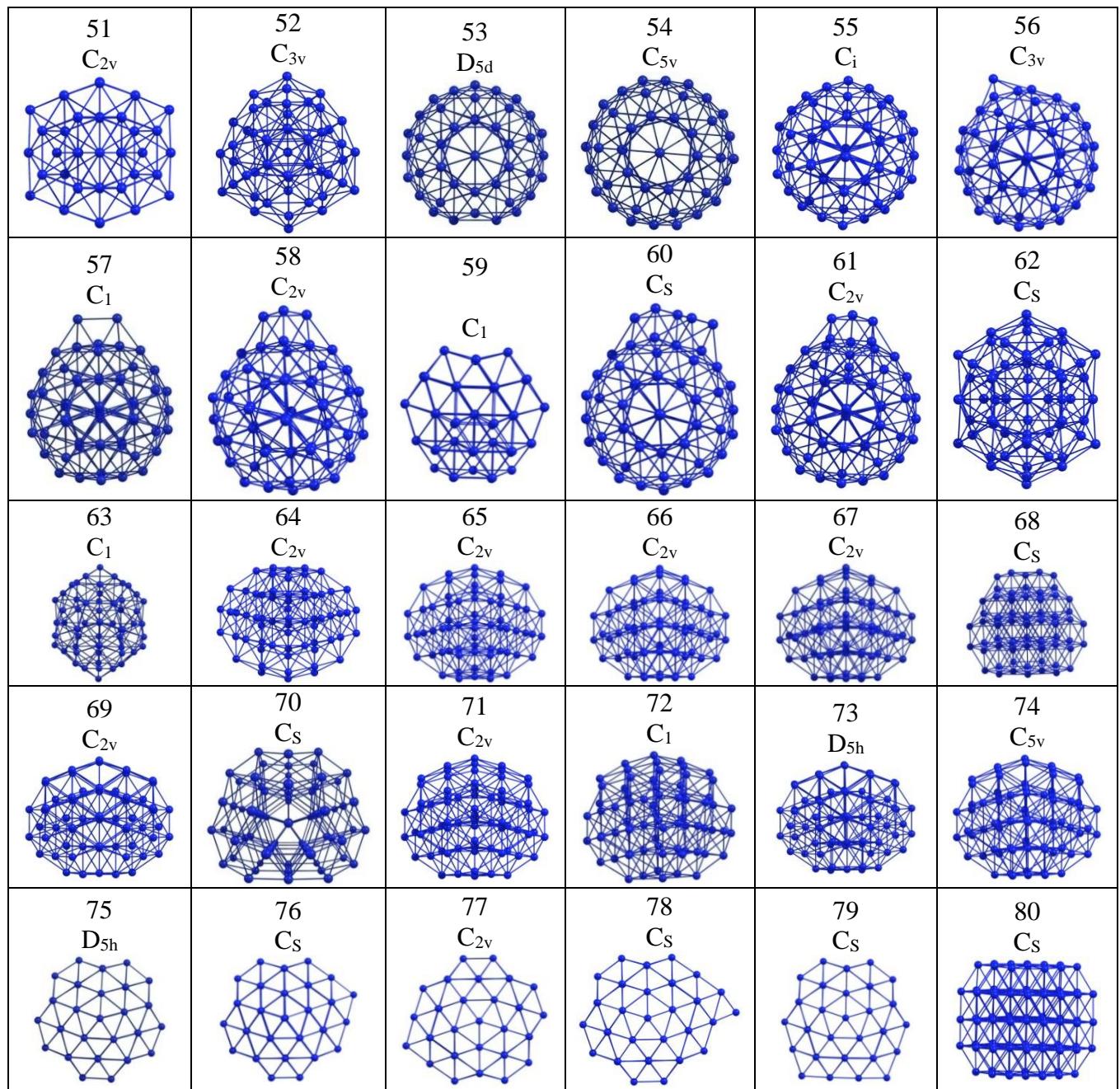
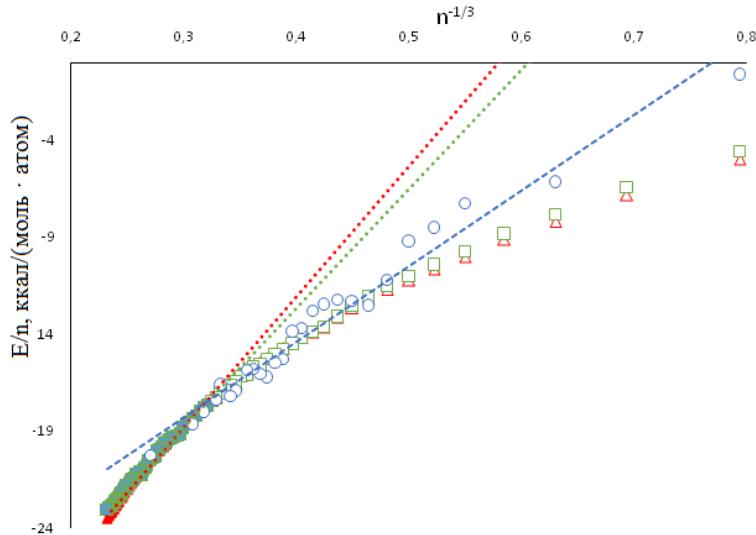


Рисунок 3.13 - Кластеры Mg<sub>33</sub> – Mg<sub>80</sub>, оптимизированные потенциалом SC\*

На рисунке 3.14 показана зависимость энергии (на атом) кластеров ( $E/n$ ) от их размера, выраженная в виде  $n^{-1/3}$  для случаев, когда расчет производился с использованием потенциалов GP\* и SC\*, а также результат полной оптимизации геометрии с использованием теории функционала плотности B3PW91/6-31G(d).

На рисунке 3.14 область, соответствующая зависимостям, полученным по уравнениям (3.9) и (3.10), представлена закрашенными точками: красные треугольники относятся к SC\* потенциальну, зеленые квадраты к GP\* потенциальну.

Полые белые маркеры относятся к другой части кривой (вплоть до точки перегиба) и характеризуют расчетные энергии малых кластеров:  $Mg_2 - Mg_{29}$ . Множество этих точек также имеет форму, близкую к линейной.



**Рисунок 3.14** - Зависимость энергии на один атом кластера  $Mg_n$  от размера кластера, определяемая как  $n^{-1/3}$  ( $n = 2 - 80$ ). Красным показаны значения, полученные с использованием SC\* потенциала, зеленым – GP\* потенциала, синим – DFT расчетов (B3PW91/6-31G (d)) с полной оптимизацией геометрии в рамках стратегии «aufbau»

Расчет DFT дает зависимость близкую к линейной с удовлетворительным коэффициентом корреляции:

$$E_n^{DFT} = 39,037n^{-1/3} - 30,024, R_{adj}^2 = 0,9706 \quad (3.8),$$

Аналогичные зависимости для потенциалов SC\* и GP\* характеризуются наличием перегиба в области  $n^{-1/3} \approx 0,32$  ( $n \approx 30$ ). Начиная примерно с  $n = 30$  (значение, приблизительно соответствующее точке перегиба на рисунке 3.14), зависимость  $E/n \sim n^{-1/3}$  приобретает почти линейную форму с высокими коэффициентами корреляции:

$$E_n^{GP*} = 61,752n^{-1/3} - 37,367, R_{adj}^2 = 0,9955 \quad (3.9),$$

$$E_n^{SC*} = 67,458n^{-1/3} - 39,057, R_{adj}^2 = 0,9947 \quad (3.10),$$

Выражения (3.9) и (3.10) показывают, что используемый потенциал хорошо подходит для описания систем с числом атомов больше 30, давая величины энергий когезии кристалла магния равными 37,3 и 39,1 ккал/моль для потенциалов GP\* и SC\* соответственно. Интересно, что эти значения ближе к экспериментальному значению энергии когезии (34,6 ккал/моль), чем те, которые получены с использованием теории функционала плотности по стратегии «aufbau» – 30,0 ккал/моль.

Энергетическая зависимость наиболее выгодных по энергии кластеров от их нуклеарности описывается регрессионной полиномиальной функцией (базисными линиями) для обоих потенциалов:

$$E_{base}^{GP*} = 129,62 - 228,93n^{1/3} + 157,77n^{2/3} - 49,071n \quad (3.11),$$

$$E_{base}^{SC*} = 212,13 - 345,51n^{1/3} + 208,73n^{2/3} - 56,073n \quad (3.12),$$

Отклонение фактических энергий кластеров от этой базовой линии можно интерпретировать как проявление более высокой или более низкой устойчивости выбранных кластеров относительно средней устойчивости всех кластеров. Разница для потенциалов GP\* и SC\* приведена на рисунках 3.15 и 3.16. Эта зависимость подчеркивает формирование «магических» структур, обладающих наиболее низкими энергиями. График показывает, что наиболее устойчивые кластеры соответствуют икосаэдру типа Маккея при  $n = 13$ , икосаэдрам при  $n = 55$ , полым икосаэдрам при  $n = 54$ , усеченным октаэдрам при  $n = 38$  и декаэдру Маркса при  $n = 75$ . В целом эта последовательность характерна для типичных металлических кластеров, описываемых простыми металлическими потенциалами. Также существуют достаточно низкие по энергии структуры при  $n = 67$ ,  $n = 71$  и  $n = 48$ . Интересно также, что кластеры с нуклеарностью  $n = 42$ ,  $51$ ,  $58$ ,  $61$ ,  $64$ ,  $68$  значительно отклонились от исходного уровня. Эти структуры следует считать наименее устойчивыми.

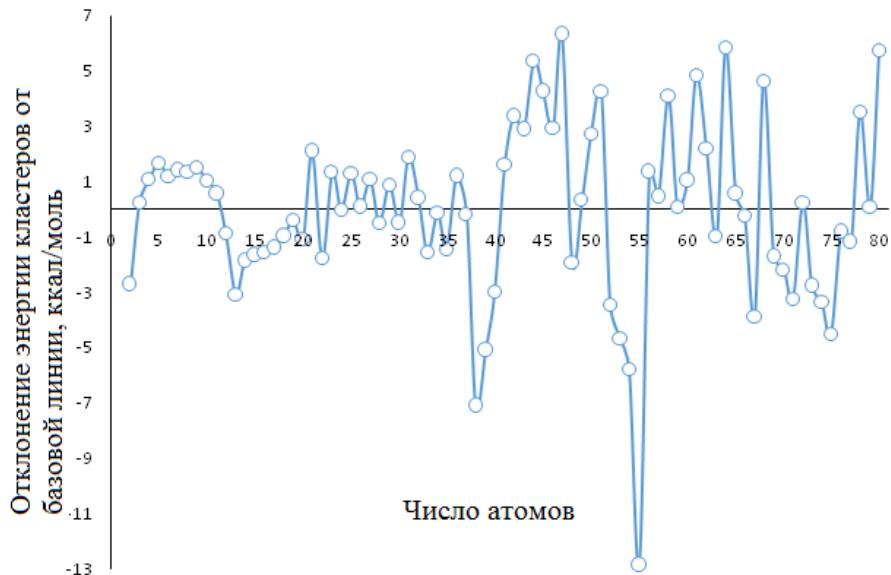
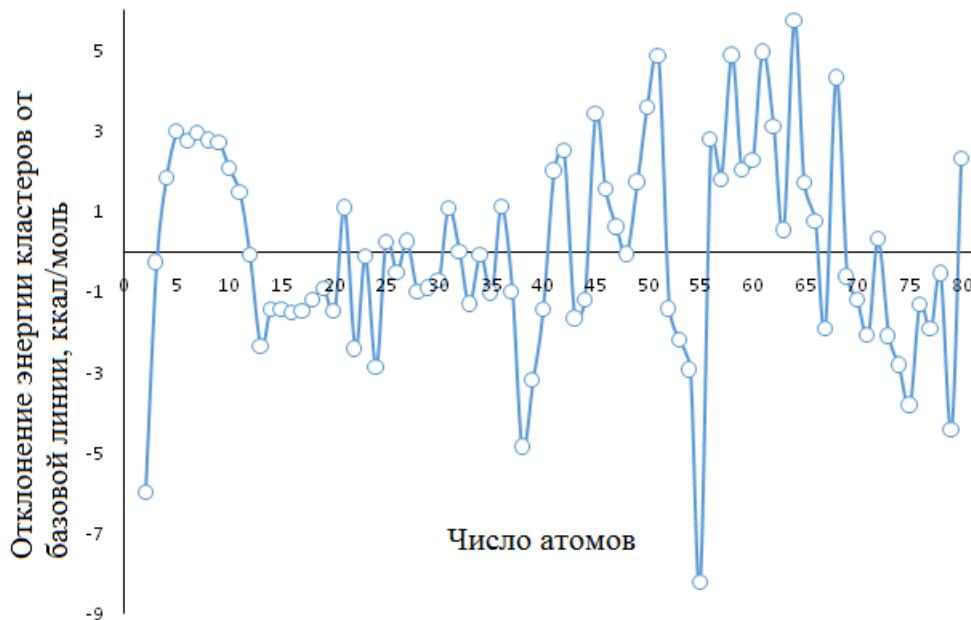


Рисунок 3.15 - Энергия кластеров, рассчитанных в потенциале GP\*

На рисунке 3.16 показано отклонение энергии от базовой линии для кластеров, описываемых потенциалом SC. Наиболее выраженная устойчивость обнаружена для кластера  $n = 55$  с формой икосаэдров Маккея. Предыдущая группа кластеров  $Mg_{52}$ ,  $Mg_{53}$  и  $Mg_{54}$  также должна считаться энергетически выгодной. Потенциал SC также показывает энергетически выгодные структуры при  $n = 13$  (икосаэдры), 20, 22, 24, 38 (усеченный октаэдр), 67, 71, 75 (декаэдр Маркса) и 79. В целом эта последовательность очень похожа на последовательность, полученную с потенциалом Gp. Более того, икосаэдр Маккея при  $n = 55$  является наиболее выгодной структурой в случае потенциалов SC\* и GP\*.

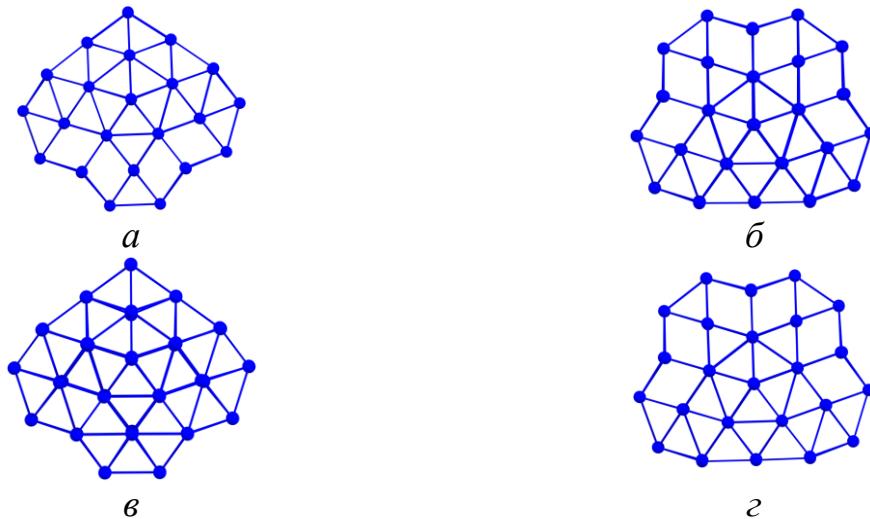


**Рисунок 3.16 - Энергия кластеров, рассчитанных в потенциале SC\***

Следует отметить, что эмпирические потенциалы, включая потенциалы Гупты и Саттона-Чена, не учитывают эффекты симметрии, специфические электронные аномалии, которые могут проявляться в кластере, и эффект Яна-Теллера. Эти явления могут оказывать значительное влияние на геометрию кластеров и, соответственно, на их энергию.

Однако для небольших кластеров, вплоть до  $Mg_{20}$ , не следует ожидать столь хорошего совпадения представленных результатов с опубликованными данными [3, 6]. Причиной этого является неудовлетворительное описание эмпирическими потенциалами малых кластеров.

Интересно, что расчеты в обоих потенциалах демонстрируют «выгодность» структур  $Mg_{67}$  и  $Mg_{71}$ . Эти структуры ранее не были известны с этих позиций. Они оптимизированы в GP\* и SC\* потенциалах и показаны на рисунке 3.17. Существенный выигрыш в энергиях при образовании подобных структур объясняется их сходством с декаэдром Маркса. Действительно, найденная здесь структура  $Mg_{71}$  – это декаэдр Маркса без четырех атомов, образующих прямоугольный фрагмент на одной из его внешних сторон, а  $Mg_{67}$  – это кластер  $Mg_{71}$  без четырех боковых атомов.



**Рисунок 3.17** - Кластеры  $Mg_{67}$  (*а*, *в*) и  $Mg_{71}$  (*б*, *г*) по результатам глобальной оптимизации: *а*, *б* – GP\* потенциал; *в*, *г* – SC\* потенциал

Кластерные структуры, полученные в ходе глобальной оптимизации и дальнейшей оптимизации методами DFT, имеют общие черты с аналогичными структурами, полученными с использованием стратегии «Aufbau» [219]. В частности, они характеризуются сходными формами кластеров и средними межатомными расстояниями.

Для всей группы кластеров  $Mg_2$  –  $Mg_{80}$  оси вращения  $C_4$ ,  $C_6$  не являются типичными элементами симметрии. В меньшей степени это справедливо также для центра инверсии и центра вращения-инверсии  $S_4$ ,  $S_6$ ,  $S_8$ . Гексагональный структурный тип ( $D_{6h}$ ), представляющий собой субъединицу кристаллической решетки металлического магния, не был идентифицирован. Элементы симметрии, характерные для икосаэдрических структурных типов (оси  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_5$ ,  $i$ ,  $S_6$ ,  $S_{10}$ ), практически не встречаются: для некоторых кластеров характерны оси вращения 5-го порядка. Однако точечные группы  $I_h$  не были обнаружены в чистом виде.

На основе данных масс-спектрометрии [43] было установлено, что икосаэдрическая структурная симметрия характерна для крупных магниевых кластеров  $Mg_n$  с  $n = 147$  –  $2869$ . Нехарактерные для реальных кристаллических решеток икосаэдрические структуры начинают формироваться на средних системах ( $n > 100$ ) и отчетливо проявляются на крупных, в том числе до  $2000$  –  $3000$  атомов, которые являются промежуточными от молекул к кристаллам через

структуры, напоминающие квазикристаллы. Возможность существования стабильных икосаэдрических кластеров  $Mg_n$  в диапазоне  $n = 2 - 22$  отмечена в работе [3]. Было установлено, что магические числа находятся в прямой зависимости от структурного типа кластера. Таким образом, для икосаэдра такие числа равны 13, 55, 147; для октаэдра: 6, 19, 44, 85, 146; для тетраэдов: 4, 10, 20, 35, 56, 84, 120, и так далее. Таким образом, структурная симметрия, вероятно, является основной причиной стабильности одних кластеров и высокой реакционной способности других.

В работе [4] авторы рассматривали кластеры  $Mg_2 - Mg_{21}$  с очень близкой структурой к описанным в данном исследовании. В частности, эти кластеры практически идентичны по форме, их точечные группы одинаковы ( $Mg_2 - Mg_{10}$ ,  $Mg_{14}$ ,  $Mg_{16}$ ,  $Mg_{19} - Mg_{21}$ ), для некоторых кластеров характерны общие подгруппы ( $D_{3h}$  и  $C_{2v}$  для  $Mg_{11}$ ,  $C_1$  и  $C_i$  для  $Mg_{13}$ ,  $D_{3h}$  и  $C_{2v}$  для  $Mg_{15}$ ,  $D_{4h}$  и  $C_2$  для  $Mg_{17}$ ). Икосаэдрические типы ( $I_h$ ) также не были найдены. Авторы отмечают, что для кластеров с  $n > 17$  возникает слоистая структура, аналогичная структуре кристаллической решетки. Статистика межатомных расстояний указывает на два типа связывания внутри кластера: с межатомными расстояниями от 2,9 до 3,5 Å и от 4,5 до 5,3 Å, напоминающими гексагональную решетку магния с параметрами 3,21 Å и 5,21 Å. Кроме того, для большого числа кластеров наблюдается «бензольное» упорядочение характерное для гексагональной решетки магния (например,  $Mg_{20} - Mg_{22}$ ,  $Mg_{24}$ ,  $Mg_{26}$ ,  $Mg_{27}$ ) – искаженные шестиугольники, встроенные в ядро кластера.

Аналогичная структура кластеров  $Mg_9 - Mg_{11}$  была также обнаружена в работе [6], однако  $Mg_{12}$  и  $Mg_{13}$  представлены полностью асимметричными, в то время как результаты глобальной оптимизации привели к компактным симметричным структурам. В работе [175] представлены кластеры  $Mg_n$  ( $n = 2 - 11$ ), идентичные по геометрии описанным в данном исследовании.

Анализ точечной группы кластерной симметрии (рисунки 3.12, 3.13) показывает циклическое появление асимметричных глобальных минимумов ( $C_1$  и  $C_s$ ) среди точечных групп глобальных минимумов  $Mg_n$  от  $C_{2v}$  до  $D_{5d}$ . Это

поведение кластеров также отмечено в работе [34]. Авторы данного исследования отметили тот факт, что глобальные минимумы в основном представлены асимметричными структурами, которые проявляют тенденцию к некоторым точечным группам, например  $C_{2v}$ . Наиболее симметричными глобальными минимумами характеризуется кластер  $Mg_{28}$ , имеющий точечную группу  $C_{6v}$ . Наличие «элементарных» кластеров с геометрией тетраэдра, октаэдра, тригональной (би)пирамиды и других в больших кластерах определяет вероятность появления более высших элементов симметрии и, как следствие, определяет геометрию, симметрию глобального минимума и его устойчивость.

Если проанализировать структуры кластеров из рисунков 3.12 и 3.13, то можно увидеть тетрагональные, гексагональные и тригонально-бипирамидные фрагменты в составе крупных кластеров ( $n \geq 15$ ). Авторы работы [34] отмечают, что состав кластера с точки зрения распределения элементарных пространственных групп имеет решающее значение для эволюции роста кластера. Результаты настоящего исследования согласуются с этой точкой зрения.

## Глава 4 Реакции алкилгалогенидов на поверхности кластеров магния

Образование реактива Гриньяра из магния и этилбромида является многостадийным гетерогенным процессом, который происходит в межфазной области. Существуют следующие элементарные стадии реакции Гриньяра:

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,  $\Delta_rE^{rad}$  – энергия димеризации радикалов,  $\Delta_rE^{mol}$  – энергия молекулярного пути реакции,  $\Delta_{des}E$  – энергия десорбции реагента Гриньяра с поверхности магния в объем. Эфир, как участник реакции здесь не рассматривается для упрощения моделирования, а будет рассмотрен в Главе 5.

Процесс (4.3) может предположительно проходить через синглетное или триплетное переходное состояние. Возможно, что стадии радикального пути (4.2а) и (4.2б) проходят также неадиабатически, значит при анализе необходимо учитывать энергии синглет-триплетных переходов  $\Delta_{ST}E$  участников реакции. Также вероятно, что величины  $\Delta_rE^{rad}$  и  $\Delta_rE^{mol}$  по существу одинаковы или имеют близкие значения. Различие между стадиями (4.2) и (4.3) состоит в том, что скорость реакции (4.2) включает в себя вероятность диффузии (в объеме или на поверхности) к сайту  $Mg_nBr$ .

#### *4.1 Адсорбция EtBr на поверхности магния*

Рассчитанные энергии адсорбции  $\Delta_{ads}E$  вместе со структурными и электронными характеристиками адсорбционных комплексов  $EtBr...Mg_n$  приведены в таблице 4.1. Геометрия всех участников была полностью оптимизирована методом B3PW91 на уровне 6-311+G(2d) для изолированного кластера.

Как видно из таблицы 4.1, энергии адсорбции EtBr обычно находятся в диапазоне величин 0 – 7 ккал/моль. Сравнительно высокий дипольный момент адсорбционных комплексов свидетельствует о сильной поляризации отдельных связей, в частности, C–Br и Br–Mg. Наиболее существенные изменения заряда наблюдаются на атомах в непосредственной близости от координационного центра. Во время адсорбции EtBr кластер приобретает слабо отрицательный заряд (слабоположительный в случае  $Mg_{16}$  –  $Mg_{19}$ ) или остается практически нейтральным ( $Mg_5$ ,  $Mg_{13}$ ,  $Mg_{19}$ ).

