

УДК 541.128:547.222

**МОДЕЛИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНЕСЕННЫХ
Cu-КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ДЕХЛОРИРОВАНИЯ 1,2-ДИХЛОРЕТАНА.
ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕТОДОМ DFT**

© 2007 В.И. Авдеев^{1*}, В.И. Ковальчук², Г.М. Жидомиров¹, Дж.Л. Д'Итри²

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск

²Питтсбургский Университет, США

Статья поступила 7 ноября 2006 г.

В качестве моделей активных центров нанесенных металлических катализаторов предлагается использовать набор дискретных Cu-нанокластеров, удовлетворяющих условиям структурной и электронной стабильности. Плотный упакованный тетраэдрический Cu₂₀-нанокластер, удовлетворяющий этим двум условиям, был взят в качестве базовой модели активных центров нанесенных медных катализаторов. Методом теории функционала плотности проведен теоретический анализ двух возможных механизмов диссоциации связей C—Cl 1,2-дихлорэтана на медных катализаторах. Первый механизм включает последовательное расщепление в молекуле связей C—Cl с последующей стабилизацией хлор-алкильных интермедиатов в три стадии (стадийный механизм). Все стадии являются активированными. Лимитирующей является стадия, соответствующая диссоциации первой связи C—Cl с энергией активации $E^\ddagger = 34,3$ ккал/моль. Второй механизм соответствует реакции синхронного элиминирования двух атомов хлора из 1,2-дихлорэтана с выделением этилена в газовую фазу в одну стадию с энергией активации $E^\ddagger = 26,1$ ккал/моль (прямой механизм). Сопоставление двух каналов реакции показывает, что на медных катализаторах прямой механизм является наиболее вероятным.

Ключевые слова: 1,2-дихлорэтан, дехлорирование, Cu-катализаторы, активные центры, механизм реакции, DFT расчеты.

ВВЕДЕНИЕ

Существует дилемма между возрастающими потребностями использования галогеноорганических соединений во всех сферах деятельности человека и требованием Монреальского протокола [1] ограничить их производство, так как эти соединения являются основными поставщиками в окружающую среду вредных примесей — микротоксикантов. Так, при производстве винилхлорида из этилена и хлора в качестве побочного продукта появляется 1,2-дихлорэтан (1,2-DCE). Идеальным в этом случае был бы процесс дехлорирования 1,2-DCE до этилена и его вовлечение в технологический цикл получения винилхлорида. Существует ряд как каталитических, так и некаталитических способов переработки галогено-органических соединений в экологически безопасные продукты [2]. Но некаталитические (газофазные) реакции дегалогенирования галогеноалканов требуют высоких температур, протекают с высокими энергиями активации, а продуктами элиминирования является широкий набор углеводородов [3]. Из каталитических следует отметить метод полного окисления и метод гидродегалогенирования (гидрогенолиз). Методы полного окисления весьма эффективны с точки зрения детоксификации [4—6], но расточительны с технологической точки зрения, поскольку приводят к полной потере исходного углеводородного сырья. Наиболее перспективным, по-видимому, является

* E-mail: via@catalysis.nsk.su



метод каталитического гидродегалогидирования. На этом пути появляется принципиальная возможность не только понизить температуру и энергию активации, но и изменить каналы реакции в направлении получения наиболее ценного продукта путем подбора эффективных катализаторов [7]. В реакциях дегалогидирования был исследован широкий набор металлических катализаторов, включающих, в основном, металлы IV и V—VIII групп Периодической системы.

Молекулярный механизм расщепления связей хлоралканов на металлах мало исследован. Для алканов в литературе предложено две модели разложения [8]. В первой модели предполагают, что при столкновении молекулы с поверхностью катализатора происходит диссоциация связей C—H в одну стадию, минуя адсорбированное состояние. Вторая модель включает пред-адсорбированное состояние молекулы на поверхности, т.е. образование слабо связанного комплекса типа физической адсорбции. Молекула в преадсорбированном состоянии занимает на поверхности энергетически наиболее выгодную ориентацию для последующей активации одной из связей насыщенных углеводородов. Применительно к хлоралканам мы будем рассматривать только диссоциацию связей C—Cl и говорить о прямом (в одну стадию) и последовательном, или стадийном, механизмах реакции дехлорирования 1,2-DCE. По существу эти модели являются аналогом двух механизмов реакции в гетерогенном катализе, Или—Ридела и Лэнгмюра—Хиншельфуда. Ключевой элементарной стадией в этих реакциях является диссоциация связей углерод—галоген (C—X). Энергия разрыва связей C—X меняется в широких пределах (например, для $\text{CH}_3\text{—X}$ $\Delta E = 56, 70, 84, 112$ ккал/моль для $\text{X} = \text{I, Br, Cl, F}$ соответственно), что и обуславливает необходимость поиска наиболее эффективных каталитических систем для определенного типа галогено-органических соединений. Медные системы оказались наиболее эффективными в реакции разрыва связей углерод—галоген C—Cl, C—Br [9].

В этом сообщении методами *ab initio* анализируются два молекулярных механизма реакции дехлорирования 1,2-DCE до этилена на нанокластерах меди. Первый механизм включает последовательное расщепление связей C—Cl в молекуле с последующей стабилизацией хлоралкильных интермедиатов в три стадии (стадийный механизм). Второй механизм соответствует реакции синхронного элиминирования двух атомов хлора из 1,2-дихлорэтана с выделением этилена в газовую фазу в одну стадию (прямой механизм). В качестве моделей активных центров предлагается использовать набор дискретных Cu-нанокластеров, удовлетворяющих условиям структурной и электронной стабильности. Плотный упакованный тетраэдрический Cu₂₀-нанокластер, удовлетворяющий этим двум условиям, был взят в качестве основной модели активных центров нанесенных медных катализаторов. Определены четыре изомерные структуры молекулы 1,2-DCE. Наиболее стабильной в газовой фазе является изомер *транс*-1,2-DCE. Для него проведены расчеты ультрафиолетового спектра (УФС). Удовлетворительное соответствие теоретического УФС с экспериментальными данными позволило использовать этот адсорбированный комплекс как начальную конфигурацию на реакционном пути. Проведен анализ двух реакционных путей дехлорирования 1,2-DCE в направлении формирования этилена в качестве конечного продукта, соответствующих стадийному и прямому механизмам. Сопоставление энергий активации лимитирующих стадий этих двух каналов реакции показывает, что одностадийный механизм синхронного элиминирования атомов хлора из 1,2-DCE является наиболее вероятным. Результаты расчета молекулярного механизма реакции дехлорирования 1,2-DCE на медных катализаторах обсуждаются с позиции имеющихся экспериментальных данных.

