

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ГИДРОГЕНОЛИЗА АЛКАНОВ НА ОСНОВЕ
ГИДРИДОВ Zr И Ti (III, IV), ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ SiO₂.
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА
ПЛОТНОСТИ**

Устынюк Л.Ю., Беседин Д.В., Устынюк Ю.А., Лунин В.В.
*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, кафедра физической химии,
кафедра органической химии*

С использованием метода функционала плотности (функционал плотности PBE [1], программа PRIRODA [2]) исследованы каталитические реакции расщепления C-H и C-C связей линейных и разветвлённых алканов на гидридах ($(\equiv\text{Si-O-})_3\text{M}^{\text{IV}}\text{H}$ (1), $(\equiv\text{Si-O-})_2\text{M}^{\text{IV}}\text{H}_2$ (2) $(\equiv\text{Si-O-})_2\text{M}^{\text{III}}\text{H}$ (3) (M=Zr, Ti), иммобилизованных на поверхности SiO₂. Ранее предполагалось, что гидрогенолиз алканов осуществляется на гидридах (1), присутствующих в исследованных системах в наибольших количествах.

В настоящей работе установлено, что гидрогенолиз линейных алканов может осуществляться как на дигидридах Ti(IV) и Zr(IV) (2), так и на гидридах трёхвалентных Ti и Zr (3). Оба типа гидридных центров ((2) и (3)) характеризуются значительно более высокой реакционной способностью по отношению к C-H и C-C связям алканов, чем моногидриды Ti(IV) и Zr(IV) (1). С целью подтверждения сделанного нами вывода о природе активных центров изучен механизм скелетной изомеризации неопентана, которая наблюдается только на гидридах Ti и приводит к аномальному соотношению продуктов его гидрогенолиза (метана и этана). Показано, что такая изомеризация протекает только на гидридах Ti(III) (3), что подтверждает их участие в каталитическом процессе.

Предложены методы стабилизации высокореакционных гидридов (2) и (3) с целью сделать возможным их практическое использование. Показано, что введение объёмного π-лиганда (например, циклопентадиенильного Cp) вместо одного из -O-Si-фрагментов поверхности не приводит к снижению реакционной способности (2) и (3) по отношению к C-H и C-C связям алканов. В работе предложены новые биядерные каталитические центры, содержащие два атома Zr или Ti, соединённые гидридными мостиками. Показано, что они обладают более высокой устойчивостью по сравнению с гидридами (2) и (3), а стадии расщепления связи C-C алкана и последующее гидрирование образовавшегося алкена на них пространственно разделены. Полученные результаты открывают пути для создания новых каталитических систем для гидрогенолиза длинных алканов в мягких условиях.

[1] J.P.Perdew, K.Burke, M.Ernzerhof, Phys.Rev.Lett., **1996**, 77, 3865.

[2] D.N.Laikov, Chem.Phys.Lett., **1997**, 281, 151.