**Таблица 4.1** - Межатомные расстояния (d), дипольные моменты ( $\mu$ ), парциальные заряды атомов кластера  $Mg_n$  ( $Q_{cl}$ ), Br ( $Q_{Br}$ ) и Mg ( $Q_{Mg}$ ) в адсорбционных комплексах  $Mg_n...EtBr$  и энергии адсорбции ( $\Delta_{ads}E$ ), рассчитанные на уровне B3PW91/6-311++G(2d,2p)

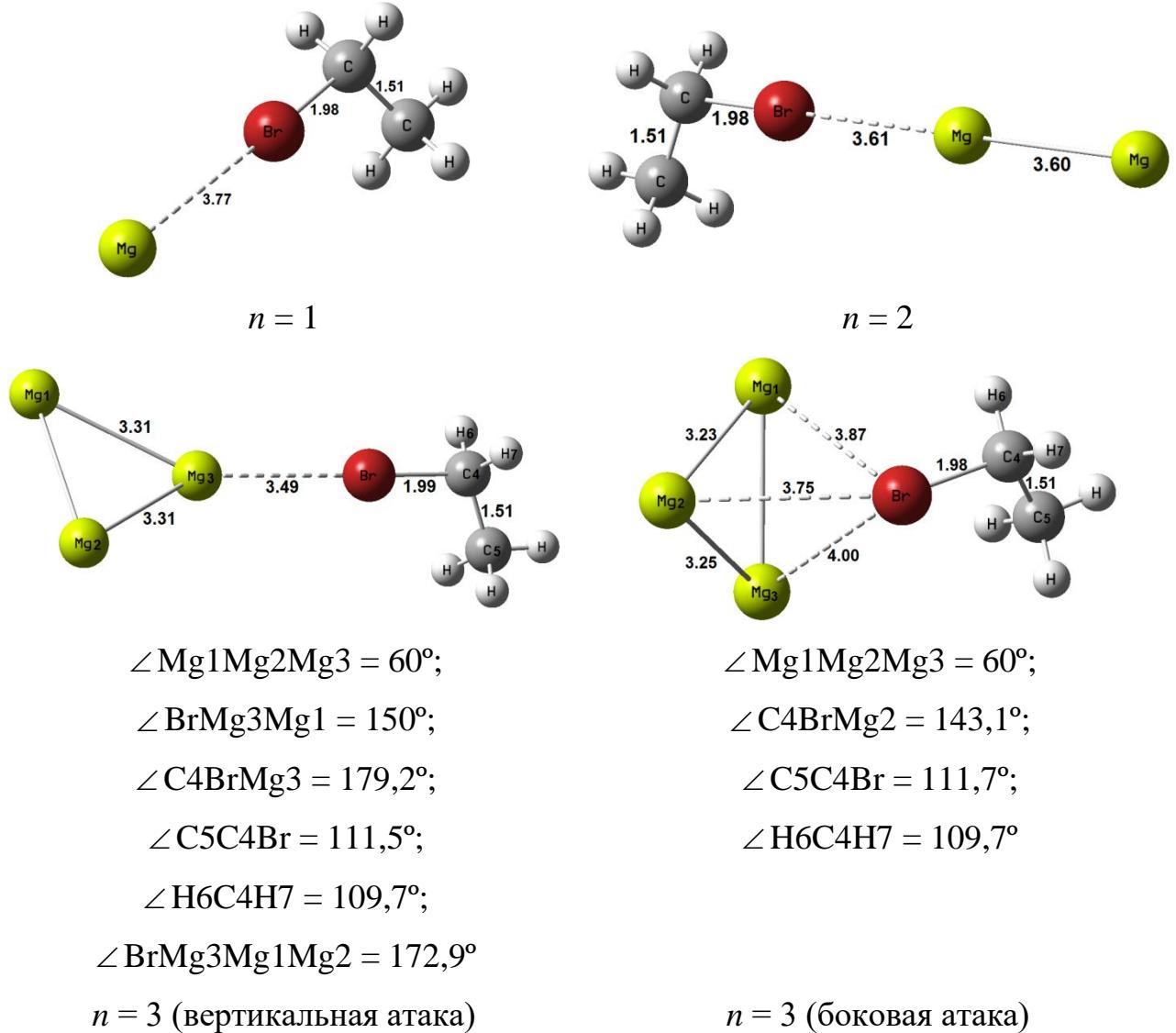
$Mg_n$	$d_{(EtBr...Mg_n)}$ , Å	$d_{(C-Br)}$ , Å <sup>a</sup>	$\mu$ , D <sup>b</sup>	$Q_{cl}$ , a.e.	$Q_{Br}$ , a.e. <sup>c</sup>	$Q_{Mg}$ , a.e.	$\Delta_{ads}E$ , ккал/моль
Mg	3,766	1,979	2,41	-0,074	-0,080	-0,073	-0,12
$Mg_2$	3,610	1,984	2,57	-0,123	-0,045	-0,040	-0,30
$Mg_3$	3,491	1,989	2,83	-0,138	-0,033	-0,047	-1,23
$Mg_4$	3,392	1,990	3,55	-0,115	-0,065	0,197	-0,56
$Mg_5$	3,196	1,983	3,48	-0,057	-0,125	0,103	-2,01
$Mg_6$	3,370	1,994	3,12	-0,135	0,0108	0,052	-1,29
$Mg_7$	3,367	1,997	3,27	-0,040	-0,132	-0,305	-2,29
$Mg_8$	3,003	1,990	4,18	-0,104	-0,095	-0,616	-3,03
$Mg_9$	3,009	1,986	4,36	-0,060	-0,110	0,577	-3,77
$Mg_{10}$	3,003	1,992	4,81	-0,107	-0,078	-1,781	-3,75
$Mg_{11}$	3,345	1,980	5,20	-0,094	-0,036	-0,004	-2,01
$Mg_{12}$	2,865	1,994	6,60	-0,060	-0,125	0,359	-1,34
$Mg_{13}$	2,927	1,990	5,19	-0,009	-0,155	-1,135	-1,51
$Mg_{14}$	3,391	1,992	3,04	-0,155	-0,092	0,009	-2,97
$Mg_{15}$	2,880	1,992	5,18	-0,060	-0,094	-0,647	-3,3
$Mg_{16}$	2,871	1,991	4,40	0,049	-0,247	0,969	-3,90
$Mg_{17}$	2,787	2,001	4,75	0,146	-0,021	-0,209	-5,26
$Mg_{18}$	2,806	1,998	4,18	0,181	-0,139	0,014	-6,35
$Mg_{19}$	2,907	1,990	4,91	0,006	-0,155	-0,086	-4,03
$Mg_{20}$	2,853	1,995	5,25	-0,026	-0,146	-1,386	-7,47

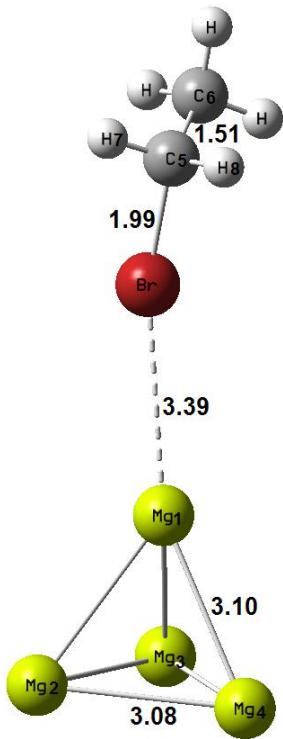
<sup>a</sup>  $d_{(C-Br)}$  в изолированном EtBr составляет 1,969 Å

<sup>b</sup>  $\mu$  изолированного EtBr составляет 2,24 D

<sup>c</sup>  $Q_{Br}$  в изолированном EtBr составляет -0,126 a.u.

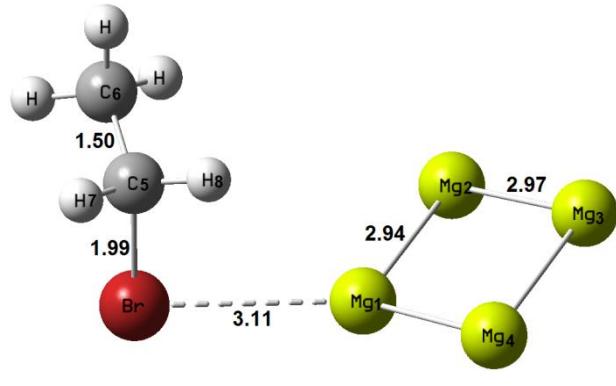
Геометрия комплексов  $Mg_n \dots EtBr$  после полной оптимизации показана на рисунке 4.1.





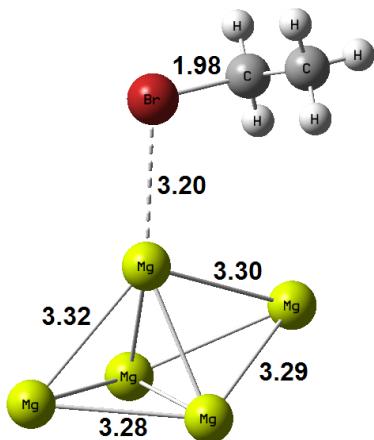
$\angle Mg1Mg2Mg3 = 60^\circ;$   
 $\angle Mg2Mg1Br = 138,9^\circ;$   
 $\angle Mg4Mg1Br = 157,2^\circ;$   
 $\angle Mg1BrC5 = 159,3^\circ;$   
 $\angle C6C5Br = 111,5^\circ;$   
 $\angle H7C5H8 = 109,7^\circ$

$n = 4$  (синглет)

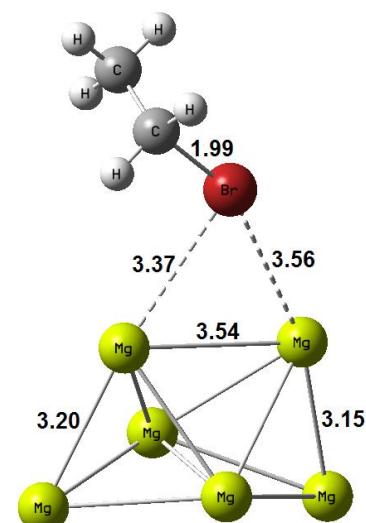


$\angle Mg2Mg1Mg4 = 115,2^\circ;$   
 $\angle Mg1BrC5 = 94,3^\circ;$   
 $\angle BrC5C6 = 111,5^\circ;$   
 $\angle BrMg1Mg3 = 156,8^\circ;$   
 $\angle Mg1Mg2Mg3Mg4 = 1,6^\circ;$   
 $\angle BrMg1Mg2Mg4 = 154,2^\circ;$   
 $\angle C5BrMg2Mg4 = 79,3^\circ$

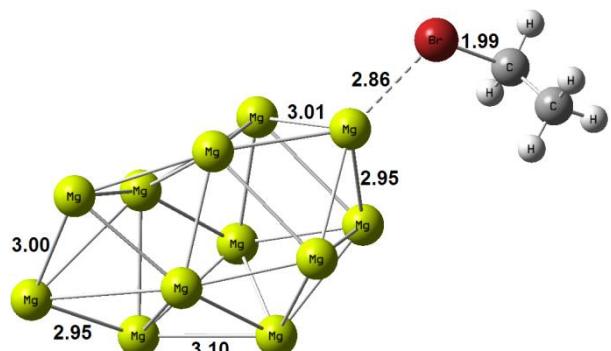
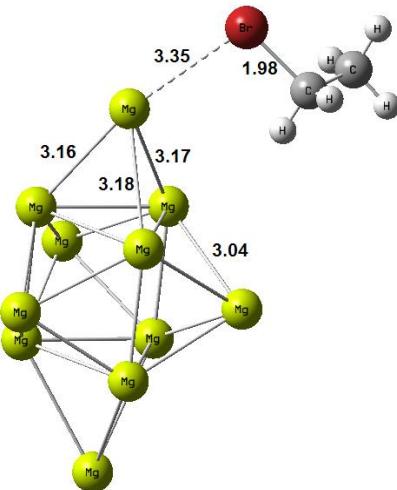
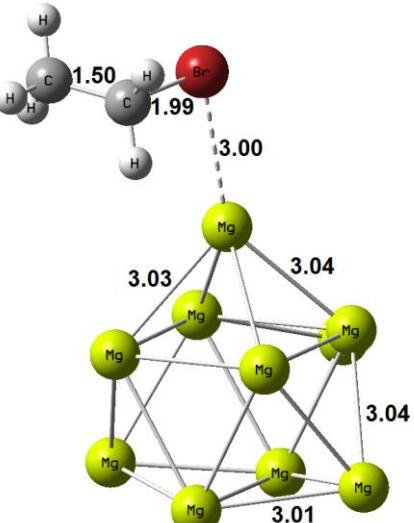
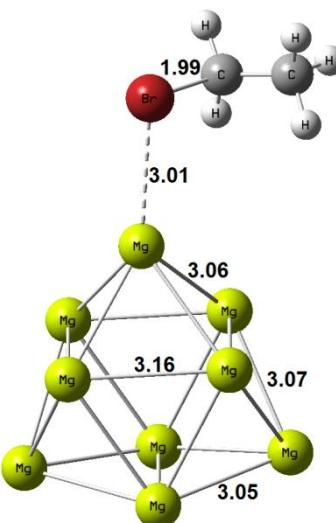
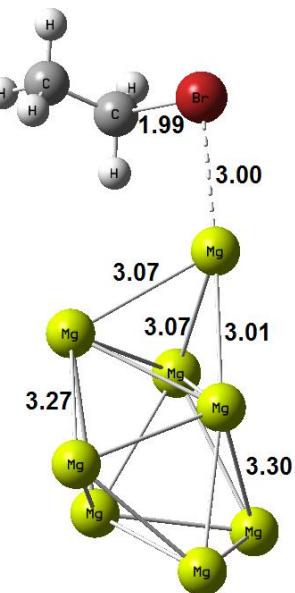
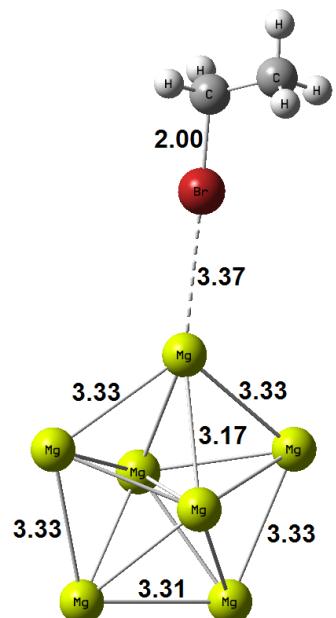
$n = 4$  (триплет)

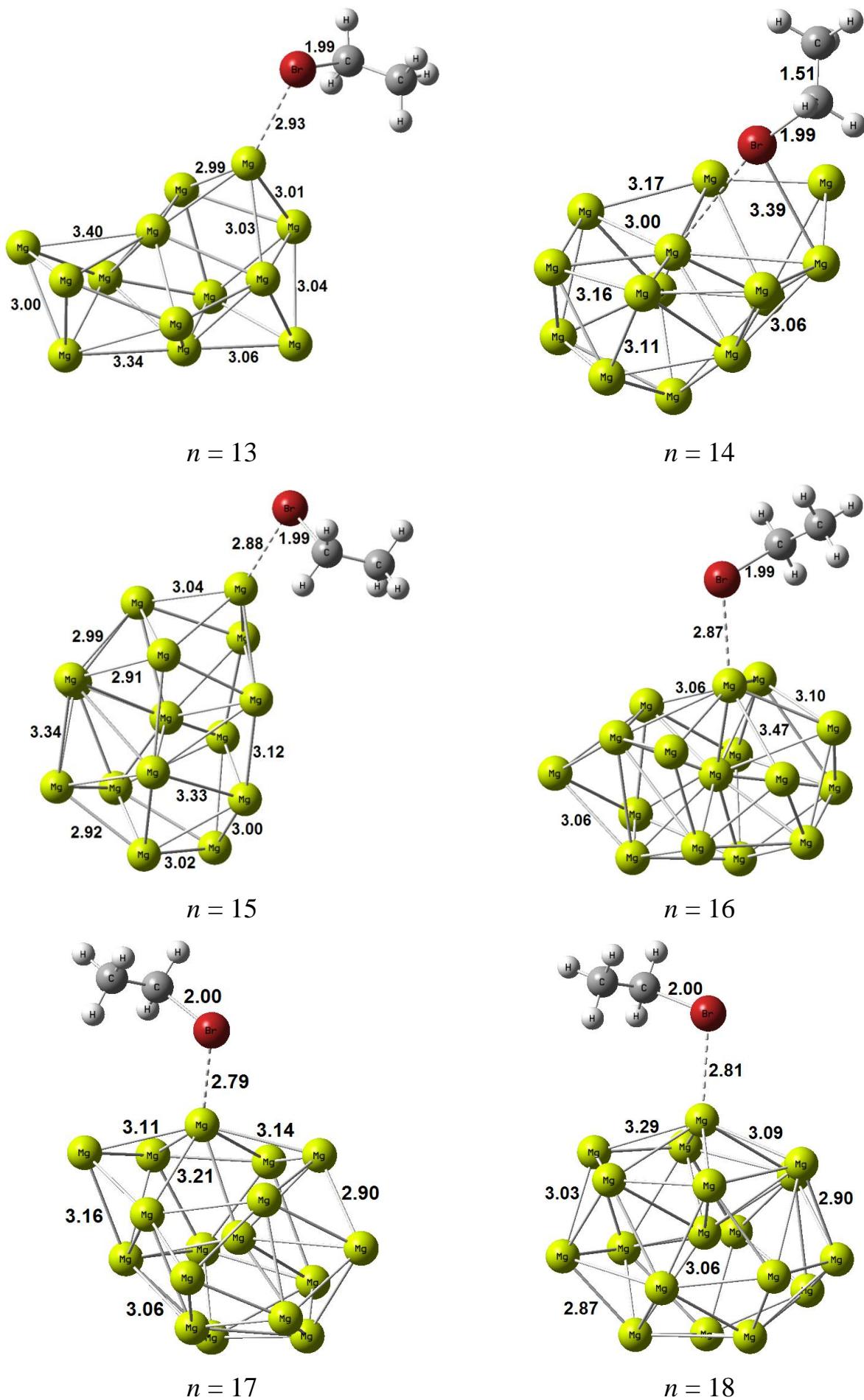


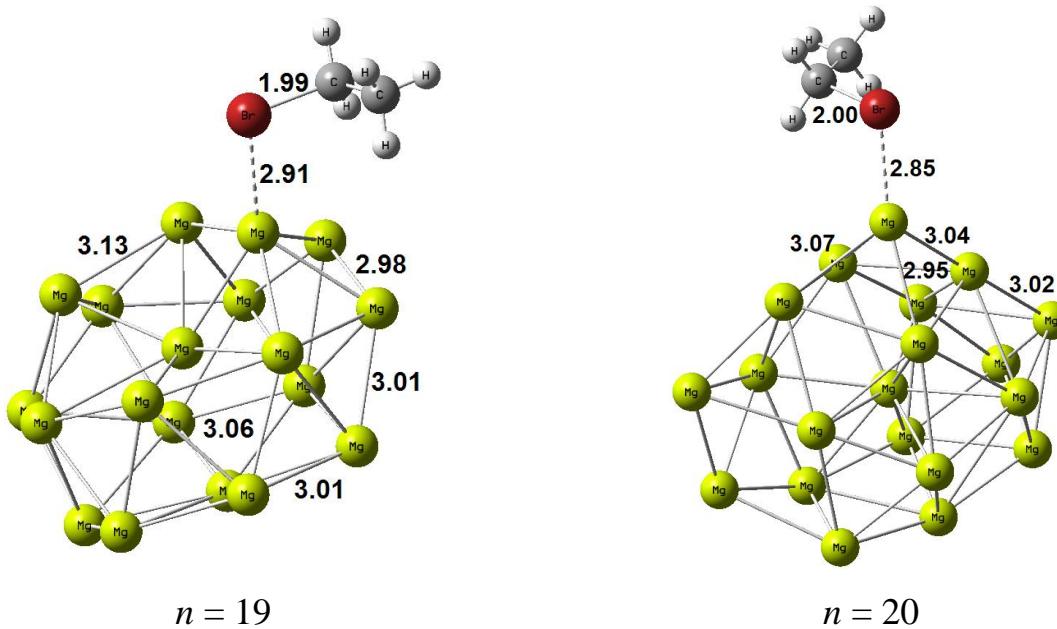
$n = 5$



$n = 6$







Числа рядом со связями – это средние атомные расстояния, в Å. Геометрические параметры изолированного EtBr:  $d(\text{C–Br}) = 1,969 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{C–C}) = 1,508 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{CCBr} = 111,78^\circ$ .

**Рисунок 4.1** - Геометрия координационных комплексов EtBr...Mg<sub>n</sub> для разных  $n$  по результатам полной оптимизации данных структур на уровне B3PW91/6-311++G (2d,2p)

Направление атаки определяется углом между атомами C, Br и Mg. Если угол близок к  $180^\circ$ , то атака считается вертикальной, если близок к  $90^\circ$  – боковой.

Как следует из приведенных данных, связь C–Br в адсорбционном комплексе становится длиннее на 0,01 – 0,05 Å по сравнению с аналогичной связью в изолированной молекуле и, следовательно, более слабой. Однако в целом, геометрия молекулы бромистого этила изменяется незначительно.

Геометрия кластера тоже меняется незначительно. Наиболее существенные изменения в геометрии кластера наблюдаются в локальной близости к месту, где координирована молекула. Изменение структуры кластера сильно зависит от положения координации EtBr. Координация, которая является менее благоприятной с точки зрения уменьшения общей энергии системы, может сопровождаться большей реорганизацией структуры кластера и наоборот.

Вероятно, такая неравномерная по форме перестройка остова кластера является одной из причин высокой немонотонности в изменении их свойств с ростом  $n$ . После координации атомы магния, расположенные в непосредственной близости от адсорбционного центра, также меняют свое местоположение. Их химические связи с кластерной средой удлиняются, приобретают чрезмерные частичные заряды и ослабевают.

Квантовохимические расчеты показывают, что некоторые атомы изолированных кластеров  $Mg_n$  имеют значительные заряды Малликена. Заряды соответствующих атомов в адсорбционных комплексах  $Mg_n...EtBr$  увеличиваются по абсолютной величине, и степень такой поляризации напрямую зависит от геометрии кластера, его нуклеарности и ориентации молекулы адсорбата относительно адсорбента. Наибольшее изменение имеет место для атома магния, с которым координирована молекула этилбромида. Это изменение может быть как отрицательным, так и положительным.

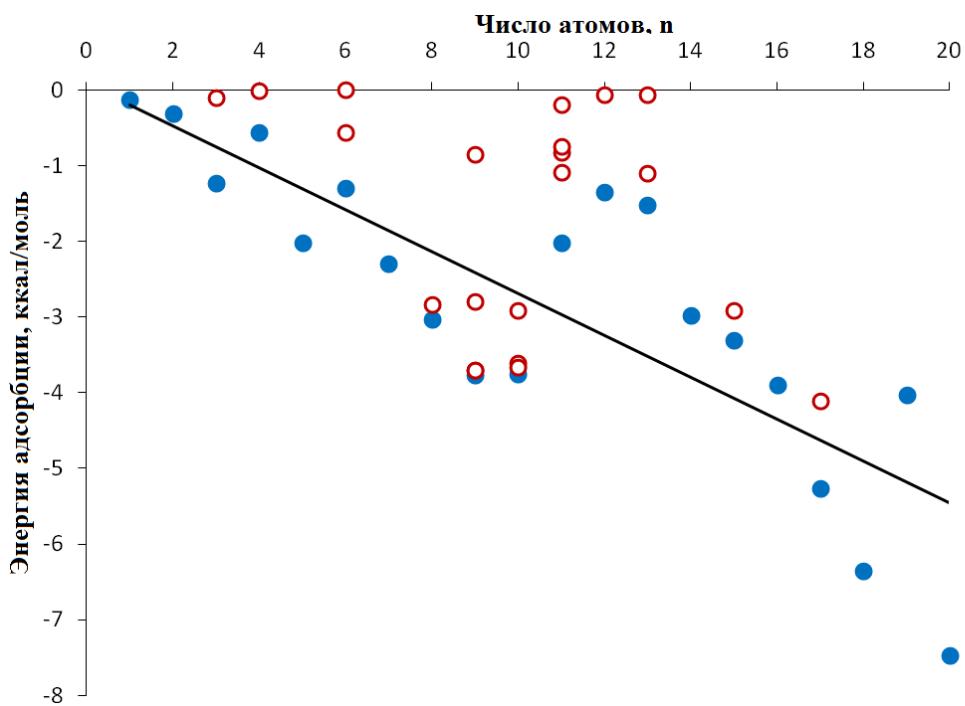
Таким образом, этилбромид в реакции с кластером магния является специфическим реагентом, который, с одной стороны, действует как акцептор электронов и окислитель, а с другой стороны, участвует во взаимной поляризации обеих частиц.

Во всех оптимизированных геометриях координация происходит между атомами Mg и Br. Типичное межатомное расстояние  $Mg_n...Br$  составляет около 3,0 Å, тогда как типичное расстояние между атомом углерода и ближайшим атомом Mg составляет около 4,1 Å. В целом это согласуется с результатами исследования [43], в котором было показано, что атомы одиночного металла на металлических кластерах имеют повышенный заряд. Это благоприятствует адсорбции реагента на таких атомах.

В большинстве адсорбционных комплексов значения валентного угла C–Br–Mg лежат в диапазоне 94 – 107° ( $sp^3$ -гибридизация). Исключение составляют кластеры  $Mg_2$ ,  $Mg_3$ ,  $Mg_4$  и  $Mg_7$ , где угол близок к 180° ( $sp^2$ -гибридизация). Таким образом, вертикальная атака характерна для небольших

(Mg<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>, Mg<sub>4</sub> и Mg<sub>7</sub>) кластеров, тогда как боковая атака более благоприятна для кластеров с большей нуклеарностью.

Анализ геометрии адсорбционных комплексов показывает, что наиболее благоприятные структуры обычно соответствуют геометрии, в которой связь C–Br ориентирована на атомный центр. Системы, показанные на рисунках 4.1г и 4.1ж, являются скорее исключением, чем правилом. Такое поведение характерно для адсорбционных комплексов, показанных на рисунках 4.1н, 4.1о, 4.1р. Этот результат был неоднократно подтвержден полной оптимизацией геометрии от различных начальных геометрий комплекса.



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 4.2** - Зависимость энергии адсорбции  $\Delta_{\text{ads}}E$  от числа атомов  $n$  в кластере Mg<sub>n</sub> по результатам расчетов методом B3PW91/6-311++G(2d,2p)

Зависимость рассчитанной энергии адсорбции  $\Delta_{\text{ads}}E$  от нуклеарности кластера  $n$  показана на рисунке 4.2. Только самые высокие расчетные значения энергии были приняты во внимание в случаях, когда было доступно несколько версий оптимизированных структур. Корреляция энергии адсорбции с

нуклеарностью кластера, выражающейся в виде числа атомов в кластерном остове, имеет вид:

$$\Delta_{\text{ads}}E = -0,277n + 0,081 \quad (4.5)$$

Приближенная зависимость указывает на отсутствие предельного значения, соответствующего бесконечной поверхности. Таким образом, используемые здесь кластерные модели не описывают адсорбцию, происходящую на идеальной бесконечной поверхности. Вместо этого они более соответствуют случаю адсорбции на поверхностных дефектах, которые обычно являются наиболее реакционноспособными.

