

УДК 544.65

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОКАРБОКСИЛИРОВАНИЯ БЕНЗИЛ БРОМИДА

Крамаренко А.С. (Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО»)

Научный руководитель – PhD по химии, профессор-исследователь Пидько Е.А.

(Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО»)

В данной работе используется теория функционала плотности для комплексного изучения механизма реакции электрокарбоксилирования органических галогенидов на поверхности серебра. В работе учитывается влияние внешнего потенциала, а также эффекты взаимодействия растворителя на процесс.

Введение.

В последние годы в следствии огромного количества выбросов парниковых газов, оказывающих негативное влияние на климат, появляется необходимость разработки новых эффективных методов решения связанных с этих проблем. Эффективная конверсия углекислого газа как основного составляющего парникового газа в промышленно значимые материалы, такие как углеводороды, спирты и общее сокращение выбросов антропогенного углерода не только поспособствует устойчивому решению экологических проблем, связанных с глобальной индустриализацией, но также поможет в образовании возобновляемых источников энергии. Одним из перспективных процессов способных избавить нас от этих проблем и позволяющий решать связанные с этим задачи является электрокарбоксилирование.

Особенно привлекательным представляется процесс электрокарбоксилирования органических галогенидов, которые представляют особое внимание как хорошая альтернатива в синтезе нестероидных противовоспалительных препаратов, а также в качестве прекурсора в различных производственных процессах, таких как получение цианоуксусной кислоты и многих других.

Несмотря на значительные усилия, нам не хватает детального понимания механизмов процессов, протекающих на атомном уровне, что препятствует рациональной разработке современных катализаторов. В следствии всех этих проблем, их исследование и разработка требует преодоления большого количества препятствий на пути эффективного использования CO_2 как источник строительных блоков в синтезе.

Основная часть.

Моделирование процессов, протекающих на атомном уровне является мощным инструментом для дополнения экспериментальных данных и предоставляет детальную информацию в очень хорошо контролируемых условиях (приложенный потенциал, поверхность катализатора). Вычисления обычно представляют на упрощенных моделях и взаимодействие раствора и катализатора практически не рассматриваются, хотя их влияние на протекание процесса имеет колоссальное влияние. Классическое описание электрохимических систем обычно на эмпирических либо очень упрощенных моделях.

Данная работа изучает процесс электрокарбоксилирование органических галогенидов для исследования возможности применения данной электрохимической реакции на практике.

В данной работе, все вычисления проводились методом теории функционала плотности с помощью программы Vienna ab initio simulation package (VASP). Все электронные структуры рассчитывались с использованием Perdew – Burke – Ernzerhof (PBE) формы обобщенного градиентного приближения (GGA) с отсечкой кинетической энергии 450 эВ. В работе использовалась модель VASPsol для учета влияния раствора на процесс электрокарбоксилирования. Все геометрии были оптимизированы до достижения сил,

действующих между атомами равными 0.02 эВ/Å при достижении сходимости волновой функции равной 10^{-7} эВ . Симметричный слой Ag плоскости 111 рассчитывался с применением $2 \times 2 \times 2 \Gamma$ – центрированных k – точек. Кроме того, при расчетах были учтены поправки на диполь-дипольное взаимодействие и спин - поляризацию. Для моделирования процесса перехода электрона использовался атом натрия. Далее предполагалось, что натрий распадался на ион натрия и электрон для достижения электронейтральности рассчитываемой системы.

Выводы.

В результате работы был изучен процесс электрокарбоксилирования органических галогенидов с учетом влияния растворителя и внешнего приложенного потенциала. Эти результаты помогут в объяснении механизма реакции электрокарбоксилирования и образования заряженных радикалов.