Все расчеты проведены в приближении теории функционала плотности (DFT) [10]. Мы использовали гибридный функционал Бекке с градиентными поправками [11, 12] в комбинации с корреляционным функционалом Ли—Янга—Парра [13] (приближение B3LYP). Для меди использовали эффективный потенциал CEP с расщепленным базисом CEP-31G для валентных электронов [14, 15]. Для атомов хлора, углерода и водорода принят базис 6-31G* [16]. Поиск переходных состояний (TS) проводился методами QST2 и QST3, которые входят в программный комплекс GAUSSIAN-98 (версия A.11) [17].



МОДЕЛИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕДИ

Мы исходим из представлений, что активность катализаторов в значительной мере определяется локальным взаимодействием реагентов с небольшим числом атомов на поверхности металлов и сплавов. Это обстоятельство составляет физическую основу построения моделей активных центров (АЦ) как совокупности поверхностных и подповерхностных атомов катализатора в окрестности адсорбционных центров. Известно, что АЦ играют ключевую роль в катализе, определяя полностью энергетику реакции. В первом приближении достаточно в состав АЦ включить 2—3 адсорбционных центра и их первую координационную полусферу. Эти структурные образования (нанокластеры) должны удовлетворять ряду условий. Прежде всего, они должны быть стабильными и не разрушаться под воздействием реакционной среды. Закрепленные на носителе, эти нанокластеры должны слабо взаимодействовать друг с другом. Если эти условия выполнены, то активные центры можно представить как совокупность независимых нанокластеров, закрепленных на носителе.

Существующие методики приготовления катализаторов позволяют выполнить эти условия для реальных каталитических систем. Размер металлических кластеров можно регулировать, например, через изменение времени экспозиции носителя в парах металла. Так, авторы [18, 19], изменяя время экспозиции от 60 до 480 с, приготовили Cu-нанокластеры, нанесенные на тонкие пленки Al_2O_3 от атомарной дисперсности до протяженных кластеров 20—40 Å в диаметре. Было показано, что приготовленные таким образом нанокластеры формируются на дефектах типа катионных вакансий, выступающих ступенек, на границах доменов и других дефектах, обусловленных нарушением регулярной решетки носителя. В результате наночастицы меди заполняют лишь небольшую поверхность носителя Al_2O_3 . Таким образом, проблема поиска реакционных путей упрощается. Задача сводится к анализу электронных процессов при взаимодействии реагентов с одним из таких нанокластеров, который удовлетворяет отмеченным выше условиям.

Медные нанокластеры являются наиболее изученными и экспериментально [20—23], и теоретически [24—26]. Современные физические методы, и прежде всего методы фотоэлектронной лазерной спектроскопии, позволяют идентифицировать кластеры от атома до объемных образцов. Анализ УФС показывает, что электронная структура кластеров Cu_n , начиная с $n > 10$, близка к зонной структуре металлической меди [22, 23]. Основное отличие УФС нанокластеров от объемных образцов сводится к появлению тонкой структуры края УФС вблизи уровня Ферми, которая обусловлена делокализованными $4s$ -электронами меди. Поэтому в качестве исходных моделей АЦ нанесенных медных катализаторов можно выбрать набор нанокластеров, начиная с $n > 10$. Из этого набора следует выбрать те нанокластеры, которые наиболее стабильны и не подвергаются разрушению под воздействием реакционной среды. В первом приближении будем пренебрегать влиянием носителя. Для носителей типа SiO_2 это допустимое приближение. Теоретические оценки энергии взаимодействия металлических кластеров Cs, Cu и Pd с поверхностью SiO_2 дают энергию связи ~ 2 —5 ккал/моль [27]. Наши оценки средней энергии связи атомов меди для гранецентрированного кубического Cu_{14} -нанокластера $E_b(Cu-Cu) \sim 40$ ккал/моль. В этом случае электронные свойства и геометрическая структура, а следовательно, их стабильность полностью определяются межатомными взаимодействиями внутри Cu-нанокластера. Роль носителя сводится к матрице, в которую имплантированы определенного размера и структуры нанокластеры. Далее воспользуемся двумя условиями стабильности малых кластеров.

Прежде всего, нанокластеры должны удовлетворять условию структурной стабильности, известному в классической кристаллографии как метод плотной трехслойной упаковки ABC. Стабильная структура формируется при послойной плотной упаковке атомов в плоскости (111) вплоть до завершения кубо-октаэдрической структуры. Условию структурной стабильности удовлетворяет следующий набор дискретных Cu-нанокластеров: Cu_4 , Cu_{10} , Cu_{20} , Cu_{35} , Cu_{56} , Все они имеют геометрию тетраэдра. Но структурная стабильность не учитывает электронного строения атомов. Такой же набор верен и для любого другого атома, например платины. Поэтому структурную стабильность необходимо дополнить электронной стабильностью.



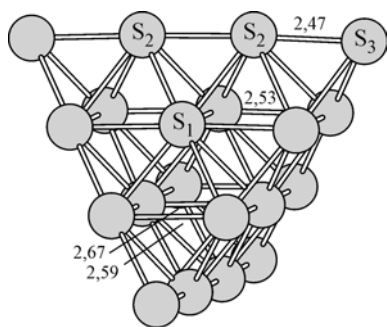


Рис. 1. Оптимизированная структура нанокластера Cu₂₀, удовлетворяющая условию структурной и электронной стабильности, моделирует активный центр нанесенных Cu-катализаторов. S₁, S₂, S₃ — возможные адсорбционные центры