Образование промежуточного комплекса  $\text{EtMg}_n\text{Br}$  является ключевой стадией синтеза реактива Гриньяра. Рассчитанные энергии реакции элементарных ступеней (4.2a) и (4.3) ( $\Delta_{\text{dis}}E^{\text{rad}}$  и  $\Delta_rE$ ) приведены в таблице 4.2. Как видно из таблицы, 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  $\text{Et}-\text{Br}...\text{Mgn}$  с размером кластера не обнаружено. Для нерадикальных превращений, происходящих на синглетной поверхности, переходные состояния были найдены для всех кластеров. Все эти структуры имели единственную минимумную частоту колебаний, и расчеты IRC привели к правильной структуре реагентов и продуктов. Соответствующие энергии активации реакции (4.3)  $E_a^{\text{mol}}$  приведены в таблице 4.2.

В работе [233] величина экспериментально оцененной энталпии адсорбции этилбромида на поверхности магниевой проволоки при ее окислении в диэтиловом эфире с концентрацией 2 моль/л при температуре 278 – 293 К была оценена в 1,2 ккал/моль. Это значение, полученное для жидкой фазы, является эффективным значением, которое включает энергию сolvатации и близко к нижней границе данных оценок.

**Таблица 4.2** Рассчитанные энергии реакции и активации в ккал/моль для молекулярного ( $\Delta_r E^{\text{mol}}$ ,  $E_a^{\text{mol}}$ ) и радикального ( $\Delta_r E^{\text{rad}}$ ,  $E_a^{\text{rad}}$ ) каналов для кластеров растущей нуклеарности  $n$  наряду с валентным углом C–Br–Mg ( $\alpha$  в оптимизированных структурах адсорбционных комплексов

$n$	$\Delta_r E, \text{ mol}$	$E_a, \text{ mol}$	$\Delta_{\text{dis}} E^{\text{rad}}$	$E_a^{\text{rad}}$	$\alpha, {}^\circ$
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 <sup>a</sup>	2.31 <sup>a</sup>	-13.5	5.1	97
7	-43.8	8.5	-8.6	7.4	179
8	-34.6 <sup>a</sup>	10.6 <sup>a</sup>	-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

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

Поскольку образованию радикалов способствует переход в триплетное состояние, в таблице 4.2 приведены энергии синглет-триплетных переходов  $\Delta_{\text{ST}} E$

в адсорбционных комплексах  $Mg_n...EtBr$ , рассчитанных как разность энергий их оптимизированного синглетного и триплетного состояния. Как видно из таблицы 4.2, рост кластеров приводит к значительному уменьшению энергии синглет-триплетного перехода, что делает выгодным канал триплетной реакции. Более того, триплетное состояние комплексов  $Mg_7$  и  $Mg_{16}$  более благоприятно даже при связанной структуре.

**Таблица 4.3** - Энергии синглет-триплетных переходов адсорбционных комплексов  $EtBr...Mg_n$   $\Delta_{ST}E^{AC}$  и координированных радикальных пар  $Et...Mg_n...Br$   $\Delta_{ST}E^{RP}$ , а также энергии десорбции продукта  $\Delta_{des}E$ , рассчитанные методом B3PW91/6-311++G(2d,2p). Все величины приведены в ккал/моль

<i>N</i>	$\Delta_{ST}E^{AC}$	$\Delta_{ST}E^{RP}$	$\Delta_{des}E$
1	56,7	50,4	–
2	37,1	27,0	8,8
3	29,4	17,3	10,1
4	25,2	13,1	12,4
5	(−11,5) <sup>a</sup>	22,2	18,6
6	(−14,1) <sup>a</sup>	10,9	20,8
7	12,2	−0,8 <sup>δ</sup>	13,5
8	9,2	9,1	18,4
9	8,2	7,0	23,2
10	(−6,5) <sup>a</sup>	6,0	19,8
11	(−14,8) <sup>a</sup>	14,8	22,7
12	4,8	3,9 <sup>δ</sup>	22,3
13	6,4	11,8	27,0
14	7,2	5,8 <sup>δ</sup>	18,5
15	8,9	7,9	22,3
16	1,7	−0,34 <sup>δ</sup>	17,4

<sup>a</sup> оптимизированной структуре триплетного состояния соответствует пара диссоциированных радикалов Et...BrMg<sub>n</sub> с расстоянием C...Br, равным 3 – 6 Å, т. е. включает энергию дальнейшей реакции;

<sup>b</sup> оптимизированное триплетное состояние Et...Mg<sub>n</sub>...Br содержит стабильную мостиковую группу Mg...Br...Mg.

Из таблицы 4.3 видно, что энергия синглет-триплетных переходов уменьшается с увеличением размера кластера, т. е. становится практически одинаково вероятной на синглетной и триплетной поверхностях реакции.

#### 4.2 Образование промежуточного комплекса EtMg<sub>n</sub>Br

Образование промежуточного комплекса EtMg<sub>n</sub>Br является ключевой стадией синтеза реактива Гриньяра. Рассчитанные энергии реакции элементарных ступеней (4.2a) и (4.3) ( $\Delta_{\text{dis}}E^{\text{rad}}$  и  $\Delta_r E$ , ккал/моль) приведены в таблице 4.4.

Как видно из таблицы, 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 Et-Br...Mg<sub>n</sub> с размером кластера не обнаружено.

Для нерадикальных превращений (4.3), происходящих на поверхности синглетного потенциала, 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 (4.3)  $E_a^{\text{mol}}$  приведены в таблице 4.4.

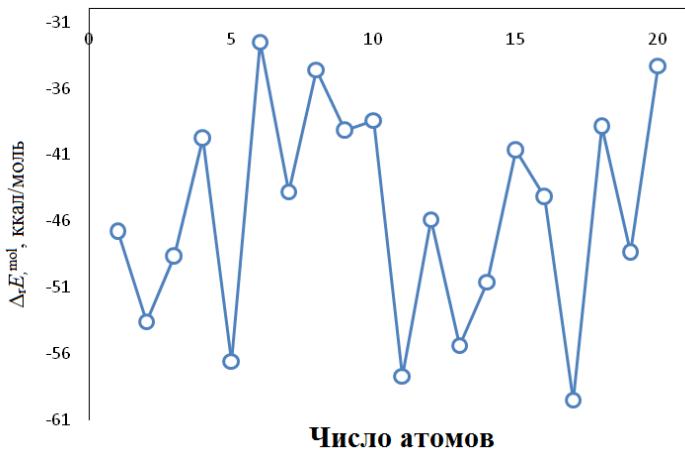
Четкой связи между энергией превращения  $\text{EtBr...Mg}_n \rightarrow \text{Et...Mg}_n\ldots\text{Br}$   $\Delta_r E^{\text{mol}}$  и  $n$  не прослеживается (рисунок 4.3). Это связано с тем, что энергия данного преобразования в гораздо большей степени зависит от того, как комплекс координируется на поверхности, и от взаимной ориентации образующих его

частиц друг относительно друга и потенциального активного центра, чем от нуклеарности кластера.

**Таблица 4.4** - Рассчитанные значения энергии реакции и энергии активации (в ккал/моль) для молекулярного ( $\Delta_r E^{\text{mol}}$ ,  $E_a^{\text{mol}}$ ) и радикального ( $\Delta_{\text{dis}} E^{\text{rad}}$ ,  $E_a^{\text{rad}}$ ) каналов для кластеров растущей нуклеарности  $n$  наряду с валентным углом C–Br–Mg ( $\alpha$ ) в оптимизированных структурах адсорбционных комплексов

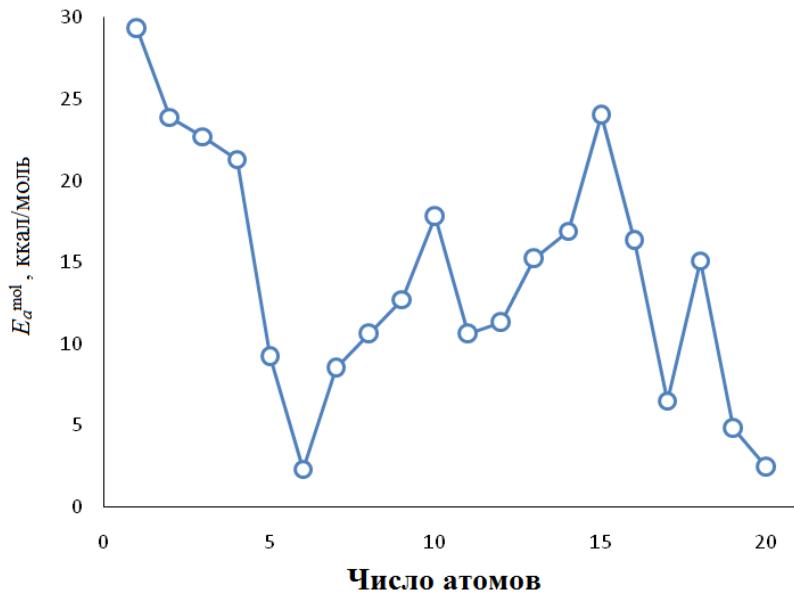
$n$	$\Delta_r E^{\text{mol}}$	$E_a^{\text{mol}}$	$\Delta_{\text{dis}} E^{\text{rad}}$	$E_a^{\text{rad}}$	$\alpha, {}^\circ$
1	-46,8	29,3	5,3	20,6	180
2	-53,6	23,9	-4,7	9,5	180
3	-48,7	22,7	-1,5	11,0	179
4	-39,8	21,3	-1,4	13,3	143
5	-56,6	9,2	-8,2	7,1	97
6	-32,5 <sup>a</sup>	2,31 <sup>a</sup>	-13,5	5,1	97
7	-43,8	8,5	-8,6	7,4	179
8	-34,6 <sup>a</sup>	10,6 <sup>a</sup>	-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

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

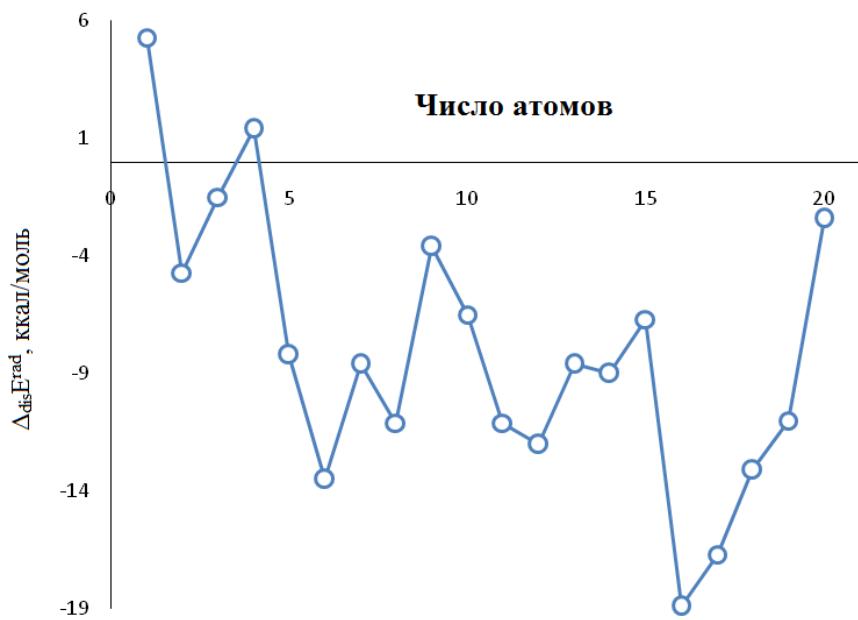


**Рисунок 4.3** - Зависимость энергии молекулярного канала реакции от размера кластера (процесс  $\text{EtBr} \dots \text{Mg}_n \rightarrow \text{Et} \dots \text{Mg}_n \dots \text{Br}$ )

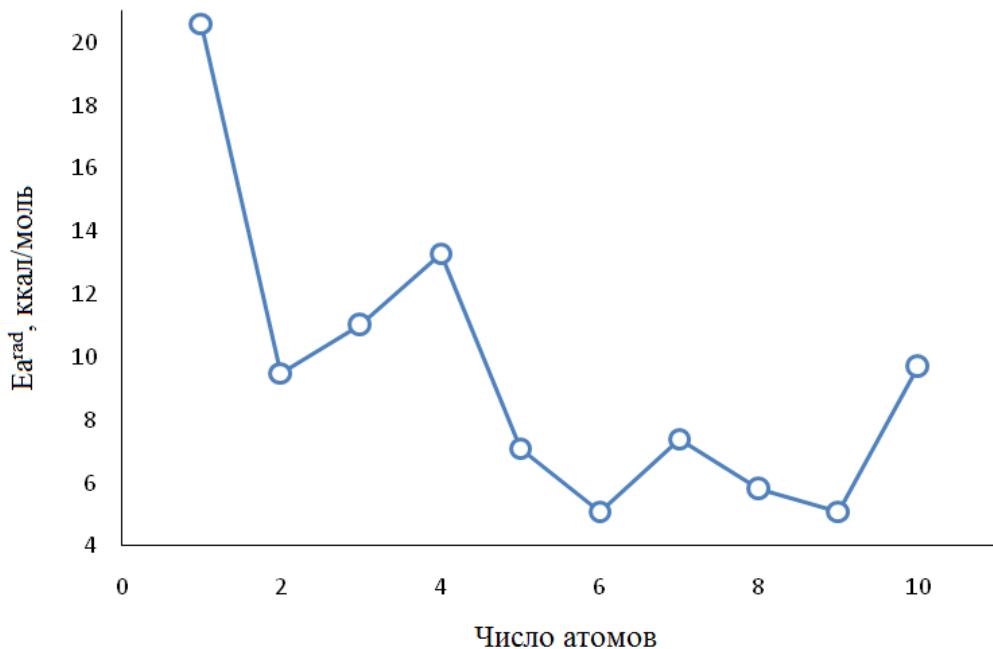
Зависимости  $E_a$ ,  $\Delta_{\text{dis}}E^{\text{rad}}$  и  $E_a^{\text{rad}}$  от  $n$  (рисунки. 4.4 – 4.6) сильно немонотонны, что обусловлено дискретностью изменения свойств кластеров в зависимости от  $n$ .



**Рисунок 4.4** - Зависимость энергии активации молекулярного канала реакции ( $E_a^{\text{mol}}$ ) от  $n$



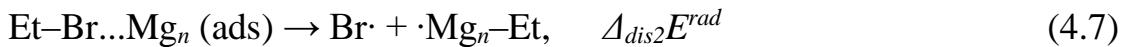
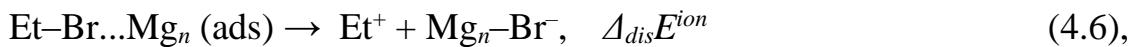
**Рисунок 4.5** - Зависимость энергии реакции  $\text{EtBr}... \text{Mg}_n \rightarrow \text{Et}\cdot + \cdot\text{Mg}_n\text{Br}_{(\text{surf})}$  от  $n$



**Рисунок 4.6** - Зависимость энергии активации радикального пути образования  $\text{Et}-\text{Mg}_n-\text{Br}$  ( $E_a^{\text{rad}}$ ) от  $n$

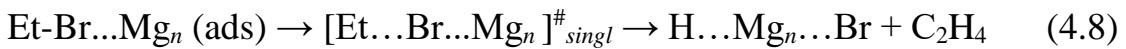
Образование радикальных пар при диссоциации связи C–Br на кластере является энергоэффективным процессом, но четкой зависимости  $\Delta_{\text{dis}}E^{\text{rad}}$  от  $n$  не наблюдается (рисунок 4.5).

Чтобы оценить вклад конкурирующих нерадикальных реакций, были рассчитаны энергии реакции дополнительных ионных и радикальных процессов:



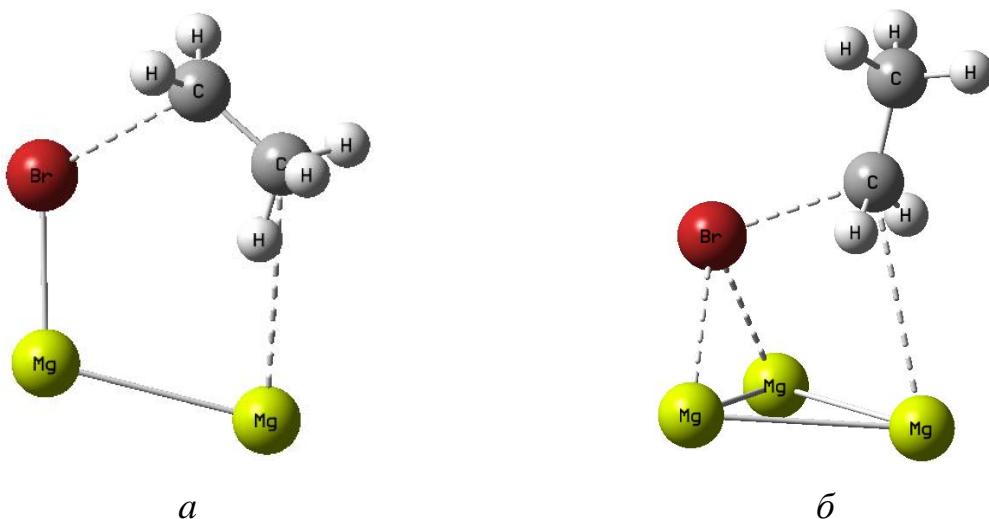
Значения  $\Delta_{dis}E^{ion}$  по данным, полученным для кластеров с  $n = 5 - 9, 15$  и  $19$ , находятся в диапазоне  $129 - 139$  ккал/моль. Значения  $\Delta_{dis2}E^{rad}$ , полученные для  $n = 6 - 8, 10$  и  $15$ , находятся в диапазоне  $39 - 46$  ккал/моль. Таким образом, обе вышеупомянутые реакции весьма неблагоприятны в вакууме. Это согласуется с наблюдением, что образование молекулярного брома как продукта рекомбинации атомов брома в экспериментальных условиях никогда не наблюдалось.

Внутренний анализ координат реакции для молекулярного канала реакции привел к дополнительному пути, ведущему к образованию молекулы этилена:



В некоторых случаях (например, для кластеров с  $n = 6$  и  $8$ ) эта реакция была единственным активированным процессом.

Изучение структуры переходных состояний позволяет сделать вывод, что путь реакции определяется положением реакционноспособной группы атомов в переходном состоянии, структура которого, в свою очередь, зависит от структуры адсорбционного комплекса. Основное различие между переходными состояниями для основного молекулярного направления (4.3) и неблагоприятного канала (4.8) сводится к ориентации группы  $\text{C}_2\text{H}_5$  относительно поверхности кластера и различному межатомному разделению  $\text{Br}...\text{C}$  в структуре переходного состояния. Этильный фрагмент, ориентированный группой  $\text{CH}_2$  вверх и большим атомным расстоянием  $\text{Br}...\text{C}$  в переходном состоянии, способствует побочной реакции. Напротив,  $\text{Et}\cdot$  радикал, ориентированный группой  $\text{CH}_2$  к поверхности кластера, определяет основной канал реакции, приводящий к образованию продукта  $\text{EtMg}_n\text{Br}$ .



**Рисунок 4.7** - Разница в структурах переходного состояния для основного (*а*) и побочного (*б*) каналов реакции

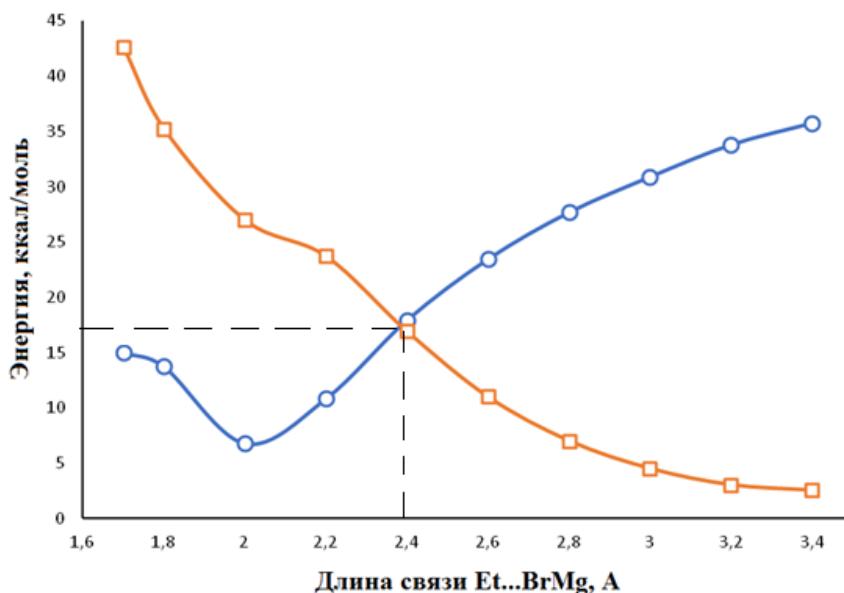
Таким образом, тип координации молекулы этилбромида на поверхности кластера магния определяет дальнейший путь реакции.

Для вертикально скоординированного комплекса  $Mg_n \dots EtBr$  с валентным углом  $C-Br-Mg \approx 180^\circ$  по результатам расчета в переходном состоянии связь  $C-Br$  удлиняется по сравнению со связью  $C-Br$  в адсорбционном комплексе, группа  $CH_2$  становится плоской, фрагмент  $C_2H_5$  поворачивается метильной группой к кластеру. Для случая побочной (смешанной) атаки может быть реализован любой путь, и предпочтение канала будет в большей степени зависеть от структуры поверхности (кластера) и направления координации.

Образование свободнорадикальной пары, соответствующей уравнению (4.2), представляет особый интерес. Для оценки энергии активации этого процесса было проведено частично релаксированное сканирование ППЭ вдоль координаты реакции, соответствующее отрыву этильного радикала в синглетном и триплетном состояниях при  $n = 1 - 10$ . Пример полученных профилей ППЭ для  $n = 10$  показан на рисунке 4.8.

Как видно из рисунка 4.8, процесс начинается на синглетной ветви ППЭ и продолжается на триплетной ветви после переворота спина на расстояниях около 2,4 Å. Удлинение связи на синглетной ветви ППЭ приводит к увеличению энергии, тогда как дальнейшее движение на триплетной ветви ППЭ приводит к

уменьшению энергии. Энергию точки пересечения синглетного и триплетного членов можно рассматривать как приблизительную оценку энергии активации всего процесса. Энергии активации процесса образования радикальной пары, определенные этим методом, приведены в таблице 4.3. Энергия активации образования этильного радикала при диссоциации связи C–Br в молекуле, адсорбированной на кластере  $Mg_n$ , медленно и немонотонно уменьшается с 13,3 ккал/моль для  $n = 1 - 3$  до 5,1 ккал/моль для  $n = 6 - 10$ .



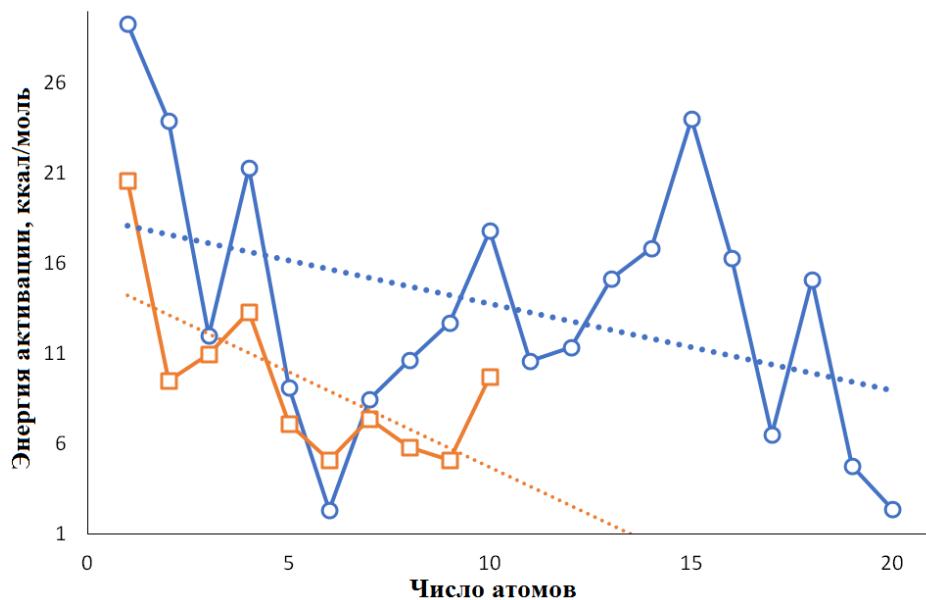
**Рисунок 4.8** - Типичные потенциальные кривые отрыва радикала Et<sup>·</sup> от адсорбционного комплекса EtBr...Mg<sub>10</sub> в синглетном ( $\circ$ ) и триплетном ( $\square$ ) состояниях, рассчитанные на уровне теории B3PW91/6-311++G(2d,2p)

Зависимость энергий активации реакции образования Et–Mg <sub>$n$</sub> –Br ( $E_a^{\text{mol}}$ ) для молекулярного пути и радикального пути ( $E_a^{\text{rad}}$ ) от  $n$  показана на рисунке 4.9.

Как видно из рисунка 4.9, образование радикальной пары, происходящее с переворотом спина кинетически более благоприятно для малых и средних кластеров ( $n < 18$ ). Единственным исключением является реакция на кластере Mg<sub>6</sub>, где неблагоприятная реакция образования C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> имеет более низкую энергию активации. Однако энергия активации молекулярного пути при  $n = 19$  и 20 ниже, чем соответствующее значение  $E_a^{\text{rad}}$  для  $n = 10$ .

Таким образом, хотя радикальный путь является более предпочтительным для небольших и средних кластеров, энергия активации молекулярного пути может быть конкурентоспособной в случае более крупных кластеров.

Следует также отметить, что энергия точки пересечения не определяет кинетическую скорость образования радикальной пары напрямую, поскольку квантовая вероятность переворота спина может иметь малую величину в зависимости от многих факторов.



**Рисунок 4.9** - Взаимосвязь между энергией активации реакции  $Mg_n...EtBr = Et-Mg_n-Br$  (процесс  $\circ$ ,  $E_a^{\text{mol}}$ , 4.2б), величиной барьера активации для радикального пути ( $\square$ ,  $E_a^{\text{rad}}$ , первая стадия процесса 4.2а) и числом атомов в кластере. Линия тренда показана пунктирной линией. Расчеты выполнены методом B3PW91/6-311++G (2d,2p)

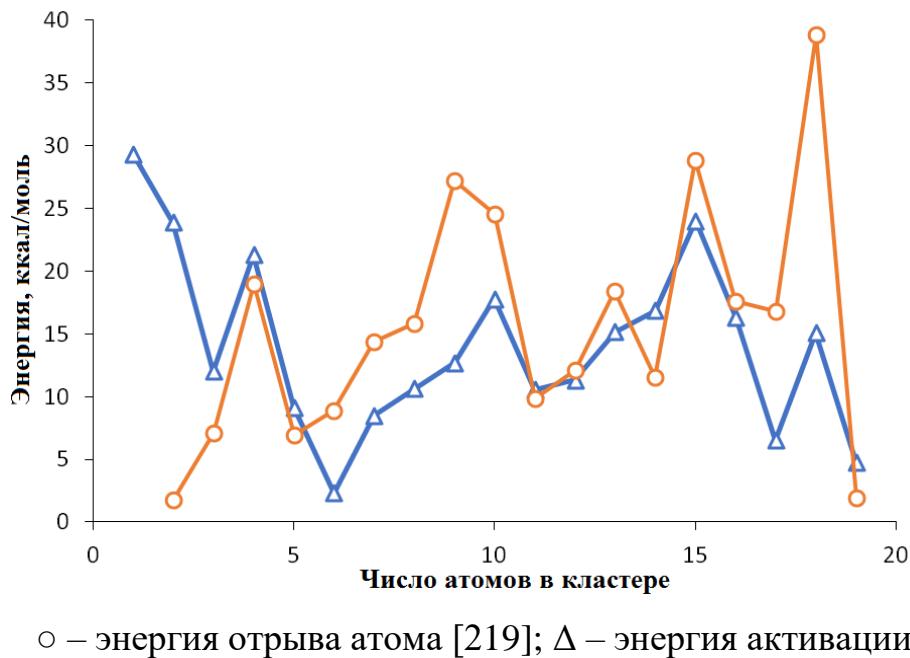
Экспериментально определенное значение энергии активации образования реактива Гриньяра для реакции магния с этилбромидом (2 моль/л) в диэтиловом эфире при комнатной температуре составляет около 9,3 ккал/моль [234]. Полученные значения энергий активации средних и более крупных кластеров близки к этому экспериментальному значению. Кроме того, как обсуждалось выше, реакции (4.2б) и (4.3) должны иметь сходные реакционные барьеры. Таким образом, ограничивающая стадия реакции (4.2) также должна иметь энергию активации, близкую к  $E_a^{\text{mol}}$ .

Трудности в определении свободнорадикальных и молекулярных путей объясняются тем, что эти пути имеют сходные кинетические барьеры. Энергия активации стадии десорбции выше, чем значения  $E_a^{\text{mol}}$  и  $E_a^{\text{rad}}$ , и, таким образом, кажущаяся энергия активации может отличаться от этих значений, если условия реакции обеспечивают удаление продукта в объем.

Как видно из рисунка 4.9, значения  $E_a$  демонстрируют немонотонный характер для радикального и, особенно, молекулярного путей реакции. Самые низкие значения  $E_a^{\text{mol}}$  характерны для кластеров с  $n = 3, 5 - 8, 11, 17, 19, 20$ . Наибольшие значения соответствуют  $n = 4, 10, 15$  и  $18$ .

В работе [219] были проанализированы кластеры  $\text{Mg}_2 - \text{Mg}_{31}$  с точки зрения эволюции их пространственной структуры, электронных, термодинамических свойств и потенциальной реакционной способности в реакции Гриньяра. Немонотонность характеристик реакционноспособности ( $\Delta_{\text{ads}}E$ ,  $E_a$ ) может быть результатом немонотонности свойств самих кластеров. Вероятно, различия в модах и энергиях координации молекулы  $\text{EtBr}$  только усиливают эту тенденцию, становясь дополнительной причиной появления резких максимумов и минимумов на графиках. Кроме того, резкие отклонения отдельных значений  $E_a$  от линий тренда могут указывать на влияние атомов и групп атомов с высокой реакционной способностью и выгодным пространственным расположением внутри кластера. Центры с низким координационным числом, соединяющие слабосвязанные атомы, атомы с аномальными значениями электронной плотности и частичного заряда могут выступать в качестве таких реактивных центров.

Сказанное выше подтверждается выявленной символической связью энергии отрыва атома (минимальная энергия процесса  $\text{Mg}_n \rightarrow \text{Mg}_{n-1} + \text{Mg}$  [219]) с энергией активации  $E_a^{\text{mol}}$  реакции  $\text{Mg}_n \dots \text{EtBr} \rightarrow \text{Et}-\text{Mg}_n-\text{Br}$  (рисунок 4.10).



**Рисунок 4.10** - Симбатные зависимости средней энергии отрыва атома от кластера  $Mg_n$  с энергией активации реакции  $Mg_n...EtBr \rightarrow Et-Mg_n-Br$  от  $n$

Симбатные зависимости, показанные на рисунке 4.10, могут быть объяснены следующим образом. При образовании адсорбционного комплекса  $EtBr...Mg_n$  геометрия кластера изменяется незначительно. Однако намного более существенная перестройка его основы происходит во время формирования переходного состояния. В свою очередь, чем стабильнее структура, тем меньше она подвергается пространственной перестройке и тем большую энергию активации должна иметь реакция с ее участием.

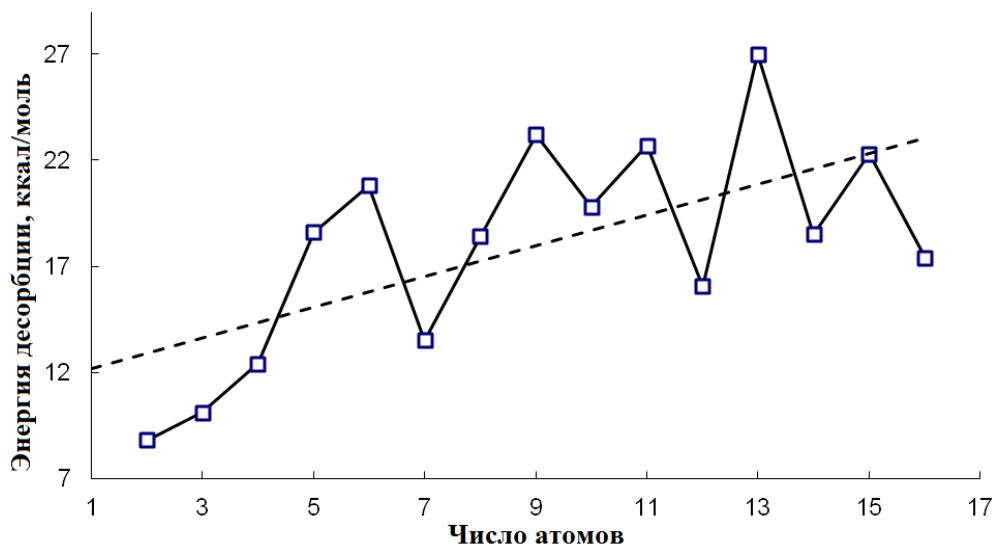
Энергия отрыва – это комбинированная переменная, которая включает, с одной стороны, энергию, необходимую для отрыва атома от кластера, и, с другой стороны, энергию релаксации в результате перестройки кластера.

Фактически, данная корреляция показывает связь между энергией реорганизации кластера в случае отрыва одного атома от остова и энергией реструктуризации того же кластера при формировании переходного состояния. Чем выше энергия разрыва атома для кластера  $Mg_n$ , тем больше энергии расходуется на реорганизацию кластера  $Mg_{n-1}$ , и тем выше энергия активации реакции (4.2б).

#### *4.3 Стадия десорбции продукта*

Рассчитанная энергия десорбции продукта  $\Delta_{\text{des}}E$ , т. е. изменение общей энергии системы в ходе реакции (4.4), приведена в последнем столбце таблицы 4.2. Согласно представленным данным, рассчитанные значения превышают энергии активации  $E_a^{\text{mol}}$  молекулярного пути для кластеров с одинаковым количеством атомов. Единственным исключением являются кластеры  $Mg_2 - Mg_4$  и  $Mg_{15}$ , для которых  $E_a^{\text{mol}}$  превышает  $\Delta_{\text{des}}E$ . Таким образом, значение  $\Delta_{\text{des}}E$  можно одновременно рассматривать как оценку энергии активации реакции (5).

Зависимость энергии десорбции от нуклеарности кластера показана на рисунке 4.11.



**Рисунок 4.11** - 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 (рисунок 4.2). Различные максимумы

соответствуют кластерам с  $n = 6, 9, 11$  и  $13$ , тогда как минимумы соответствуют  $n = 7, 12, 14, 16$ , а также малым кластерам  $Mg_2 - Mg_4$ .

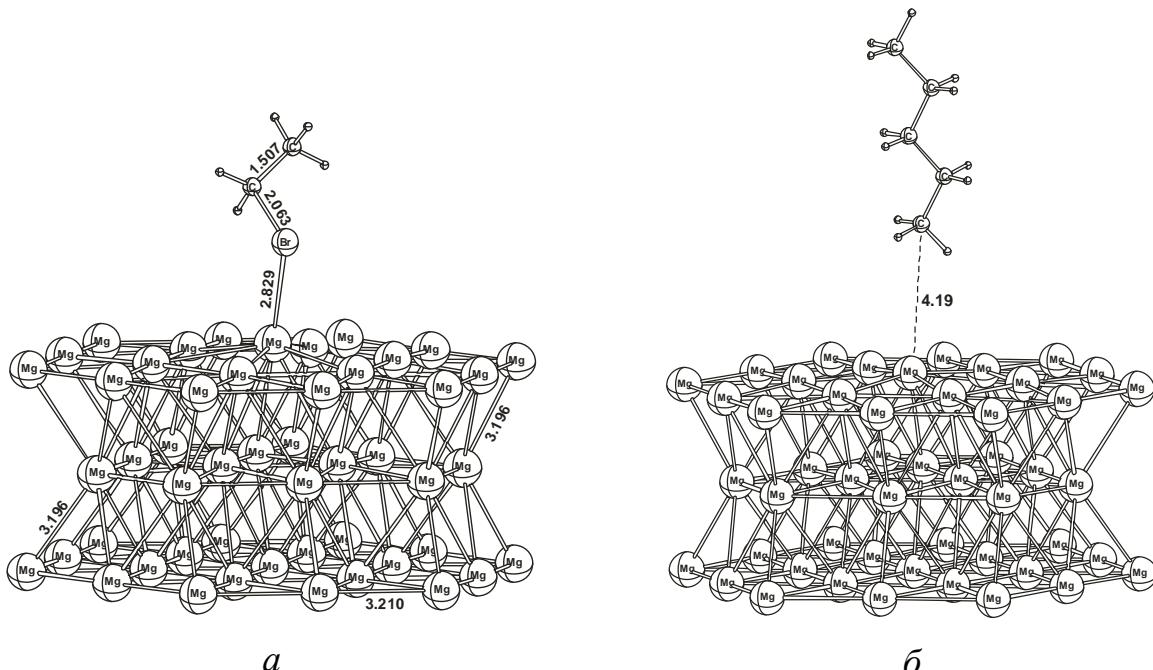
Энергия активации молекулярного и радикального каналов образования  $EtMg_nBr$  уменьшается с увеличением  $n$ , она меньше энергии десорбции. Напротив, энергия десорбции увеличивается с ростом  $n$ . Можно сделать вывод, что десорбция  $EtMgBr$  является основной лимитирующей стадией для систем со средним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

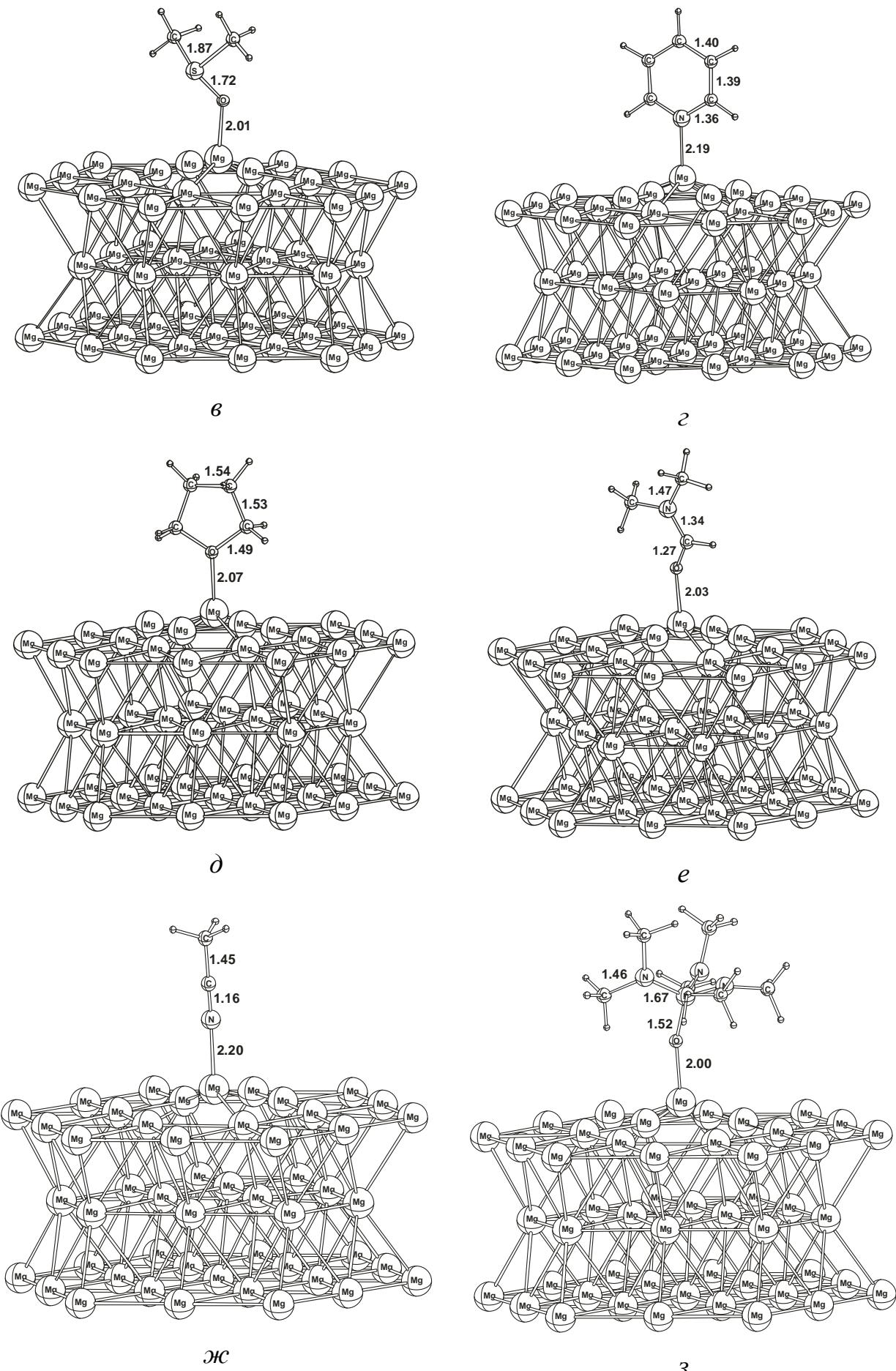
Следует отметить, что реакция (4.4) является стадией, ограничивающей скорость всего процесса образования Гриньяра, только в том случае, когда продукт удаляется в объем системы, а химическая скорость рассчитывается на основе концентрации продукта. Это справедливо для обычных условий синтеза в растворе. 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 стадии будет реакция (4.3) с кинетическим барьером  $\Delta E_a^{\text{mol}}$ .

## Глава 5 Влияние коадсорбции органических молекул на поверхностную реакцию алкилгалогенидов

Реакция Гриньара представляет собой гетерогенный процесс, поэтому все превращения на поверхности металлического магния протекают с участием адсорбированных молекул реагентов: окислителя и координирующего растворителя.

Прежде чем оценивать влияние растворителя на особенность протекания отдельных стадий брутто процесса, был выполнен квантовохимический расчёт адсорбционных мономолекулярных комплексов типа  $Mg_{50}-L$  и  $Mg_{50}-EtBr$ , включающий предварительную частичную оптимизацию. Их геометрия представлена на рисунке 5.1.





**Рисунок 5.1** - Геометрия адсорбционных комплексов  $Mg_{50}-L$ :  $a-L = EtBr$ ,  $\delta-L =$  = н-пентан,  $\sigma-L = DMSO$ ,  $\varphi-L =$  пиридин,  $\partial-L = TG\Phi$ ,  $e-L = DMFA$ ,  $\chi-L =$  ацетонитрил,  $z-L = GMFTA$  по результатам частичной оптимизации методом B3PW91/6-31G(d)

Энергетические характеристики образования комплексов типа  $Mg_{50}-L$  приведены в таблице 5.1.

**Таблица 5.1** - Энергия адсорбции  $\Delta E$  молекул аprotонных растворителей  $L$  на кристаллографической плоскости (0001) кластера  $Mg_{50}$  и полная энергия  $E_{tot}$  систем  $Mg_{50}-L$  и  $Mg_{50}-EtBr$  по результатам расчёта методом B3PW91/6-31G(d)

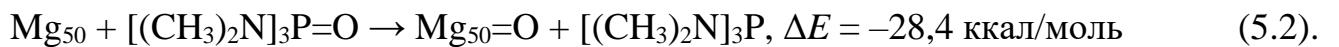
<b>№</b>	<b><math>L</math></b>	<b><math>E_{tot}</math>, а.е.</b>	<b><math>-\Delta E</math>, ккал/моль</b>
1	н-пентан	-10200,0824953	0,2
2	ацетонитрил	-10135,3259412	10,4
3	TГФ	-10234,9975520	13,8
4	ДМФА	-10251,0553119	17,3
5	ДМСО	-10555,7241063	20,9
6	пиридин	-10250,8216210	19,2
7	ГМФТА	-10822,7610625	22,5
8	этилбромид <sup>a</sup>	-12653,1983654	19,2
9	этилбромид <sup>b</sup>	-12653,1997997	20,1

Примечание:  $a$  – синглетная форма,  $\delta$  – триплетная форма

Данные таблицы 5.1 получены по результатам частичной оптимизации геометрии комплексов  $Mg_{50}-L$  и  $Mg_{50}-EtBr$ , в ходе которой свободными оставались атомы адсорбата и 10 атомов кластера, ближайших к центру координации молекулы.

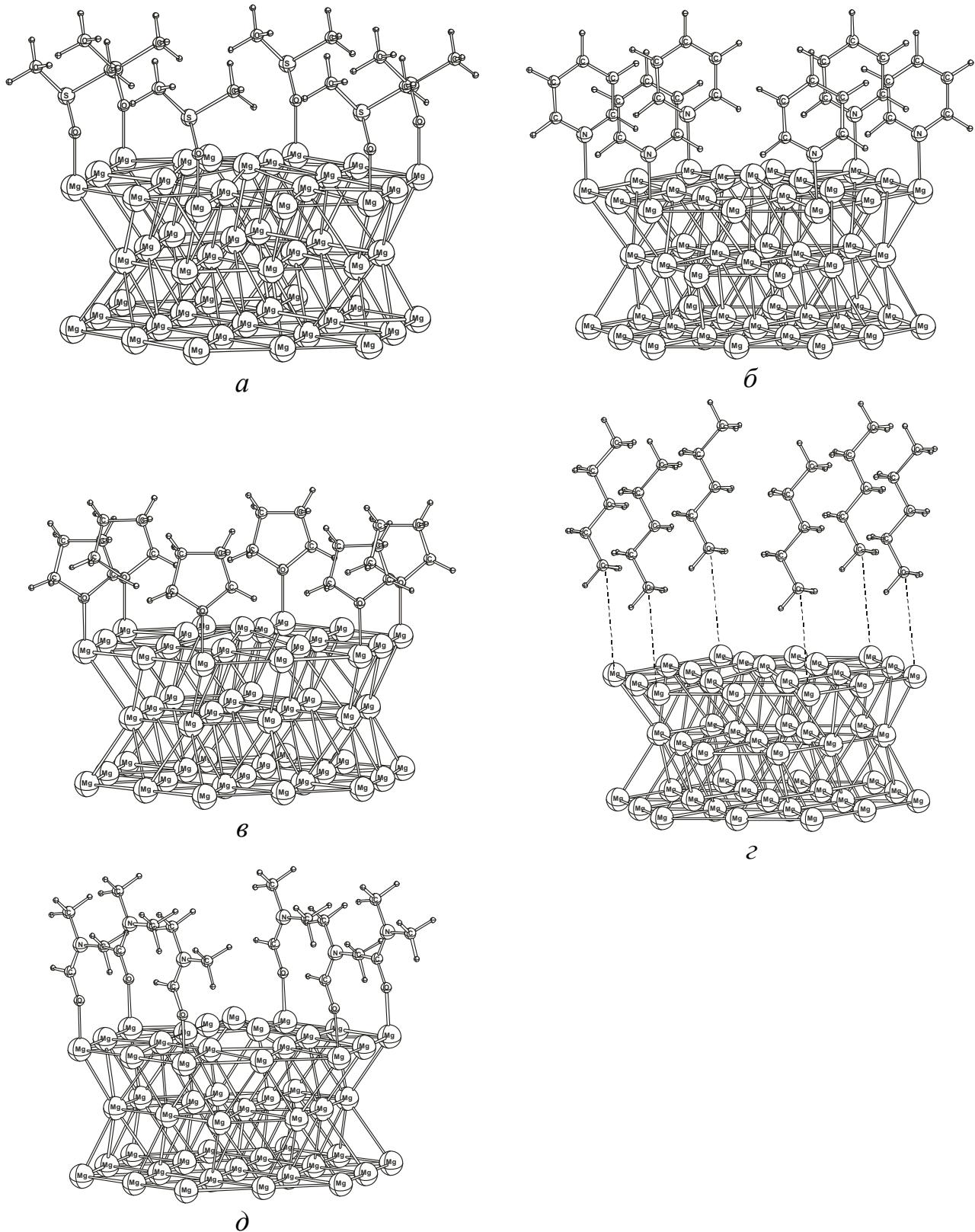
Следует отметить, что ДМФА, ДМСО, ГМФТА и прочие родственные по строению соединения при адсорбции на металлической поверхности способны

сильно деформироваться вплоть до полной деструкции молекул адсорбата. В частности, проведён расчёт для гипотетических маршрутов (5.1) и (5.2):



Исходя из значений энергии активации этих процессов, можно сделать вывод о лёгкости их протекания (особенно в случае ДМСО). Поэтому одной из причин низкой нуклеофильной активности данных растворителей в реакции Гриньяра, приводящей практически к полному торможению процесса, являетсяdezактивация основных активных центров за счёт деструкции молекулярного адсорбата. Следует полагать, что аналогичная картина будет наблюдаться и в случае других молекулярных агентов, содержащих двойную связь при валентно-ненасыщенном гетероатоме (S, P, Si, As и др.).

Считая, что область, включающая реакционный центр, на котором осуществляется основной цикл превращений, однородна в пределах нескольких десятков трансляций и, учитывая многократный избыток растворителя в системе, можно ожидать, что поверхность металла покрыта сетью адсорбированных молекул среды. На это указывают не только высокие значения энергии взаимодействия отдельных донорных молекул с поверхностью, но и многочисленные данные [184] по изучению кинетики в родственных системах. В данном исследовании адсорбция *n*-донорных молекул на реальной металлической поверхности учитывалась с помощью моделей, включающих кластер Mg<sub>50</sub> с шестью молекулами L, скординированными по вершинам правильного шестиугольника на периферических атомах плоскости (0001) (рисунок 5.2).