Впервые электронная стабильность была экспериментально показана для наночастиц натрия [28] и позже установлена для многих других простых металлов, в том числе меди [29]. Оказалось, что ультрамалые металлические частицы натрия и меди образуют набор дискретных структур, обладающих повышенной стабильностью. Другими словами, формируются нанокластеры металлов определенного размера, и в этом смысле можно говорить о наборе квантовых кластеров. Эти уникальные свойства ультрамалых металлических частиц получили теоретическое обоснование в рамках так называемой электронной оболочечной модели [30]. Теория предсказывает, что простые металлические кластеры с общим числом валентных электронов $N = 2, 8, 20, 40, \dots$ образуют замкнутые электронные конфигурации. Этот дискретный набор чисел получил название "магических чисел" и соответствует числу электронов, необходимых для заполнения оболочек с угловыми моментами s, p, d, f, \dots в сферической модели плотноупакованных шаров. Для натрия, с одним валентным электроном на атом, это означает, что дискретный набор нанокластеров Na₂, Na₈, Na₂₀, Na₄₀, ... является наиболее стабильным. Аналогичный набор нанокластеров получен и для меди. Совпадение магических чисел для натрия и меди не случайно. Атомы меди, имея один 4s-электрон сверх заполненной 3d¹⁰-электронной оболочки, подобны щелочным металлам [30]. Следовательно, при формировании заполненных электронных оболочек в Cu-нанокластере в первом приближении достаточно учитывать только 4s-электроны. Таким образом, условию электронной стабильности удовлетворяет следующий набор Cu-нанокластеров: Cu₂, Cu₈, Cu₂₀, Cu₄₀, ... Из сравнения этого набора с вышеприведенным структурным набором видно, что только для кластера Cu₂₀ выполняется и условие заполненности электронных оболочек, и условие структурной стабильности. Эти два условия стабильности дополняют друг друга, и экспериментально их трудно разделить. Но теоретически было показано, что для Cu-наночастиц электронный фактор преобладает над структурной составляющей, а для Pt-наночастиц, напротив, геометрический фактор преобладает над электронной составляющей стабильности [31]. Замечательным свойством таких наночастиц является слабое кластер-кластерное взаимодействие, что подтверждается непосредственным расчетом [32].

Таким образом, нанокластер Cu₂₀ удовлетворяет всем отмеченным выше требованиям для моделей активных центров нанесенных катализаторов. На рис. 1 показана его оптимизированная структура, которая принята в качестве базовой в наших расчетах. Возможны стабильные нанокластеры, содержащие и большее число атомов, но все эти частицы имеют структуру тетраэдра, в вершинах которого локализованы низкокоординированные (НК) атомы меди. Пониженная координация характерна также для атомов меди, расположенных на пересечении граней (111). Совокупность этих атомов образует ступеньки. Такая частица с тетраэдрической структурой может быть закреплена на поверхности носителя через плоскость (111), ребро или угловой атом меди, оставляя другие НК атомы доступными для взаимодействия с реагентами.

Мы принимаем концепцию АЦ как стабильного структурного образования наночастиц на поверхности носителя, включающего НК атомы. Именно НК атомы обладают повышенной реакционной способностью и выступают как адсорбционные центры при взаимодействии реагентов с АЦ катализатора. На рис. 1 через S₁, S₂, S₃ отмечены неэквивалентные адсорбционные центры. Теплота адсорбции 1,2-DCE на этих центрах увеличивается с увеличением их координационной ненасыщенности. Отметим, что как гипотеза подобное представление АЦ катализаторов было предложено Тейлором давно [33], но лишь в последние годы и экспериментально, и теоретически было показано, что стабилизированные на дефектах НК атомы по реакционной способности на порядок выше по сравнению с регулярной поверхностью катализатора [34, 35].



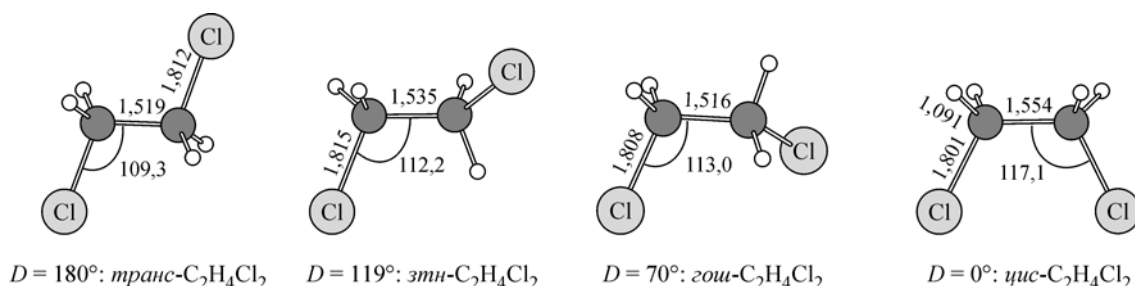


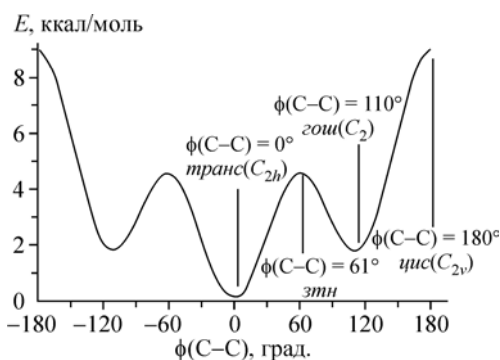
Рис. 2. Оптимизированные структуры вращательных изомеров 1,2-дихлорэтана (длины связи в Å, углы в град.). D — двугранный угол между плоскостями Cl_a-C-C и $C-C-Cl_b$