**Рисунок 5.2** - Модели адсорбционных комплексов, включающие шесть адсорбированных молекул на поверхности кластера  $Mg_{50}$ . Геометрия получена по результатам частичной оптимизации методом B3PW91/6-31G(d): *а* – ДМСО, *б* – пиридин, *в* – ТГФ, *г* – пентан, *д* – ДМФА

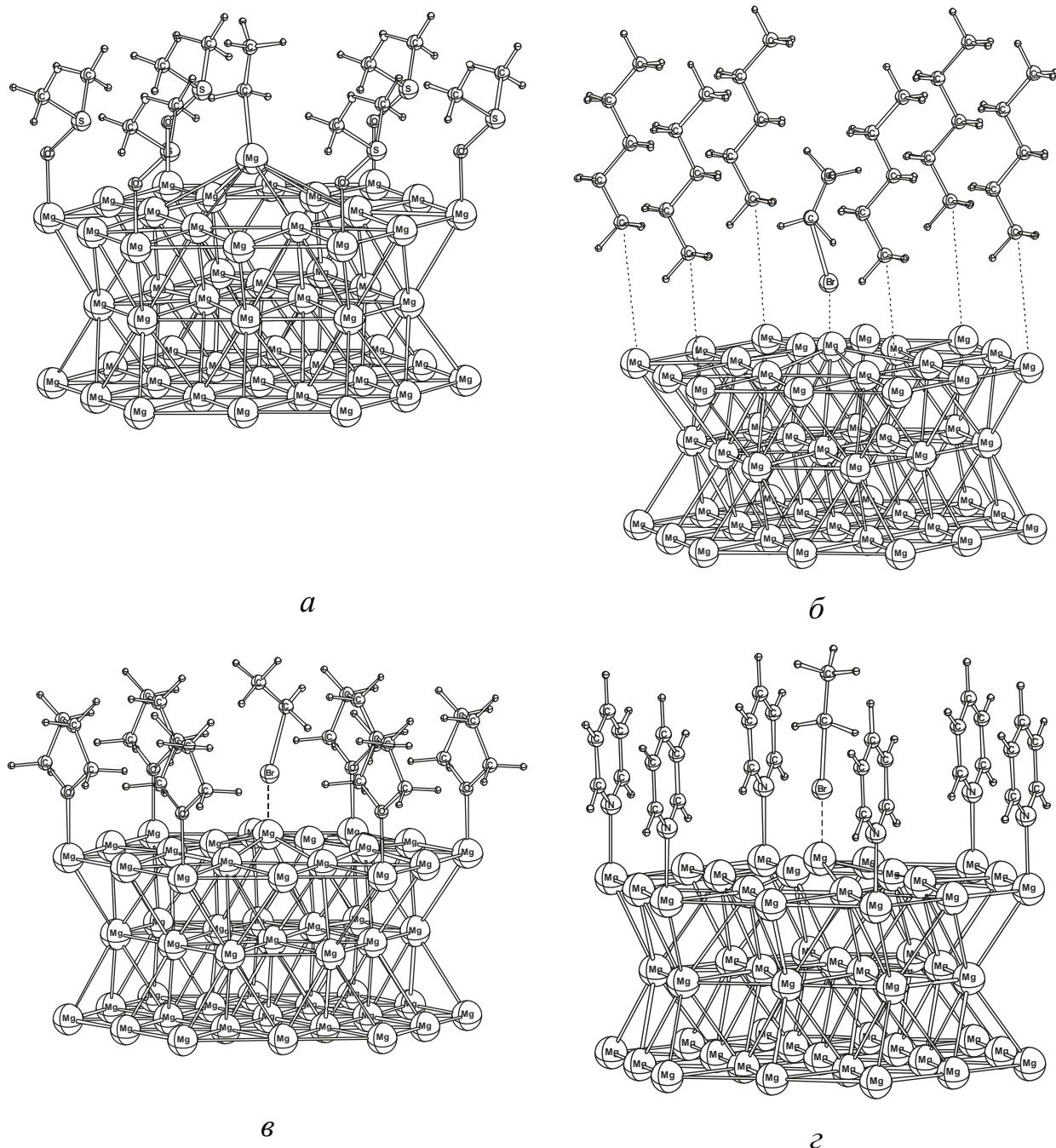
Допускается, что при смещении адсорбированных молекул с центра базальной плоскости кластера на его периферию (краевые атомы), геометрия молекул  $L$  в комплексе  $Mg_{50}-L_6$  остаётся такой, как если бы они продолжали быть связанными с центральным атомом плоскости (0001) кластера  $Mg_{50}$ . В действительности это условие должно выполняться в силу статистической однородности поверхности металла, не содержащей в пределах нескольких десятков трансляций существенных нарушений. Энергетические характеристики образования адсорбционных комплексов состава  $Mg_{50}-L_6$  при размещении молекул координирующих растворителей по узлам правильного шестиугольника представлены в таблице 5.2, из которой следует, что энергия адсорбции шести молекул меньше суммы энергий адсорбции отдельных молекул, кроме ДМСО. Это, вероятно, объясняется существованием некоторого межмолекулярного отталкивания в системе  $Mg_{50}-L_6$ . Для диметилсульфоксида наблюдается аномально низкое значение энергии адсорбции шести молекул, что, вероятно, частично связано с сильной релаксацией и изменением геометрии молекул на поверхности металла, а также с неполным учётом изменения электронного состояния атома серы при образовании комплекса.

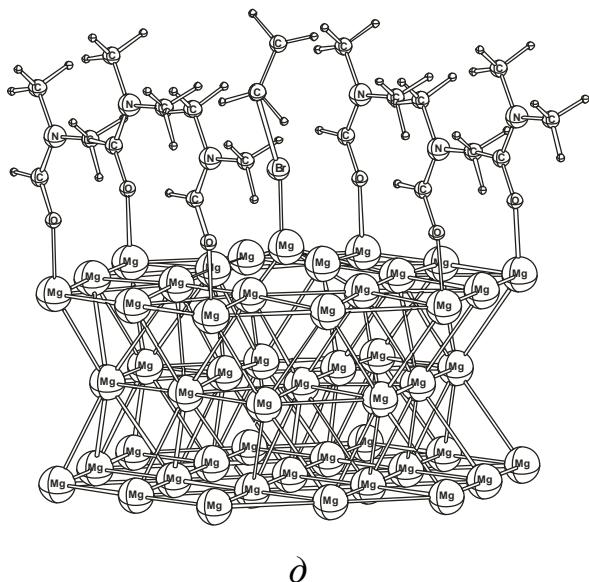
**Таблица 5.2** - Энергия адсорбции  $\Delta E$  шести молекул аprotонных растворителей  $L$  на кристаллографической плоскости (0001) кластера  $Mg_{50}$  и полная энергия  $E_{\text{tot}}$  системы  $Mg_{50}-L_6$  по результатам расчёта

№	$L$	$E_{\text{tot}}$ , а.е.	$-\Delta E$ , ккал/моль
1	н-пентан	-11188,3675042	-0,2
2	ТГФ	-11396,3297968	68,7
3	ДМФА	-11493,2281953	69,6
4	ДМСО	-13320,4208792	126,2
5	пиридин	-11491,2510470	64,6

Для оценки влияния растворителя на энергию адсорбции этилбромида на поверхности кластера  $Mg_{50}$ , а также на изменение характера распределения

электронной плотности, выполнен квантовохимический расчёт для адсорбционных комплексов состава  $L_6\text{-Mg}_{50}\text{-EtBr}$  ( $L = n\text{-пентан, ТГФ, ДМФА, ДМСО, пиридин}$ ), представляющих собой координированную молекулу этилбромида на центральном атоме магния плоскости (0001), находящуюся в поле симметричного окружения шести молекул координирующих растворителей (Рисунок 5.3).





**Рисунок 5.3** - Геометрия адсорбированной молекулы EtBr в координационном окружении шести молекул аprotонных растворителей на кластере Mg<sub>50</sub>: *a* – ДМСО, *б* – *n*-пентан, *в* – ТГФ, *г* – пиридин, *д* – ДМФА

Аналогичная оценка выполнена для случая, когда на центральном атоме магния плоскости (0001) адсорбируется молекула растворителя L в окружении шести таких же молекул. Структура данных систем L<sub>6</sub>–Mg<sub>50</sub>–L идентична приведённым на рисунке 5.3: этилбромид в центре замещён на L, геометрия систем отличается несущественно.

Помещение молекул окислителя (этилбромида) и растворителя в окружение шести адсорбированных на кластере молекул L можно рассматривать как модель сольватации соответствующих молекул на поверхности металла аprotонным растворителем L. С другой стороны, комплексы типа L<sub>6</sub>–Mg<sub>50</sub>–L и L<sub>6</sub>–Mg<sub>50</sub>–EtBr являются моделями реакционных центров поверхности металлического магния в окружении хемосорбированных молекул координирующих аprotонных растворителей. Энергетические характеристики адсорбции молекул L и EtBr на кластере Mg<sub>50</sub>–L<sub>6</sub> при координации молекулы на центральный атом базальной плоскости (0001) кластера сведены в таблице 5.3.

**Таблица 5.3** - Энергетические характеристики образования адсорбционных комплексов  $L_6\text{--Mg}_{50}\text{--L}$ ,  $\Delta E_L$  и  $L_6\text{--Mg}_{50}\text{--EtBr}$ ,  $\Delta E_{EtBr}$ , полная энергия данных систем  $E_{tot, L}$  и  $E_{tot, EtBr}$  соответственно

<b>№</b>	<b><i>L</i></b>	<b><math>E_{tot, L}</math>, а.е.</b>	<b><math>E_{tot, EtBr}</math>, а.е.</b>	<b><math>-\Delta E_L</math>, ккал/моль</b>	<b><math>-\Delta E_{EtBr}</math>, ккал/моль</b>
1	<i>n</i> -пентан	-11386,0247302	-13839,1403819	0,1	19,3
2	ТГФ	-11628,6437566	-14047,0936139	9,3	13,7
3	ДМФА	-11740,9273467	-14143,4073570	9,6	14,2
4	ДМСО	-13873,5265948	-15971,3426894	10,7	14,7
5	Пиридин	-11739,3905133	-14142,0197762	11,9	16,7

Как видно из таблицы 5.3, 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. Величина  $\Delta E_i$  рассчитывалась следующим образом:

$$\Delta E_i = E_{tot, i} - (E_{tot} + E_i) \quad (5.3),$$

где  $E_{tot, i}$  – полная энергия комплекса  $L_6\text{--Mg}_{50}\text{--L}$  или  $L_6\text{--Mg}_{50}\text{--EtBr}$ ,  $E_{tot}$  – полная энергия комплекса  $L_6\text{--Mg}_{50}$ ,  $E_i$  – полная энергия оптимизированной молекулы адсорбата ( $L$  или  $EtBr$ ).

Таким образом, величины  $\Delta E_L$  и  $\Delta E_{EtBr}$  являются энергиями адсорбции молекул  $L$  и  $EtBr$  на поверхности магния с учётом формирования поверхностной сольватной оболочки.

Значения  $\Delta E_{EtBr}$  всегда больше по абсолютной величине, чем  $\Delta E_L$  для одного и того же  $L$ . Следует ожидать, что молекулы окислителя будут вытеснять слабо связанные с поверхностью молекулы  $L$ , что и происходит в действительности. То есть адсорбированные на поверхности магния молекулы донорного растворителя делают её селективной и неэквивалентной в отношении дальнейшей координации

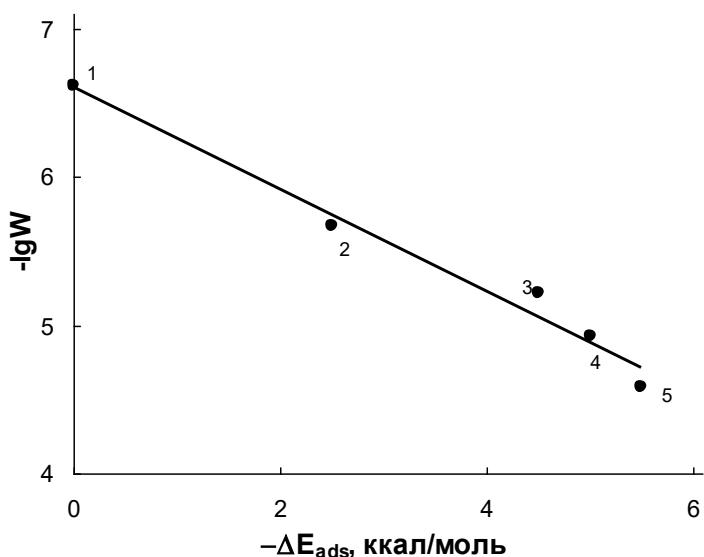
молекул окислителя. В большом цикле экспериментальных работ установлено, что скорость окисления компактных металлов, в том числе и магния, начинает экстремально снижаться при достижении начальной концентрации окислителя определённой величины. Этот эффект получил объяснение как конкуренция между электронодонорными частицами ( $\text{EtBr}$  и  $L$  в данном случае) за активные центры поверхности. Однако разница между  $\Delta E_L$  и  $\Delta E_{\text{EtBr}}$  очень невелика и для всех растворителей (кроме *n*-пентана) примерно одинакова: 4,0 – 4,8 ккал/моль. Конкуренция за активные центры с термодинамической точки зрения не может выступать решающим фактором влияния среды на общую скорость реакции Гриньяра. Молекулы пентана практически не влияют на энергию адсорбции молекул окислителя, действуя аналогично вакууму.

При изучении реакции Гриньяра в вакууме [148] было установлено, что наибольшей энергией по абсолютному значению с термодинамической точки зрения, характеризуется стадия адсорбции молекул окислителя на поверхности кристалла и десорбция продуктов реакции с поверхности в объём. Очевидно, растворитель должен облегчать протекание именно этих стадий, ускоряя процесс в целом. Результаты расчёта демонстрируют понижение энергии адсорбции (по абсолютной величине) молекул окислителя в окружении полярных молекул растворителя, что при прочих равных условиях (пространственной конфигурации координационного окружения и инвариантности влияющих физико-химических факторов) означает рост термодинамического потенциала адсорбции. Адсорбция электронодонорных молекул на кластере вблизи реакционного центра существенно меняет энергетическую координатуfigуративной точки реакции на потенциальной поверхности. Наиболее заметно этот эффект проявляется в ТГФ, в наименьшей степени – в пентане. Результаты расчёта этих величин позволили расположить рассмотренные пять растворителей в ряд по уменьшению энергии адсорбции  $\Delta E_{\text{EtBr}}$  молекул окислителя (в окружении шести молекул растворителя  $L$ ):



Симбатно падает скорость прямого окисления магния этилбромидом в соответствующих растворителях. Корреляция экспериментально регистрируемой скорости процесса с изменением энергии десорбции молекулярного реагента Гриньара с поверхности по отношению к вакууму представлена на рисунке 5.4.

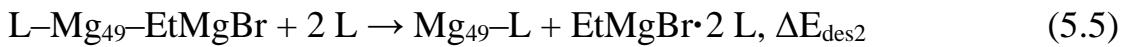
Ускорение реакции Гриньара в аprotонных растворителях достигается благодаря оптимизации баланса энергии адсорбции исходных реагентов на металлической поверхности и десорбции с неё конечного продукта с высвобождением новых активных центров. При этом сама поверхностная реакция вряд ли способна лимитировать скорость брутто-реакции.



**Рисунок 5.4** - Корреляция снижения величины энергии адсорбции этилбромида на поверхности кластера  $Mg_{50}$  с отрицательным десятичным логарифмом экспериментально измеренной скорости ( $g/cm^2 \cdot \text{мин}$ ,  $C(EtBr) = 1,5 \text{ M}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ) окисления магния этилбромидом в различных растворителях: 1 – *n*-пентан, 2 – пиридин, 3 – ДМСО, 4 – ДМФА, 5 – ТГФ.  $r = 0,989$

Адсорбция седьмой молекулы растворителя  $L$  в окружении уже адсорбированных шести аналогичных молекул сопровождается уменьшением (по абсолютной величине) энергии взаимодействия  $L$  с кластером по сравнению с энергией адсорбции изолированной молекулы на кластере без дополнительно адсорбированных молекул среды. Это, с одной стороны, указывает на то, что минимум полной энергии системы  $Mg_{50}-L_n$  может быть достигнут при достаточно

плотном слое адсорбированных молекул L на поверхности кластера, т. е. при больших значениях *n*. Действительно, в реальных системах содержание растворителя, как правило, в 10 – 100 раз больше концентрации окислителя. С другой стороны, присутствие молекул растворителя заметно понижает энергетический барьер десорбции поверхностно связанного реактива Гриньара состава EtMgBr за счёт сольватации. Известно [149], что реактив Гриньара находится в растворе диэтилового эфира преимущественно в сольватированной форме  $\text{RMgX} \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$ . Полагая, что этилмагнийбромид способен образовывать сольватные комплексы аналогичного состава с молекулами других растворителей, была рассчитана энергия гипотетических процессов:



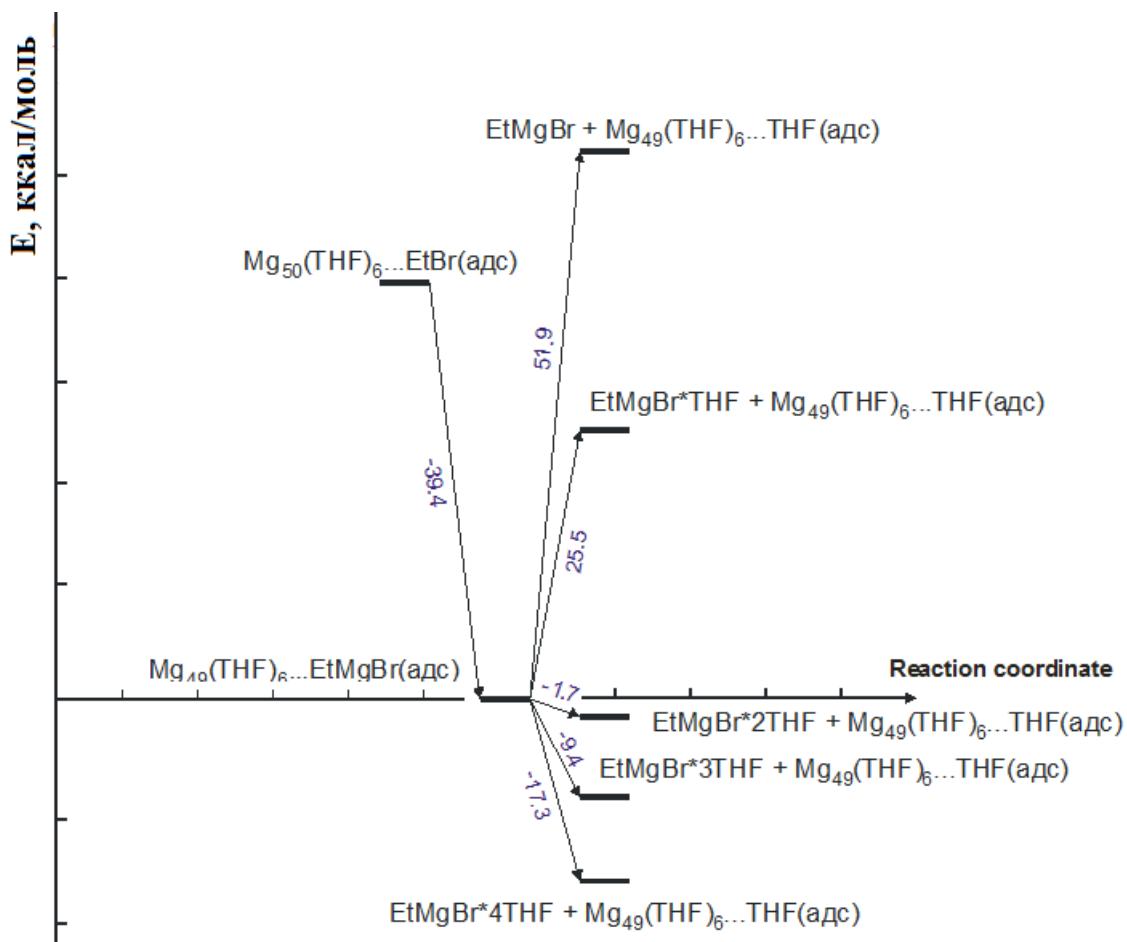
Данные по энергиям десорбции EtMgBr с поверхности кластера  $\text{Mg}_{49}$  в объём для вакуума и рассматриваемых растворителей представлены в таблице 5.4.

Как видно из таблицы 5.4 донорный аprotонный растворитель способен существенно понизить (в 2 – 2,5 раза) энергию десорбции продукта превращения в реакции Гриньара с металлической поверхности и даже сделать его самопроизвольным, способствуя более лёгкой регенерации активных центров поверхности с термодинамической точки зрения.

**Таблица 5.4** - Энергии десорбции EtMgBr с поверхности кластера  $\text{Mg}_{49}$  в объём реакционной системы для разных растворителей L (B3PW91/6-31G(d))

№	L	$\Delta E_{\text{des}1}$ , ккал/моль	$\Delta E_{\text{des}2}$ , ккал/моль
1	вакуум	39,3	39,3
2	ТГФ	20,2	2,0
3	ДМФА	19,9	-1,3
4	ДМСО	16,2	-9,4

Более детально десорбция адсорбированного продукта состава EtMgBr на кластере Mg<sub>49</sub> 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 5.5.



**Рисунок 5.5** - Энергетическая диаграмма влияния ТГФ на термодинамику элементарных стадий поверхностной реакции Гриньяра по результатам расчёта методом B3PW91/6-31G(d). Цифрами указаны энергетические эффекты в ккал/моль

Образование адсорбированного на центральном атоме магния этилмагнийбромида в окружении шести молекул ТГФ, т. е. комплекса состава Mg<sub>49</sub>(ТГФ)<sub>6</sub>...EtMgBr(adc), термодинамически чрезвычайно выгодно: общая

энергия системы понижается на 39,4 ккал/моль по отношению к адсорбционному комплексу  $Mg_{50}(TG\Phi)_6 \dots EtBr(adc)$ . 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 же растворителя вблизи реакционноспособной поверхности приводит к тому, что реагент Гриньяра переходит в объём системы в сольватированной форме. Как оказалось, сольватация способна существенно облегчить стадию десорбции продукта превращения. Сольват с двумя молекулами растворителя уже самопроизвольно покидает кристалл. Из рисунка 5.5 следует, что взаимодействие реагента 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  $EtMgBr \dots (TG\Phi)_2$  эффект понижения общей энергии системы падает примерно в 3 раза. Это указывает на то, что реагент 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.

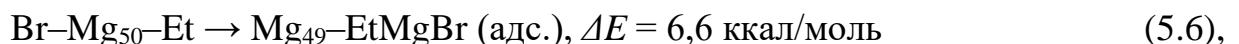
В реальных условиях (в сплошной среде растворителя) следует ожидать ещё большего эффекта понижения энергии адсорбции за счёт дополнительной электростатической стабилизации сольватных комплексов, которые могут включать более двух молекул.

Третьим возможным направлением влияния растворителя на ход процесса является активация магниевой поверхности. Энергия отрыва атома магния от кластера достаточно велика и составляет около 42,3 ккал/моль, что в несколько раз превышает экспериментально измеренную энергию активации реакции Гриньяра. Даже от дефектосодержащих кластерных структур за немногими исключениями отрыв одного или нескольких атомов магния протекает весьма сложно [26]. Однако в присутствии ТГФ отрыв атома от решётки происходит существенно легче. При этом по условию выполненного расчёта удалённый из кристаллического окружения атом оказывается в центре квазисольватного

комплекса. С ростом числа молекул ТГФ, приходящихся на один удалённый атом магния, эффект снижения энергии атомизации кластера растёт. Учитывая, что реальная поверхность металла покрыта сетью нарушений, влияние полярного растворителя на прочность связи внешних атомов с кристаллическим окружением может быть ещё сильнее.

Полная энергетическая схема превращений в системе Mg–EtBr с участием в качестве растворителей ацетонитрила, ТГФ, ДМФА, ДМСО, пиридина и ГМФТА приведена на рисунке 5.6.

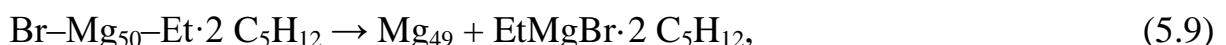
В работе [148] при изучении поверхностной реакции Гриньяра в отсутствии молекул растворителя указывалось на возможность образования предреакционного комплекса состава Br–Mg<sub>50</sub>–Et при разрыве связи C–Br в молекуле окислителя и адсорбции образовавшихся частиц. Образование данных интермедиатов энергетически очень выгодно. Сольватация и в данном случае существенно влияет на энергетику формирования реактива Гриньара:



Аналогичные результаты также получены для трансформации данного комплекса в конечный продукт, включающий изолированный молекулярный реагент Гриньара состава EtMgBr в сольватированной форме в комплексе с двумя молекулами координирующего растворителя.



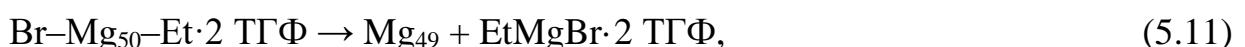
$$\Delta E = 45,9 \text{ ккал/моль},$$



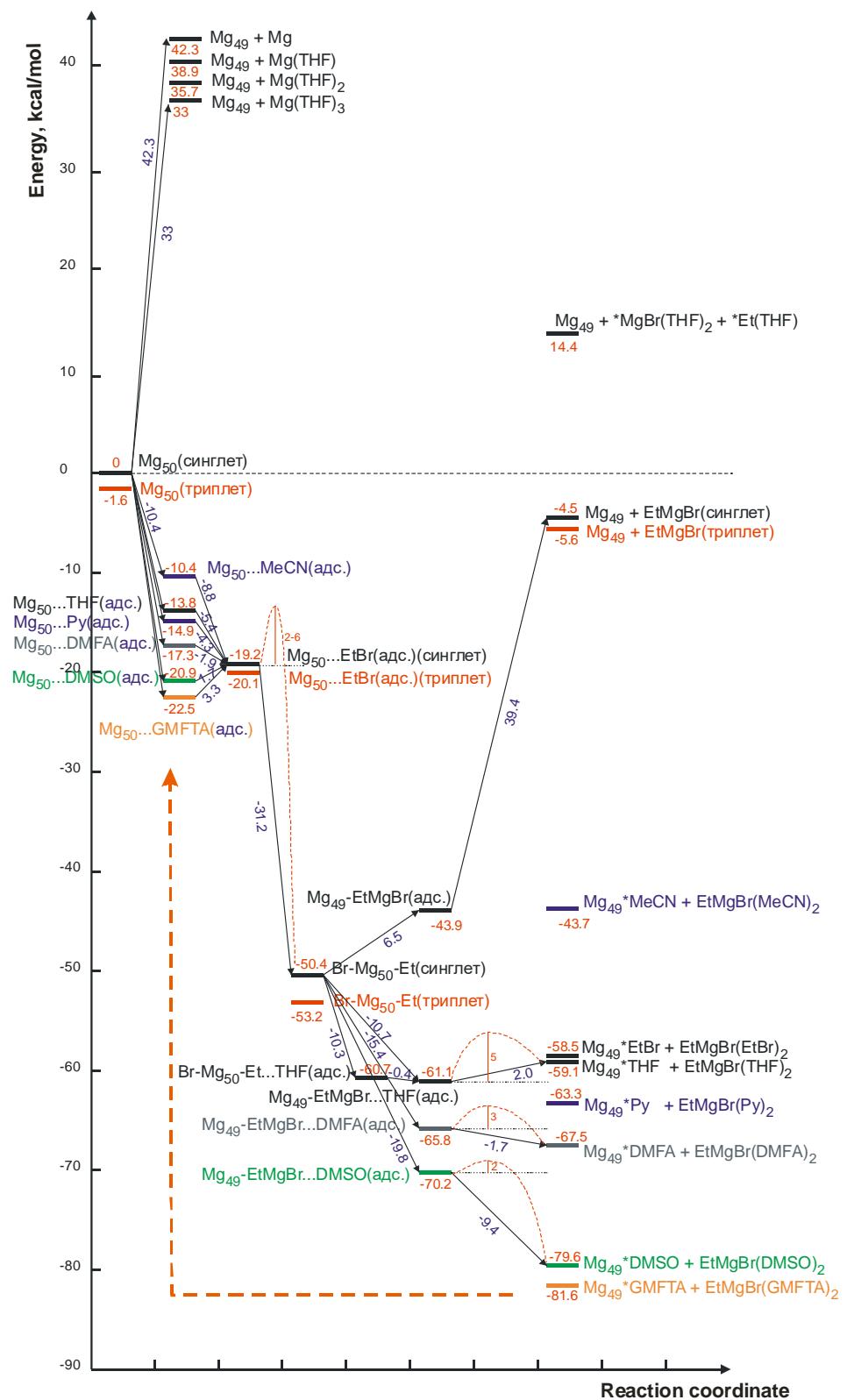
$$\Delta E = 45,9 \text{ ккал/моль},$$



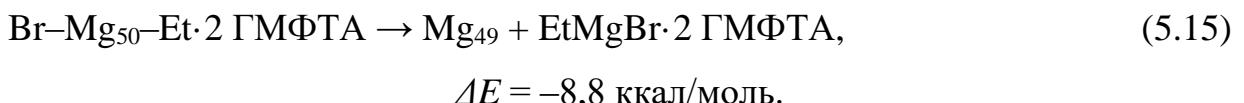
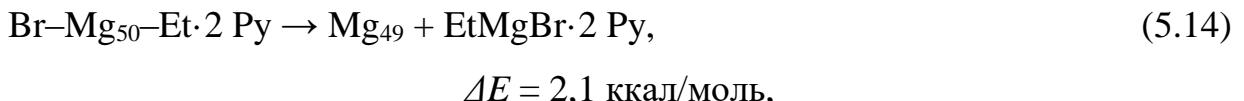
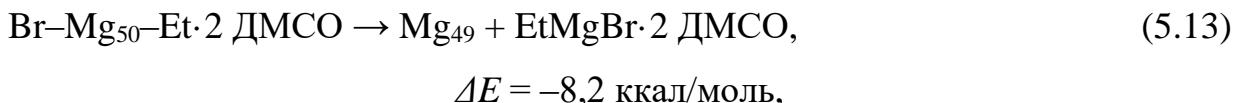
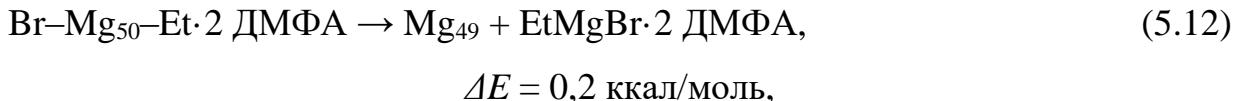
$$\Delta E = 17,1 \text{ ккал/моль},$$



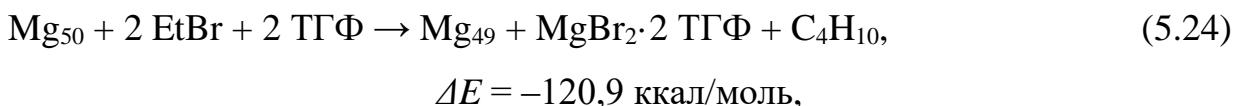
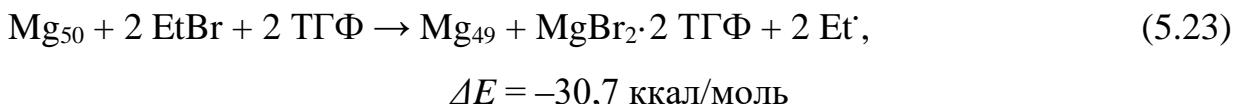
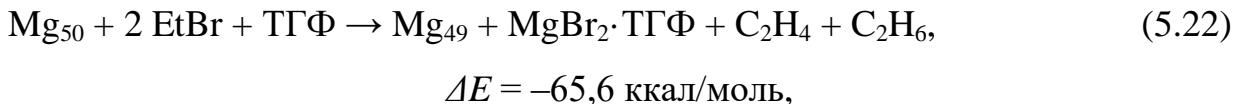
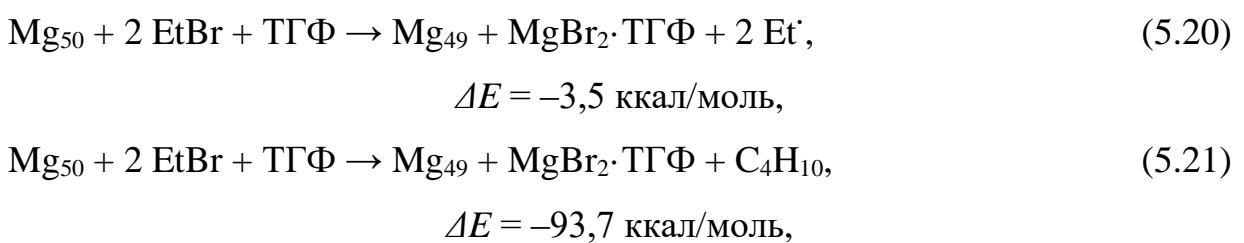
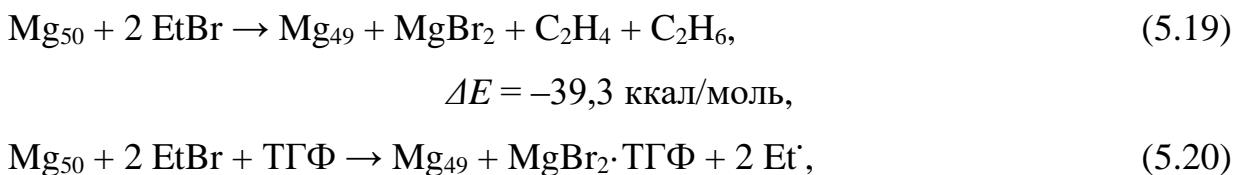
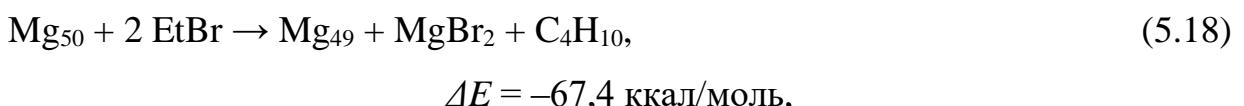
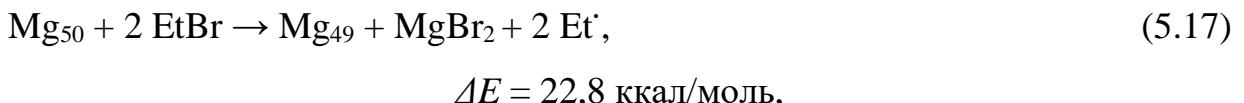
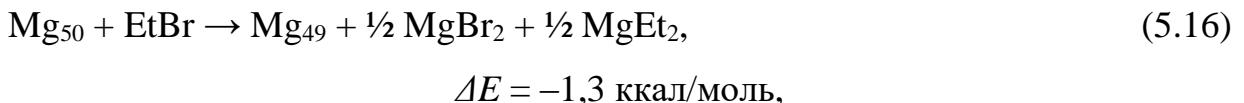
$$\Delta E = 5,0 \text{ ккал/моль},$$

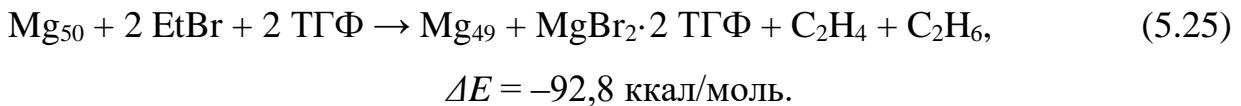


**Рисунок 5.6** - Энергетическая диаграмма влияния координирующего растворителя L на термодинамику элементарных стадий поверхностной реакции Гриньяра по результатам расчёта. Цифрами указаны энергетические эффекты, ккал/моль. Цифрами около пунктирных огибающих обозначены оценочные величины энергий активации, ккал/моль



Координирующий растворитель делает возможным протекание в системе таких процессов, которые в его отсутствии являются термодинамически маловероятными:





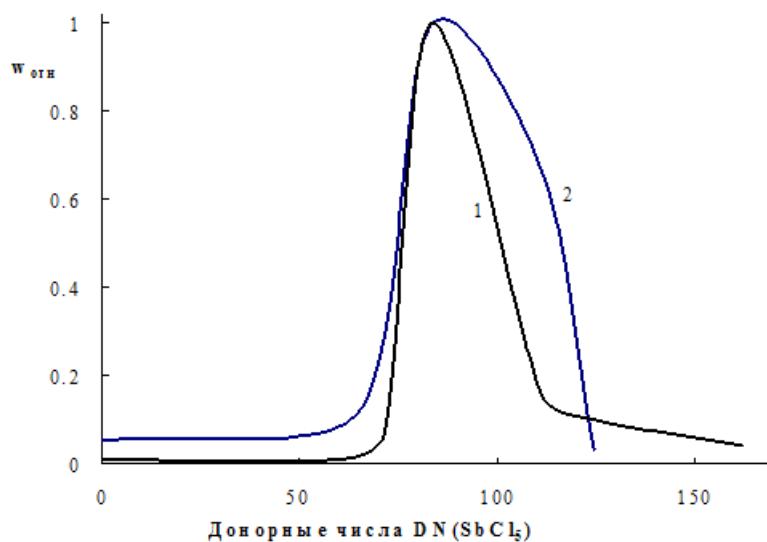
Приведённые данные указывают на то, что пентан практически не влияет на термодинамику отдельных каналов системы  $\text{Mg}_n\text{-EtBr}$ , а, следовательно, на профиль ППЭ вдоль основного пути реакции. Если принять, что интермедиат типа  $\text{Br}-\text{Mg}_{50}\text{-Et}$  является активированным комплексом реакции Гриньяра, можно заметить, что  $\Delta E$  процессов (5.8 – 5.15) с ростом донорной способности растворителей снижается практически симбатно (исключением является пиридин). Это отчасти объясняет несовпадение расчётной зависимости относительной скорости окисления магния бромистым этилом от донорных чисел растворителей с экспериментально наблюдаемой. Наличие растворителя вблизи реакционного центра существенно облегчает образование этильных радикалов, продолжающих цепочку превращений на поверхности металла. Растворитель способен облегчать протекание и большинства других возможных процессов (5.20 – 5.25).

Растворитель способен не только понизить энергию элементарного процесса, но и изменить координату самой реакции. Следует отметить, что ДМСО и ГМФТА могут активно вступать во взаимодействие с продуктом превращения по реакционноспособным связям  $\text{S=O}$  и  $\text{P=O}$ , давая целый спектр соединений, способных вести цепь побочных реакций. Молекулы пиридина способны к комплексообразованию с реагентом Гриньяра. Эти факторы также влияют на общую скорость реакции.

Полагая, что именно адсорбция окислителя на активном центре и десорбция продукта являются лимитирующими стадиями, зависимость относительной скорости окисления магния этилбромидом от энергий соответствующих процессов можно выразить в виде:

$$w_{\text{отн}} = 0,19 + 99,09 \exp(0,271 \Delta E_{\text{ads}}) - 4,89 \exp(-0,055 \Delta E_{\text{des}}) \quad (5.26),$$

Эмпирические коэффициенты в данном выражении вычислены исходя из условия максимальной корреляции с экспериментальными результатами. Выражение (5.26) хорошо согласуется с экспериментальной зависимостью относительной скорости окисления магния этилбромидом от донорного числа растворителя (рисунок 5.7).



**Рисунок 5.7** - Зависимость относительных скоростей окисления магния этилбромидом от донорных чисел использованных растворителей: 1 – эксперимент, 2 – результат аппроксимации по выражению (5.26).



Таким образом, лимитирующими стадиями реакции (5.27) являются либо адсорбция этилбромида на реакционном центре, либо десорбция продукта превращения в объём, которые конкурируют между собой в зависимости от донорного числа растворителя. Чем глубже потенциальная яма процесса адсорбции молекулы окислителя на реакционном центре, тем большая энергия требуется для отрыва продукта от поверхности. Большая энергия адсорбции означает, фактически, большую степень деформируемости молекулы и максимальное ослабление связей, поэтому этот фактор в целом приводит к росту скорости реакции. Большая энергия десорбции означает внешнекинетическое

торможение реакции за счёт накопления продуктов, хемосорбированных на металлической поверхности и блокирования реакционных центров.

Реакционный центр реакции (5.27) – это ансамбль адсорбированных молекул окислителя, окружённый молекулами растворителя, подготовленный для протекания лимитирующей стадии процесса. Исходя из геометрии таких реакционных центров (рисунок 5.3), эффект взаимного влияния адсорбированных молекул растворителя на молекулы окислителя, также координированные на поверхности, проявляется даже на расстоянии двух трансляций. Учитывая, что реакционная способность металла напрямую определяется электростатическими потенциалами, создаваемыми нескомпенсированными электрическими диполями в различных участках кристалла, следует полагать, что эффект взаимного влияния будет работать на расстоянии в несколько десятков трансляций, объединяющих эквипотенциальные поверхности.

## 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  $Mg_2 - Mg_{32}$  на основе расчета DFT (B3PW91/6-311+G(2d) и B3PW91/6-31G(d)); для  $Mg_2 - Mg_{80}$  на основе расчета методом DFT-калиброванных эмпирических потенциалов.

2. Наибольшая энергия связывания в расчете на атом среди кластеров  $Mg_2 - Mg_{32}$ , 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  $Mg_2 - Mg_{32}$  имеет место немонотонное изменение ширины запрещенной зоны, величина которой медленно приближается к значениям идеального металла, но не достигает их. В случае  $Mg_{30} - Mg_{32}$  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  $EtBr + Mg_n = EtMg_nBr$ ,  $n = 2 - 20$  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 этилбромида на поверхности кластера уменьшается, а энергия десорбции продукта  $EtMgBr$  возрастает.

7. Влияние растворителя на кинетику реакции образования реактива Гриньара 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 автора

### Статьи в журналах:

1. S.N. Belyaev, S.V. Panteleev, S.K. Ignatov, A.G. Razuvayev, Structural, electronic, thermodynamic and spectral properties of Mg<sub>n</sub> ( $n = 2 - 31$ ) clusters. A DFT study. // Computational and Theoretical Chemistry. – 2016. – V. 1079. – P. 34–46.
2. S.V. Panteleev, S.K. Ignatov, S.V. Maslennikov, I.V. Spirina, A.G. Razuvayev, 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. Panteleev, 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. Пантелейев, С.К. Игнатов** Эволюция структуры и свойств при переходе кластер-кристалл в системах Mg<sub>2</sub> – Mg<sub>31</sub> // 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. Пантелейев, С.К. Игнатов.** Термодинамика реакции Гриньяра на примере системы EtBr + Mg<sub>n</sub> // X Всероссийская конференция «Математика и математическое моделирование». – Саров, 2016. – С. 27–29.
2. **С.Н. Беляев, С.В. Пантелейев, С.К. Игнатов.** Взаимодействие этилбромида с кластерами Mg<sub>n</sub> ( $n = 2 - 24$ ) в вакууме // II Конференция атомного моделирования функциональных материалов. – Москва, 2016. – С. 17 – 19.
3. **С.Н. Беляев, С.В. Пантелейев, С.К. Игнатов.** Реакция этилбромида с кластерами Mg<sub>n</sub> ( $n = 2 - 18$ ) 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 – C. 159.
5. **С.Н. Беляев, С.В. Пантелейев, 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. Пантелейев, 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. Пантелейев, 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. Пантелейев, 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. Пантелейев, 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. Пантелейев, 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. Пантелейев, 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.

## **Список используемых сокращений и обозначений**

- ВЗМО – верхняя занятая молекулярная орбиталь
- ДМСО – диметилсульфоксид
- ДМФА – N,N-диметилформамид
- ИК-спектр – инфракрасный спектр
- НСМО – нижняя свободная молекулярная орбиталь
- ППЭ – поверхность потенциальной энергии
- ССП – самосогласованное поле
- ТГФ – тетрагидрофуран
- ЭПР – электронный парамагнитный резонанс
- а.и. – атомные единицы (atomic units)
- CAS SCF – complete active space self-consistent field
- CCD – coupled cluster method with double excitations
- CCSD – coupled cluster method with single and double excitations
- CIS – configuration interaction with single excitations
- CISD – configuration interaction with single and double excitations
- DFT – density functional theory
- FCI – full configuration interaction
- GGA – generalized gradient approximation
- GTO – Gauss type orbital
- IRC – intrinsic reaction coordinate
- LDA – local density approximation
- LSDA – local spin density approximation
- MCSCF – multi-configuration self-convergence field
- QST – quadratic synchronous transit
- STO – Slater type orbital
- TS – synchronous transit
- ГМФТА – Гексаметилфосфортриамид

## Список цитированной литературы

1. Garst, J. F. Grignard reagent formation / J. F. Garst, M. P. Soriaga // Coordination Chemistry Reviews. – 2004. – V. 248. – № 7-8. P. 623–652.
2. Масленников С.В., Кириллов Е.Н., Березина Н.В., Спирина И.В., Кондин А.В. Окисление магния в присутствии координирующих растворителей // Журн. общей хим. 1997. - Т. 67. - Вып. 5. - С. 714 - 718.
3. Köhn, F. Weigend Theoretical study on clusters of magnesium / F. W. Köhn, R. Ahlrichs // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2001. – V. 3. – P. 711–719.
4. Lyalin, A. Evolution of the electronic and ionic structure of Mg clusters with increase in cluster size / A. Lyalin, I. A. Solov'yov, A. V. Solov'yov, W. Greiner // Physical Review A. – 2003. – V. 67. – № 6. – P. 84–97.
5. Thomas, O. S. Onset of Metallic Behavior in Magnesium Clusters / O. S. Thomas, W. Zheng, S. Xu, K. H. Bowen // Physical Review Letters. – 2002. – V. 89. – № 21. – P. 3402–3403.
6. Akola, J. Metallic evolution of small magnesium clusters / J. Akola, K. Rytkönen, M. Manninen // European Physical Journal. D. – 2001. – V. 16. – № 1-3. – P. 21–24.
7. Jellinek, J. Magnesium clusters: structural and electronic properties and the size-induced non-metal to metal / J. Jellinek, P. Acioli // Journal of Physical Chemistry. A. – 2002. – V. 107. – № 10. – P. 10919–10925.
8. Smirnov, V. V., Turina, L. A. Clusters of metals IIa and IIIa groups: preparation and reactivity / V. V. Smirnov, L. A. Turina // Uspekhi khimii. – 1994. – V. 63. – P. 55–57.
9. Смит, М. Органическая химия Марча: углубленный курс для университетов и химических вузов: в 4 т. Т. 1 / М. Смит М.: Лаборатория знаний. – 2020. – 458 с.
10. Устинюк, Ю. А. Лекции по органической химии / Ю. А. Устинюк. М.: ТЕХНОСФЕРА. – 2016. – 496 с.

11. Imamura, H., Nobunaga, T., Kawahigashi, M., Tsuchiya, S. Preparation and hydriding behavior of magnesium metal clusters formed in low-temperature cocondensation: application of magnesium for hydrogen storage / H. Imamura, T. Nobunaga, M. Kawahigashi, S. Tsuchiya // Inorganic Chemistry. – 1984. – V. 23. – № 16. – P. 2509–2511.
12. Wagemans, R. W. P., van Lenthe, J. H., de Jongh, P. E., van Dillen, A. J., de Jong, Krijn P. Hydrogen Storage in Magnesium Clusters: Quantum Chemical Study / R. W. P. Wagemans, J. H. van Lenthe, Petra E. de Jongh, A. Jos van Dillen, Krijn P. de Jong // Journal of the American Chemical Society. – 2005. – V. 127. – № 47. – P. 16675–16680.
13. Li, L., Peng, B., Ji, W., Chen, J. Studies on the Hydrogen Storage of Magnesium Nanowires by Density Functional Theory / Lanlan Li, Bo Peng, Weiqiang Ji and Jun Chen // The Journal of Physical Chemistry. C. – 2009. – V. 113. – № 7. – P. 3007–3013.
14. Voloshina, E. Correlation energies for small magnesium clusters in comparison with bulk magnesium / E. Voloshina, B. Paulus // Molecular Physics. – 2007. – V. 105. – P. 2849–2855.
15. Koskinen, M., Lipas, P.O., Manninen, M. Electron-gas clusters: the ultimate jellium model / M. Koskinen, P.O. Lipas, M. Manninen // Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters. – 1995. – V. 35. – № 4. – P. 285–297.
16. Manninen, M., Reimann, S.M. Electron correlation in metal clusters, quantum dots and quantum rings / M. Manninen, S.M. Reimann // Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical. – 2008. – V. 42. – № 21. – P. 14.
17. Reimann, S.M., Koskinen, M., Häkkinen, H., Lindelof, P.E., Manninen, M. Magic triangular and tetrahedral clusters / S.M. Reimann, M. Koskinen, H. Häkkinen, P.E. Lindelof, M. Manninen // Physical Review. B. – 1997. – V. 56. – № 19. – P. 12147–12150.
18. Deckman, J., Mandelshtam, V.A. Effects of Quantum Delocalization on Structural Changes in Lennard-Jones Clusters / J. Deckman, V.A. Mandelshtam // The Journal of Physical Chemistry. A. – 2009. – V. 113. – № 26. – P. 7394–7402.

19. Deckman, J., Frantsuzov, P.A., Mandelshtam, V.A. Quantum transitions in Lennard-Jones clusters / J. Deckman, P.A. Frantsuzov, V.A. Mandelshtam // Physical Review. E. – 2008. – V. 77. – № 5. – P. 052102.
20. Tsukamoto, T., Haruta, N., Kambe, T., Kuzume, A., Yamamoto, K. Periodicity of molecular clusters based on symmetry-adapted orbital model / T. Tsukamoto, N. Haruta, T. Kambe, A. Kuzume, K. Yamamoto // Nature Communications. – 2019. – V. 10. – № 1. – P. 3727.
21. Drautz, R. Atomic cluster expansion for accurate and transferable interatomic potentials / R. Drautz // Physical Review. B. – 2019. – V. 99. – № 1. – P. 014104.
22. Bartók, A.P., Payne, M.C., Kondor, R., Csányi, G. Gaussian Approximation Potentials: The Accuracy of Quantum Mechanics, without the Electrons / A.P. Bartók, M.C. Payne, R. Kondor, G. Csányi // Physical Review. Letters. – 2010. – V. 104. – № 13. – P. 136403.
23. Thompson, A.P., Swiler, L.P., Trott, C.R., Foiles, S.M., Tucker, G.J. Spectral neighbor analysis method for automated generation of quantum-accurate interatomic potentials / A.P. Thompson, L.P. Swiler, C.R. Trott, S.M. Foiles, G.J. Tucker // Journal of Computational Physics. – 2015. – V. 285. – P. 316–330.
24. Shapeev, A.V. Moment Tensor Potentials: A Class of Systematically Improvable Interatomic Potentials / A.V. Shapeev // Multiscale Modeling & Simulation. – 2016. – V. 14. – № 3. – P. 1153–1173.
25. Podryabinkin, E.V., Shapeev, A.V. Active learning of linearly parametrized interatomic potentials / E.V. Podryabinkin, A.V. Shapeev // Computational Materials Science. – 2017. – V. 140. – P. 171–180.
26. Calvo, F. Semiclassical chaos in atomic clusters: An exploration with ring-polymer molecular dynamics / F. Calvo // Physica D: Nonlinear Phenomena. – 2011. – V. 240. – № 12. – P. 1001–1007.
27. Baletto F., Ferrando R., Fortunelli A., Montalenti F., Mottet C. Crossover among structural motifs in transition and noble-metal clusters. / F. Baletto, R. Ferrando, A. Fortunelli, F. Montalenti, C. Mottet // The Journal of Chemical Physics. – 2002. – V. 116. – № 9. – P. 3856–3863.