СТРУКТУРНЫЕ ИЗОМЕРЫ 1,2-ДИХЛОРЕТАНА И ИХ АДСОРБИРОВАННЫЕ ФОРМЫ НА МЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Для молекулы 1,2-DCE возможны четыре вращательных изомера: *транс*-, *цис*-, затененная (*анти*-) и *гоши*-формы. На рис. 2 показаны оптимизированные структуры, а на рис. 3 их энергии относительно самого стабильного *транс*-изомера. Один изомер переходит в другой при вращении функциональной группы $C-CH_2Cl$ по оси $C-C$. *Транс*-конформер стабильнее *гоши*-конформера на 1,70 ккал/моль, а переход *транс*→*гоши* является активированным (энергия активации $E_a = 4,7$ ккал/моль). Поэтому при низких температурах будет преобладать *транс*-изомер. Но уже при комнатной температуре относительное содержание *гоши*-изомера может составлять 25 %. При более высокой температуре ($T > 300$ К) *гоши*-форма может достигать в газовой смеси 50 %. Расчеты дают для *гоши*-формы дипольный момент $\mu = 2,93D$ (экспериментальное значение $\mu = 2,63D$). В этом случае можно ожидать большей стабилизации адсорбированных молекулярных *гоши*-форм по сравнению с неполярной *транс*-конфигурацией. К такому заключению пришли авторы [36] при анализе адсорбции 1,2-DCE на хлорированной поверхности $Cu(111)$. Следует, однако, отметить, что детальные экспериментальные исследования адсорбционных процессов 1,2-DCE проводили на монокристаллах меди в условиях высокого вакуума. По-видимому, фундаментальные различия в свойствах между монокристаллами и мелкодисперсными каталитическими системами обусловлены различиями их адсорбционных свойств. Исследования галогеноэтанов показали, что на монокристаллах меди реализуются только слабосвязанные низкотемпературные (~ 100 К) молекулярные формы физической адсорбции, в отличие от поликристаллических образцов меди, на которых возможна их диссоциативная адсорбция [37—42].

Наши расчеты показали, что для принятой модели АЦ как стабильной наночастицы тетраэдрической структуры адсорбционная способность для 1,2-DCE увеличивается в ряду $S_1 < S_2 < S_3$ (см. рис. 1). На рис. 4, а показана наиболее стабильная адсорбированная S_3 -форма. Связь $r(Cu-Cl_1) = 2,52$ Å параллельна оси третьего порядка C_3 , а связь $r(Cu-Cl_2) = 1,84$ Å удлиняется по сравнению с газовой молекулой. Для адсорбированной S_2 -формы соответствующие связи равны: $r(Cu-Cl_1) = 3,18$ Å, $r(Cu-Cl_2) = 1,82$ Å. Для S_1 -формы структура 1,2-DCE практически совпадает со структурой газовой молекулы, а $r(Cu-Cl_1) > 3,50$ Å. Эти значения можно сопоставить с экспериментальными данными. Анализ ближнего края тонкой структуры рентгеновского поглощения (NEXAFS) адсорбированной 1,2-DCE на $Cu(111)$ дает значение $r(Cu-Cl_1) = 3,08$ Å [36—38]. Более детальную информацию об элек-

Рис. 3. Относительное изменение энергии 1,2- $C_2H_4Cl_2$ при вращении функциональной группы CH_2Cl по связи $C-C$. Отмечены четыре стационарные точки, соответствующие *транс*-, *анти*-, *гоши*-, *цис*-изомерам. Угол $\phi(C-C) = D - 180^\circ$. За начало отсчета принята энергия *транс*-изомера



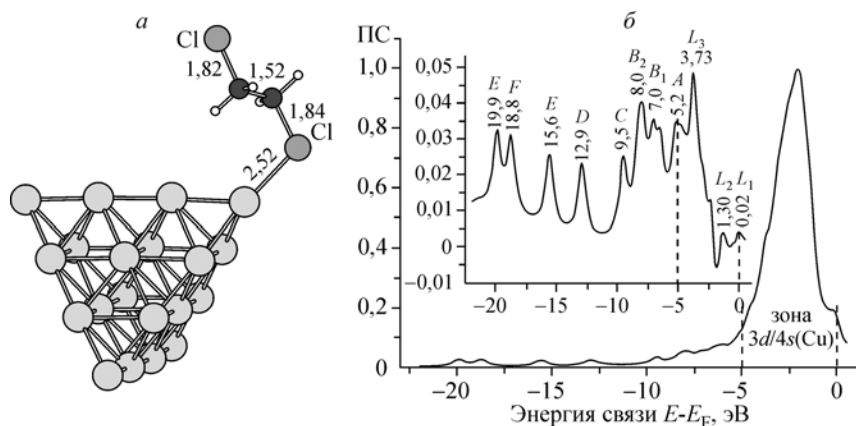


Рис. 4. Структура адсорбированного 1,2-дихлорэтана на нанокластере Cu20 в наиболее стабильной S_3 -форме (а) и соответствующий теоретический разностный электронный спектр (б). За начало отсчета принята энергия Ферми, $E_F = 5,05$ эВ

тронной структуре адсорбированной формы 1,2-DCE можно извлечь из УФ спектров. На рис. 4, б показан разностный электронный спектр (спектр адсорбированного 1,2-DCE минус спектр нанокластера Cu20). Спектр получен через реконструкцию плотности состояний (ПС) по алгоритму, детально изложенному ранее [43]. Мы приняли Лоренцево распределение с дисперсией $\gamma = 0,8$ эВ в соответствии с экспериментальным значением для полуширины спектральных полос для 1,2-DCE/Cu(111), $\Delta = 0,79$ эВ [37]. Анализ УФС показал, что при адсорбции 1,2-DCE происходит модификация поверхностных состояний нанокластера Cu20 (в основном, sp -состояний). Делокализованный характер sp -валентной зоны приводит к изменению как поверхностных, так и объемных s,p -состояний, которые попадают в область $3d$ -зоны. По этой причине в разностном спектре в области 0—5 эВ (см. рис. 4, б) не происходит полной компенсации состояний, соответствующих нанокластеру Cu20. Поэтому в разностном спектре появляются характерные L -пики при 0,02, 1,3, 3,7 эВ, которые можно сопоставить с экспериментальными данными: 0,4, 2,8, 3,8 эВ [37].

В области 5—20 эВ ниже уровня Ферми можно выделить ряд пиков, соответствующих молекулярным орбиталям адсорбированного 1,2-DCE. Пик A (5,2 эВ) обусловлен $3p$ -состояниями атомов хлора, не принимающих участие в σ -связи C—Cl (заселенные неподеленной парой электронов орбитали хлора типа $3p_x, 3p_y$). Таких пар четыре, по два от каждого атома хлора. Расщепление полосы A на две компоненты является следствием неэквивалентности этих пар на атомах хлора. Пик B (7,0, 8,0 эВ) также расщеплен на две компоненты вследствие плоскостной (σ -связь) и внеплоскостной (π -связь) связей Cl—CH₂, причем σ -связь преобладает (в качестве плоскости симметрии принимается плоскость Cl—C—C—Cl). Заметный вклад дают и состояния n -Cl. Полоса поглощения при 7,0 эВ проявляется в УФС как плечо основной полосы при 8,0 эВ.