28. Yang Z., Tang L.-H. Coordination motifs and large-scale structural organization in atomic clusters / Z. Yang, L.-H. Tang // Physical Review. B. – 2009. – V. 79. – № 4. – P. 045402.
29. Piotrowski, M.J., Piquini, P., Da Silva, J.L.F. Density functional theory investigation of 3d, 4d, and 5d 13-atom metal clusters / M. J. Piotrowski, P. Piquini, J. L. F. Da Silva // Physical Review. B. – 2010. – V. 81. – № 15. – P. 155446.
30. Sun Y., Zhang M., Fournier R. Periodic trends in the geometric structures of 13-atom metal clusters / Y. Sun, M. Zhang, R. Fournier // Physical Review B. – 2008. – V. 77. – № 7. – P. 075435.
31. Diedrich, Th. Shell structure of magnesium and other divalent metal clusters / Th. Diedrich, T. Döppner, Th. Fennel, J. Tiggesbäumker, K.-H. Meiwes-Broer // Physical review A – 2005. – V. 72. – № 2. – P. 3203–3214.
32. Solov'yov I. A., Solov'yov A. V., Greiner W. Fusion Process of Lennard–Jones Clusters: Global Minima and Magic Numbers Formation / I. A. Solov'yov, A. V. Solov'yov, W. Greiner // International Journal of Modern Physics E. – 2004. – V. 13. – № 04. – P. 697–736.
33. Mudry, Christopher. Lecture Notes on Field Theory in Condensed Matter Physics / Christopher M. World Scientific. – 2014. – P. 744.
34. Heidari, I. Growth and Structural Properties of Mg<sub>N</sub> (N=10–56) Clusters: Density Functional Theory Study / I. Heidari, S. De, S. M. Ghazi, S. Goedecker, D. G. Kanhere // The Journal of Physical Chemistry A. – 2011. – V. 115. – P. 12307–12314.
35. Kaufmann, A. Small Magnesium Clusters: Between van der Waals and Valence Bond / A. Kaufmann, A. Kornath, A. Zoerner, R. Ludwig // Inorganic Chemistry. – 2010. – V. 49. – № 8. – P. 3851–3856.
36. Kruczyński, T. Many Mg–Mg bonds form the core of the Mg<sub>16</sub>Cp\*<sub>8</sub>Br<sub>4</sub>K cluster anion: the key to a reassessment of the Grignard reagent (GR) formation process? / T. Kruczyński, F. Henke, M. Neumaier, K. H. Bowen, H. Schnöckel // Chemical Science. – 2016. – V. 7. – № 2. – P. 1543–1547.
37. Gong, X. G. Electronic structures of magnesium clusters / X. G. Gong, Q. Q. Zheng, Yi-Zhen He // Physics Letters A. – 1993. – V. 181. – № 6. – P. 459–464.

38. Duanmu, K. Thermodynamics of Metal Nanoparticles: Energies and Enthalpies of Formation of Magnesium Clusters and Nanoparticles as Large as 1,3 nm / K. Duanmu, J. Friedrich, D. G. Truhlar // The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – V. 120. – № 45. – P. 26110–26118.
39. Diaz-Torrejon, C.C. Comparative theoretical study of the electron affinities of the alkaline-earth clusters:  $\text{Be}_n$ ,  $\text{Mg}_n$ , and  $\text{Ca}_n$  ( $n = 2, 3$ ) / C. C. Diaz-Torrejon, F. Espinosa-Magana, I. G. Kaplan // International Journal of Quantum Chemistry. – 2011. – V. 111. – P. 103–110.
40. Diedrich, Th. Electron Delocalization in Magnesium Clusters Grown in Supercold Helium Droplets / Th. Diedrich, T. Döppner, J. Braune, J. Tiggesbäumker, K.-H. Meiwes-Broer // Physical Review Letters. – 2001. – V. 26. – P. 4807–4810.
41. Kong, F. Density functional theory study of small X-doped  $\text{Mg}_n$  ( $X = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ,  $n = 1–9$ ) bimetallic clusters: equilibrium structures, stabilities, electronic and magnetic properties / F. Kong, Y. Hu // Journal of Molecular Modeling. – 2014. – V. 20. – № 3.
42. Lee, J. S. Basis-set limit binding energies of  $\text{Be}_n$  and  $\text{Mg}_n$  ( $n = 2, 3, 4$ ) clusters / J. S. Lee // Physical Review. – 2003. – V. 68. – P. 3201–3208.
43. Martin, T. P. Electronic shells and shells of atoms in metallic clusters / T. P. Martin, T. Bergmann, H. Göhlich, T. Lange // Chemical Physics Letters. – 1991. – V. 19. – P. 25–29.
44. Panteleev, S.V. Adsorption of solvent and oxidant molecules on magnesium surface: effect on the electronic structure and reactivity of magnesium in reactions of Grignard reagent formation / S. V. Panteleev, S. K. Ignatov, S. V. Maslennikov // Russian Chemical Bulletin. – 2008. – V. 57. – P. 468–479.
45. Ignatov, S. K. The mechanism of Grignard reaction in terms of the cluster model of reaction center. A quantum-chemical study / S. K. Ignatov, S. V. Panteleev, S. V. Maslennikov, I. V. Spirina // Russian Journal of General Chemistry. – 2012. – V. 82. – P. 1954–1961.
46. Panteleev, S. V. Quantum-chemical study of the Grignard reaction mechanism within the cluster model of reaction center / S. V. Panteleev, S. K. Ignatov,

S. V. Maslennikov, I. V. Spirina, A. G. Razuvayev, S. N. Belyaev // Computational and Theoretical Chemistry. – 2013. – V. 1012. – P. 60–71.

47. Panteleev, S. V. Thermodynamics and Reactivity for the Interconversion of Active Sites on a Magnesium Surface in the Grignard Reaction / S. V. Panteleev, S. K. Ignatov, S. V. Maslennikov, A. G. Razuvayev, I. V. Spirina // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2013. – V. 7. – P. 76–87.

48. Sebetci, A., Güvenç, Z. B. Energetics and structures of small clusters: Pt<sub>N</sub>, N=2–21 / A. Sebetci, Z. B. Güvenç // Surface Science. – 2003. – V. 525. – № 1-3. – P. 66–84.

49. Sebetci, A. Global minima of Al<sub>N</sub>, Au<sub>N</sub> and Pt<sub>N</sub>, N≤80, clusters described by the Voter–Chen version of embedded-atom potentials / A. Sebetci, Z. B. Guvenc // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2005. – V. 13. – P. 683–698.

50. Eberhardt, W. Clusters is a new materials / W. Eberhardt // Surface Science. – 2002. – V. 500. – № 1-3. – P. 242–270.

51. Farges, J. Structural models for clusters produced in a free jet expansion / J. Farges, M. F. de Feraudy, B. Raoult and G. Torchet // Advances in Chemical Physics. – 1988. – V. 70. – P. 45–74.

52. Mackay, A. L. A dense non-crystallographic packing of equal spheres / A. L. Mackay // Acta Crystallographica. – 1962. – V. 15. – № 9. – P. 916–918.

53. Martin, T.P. Shells of atoms / T.P. Martin // Physics Reports-Review Section of Physics Letters. – 1996. – V. 273. – № 4. – P. 199–241.

54. Doye, J. P. K., Wales, D. J. Global minima for transition metal clusters described by Sutton-Chen potentials / J. P. K. Doye, D. J. Wales // New Journal of Chemistry. – 1998. – V. 22. – № 7. – P. 733–744.

55. Порсев, В. В. Квантовохимическое рассмотрение реакции образования Гриньяра в рамках кластерной модели / В. В. Порсев, А. В. Тулуб // Доклады академии наук. – 2006. – Т. 409. – С. 634–638.

56. Jasien, P. G. A quantum mechanical study of the reactivity of methyl chloride on magnesium clusters / P. G. Jasien, J. A. Abbondondola // Journal of Molecular Structure: Theochem. – 2004. – V. 671. – № 1-3. – P. 111–118.
57. Kittel, C. Introduction to Solid State Physics / C. Kittel. 8-th edition, Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc. – 2005. – P. 50.
58. Panteleev, S.V. Evolution of the copper surface in the course of oxidation by CCl<sub>4</sub>-L (L=THF, DMF, DMSO). Scanning probe microscope study / S. V. Panteleev, S. V. Maslennikov, S. K. Ignatov, I. V. Spirina, M. V. Kruglova, B. A. Gribkov, S. N. Vdovichev // Surface Review and Letters. – 2013. – V. 20. – № 3. – P. 1350023-1–1350023-16.
59. Santamaría, M., Di Quarto, F., Zanna, S., Marcus, P. Initial surface film on magnesium metal: A characterization by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and photocurrent spectroscopy (PCS) / M. Santamaría, F. Di Quarto, S. Zanna, P. Marcus // Electrochimica Acta. – 2007. – V. 53. – № 3. – P. 1314-1324.
60. Tulub, A. A. Grignard Reaction as a Result of Tunneling of the Triplet Branch of the Reaction Through a Singlet Barrier / A. A. Tulub // Zhurnal Obshchei Khimii. – 2002. – V. 72. – № 6. – P. 948–955.
61. Davis, S. R. Ab Initio Study of the Insertion Reaction of Mg into the Carbon-Halogen Bond of Fluoro- and Chloromethane / S. R. Davis // Journal of the American Chemical Society. – 1991. – V. 113. – № 11. – P. 4145–4150.
62. Liu, L. Ab initio study of the Grignard reaction between magnesium atoms and fluoroethylene and chloroethylene / L. Liu, S. R. Davis // Journal of Physical Chemistry. – 1991. – V. 95. – № 22. – P. 8619–8625.
63. Porsev, V. V. Systematic quantum chemical research of the reaction of magnesium clusters with organic halides / V. V. Porsev, Y. V. Barsukov, A. V. Tulub // Computational and Theoretical Chemistry. – 2012. – V. 995. – P. 55–65.
64. Zhe-Ning, C. Theoretical studies on Grignard reagent formation: radical mechanism versus non-radical mechanism / C. Zhe-Ning, F. Gang, X. Xin // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2012. – V. 10. – P. 9491–9500.

65. Игнатов, С. К., Пантелеев, С. В., Масленников, С. В., Спирина, И. В. Механизм Реакции Гриньяра В Рамках Кластерной Модели Реакционного Центра. Квантовохимическое Исследование / С. К. Игнатов, С. В. Пантелеев, С. В. Масленников, И. В. Спирина // Журнал общей химии. – 2012. – Т. 82. – № 12. – С. 1999–2007.
66. Пантелеев, С. В., Игнатов, С. К., Масленников, С. В., Разуваев, А. Г., Спирина, И. В. Термодинамика и реакционная способность взаимопревращений активных центров поверхности магния в реакции Гриньяра / С. В. Пантелеев, С. К. Игнатов, С. В. Масленников, А. Г. Разуваев, И. В. Спирина // Химическая физика. – 2013. – Т. 32. – № 1. С. 84–96.
67. Порсев В. В., Тулуб А. В. Возникновение радикалов в реакции образования реагента Гриньяра в рамках кластерной модели / В. В. Порсев, А. В. Тулуб // Доклады Академии Наук. – 2008. – Т. 419. – № 1. – С.71–76.
68. Порсев В. В., Тулуб А. В., Барсуков Ю. В. Квантовохимическое исследование взаимодействия кластеров  $Mg_4$  с органическими галогенпроизводными / В. В. Порсев, А. В. Тулуб, Ю. В. Барсуков // Химическая физика. – 2013. – Т. 32. – № 2. – С. 11–23.
69. Reuse, F. Behavior of magnetism under electron attachment and detachment / F. Reuse // Physical Review B. – 1989. – V. 39. – № 17. – P. 12911–12914.
70. Reuse, F. Pseudopotential local spin-density studies of neutral and charged  $Mg_n$  ( $n=7$ ) clusters / F. Reuse // Physical Review B. – 1990. – V. 41. – № 17. – P. 11743–11759.
71. Lee, T. J. Vibrations in small Mg clusters / T. J. Lee, A. P. Rendell, P. R. Taylor // Journal of Chemical Physics. – 1990. – V. 93. – № 9. – P. 6636–6641.
72. Klopper, W. Towards the one-particle basis set limit of second-order correlation energies : MP2-R12 calculations on small  $Be_n$ , and  $Mg_n$ , clusters (  $n = 1 – 4$  ) / W. Klopper, J. Almlöf // Journal of Chemical Physics. – 1993. – V. 99. – № 7. – P. 5167–5177.
73. Bauschlicher, Jr. C. The atomization energy of  $Mg_4$  / Jr. C. Bauschlicher, H. Partridge // Chemical Physics. Letters. – 1999. – V. 300. – № 3–4. – P. 364–368.

74. Delaly, P. Metallic bonding in magnesium microclusters / P. Delaly, P. Ballone, J. Buttet // Physical Review. B. – 1992. – V. 45. – № 7. – P. 3838–3841.
75. Nesterenko V.O., Reinhard P.-G., Kleinig W. Electronic excitations in atomic clusters: beyond dipole plasmon / Chapter 7 in the book «Atomic and Molecular Cluster Research», 2006. P. 277-306. Nova Science Publisher, NY, Ed. Y.L. Ping.
76. Grignard, V., Fluchaire, M. Suiz les proprietes condensates des alcoolates magnesiens mixtures / V. Grignard, M. Fluchaire // Annales de Chimie. – 1928. – V. 9. – P. 5–10.
77. Grignard, V., Lapayre, L., Faki, T. The Monomagnesium Derivatives of Acetylene / V. Grignard, L. Lapayre, T. Faki // Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des science. – 1928. – V. 187. – P. 517–520.
78. Foresman, J. B. Toward a systematic molecular orbital theory for excited states / J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople and M. J. Frisch // Journal of Physical Chemistry. – 1992. – V. 96. – № 1. – P. 135–149.
79. Pople, J. A. Variational configuration interaction methods and comparison with perturbation theory / J. A. Pople, R. Seeger and R. Krishnan // International Journal of Quantum Chemistry. – 1977. – V. 12. – P. 149–163.
80. Raghavachari, K. Derivative studies in configuration-interaction theory / K. Raghavachari, H. B. Schlegel and J. A. Pople // Journal of Chemical Physics. – 1980. – V. 72. – № 8. – P. 4654–4655.
81. Raghavachari, K. Calculation of one-electron properties using limited configuration-interaction techniques / K. Raghavachari, J. A. Pople // International Journal of Quantum Chemistry. – 1981. – V. 20. – P. 1067–1071.
82. Hegarty, D. Application of unitary group-methods to configuration-interaction calculations / D. Hegarty, M. A. Robb // Molecular Physics. – 1979. – V. 38. – P. 1795–1812.
83. Eade, R. H. A. Direct minimization in MC SCF theory – the Quasi-Newton method / R. H. A. Eade, M. A. Robb // Chemical Physics. Letters. – 1981. – V. 83. – № 2 – P. 362–368.

84. Schlegel, H. B. MC SCF gradient optimization of the  $\text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$  transition structure / H. B. Schlegel, M. A. Robb // Chemical Physics Letters. – 1982. – V. 93. – № 1. – P. 43–46.
85. Bernardi, F. MCSCF gradient calculation of transition structures in organic reactions / F. Bernardi, A. Bottini, Mc J. J. W. Dougall, M. A. Robb, H. B. Schlegel // Faraday Symposia of the Chemical Society. – 1984. – V. 19. – P. 137–147.
86. Siegbahn, P. E. M. A new direct CI method for large CI expansions in a small orbital space / P. E. M. Siegbahn // Chemical Physics Letters. – 1984. – V. 109. – № 5. – P. 417–423.
87. M. A. Robb, U. Niazi. The Unitary Group Approach to Electronic Structure Computations // in Reports in Molecular Theory, Ed. H. Weinstein and G. Náray-Szabó. - V. 1 (CRC Press, Boca Raton, FL: 1990). – P. 23–55.
88. Klene, M. Parallel implementation of the CI-vector evaluation in full CI/CAS-SCF / M. Klene, M. A. Robb, M. J. Frisch, P. Celani // Journal of Chemical Physics. – 2000. – V. 113. – P. 5653–5665.
89. Head-Gordon, M. MP2 energy evaluation by direct methods / M. Head-Gordon, J. A. Pople and M. J. Frisch // Chemical Physics Letters. – 1988. – V. 153. – № 6. – P. 503–506.
90. Frisch, M. J. Direct MP2 gradient method / M. J. Frisch, M. Head-Gordon, J. A. Pople // Chemical Physics Letters. – 1990. – V. 166. – № 3. – P. 275–280.
91. Frisch, M. J. Semi-direct algorithms for the MP2 energy and gradient / M. J. Frisch, M. Head-Gordon, J. A. Pople // Chemical Physics Letters. – 1990. – V. 166. – № 3. – P. 281–289.
92. Head-Gordon, M. Analytic MP2 frequencies without fifth order storage: theory and application to bifurcated hydrogen bonds in the water hexamer / M. Head-Gordon, T. Head-Gordon // Chemical Physics Letters. – 1994. – V. 220. – № 1-2. – P. 122–128.
93. Raghavachari, K. Approximate 4th-order perturbation-theory of electron correlation energy / K. Raghavachari and J. A. Pople // International Journal of Quantum Chemistry. – 1978. – V. 14. – № 1. – P. 91–100.

94. Pople, J. A. Theoretical models incorporating electron correlation / J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Seeger // International Journal of Quantum Chemistry. – 1976. – V. 10. – P. 1–19.
95. Pople, J. A. Variational configuration interaction methods and comparison with perturbation theory / J. A. Pople, R. Seeger, R. Krishnan // International Journal of Quantum Chemistry. – 1977. – V. 11. – P. 149–163.
96. Pople, J. A. Electron correlation theories and their application to the study of simple reaction potential surfaces / J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley // International Journal of Quantum Chemistry. – 1978. – V. 14. – № 5. – P. 545–560.
97. Cizek, J. On the use of the cluster expansion and the technique of diagrams in calculations of correlation effects in atoms and molecules // Advances in Chemical Physics / J. Cizek – New York: Wiley Interscience. 1969. – V. 14. – P. 35–89.
98. Purvis, G. D. III. A full coupled-cluster singles and doubles model - the inclusion of disconnected triples / G. D. III Purvis, R. J. Bartlett // Journal of Chemical Physics. – 1982. – V. 76. – № 4. – P. 1910–1918.
99. Scuseria, G. E. An efficient reformulation of the closed-shell coupled cluster single and double excitation (CCSD) equations / G. E. Scuseria, C. L. Janssen, H. F. III. Schaefer // Journal of Chemical Physics. – 1988. – V. 89. – P. 7382–7387.
100. Scuseria, G. E. Is coupled cluster singles and doubles (CCSD) more computationally intensive than quadratic configuration-interaction (QCISD)? / G. E. Scuseria, H. F. III. Schaefer // Journal of Chemical Physics. – 1989. – V. 90. – P. 3700–3703.
101. Игнатов, С. К. Квантовохимическое моделирование молекулярной структуры, физико-химических свойств и реакционной способности. Часть 1 / С. К. Игнатов. – Нижний Новгород.: Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2006. – 82 с.
102. Хурсан, С. Л. Квантовая механика и квантовая химия. Конспекты лекций / С. Л. Хурсан. – Уфа.: ЧП Раинов, 2005. – 164 с.

103. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // Journal of Chemical Physics. – 1993. – V. 98. – P. 5648–5652.
104. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing / A. D. Becke // Journal of Chemical Physics. – 1996. – V. 104. – P. 1040–1046.
105. Slater, J. C. The self-consistent field for molecular and solids, quantum theory of molecular and solids / J. C. Slater. – New York.: McGraw-Hill, 1974. – V. 4. – 565 p.
106. Lee, C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // Physical Review. B. – 1988. – V. 37. – № 2. – P. 785–789.
107. Vosko, S. H. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis / S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair // Canadian Journal of Physics. – 1980. – V. 58. – P. 1200–1211.
108. Perdew, J. P. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system / J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang // Physical Review. B. – 1996. – V. 54. – № 23. – P. 16533–16539.
109. Perdew, J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Physical Review. Letters. – 1996. – V. 77. – № 18. – P. 3865–3868.
110. Hamprecht, F. A. Development and assessment of new exchange-correlation functional / F. A. Hamprecht, A. Cohen, D. J. Tozer, N. C. Handy // Journal of Chemical Physics. – 1998. – V. 109. – P. 6264–6271.
111. Tao, J. M. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids / J. M. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria // Physical Review. Letters. – 2003. – V. 91. – № 14. – P. 146401–146404.
112. Zhao, Y. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and

transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functional / Y. Zhao, D. G. Truhlar // Theoretical Chemistry Accounts. – 2008. – V. 120. – P. 215–241.

113. Austin, A. A density functional with spherical atom dispersion terms. / A. Austin, G. Petersson, M. J. Frisch, F. J. Dobek, G. Scalmani, K. Throssell // Journal of Chemical Theory and Computation. – 2012. – V. 8. – № 12. – P. 4989–5007.

114. Xu, X. The X3LYP extended density functional for accurate descriptions of nonbond interactions, spin states, and thermochemical properties / X. Xu, W. A. III. Goddard // Proceedings of the National Academy of Sciences. USA. – 2004. – V. 101. – № 9. – P. 2673–2677.

115. Hehre, W. J. Self-consistent molecular orbital methods. 1. Use of Gaussian expansions of Slater-type atomic orbitals / W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople // Journal of Chemical Physics. – 1969. – V. 51. – P. 2657–2664.

116. Collins, J. B. // Self-consistent molecular orbital methods. 17. Geometries and binding energies of second-row molecules. A comparison of three basis sets / J. B. Collins, P. V. R. Schleyer, J. S. Binkley, J. A. Pople // Journal of Chemical Physics. – 1976. – V. 64. – № 12. – P. 5142–5151.

117. Binkley, J. S. Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements / J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre // Journal of the American Chemical Society. – 1980. – V. 102. – № 3. – P. 939–947.

118. Gordon, M. S. Self-consistent molecular orbital methods. 22. Small split-valence basis sets for second-row elements / M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro, W. J. Hehre // Journal of the American Chemical Society. – 1982. – V. 104. – № 10. – P. 2797–2803.

119. Ditchfield, R. Self-consistent molecular orbital methods. 9. Extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules / R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople // Journal of Chemical Physics. – 1971. – V. 54. – № 2. – P. 724–728.

120. Hehre, W. J. Self-consistent molecular orbital methods. 12. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular-orbital studies of organic-

molecules / W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople // Journal of Chemical Physics. – 1972. – V. 56. – № 5. – P. 2257–2261.

121. McLean, A. D. Contracted Gaussian-basis sets for molecular calculations. 1. 2nd row atoms, Z=11-18 / A. D. McLean, G. S. Chandler // Journal of Chemical Physics. – 1980. – V. 72. – P. 5639–5648.

122. Raghavachari, K. Self-consistent molecular orbital methods. 20. Basis set for correlated wave-functions / K. Raghavachari, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople // Journal of Chemical Physics. – 1980. – V. 72. – P. 650–654.

123. Blaudeau, J.-P. Extension of Gaussian-2 (G2) theory to molecules containing third-row atoms K and Ca / J.-P. Blaudeau, M. P. McGrath, L. A. Curtiss, L. Radom // Journal of Chemical Physics. – 1997. – V. 107. – P. 5016–5021.

124. Wachters, A. J. H. Gaussian basis set for molecular wavefunctions containing third-row atoms / A. J. H. Wachters // Journal of Chemical Physics. – 1970. – V. 52. – P. 1033–1036.

125. Raghavachari, K. Highly correlated systems: Excitation energies of first row transition metals Sc-Cu / K. Raghavachari, G. W. Trucks // Journal of Chemical Physics. – 1989. – V. 91. – P. 1062–1065.

126. Binning, Jr. R. C. Compact contracted basis-sets for 3rd-row atoms – Ga-Kr / Jr. R. C. Binning and L. A. Curtiss // Journal of Computational Chemistry. – 1990. – V. 11. – P. 1206–1216.

127. Petersson, G. A. A complete basis set model chemistry. I. The total energies of closed-shell atoms and hydrides of the first-row atoms / G. A. Petersson, A. Bennett, T. G. Tensfeldt, M. A. Al-Laham, W. A. Shirley, J. Mantzaris // Journal of Chemical Physics. – 1988. – V. 89. – P. 2193–2218.

128. Petersson, G. A. A complete basis set model chemistry. II. Open-shell systems and the total energies of the first-row atoms / G. A. Petersson, M. A. Al-Laham // Journal of Chemical Physics. – 1991. – V. 94. – P. 6081–6090.

129. Clark, T. Efficient diffuse function-augmented basis-sets for anion calculations. 3. The 3-21+G basis set for 1st-row elements, Li-F / T. Clark, J.

Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. v. R. Schleyer // Journal of Computational Chemistry. – 1983. – V. 4. – P. 294–301.

130. Krishnan, R. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions / R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople // Journal of Chemical Physics. – 1980. – V. 72. – P. 650–654.

131. Dunning, Jr. T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen / Jr. T. H. Dunning / Journal of Chemical Physics. – 1989. – V. 90. – P. 1007–1023.

132. Kendall, R. A. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions / R. A. Kendall, Jr. T. H. Dunning, R. J. Harrison // Journal of Chemical Physics. – 1992. – V. 96. – P. 6796–6806.

133. Hay, P. J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations – potentials for the transition-metal atoms Sc to Hg / P. J. Hay, W. R. Wadt // Journal of Chemical Physics. – 1985. – V. 82. – P. 270–283.

134. Wadt, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations – potentials for main group elements Na to Bi / W. R. Wadt, P. J. Hay // Journal of Chemical Physics. – 1985. – V. 82. – P. 284–298.

135. Hay, P. J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations – potentials for K to Au including the outermost core orbitals / P. J. Hay, W. R. Wadt // Journal of Chemical Physics. – 1985. – V. 82. – P. 299–310.

136. Ross, R. B. Ab initio relativistic effective potentials with spin-orbit operators. IV. Cs through Rn / R. B. Ross, W.C. Ermler, P.A. Christiansen et al. // Journal of Chemical Physics. – 1990. – V. 93. – P. 6654–6670.

137. Вацуро, К. В. Именные реакции в органической химии: справочник / К. В. Вацуро, Г. Л. Мищенко. – М.: Химия. – 1976. – 528 с.

138. Hamdouchi, C. Handbook of Grignard Reagents. Dekker. / C. Hamdouchi, H. M. Walborsky, G. S. Silverman, P. E. Rakita. – New-York, 1996. – P. 145–218.

139. Walborsky, H. M. Mechanism of Grignard reagent formation. The surface nature of the reaction / H. M. Walborsky // Accounts of Chemical Research. – 1990. – V. 23. – № 1. – P. 286–289.

140. Walborsky, H. M. The surface Nature of Grignard Reagent Formation: Cyclopropylmagnesium Bromide / H. M. Walborsky, Ch. Zimmermann // Journal of the American Chemical Society. – 1992. – V. 114. – № 13. – P. 4996–4998.
141. Garst, J. F. Grignard Reagents: New Developments. / J. F. Garst, F. Ungváry, Jr. H. G. Richey. Willey. Chichester, 2000. – P. 185–275.
142. Garst, J. F. Definitive Evidence of Diffusing Radicals in Grignard Reagent Formation / J. F. Garst, F. Ungvary, J. T. Baxter // Journal of the American Chemical Society. – 1997. – V. 119. – № 1. – P. 253–254.
143. Garst, J. F. Grignard reagent formation from aryl halides. There is no aryl radical intermediate along the dominant reaction channel / J. F. Garst, J. R. Boone, L Webb, E. K. Lawrence, J. T. Baxter, F. Ungvary // Inorganica Chimica Acta. – 1999. – V. 296. – № 1. – P. 52–66.
144. Garst, J. F. Mechanism of Grignard reagent formation. Comparison of D-model calculations with experimental product yields / J. F. Garst, B. L. Swift // Journal of the American Chemical Society. – 1989. – V. 111. – P. 241.
145. Kharasch, M. S. Grignard Reaction of Non-Metallic Substances / M. S. Kharasch, O. Reinmuth. N.Y.: Prentice-Hall Inc. Old Tappen. – 1954. – 315 p.
146. Sergeev, G. B. Reactions of atomic magnesium in the basic state with organic chlorine derivatives at low temperatures / G. B. Sergeev, V. V. Smirnov, V. V. Zagorsky // Journal of Organometallic Chemistry. – 1980. – V. 201. – № 1. – P. 9–20.
147. Sergeev, G. B. Mechanism of the solid-phase reaction of magnesium with organic halides / G. B. Sergeev, V. V. Zagorsky, F. Z. Badaev // Journal of Organometallic Chemistry. – 1983. – V. 243. – № 2. – P. 123–129.
148. Root, K. S. The mechanism of formation of Grignard reagents: trapping of free alkyl radical intermediates by reaction with tetramethylpiperidine-N-oxyl / K. S. Root, C. L. Hill, L. M. Lawrence, G. M. Whitesides // Journal of the American Chemical Society. – 1989. – V. 111. – № 14. – P. 5405–5412.
149. Тулуб, А. В. Механизм взаимодействия атома магния с алкилгалогенидами / А. В. Тулуб, В. В. Порсев, А. А. Тулуб // Доклады академии наук. – 2004. – Т. 398. – № 4. – С. 502–505.

150. Cho, H.-G.; Wang, X.; Andrews, L. The C–H Activation of Methane by Laser-Ablated Zirconium Atoms:  $\text{CH}_2\text{ZrH}_2$ , the Simplest Carbene Hydride Complex, Agostic Bonding, and  $(\text{CH}_3)_2\text{ZrH}_2$  / H.-G. Cho, X. Wang, L. Andrews // Journal American Chemical Society. – 2005. – V. 127. – № 1. – P. 465–473.
151. Bare, W. D. Formation of Grignard species from the reaction of methyl halides with laser-ablated magnesium atoms. A matrix infrared study of  $\text{CH}_3\text{MgF}$ ,  $\text{CH}_3\text{MgCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{MgBr}$ , and  $\text{CH}_3\text{MgI}$  / W. D. Bare, L. Andrews // Journal of the American Chemical Society. – 1998. – V. 120. – P. 7293–7301.
152. Cho, H.-G. Formation of  $\text{CH}_3\text{TiX}$ ,  $\text{CH}_2\text{TiHX}$ , and  $(\text{CH}_3)_2\text{TiX}_2$  by Reaction of Methyl Chloride and Bromide with Laser-Ablated Titanium Atoms: Photoreversible  $\alpha$ -Hydrogen Migration / H.-G. Cho, L. Andrews // Inorganic Chemistry. – 2005. – V. 44. – № 4. – P. 979–988.
153. Chen, Z.-N. Theoretical studies on Grignard reagent formation: radical mechanism versus non-radical mechanism / Z.-N. Chen, G. Fu, X. Xu // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2012. – V. 10. – № 47. – P. 9491.
154. Davis, S. R. Ab initio study of the insertion reaction of magnesium into the carbon-halogen bond of fluoro- and chloromethane / S. R. Davis // Journal of the American Chemical Society. – 1991. – V. 113. – № 11. – P. 4145–4150.
155. Foresman, J. B. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods / J. B. Foresman, A. Frisch // Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA. – 1996.
156. Nuzzo, R. G. Intrinsic reactivity of magnesium surface toward methyl bromide / R. G. Nuzzo, L. H. Dubois // Journal of the American Chemical Society. – 1986. – V. 108. – P. 2881–2886.
157. Lin, J.-L. Carbon-halogen bond dissociation on copper surfaces: effect of alkyl chain length / J.-L. Lin, B. E. Bent // Journal of Physical Chemistry. – 1992. – V. 96. – P. 8529–8538.
158. Lin, J.-L. Formation of methyl radicals during the oxidative addition of iodomethane to a single-crystal copper surface / J.-L. Lin, B. E. Bent // Journal of the American Chemical Society. – 1993. – V. 115. – P. 2849–2853.

159. Sergeev, G. B. Mechanism of the solid-phase reaction of magnesium with organic halides / G. B. Sergeev, V. V. Zagorsky, F. Z. Badaev // Journal of Organometallic Chemistry. – 1983. – V. 243. – P. 123–129.
160. Sergeev, G. B. Low-temperature reaction of magnesium with fluorobenzene / G. B. Sergeev, V. V. Smirnov, F. Z. Badaev // Journal of Organometallic Chemistry. – 1982. – V. 224. – № 3. – P. 29 – 30.
161. Beals, B. J. Absolute kinetic rate constants and activation energies for the formation of Grignard reagents / B. J. Beals, Z. I. Bello, K. P. Cuddihy, E. M. Healy, S. E. Koon-Church, J. M. Owens, C. E. Teerlinck, W. J. Bowyer // Journal of Physical Chemistry A. – 2002. – V. 106. – № 3. – P. 498–503.
162. Garst, J. F. Ritchie Solute-Solvent Interactions / J. F. Garst, J. F. Coetzee and C. D. Dekker. New York, London. – 1969. – V. 1. – P. 153.
163. Mishra, S. P., Symons, M. C. Unstable intermediates. Part CXXIV. Alkyl radical–halide ion adducts / S. P. Mishra, M. C. Symons // Journal of the Chemical Society. – 1973. – V. II. – P. 391–395.
164. Chiles, R. A. Bonding in the Mg<sub>4</sub> cluster. An example of chemical bonding originating from electron correlation effects / R. A. Chiles, C. E. Dykstra, K. D. Jordan // The Journal of Chemical Physics. – 1981. – V. 75. – № 2. – P. 1044–1046.
165. Jasien, P. G. Simplest magnesium cluster Grignard. Theoretical evidence for strong metal-metal stabilization of RMg<sub>2</sub>X species / P. G. Jasien, C. E. Dykstra // Journal of the American Chemical Society. – 1983. – V. 105. – № 7. – P. 2089–2090.
166. Nemukhin, A. V. Structure of Magnesium Cluster Grignard Reagents / A. V. Nemukhin, I. A. Topol, F. Weinhold // Inorganic Chemistry. – 1995. – V. 34. – № 11. – P. 2980–2983.
167. Тюрина, Л. А. Стабилизация и катализическая активность магнийорганических кластеров: Автореф. дисс. докт. хим. наук. М. 2004. 48 с.
168. Грановский, А. А. Расчёты продуктов реакции магния с тетрахлоридом углерода методами теории возмущения / А. А. Грановский, А. В. Ванюшин, Е. В. Поликарпов, В. М. Ковба, А. В. Немухин // Вестник Московского Университета. Серия 2. Химия. – 2001. – Т. 42. – № 6. – С. 371–373.

169. Рогов, А. Б. Экспериментальное и теоретическое изучение взаимодействие частиц магния с четырёххлористым углеродом / А. В. Рогов, С. П. Михалёв, А. А. Грановский, В. Н. Соловьёв, А. В. Немухин, Г. Б. Сергеев // Вестник Московского Университета. Серия 2. Химия. – 2004. – Т. 45. – № 4. – С. 219–224.
170. Solov'ev, V. N. IR Matrix Isolation and ab Initio Identification of Products of the Reactions of  $\text{CH}_3\text{Cl}$  and  $\text{CH}_3\text{Br}$  with Mg / V. N. Solov'ev, G. B. Sergeev, A. V. Nemukhin, S. K. Burt, I. A. Topol // Journal of Physical Chemistry A. – 1997. – V. 101. – № 46. – P. 8625–8630.
171. Shao, Y. A unified model of Grignard reagent formation / Y. Shao, Z. Liu, P. Huang, B. Liu // Physical Chemistry Chemical Physics – 2018. – V. 20. – P. 11100–11108.
172. Panteleev, S.V., Belyaev, S.N., Ignatov, S.K. Effect of magnesium cluster size on Grignard reagent formation mechanism. A quantum-chemical study // Computational and Theoretical Chemistry. – 2018. – V. 17. – 26 p.
173. Kiperman, S. L. The Foundations of Chemical Kinetics in Heterogeneous Catalysis / S. L. Kiperman. Moscow: Khimiya. – 1979. – 274 p.
174. Roberts, M., Macci Ch. Metal-gas surface chemistry / M. Roberts, Ch. Macci, Moscow: Mir. – 1981. – 378 p.
175. Zhang, J.-M., Duan, Y.-N., Xu, K.-W., Ji, V., Man, Z.-Y. Ab initio calculation of neutral and singly charged  $\text{Mg}_n$  ( $n \leq 11$ ) clusters / J.-M. Zhang, Y.-N. Duan, K.-W. Ji V., Xu, Z.-Y. Man // Physica B: Condensed Matter. – 2008. – V. 403. – № 18. –P. 3119–3124.
176. Thomas, J. M., Thomas, W. J. Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis / J. M. Thomas, W. J. Thomas. VCH, Weinheim, New-York-Basel-Cambridge-Tokyo, 1997, ISBN 3-527-29239-X, Preis: 88, – DM.
177. Иоффе, С. Т., Несмиянов, А.Н. Методы элементоорганической химии: Магний, бериллий, кальций, стронций, барий / С. Т. Иоффе, А.Н. Несмиянов. – М.: Изд-во АН СССР. – 1963. – 562 С.

178. Смит, М. Органическая химия Марча. Реакции, механизмы, строение: углубленный курс для университетов и химических вузов, в 4-х т. Т. 1 / М. Смит; пер. с англ. под ред. М. А. Юровской. – 2-е изд. – М.: Лаборатория знаний. – 2020. – 458 с.
179. Устинюк, Ю. А. Лекции по органической химии / Ю. А. Устинюк. – Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2015. – 20 см. – (Мир химии). Ч. 1: Вводный концентрат. – 2015. – 503 с. Ч. 2: Химия углеводородов. Алканы, алкены, алкины и диены. – 2016. – 495 с.
180. Шабаров, Ю. С. Органическая химия: учебник для студентов вузов, обучающихся по направлению «Химия» (Для высшей школы): [в 2-х частях] / Ю. С. Шабаров. – Москва: Химия. – 1994. Ч. 1: Нециклические соединения. – 1994. – 493 с. Ч. 2: Циклические соединения. – 1994. – 848 с.
181. Лаврентьев, И. П. Окислительное растворение переходных металлов в жидкой фазе. Роль кислорода и оксидной плёнки на поверхности / И. П. Лаврентьев, М. Л. Хидекель // Успехи химии. – 1983. – Т. 52. – № 4. – С. 596–618.
182. Гарновский, А. О. Прямой синтез координационных соединений из нульвалентных металлов и органических лигандов / А. О. Гарновский, В. И. Харисов, Т. Гохон-Зоррилла, Д. А. Гарновский // Успехи химии. – 1995. – Т. 64. – № 3. – С. 215–236.
183. Прямой синтез координационных соединений / Под ред. В. В. Скопенко. Киев: Вентури, 1997. – 172 с.
184. Масленников, С. В. Окисление металлов органическими соединениями в аprotонных растворителях: Дисс. докт. хим. наук. Нижегородский гос. университет. Нижний Новгород. – 2005. – 201 с.
185. Ashby, E. C. Direct evidence for the reactive species, and their reaction orders, in the addition reaction of methylmagnesium bromide Grignard to 2-methylbenzophenone / E. C. Ashby, J. Laemmle, H. M. Neumann // Journal of the American Chemical Society. – 1971. – V. 93. – № 18. – P. 4601–4602.
186. Ashby, E. C. Grignard reagents. Compositions and mechanisms of reaction / E. C. Ashby // Quarterly Reviews. Chemical Society. – 1967. – V. 21. – № 2. – P. 259.

187. Ashby, E. C. A detailed description of the mechanism of reaction of Grignard reagents with ketones / E. C. Ashby // Pure and Applied Chemistry. – 1980. – V. 52. – № 3. – P. 545–569.
188. Ashby, E. C. Direct evidence supporting a single electron transfer pathway in the reduction of ketones by primary, secondary, and tertiary Grignard reagents / E. C. Ashby, A. B. Goel // Journal of the American Chemical Society. – 1981. – V. 103. – № 16. – P. 4983–4985.
189. Holm, T. The schlenk equilibrium and the relative reactivity of butylmagnesium compounds in diethyl ether and in tetrahydrofuran / T. Holm // Tetrahedron Letters. – 1966. – V. 7. – № 28. – P. 3329–3336.
190. Smith, M. B. The constitution of the Grignard reagent—III. / M. B. Smith, W. E. Becker // Tetrahedron. – 1967, – V. 23. – № 11. – P. 4215–4227.
191. Ashby, E. C. Composition of Grignard compounds. VII. Composition of methyl- and tert-butylmagnesium halides and their dialkylmagnesium analogs in diethyl ether and tetrahydrofuran as inferred from nuclear magnetic resonance spectroscopy / E. C. Ashby, G. E. Parris // Journal of the American Chemical Society. – 1971. – V. 93. – № 5. – P. 1206–1213.
192. Psarras, T. Organometallic Electrochemistry. X. Organomagnesium Reagents / T. Psarras, R. E. Dassy // Journal of the American Chemical Society. – 1966. – V. 88. – № 22. – P. 5132–5135.
193. Туулметс, А. Эффекты растворителей в реакциях магнийорганических соединений с кетонами и ацетиленовыми соединениями / А. Туулметс // Реакционная способность органических соединений. Тартуский государственный университет. – 1974. – Т. 2. – № 1 (39). – С. 79–87.
194. Справочник химика. Том 3. Химическое равновесие и кинетика свойства растворов. Электродные процессы. / Под ред. Никольского Б.П., Рабиновича В.А. Москва-Ленинград: Химия. – 1965. – С. 1005.
195. Tammiiku-Taul, J. Theoretical Study of Magnesium Compounds: The Schlenk Equilibrium in the Gas Phase and in the Presence of  $\text{Et}_2\text{O}$  and THF Molecules /

J. Tammiku-Taul, P. Burk, A. Tuulmets // Journal of Physical Chemistry A. – 2004. – V. 108. – № 1. – P. 133–139.

196. Wang, W., Lu, K., Qin, Y., Yao, W., Yuan, D., Pullarkat, S. A., Ma, M. Grignard reagents-catalyzed hydroboration of aldehydes and ketones / W. Wang, K. Lu, Y. Qin, W. Yao, D. Yuan, S. A. Pullarkat, M. Ma // Tetrahedron. – 2020. – P. 131145.

197. Eliei E., Morris S. Asymmetric syntheses based on 1,3-oxathianes. 1. Scope of the reaction / E. Eliei, S. Morris // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 10. P. 2937 – 2942.

198. Туулметс, А., Хырак, М., Ханзен, Э., Пальм, В. Зависимость реакционной способности алкилбромидов от их структуры в реакции Гриньяра / А. Туулметс, М. Хырак, Э. Ханзен, В. Пальм // Реакционная способность органических соединений. – 1987. – Т. 24. – Вып. 4 (88). – С. 408–418.

199. Kahn, S., Dobbs, K., Hehre, W. Modeling chemical reactivity. 9. The role of the metal in controlling the stereochemistry of nucleophilic additions of organometallic reagents / S. D. Kahn, K. D. Dobbs, W. J. Hehre // Journal of the American Chemical Society. – 1988. – V. 110. – № 14. – P. 4602–4606.

200. Pinkus, A. G., Mullica, D. F., Milligan, W. O., Grossie, D. A., Hurd, P. W. Crystal structure of 2,2-diphenylethyl 2,4,6-trimethylphenyl ketone: Kohler's ketone. Mechanism of stereospecific enolization reaction with grignard reagents / A. G. Pinkus, D. F. Mullica, W. O. Milligan, D. A. Grossie, P. W. Hurd // Tetrahedron. – 1984. – V. 40. – № 23. – P. 4829–4835.

201. Polivin, Y. N., Karakhanov, R. A., Postnov, V. N. Reactions involving the heterolytic cleavage of carbon–element  $\sigma$ -bonds by Grignard reagents / Y. N. Polivin, R. A. Karakhanov, V. N. Postnov // Russian Chemical Reviews. – 1990. – V. 59. – № 3. – P. 234–250.

202. Sugano, G., Kawada, K., Shigeta, M., Hata, T., Urabe, H. Iron-catalyzed  $\delta$ -Selective Conjugate Addition of Methyl and Cyclopropyl Grignard Reagents to  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$  -Unsaturated Esters and Amides / G. Sugano, K. Kawada, M. Shigeta, T. Hata, H. Urabe // Tetrahedron Letters. – 2018.

203. Li, J., Yu, P., Xie, J., Zhang, Y., Liu, H., Su, D., & Rong, J. Grignard reagent reduced nanocarbon material in oxidative dehydrogenation of n-butane / J. Li, P. Yu, J. Xie, Y. Zhang, H. Liu, D. Su, J. Rong // Journal of Catalysis. – 2018. – V. 360. – P. 51–56.
204. Кресс И., Новак Д. Колебательные спектры и структура координационных соединений диэтильных производных магния / И. Кресс, Д. Новак // Журнал структурной химии. – 1977. – Т. 18. – № 5. – С. 852 – 857.
205. Duanmu, K., Friedrich, J., Truhlar, D. G. Thermodynamics of Metal Nanoparticles: Energies and Enthalpies of Formation of Magnesium Clusters and Nanoparticles as Large as 1.3 nm / K. Duanmu, J. Friedrich, D. G. Truhlar // The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – V. 120. – № 45. – P. 26110–26118.
206. Rogers, H. R. Mechanism of formation of Grignard reagents. Kinetics of reactions of alkyl halides in diethyl ether with magnesium / H. R. Rogers, S. L. Hill, Y. Fujiwara, R. J. Rogers, H. L. Mitchel, G. M. Whitesides // Journal of the American Chemical Society. – 1980. – V. 102. – № 1. – P. 217–226.
207. Ullah, S., Denis, P. A., Sato, F. Coupled Cluster Investigation of the interaction of Beryllium, Magnesium, and Calcium with Pyridine: Implications for the Adsorption on Nitrogen-Doped Graphene / S. Ullah, P. A. Denis, F. Sato // Computational and Theoretical Chemistry. – 2019.
208. Dutta, A., Mondal, P. Structural, electronic and catalytic properties of single magnesium atom doped small neutral  $Rh_n$  ( $n = 2–8$ ) clusters: Density functional study / A. Dutta, P. Mondal // Computational and Theoretical Chemistry. – 2017. – V. 1115. – P. 284–298.
209. Hariharan, P. C. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies / P. C. Hariharan, J. A. Pople // Theoretical Chemistry Accounts. – 1973. – V. 28. – P. 213–222.
210. Franc̄l, M. M. Self consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization type basis set for second row elements / M. M. Franc̄l, W. J. Petro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople // Journal of Chemical Physics. – 1982. – V. 77. – P. 3654–3665.

211. Игнатов, С. К. Квантовохимическое моделирование молекулярной структуры, физико-химических свойств и реакционной способности. Часть 2 / С. К. Игнатов. – Нижний Новгород.: Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2010. – 79 с.

212. Peng, C. Combining Synchronous transit and Quasi-Newton methods for finding transition states / C. Peng, H. B. Schlegel // Israel Journal of Chemistry. – 1993. – V. 33. – P. 449–454.

213. Acioli, P. H. Electron binding energies of anionic magnesium clusters and the nonmetal-to-metal transition / P. H. Acioli, J. Jellinek // Physical Review. Letters. – 2002. – V. 89. – № 21. – P. 213402-1–213402-4.

214. Пантелейев, С.В., Игнатов, С.К., Масленников, С.В. Влияние строения и свойств дефектов поверхности магния на его реакционную способность в реакциях Гриньяра: квантовохимическое исследование / С. В. Пантелейев, С. К. Игнатов, С. В. Масленников // Известия Академии Наук. Серия химическая. 2008. № 3. С. 458–469.

215. Gupta, R. P. Lattice relaxation at a metal surface / R. P. Gupta // Physical Review. B. – 1981. – V. 23. – № 12. – P. 6265–6270.

216. Sutton, A. P. Long-Range Finnis-Sinclair Potentials / A.P. Sutton, J. Chen // Philosophical Magazine Letters. – 1990. – V. 61. – P. 139–146.

217. Bazin, D. Structure and Size of Bimetallic Palladium-Platinum Clusters in an Hydrotreatment / D. Bazin, D. Guillaume, C. Pichon, D. Uzio, S. Lopez // Oil & Gas Science and Technology. – 2005. – V. 60. – № 5. – P. 801–813.

218. Cleri, F. Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Review. B. – 1993. – V. 48. – № 1. – P. 22–33.

219. Belyaev, S. N. Structural, electronic, thermodynamic and spectral properties of Mg<sub>n</sub> (n = 2 – 31) clusters. A DFT study / S. N. Belyaev, S. K. Ignatov, S. V. Panteleev, A. G. Razuvayev // Computational and Theoretical Chemistry. – 2016. – V. 1079. – P. 34–46.

220. Li, K. C. Vibrational levels near dissociation in Mg<sub>2</sub> and long-range forces / K.C. Li, W.C. 5 // Journal of Chemical Physics. – 1973. – V. 59. – P. 4423–4427.

221. Balfour, W. J. Absorption spectrum of the Mg<sub>2</sub> molecule / W. J. Balfour, A. E. Douglas // Canadian Journal of Physics. – 1970. – V. 48. – № 7. – P. 901–914.
222. Iype, E., Hütter, M., Jansen, A. P. J., Nedea, S. V., Rindt, C. C. M. Parameterization of a reactive force field using a Monte Carlo algorithm / E. Iype, M. Hütter, A. P. J. Jansen, S. V. Nedea, C. C. M. Rindt // Journal of Computational Chemistry. – 2013. – V. 34. – № 13. P. 1143–1154.
223. Chevrot, G., Calligari, P., Hinsen, K., Kneller, G. R. Least constraint approach to the extraction of internal motions from molecular dynamics trajectories of flexible macromolecules / G. Chevrot, P. Calligari, K. Hinsen, G. R. Kneller // The Journal of Chemical Physics. – 2011. – V. 135. – № 8. – P. 084110.
224. Ignatov, S.K., Razuvayev, A.G., Masunov, A.E. Global structure optimization and properties of Pt<sub>n</sub> clusters (n=3-150) based on the DFT and DFT-calibrated empirical potentials and ReaxFF force field / S. K. Ignatov, A. G. Razuvayev, A. E. Masunov // Book of Abstracts «16-th V.A. Fock meeting on Quantum, Theoretical and Computational Chemistry», Sochi 01.10.2018–05.10.2018. P. 10.
225. Liu, D. C., Nocedal, J. On the Limited Memory Method for Large Scale Optimization / D. C. Liu, J. Nocedal // Mathematical Programming B. – 1989. – V. 45. – P. 503 – 528.
226. Karaboga, D., Basturk, B. A powerful and efficient algorithm for numerical function optimization: artificial bee colony (ABC) algorithm / D. Karaboga, B. Basturk // Journal of Global Optimization. – 2007. – V. 39. – P. 459–471.
227. Reuse, F., Lopez, M. J., Khanna, S. N. Coulon, V., Buttet, J. Structural and electronic properties of neutral and charged Mg<sub>n</sub> clusters (n≤13 and n=57,69) / F. Reuse, M.J. Lopez, S.N. Khanna, V. de Coulon, J. Buttet // Physics and Chemistry of finite systems: from clusters to crystals. – 1992. – V. 1. – P. 241 – 247.
228. Frisch, M. J. Gaussian 03, Revision D.01 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, Jr. J. A. Montgomery, 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. Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople // Gaussian Inc., Wallingford CT, 2004.

229. Ignatov, S. K. MOLTRAN – program for visualization of molecular data and calculation of thermodynamic parameters / S. K. Ignatov // Nizhny Novgorod State University, Nizhny Novgorod, 2005, <http://www.unn.ru/chem/moltran>.

230. Andrienko, G. A. Chemcraft – graphical program for working with quantum chemistry computations / G.A. Andrienko, I. N. Senchenya, A. Romanov, <http://www.chemcraftprog.com>.

231. Ignatov, S. K. Globus – User manual.  
<https://github.com/skignatov/globus/blob/master/Globus-Manual.pdf>.

232. Эмсли Дж. Элементы. (The Elements, 1991). / Пер. с англ. Е.А. Краснушкиной. Справочно-энциклопедическое издание. М.: Мир. 1993. 256 с.

233. Li, X., Qin, Y., Fu, J., Zhao, J. A Gupta potential for magnesium in hcp phase / X. Li, Y. Qin, J. Fu, J. Zhao // Computational Materials Science. – 2015. – V. 98. – P. 328–332.