Последующие пики C (9,5), D (12,9), E (15,6), F (18,8) и E (19,9) обусловлены вариацией относительных вкладов σ , π -связей C—C, C—Cl, C—H₂ с увеличивающимся вкладом s -состояний хлора. Для принятой нами модели полученные теоретические результаты можно сопоставить с экспериментальными данными. Для монослойного покрытия авторы [37] приводят для пиков A , B , C и D значения 5,3, 7,9, 9,1, 10,6 эВ соответственно.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ДЕХЛОРИРОВАНИЯ 1,2-ДИХЛОРЕТАНА НА МЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Прежде всего, необходимо определить те адсорбционные центры в АЦ, которые будут подвергаться атаке молекулой 1,2-DCE из газовой фазы. В соответствии с приведенными выше результатами для молекулярной адсорбции, в качестве адсорбционных центров можно принять наиболее реакционно-способные S_3 -центры (см. рис. 1). В этом случае наиболее стабильную адсорбированную S_3 -форму, показанную на рис. 4, а, можно принять как начальную точку на реакционном пути. Анализ возможных реакционных путей в направлении образования этилена привел к следующим выводам. Реакция последовательного элиминирования атомов хлора из



Рис. 5. Оптимизированные структуры переходного состояния TS_1 и интермедиата INT_1 первой стадии последовательного механизма деchlorирования 1,2-дихлорэтана на нанокластере Cu_{20} : $Cu_{20} + 1,2-DCE \rightarrow TS_1 \rightarrow INT_1$

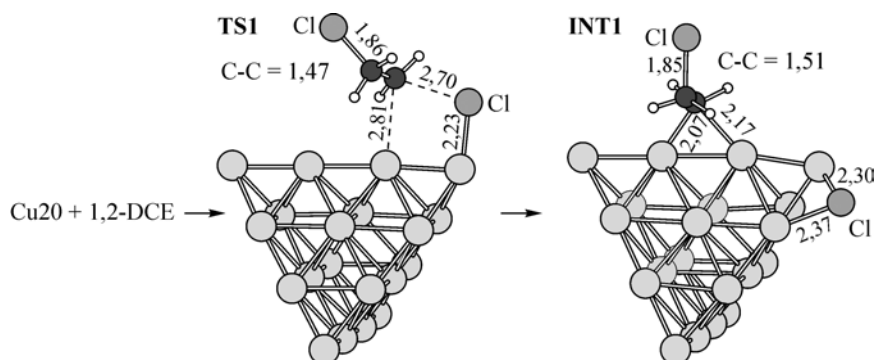


Рис. 6. Структурная модификация интермедиата INT_1 на второй стадии последовательного механизма деchlorирования 1,2-дихлорэтана на нанокластере Cu_{20} соответствует вращению функциональной группы CH_2Cl по связи C—C

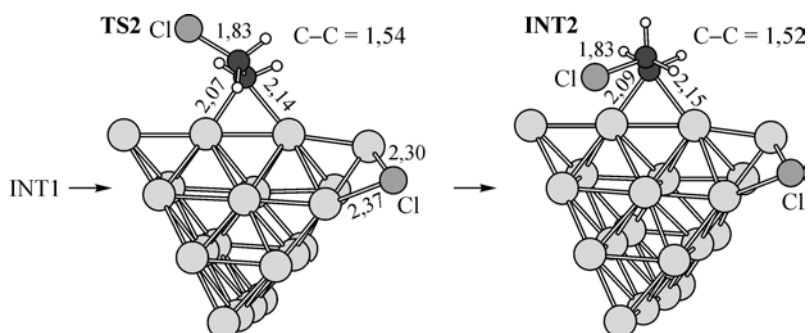
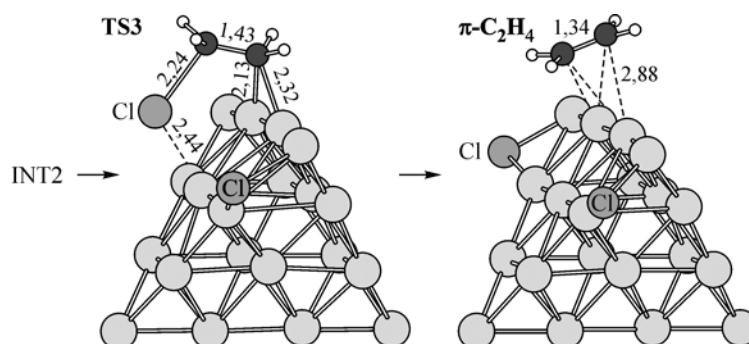


Рис. 7. Оптимальная структура переходного состояния TS_3 при диссоциации второй связи C—Cl в последовательном механизме деchlorирования 1,2-дихлорэтана и формирование $\pi-C_2H_4$ комплекса на нанокластере Cu_{20}



1,2-DCE до адсорбированного этилена проходит через три стадии, в каждой из которых происходит структурная модификация определенной функциональной группы, показанная на рис. 5—7.

На первой стадии происходит активация и расщепление одной из связей C—Cl. На рис. 5 показаны структуры переходного состояния TS_1 и интермедиата INT_1 , формируемых при атаке S_3 -центра молекулой 1,2-DCE из газовой фазы. Первая стадия завершается формированием интермедиата INT_1 на адсорбционных центрах S_2 . Как видно из структуры TS_1 , первая связь C—Cl, по-существу, полностью разорвана (2,70 Å). Это так называемый случай позднего переходного состояния, когда структура TS_1 близка к структуре INT_1 . В стабильном интермедиате INT_1 второй атом хлора занимает *транс*-позицию по отношению к адсорбционным центрам S_2 . Чтобы стало возможным взаимодействие этого атома хлора с поверхностными атомами меди, необходима структурная изомеризация INT_1 . Этот процесс происходит на второй стадии, $INT_1 \rightarrow TS_2 \rightarrow INT_2$, которая завершается формированием второго интермедиата INT_2 (см. рис. 6). Этот участок реакционного пути по природе совпадает с газофазной реакцией *транс*-1,2-DCE \rightarrow *гош*-1,2-DCE (см. рис. 3). Здесь также происходит вращение функциональной группы CH_2Cl по связи C—C, при этом атом хлора переходит в *цис*-позицию по отношению к адсорбционному центру S_2 . Интермедиат INT_2 структурно отличается от INT_1 только положением атома Cl относительно адсорбционных центров поверхности меди. В конфигурации INT_2 атом хлора занимает оптимальное положение для последующей диссоциации второй связи C—Cl.



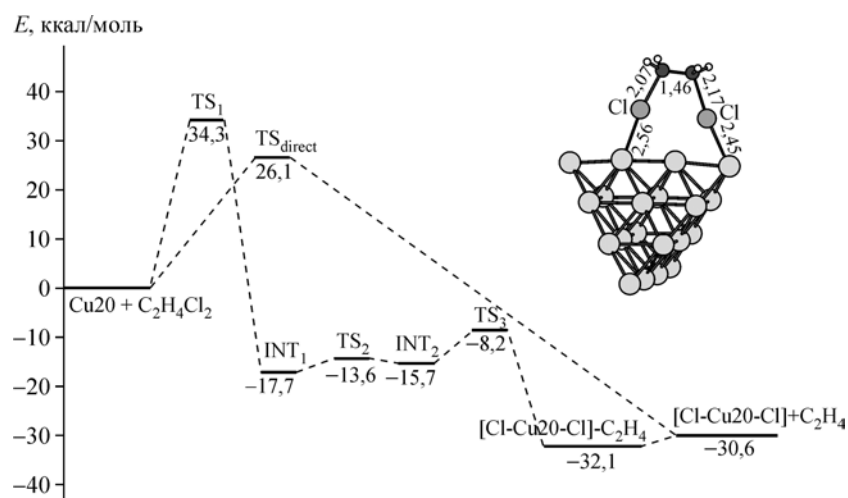


Рис. 8. Сравнение энергетического профиля прямого одностадийного механизма реакции дехлорирования 1,2-дихлорэтана до этилена на нанокластере Cu₂₀ с последовательным трехстадийным механизмом. За начало отсчета принята энергия $E(\text{Cu}_{20} + \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2)$

Структурные модификации на завершающем этапе реакции дехлорирования 1,2-DCE до этилена показаны на рис. 7. Структура переходного состояния TS₃ топологически близка к структуре INT₂, но связь C—Cl сильно активирована (2,24 Å), а длина связи C—C 1,43 Å благоприятствует формированию комплекса π-(H₂C=CH₂). Но медные комплексы π—C₂H₄ нестабильны, и, как видно из рис. 7, их структура по существу совпадает со структурой газовой молекулы этилена. Таким образом, последовательно стадийный механизм реакции дехлорирования 1,2-DCE до этилена включает два стабильных интермедиата, INT₁ и INT₂, связанных через три переходных состояния (TS₁, TS₂, TS₃) в единый реакционный путь. Но этот канал реакции не является единственным.

Другим возможным каналом является каталитическая реакция синхронного элиминирования двух атомов хлора из 1,2-DCE, которая также ведет к формированию этилена (прямой механизм). Мы провели соответствующий расчет реакционного пути для прямого механизма. Реакция идет в одну стадию через переходное состояние TS_{direct} с выделением этилена в газовую фазу: $\text{Cu}_{20} + 1,2\text{-DCE} \rightarrow \text{TS}_{\text{direct}} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl}-\text{Cu}_{20}-\text{Cl}$. Какой из этих механизмов реализуется, зависит от соотношений энергий переходных состояний. На рис. 8 совмещены энергетические профили последовательного и прямого механизмов. Сопоставление этих двух каналов реакции показывает, что одностадийный механизм синхронного элиминирования атомов хлора из 1,2-DCE является наиболее вероятным.

ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальное исследование реакции дехлорирования насыщенных мультихлорированных углеводородов (в частности, 1,2-DCE) в условиях высокого вакуума и низких температур связано с большими трудностями, обусловленными их низкой адсорбционной способностью на меди. Так, при термической активации 1,2-DCE десорбируется с поверхности металла без диссоциации связи C—Cl, т.е. скорость молекулярной десорбции существенно превышает скорость диссоциативной адсорбции. Экспериментально установлено, что 1,2-DCE не реагирует с Cu(111) в условиях высокого вакуума вплоть до $T \sim 300$ К [37]. Однако при давлении 1 бар и более высокой температуре ($T = 375$ К) на поликристаллической меди удалось достигнуть измеримой скорости диссоциации связей C—Cl и оценить энергию активации разложения 1,2-DCE, $E^* \sim 19\text{—}21$ ккал/моль [44]. В этих условиях 1,2-DCE подвергается многочисленным столкновениям с поверхностью меди с последующей диссоциацией связей C—Cl.

Большинство исследователей принимают стадийный механизм расщепления связей C—Cl в полихлоралканах на металлических катализаторах, предложенный авторами [45]. С этих позиций авторы [46] попытались объяснить закономерности разложения 1,1,2-трихлорэтана (CHCl₂—CH₂Cl). Было установлено, что энергия диссоциации C—Cl в функциональной группе CHCl₂ молекулы CHCl₂—CH₂Cl меньше, чем в функциональной группе CH₂Cl. В этом случае



следует ожидать формирования промежуточного интермедиата $\text{Cu}-\text{CHCl}_\alpha-\text{CH}_2\text{Cl}_\beta$ при диссоциации первой связи $\text{C}-\text{Cl}$ или интермедиата $\text{Cu}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}_\beta$. Далее эти авторы установили, что элиминирование атома Cl_β преобладает над элиминированием Cl_α . Принимая эту гипотезу, можно ожидать формирования интермедиата $\text{Cu}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}_\beta$ при разложении $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Cl}$, так как энергия связи $\text{C}-\text{Br}$ на 14 ккал/моль меньше, чем энергия связи $\text{C}-\text{Cl}$. Эти косвенные данные и привели авторов [46] к заключению о последовательном расщеплении связей $\text{C}-\text{Cl}$ в молекуле 1,2-DCE. Но авторам [46] не удалось в экспериментах зафиксировать интермедиат $\text{Cu}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}_\beta$ при контакте 1,2-DCE с поверхностью медных катализаторов, существование которого было бы прямым указанием на последовательный механизм реакции.

Наши расчеты предсказывают, что последовательный механизм дехлорирования 1,2-DCE до этилена на медных катализаторах является одним из возможных каналов реакции. Другим возможным каналом реакции является синхронное элиминирование двух атомов хлора из 1,2-DCE. Детальный анализ перераспределения электронной плотности при контакте молекулы 1,2-DCE с АЦ показал высокую степень синхронизации между разрываемыми связями $\text{C}-\text{Cl}$ и формируемыми новыми связями $\text{Cu}-\text{Cl}$. В последовательном механизме диссоциация первой связи $\text{C}-\text{Cl}$, действительно, является лимитирующей, а для расщепления второй связи $\text{C}-\text{Cl}$ требуется ее предварительная активация через *транс-цис*-изомеризацию атома Cl_β . Этот процесс происходит на второй стадии. Энергия активации этого процесса ($E^\ddagger = 4,1$ ккал/моль) существенно меньше энергии ($\Delta H = -18$ ккал/моль) выделяемой при формировании интермедиата INT_1 (см. рис. 8). При изменении локальной структуры АЦ возможна вариация энергии активации *транс-цис*-изомеризации атома Cl_β , но с большой долей вероятности можно предполагать, что эти вариации не превысят энергию стабилизации INT_1 . Собственно диссоциация второй связи $\text{C}-\text{Cl}$ происходит на третьей стадии. Выделяемой при формировании интермедиата $\text{Cu}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}_\beta$ (INT_2) энергии достаточно, чтобы превысить активационные барьеры и второй, и третьей стадий.

В прямом механизме эти процессы происходят одновременно с двумя связями $\text{C}-\text{Cl}$. Как следствие этой синхронизации достигается высокая степень компенсации энергетических затрат при диссоциации связей $\text{C}-\text{Cl}$ в прямом механизме. Возможность реализации этого канала реакции полностью определяется отношением энергии активации первой стадии последовательного механизма к энергии активации прямого механизма. Энергия активации прямого канала $E^\ddagger = 26$ ккал/моль существенно меньше энергии активации $E^\ddagger = 34$ ккал/моль лимитирующей (первой) стадии трехстадийного канала реакции. Столь существенное снижение энергии активации обусловлено структурой переходного состояния, включающего в четырехцентровый активированный комплекс два атома меди и два атома хлора $\text{Cl}-\text{Cu}---\text{Cu}-\text{Cl}$ с асимметричными связями $\text{C}-\text{Cl1}$ 2,07, $\text{Cu}-\text{Cl1}$ 2,56 Å и $\text{C}-\text{Cl2}$ 2,17, $\text{Cu}-\text{Cl2}$ 2,45 Å (см. рис. 8, вставка). В результате диссоциация одной связи $\text{C}-\text{Cl}$ идет с некоторым опозданием по сравнению с другой связью $\text{C}-\text{Cl}$, причем эти процессы синхронизованы с перераспределением электронной плотности между двумя связями $\text{Cu}-\text{Cl}$. Разрыхление связи $\text{C}-\text{Cl}$ сопровождается усилением связи $\text{Cu}-\text{Cl}$, соответственно длина связи $\text{C}-\text{Cl}$ увеличивается, а длина связи $\text{Cu}-\text{Cl}$ уменьшается. Когда реакционный путь достигает $\text{TS}_{\text{direct}}$, аналогичные процессы происходят и со второй парой связей $\text{C}-\text{Cl}$ и $\text{Cu}-\text{Cl}$. На завершающем этапе формируются две новые $\text{Cu}-\text{Cl}$ связи с десорбцией молекулы этилена в газовую фазу. Оба канала реакции экзотермичны. Теплота реакции $\Delta H = -31$ ккал/моль. Поэтому оба канала реакции термодинамически возможны, но кинетически каталитическая реакция по прямому механизму в одну стадию предпочтительнее по сравнению с трехстадийным последовательным механизмом.

Поскольку для прямого механизма никаких других побочных реакций на поверхности катализатора не происходит, то следует ожидать высокую селективность образования этилена на медных катализаторах. Для других каталитических систем соотношение последовательного и прямого механизмов может измениться.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реакция дехлорирования 1,2-дихлорэтана на нанесенных медных катализаторах реализуется на активных центрах, включающих низкокоординированные атомы меди. В качестве активных центров предлагается использовать Cu-нанокластеры, удовлетворяющие условиям электронной и структурной стабильности. Этим условиям удовлетворяет нанокластер Cu₂₀, который принят в качестве базовой модели активного центра реального нанесенного медного катализатора. Определены оптимальные структуры 1,2-дихлорэтана и их адсорбированные молекулярные формы на нанокластере Cu₂₀.

Проведен теоретический анализ двух возможных реакционных путей реакции дехлорирования 1,2-дихлорэтана до этилена, соответствующих двум механизмам реакции. Первый механизм включает последовательное элиминирование атомов хлора из 1,2-дихлорэтана и проходит через три стадии (стадийный механизм). Все стадии являются активированными. Первая стадия является лимитирующей с энергией активации $E^\ddagger = 34,3$ ккал/моль. Второй механизм включает прямое взаимодействие газофазной молекулы 1,2-дихлорэтана с синхронной диссоциацией двух связей C—Cl (прямой механизм). Реакционный путь прямого механизма проходит через одну стадию с энергией активации $E^\ddagger = 26,1$ ккал/моль. Оба канала реакции экзотермичны. Теплота реакции $\Delta H = -31$ ккал/моль. Анализ показывает, что и последовательный, и прямой механизмы реакции дехлорирования 1,2-дихлорэтана до этилена термодинамически возможны, но кинетически каталитическая реакция по прямому механизму предпочтительнее по сравнению со стадийным механизмом. Поскольку для прямого механизма этилен является единственным продуктом реакции, то следует ожидать высокой селективности образования этилена на медных катализаторах.

При проведении расчетов использовали вычислительные ресурсы Центра коллективного пользования РФФИ ТЕОХИМ при СО РАН и Национального вычислительного центра США для поддержки исследований в области энергии, финансируемого отделом науки Департамента энергии США в соответствии с контрактом № DE-AC03-76SF00098.

Дж.Л. Д'Итри и В.И. Ковальчук выражают также свою благодарность отделу фундаментальных исследований Департамента энергии США за финансовую поддержку настоящей работы (грант DE-FG02-95ER14539).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bickle G.M., Suzuki T., Mitarai Y. // *Process Safety Environ. Prot.* – 1992. – **70**. – P. 40.
2. Nelson K.E. *Industrial Environmental Chemistry* / Eds. D.T. Sawyer and A.E. Martell. – N. Y.: Plenum Press., 1992.
3. Maccoll A. // *Chem. Rev.* – 1969. – **69**. – P. 33 – 60.
4. Lago R.M., Greene H.L., Tsang S.C., Odlyha M. // *Appl. Catal. B.* – 1996. – **8**. – P. 107 – 121.
5. Gonzalez-Velasco J.R., Lopez-Fonseca R., Aranzabal A. et al. // *Ibid.* – 2000. – **24**. – P. 233 – 242.
6. Aranzabal A., Gonzalez-Marcos J.A., Lopez-Fonseca R. et al. // *Stud. Surf. Sci. Catal. B.* – 2000. – **130**. – P. 1229 – 1234.
7. Zhanaveskin L.N., Aver'yanov V.A., Treger Yu.A. // *Usp. Khim.* – 1996. – **65**. – P. 667 – 675.
8. Ceyer S.T. // *Ann. Rev. Phys. Chem.* – 1988. – **39**. – P. 479 – 510.
9. Lin J.L., Bent B.E. // *J. Phys. Chem.* – 1992. – **96**. – P. 8529 – 8538.
10. Parr R.G., Yang W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. – N. Y.: Oxford University Press, 1989.
11. Becke A.D. // *Phys. Rev.* – 1986. – **A33**. – P. 2786 – 2797.
12. Becke A.D. // *J. Chem. Phys.* – 1993. – **98**. – P. 5648 – 5652.
13. Lee C., Yang W., Parr R.G. // *Phys. Rev.* – 1988. – **B37**. – P. 785 – 797.
14. Stevens W., Bash H., Krauss J. // *J. Chem. Phys.* – 1984. – **81**. – P. 6026 – 6035.
15. Cundari T.R., Stevens W.J. // *Ibid.* – 1993. – **98**. – P. 5555 – 5567.
16. Krishnan R., Seger J.S., Pople J.A. // *Ibid.* – 1980. – **72**. – P. 650 – 661.
17. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. // *GAUSSIAN, Revision A.11*. – Pittsburgh PA, 2001.
18. Winkler C., Carew A., Raval R. et al. // *Surf. Rev. Lett.* – 2001. – **8**. – P. 693 – 697.
19. Haq S., Winkler C., Carew A. et al. // *J. Catal.* – 2004. – **226**. – P. 1 – 8.



20. Leopold D.G., Ho J., Lineberger W.C. // J. Chem. Phys. – 1987. – **86**. – P. 1715 – 1726.
21. Pettiette C.L., Yang S.H., Craycraft M.J. et al. // Ibid. – 1988. – **88**. – P. 5377 – 5388.
22. Cheshnovsky O., Taylor K.J., Conceicao J., Smalley R.E. // Phys. Rev. Lett. – 1990. – **64**. – P. 1785 – 1788.
23. Taylor K.J., Pettiette C.L., Cheshnovsky O., Smalley R.E. // J. Chem. Phys. – 1992. – **96**. – P. 3319 – 3327.
24. Jackson K. A. // Phys. Rev. B. – 1993. – **47**. – P. 9715 – 9722.
25. Massobrio C., Pasquarello A., Dal Corso A.J. // Chem. Phys. – 1998. – **109**. – P. 6626 – 6630.
26. Jug K., Zimmermann B., Calaminici P., Koster A.M. // Ibid. – 2002. – **116**. – P. 4497 – 4507.
27. Lopez N., Illas F., Pacchioni G. // J. Amer. Chem. Soc. – 1999. – **121**. – P. 813 – 821.
28. Knight W.D., Clemenger K., de Heer W.A. et al. // Phys. Rev. Lett. – 1984. – **52**. – P. 2141 – 2143.
29. Meiwes Broer K.H. Metal Clusters at Surfaces / Ed. K.H. Meiwes Broer. – Berlin: Springer, 2000. – P. 151.
30. de Heer W.A. // Rev. Mod. Phys. – 1993. – **65**. – P. 611 – 676.
31. Kabir M., Mookerjee A., Bhattacharya A.K. // Eur. Phys. J. D: Atomic, Molecular and Optical Physics. – 2004. – **31**. – P. 477 – 485.
32. Khanna S.N., Jena P. // Phys. Rev. Lett. – 1992. – **69**. – P. 1664 – 1667.
33. Taylor H.S. // Proc. Royal Soc. London Ser. A. – 1925. – **108**. – P. 105 – 112.
34. Zambelli T., Winterlin J., Trost J., Ertl G. // Science. – 1996. – **273**. – P. 1688 – 1696.
35. Dahl S., Logadottir A., Egeberg R.C. et al. // Phys. Rev. Lett. – 1999. – **83**. – P. 1814 – 1817.
36. Chan A.S.Y., Turton S., Jones R.G. // Surf. Sci. – 1999. – **433–435**. – P. 234 – 238.
37. Walter W.K., Jones R.G. // Ibid. – 1992. – **264**. – P. 391 – 405.
38. Kerker M., Walter W.K., Woodruff D.P. et al. // Ibid. – 1992. – **268**. – P. 36 – 44.
39. Turton S., Kadodwava M., Jones R.G. // Ibid. – 1999. – **442**. – P. 517 – 530.
40. Turton S., Jones R.G. // Ibid. – 2000. – **468**. – P. 165 – 175.
41. Chan A.S.Y., Jones R.G. // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2001. – **19**. – P. 1474 – 1488.
42. Jones R.G., Chan A.S., Turton S. et al. // J. Phys. Chem. B. – 2001. – **105**. – P. 10600 – 10609.
43. Avdeev V.I., Kovalchuk V.I., Zhidomirov G.M., d'Itri J.L. // Surf. Sci. – 2005. – **583**. – P. 46 – 59.
44. Walter W.K., Jones R.G., Waugh K.C., Bailey S. // Catal. Lett. – 1999. – **24**. – P. 333 – 342.
45. Anju Y., Mochida I., Yamamoto H. et al. // Bull. Chem. Soc., Japan. – 1972. – **45**. – P. 2319 – 2323.
46. Yang M.X., Sarkar S., Bent B.E. et al. // Langmuir. – 1997. – **13**. – P. 229 – 242.

