

УДК 541:547.222

АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ДЕХЛОРИРОВАНИЯ 1,2-ДИХЛОРЕТАНА НА НАНЕСЕННЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Cu—Pt-КАТАЛИЗАТОРАХ МЕТОДОМ DFT© 2007 В.И. Авдеев^{1*}, В.И. Ковальчук², Г.М. Жидомиров¹, Дж.Л. Д'Итри²¹Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск²Питтсбургский Университет, США

Статья поступила 7 ноября 2006 г.

Проведены расчеты реакционных путей реакции дехлорирования 1,2-дихлорэтана до этилена на дискретных наноклстерах, моделирующих активные центры нанесенных Cu—Pt-катализаторов. Расчеты предсказывают два канала реакции. Первый канал соответствует последовательному элиминированию атомов хлора из 1,2-дихлорэтана и проходит через два стабильных интермедиата в три стадии (стадийный механизм). Лимитирующей является стадия, соответствующая диссоциации первой связи C—Cl. Второй канал реакции соответствует синхронному элиминированию двух атомов хлора в одну стадию (прямой механизм). Оба канала реакции термодинамически возможны, но в отличие от монометаллических Cu-катализаторов на Pt—Cu-катализаторах стадийный механизм является более вероятным. Для идентификации стабильных интермедиатов в стадийном механизме проведены расчеты их колебательных спектров. Определена совокупность спектральных свойств, которые являются характеристическими для стадийного механизма. Проведено сопоставление предложенного трехстадийного молекулярного механизма дехлорирования 1,2-дихлорэтана до этилена с некоторыми известными в литературе кинетическими схемами. Анализируются возможные модификации реакционного пути реакции дехлорирования 1,2-дихлорэтана в направлении образования этана и монохлорэтана.

Ключевые слова: биметаллические Cu—Pt-катализаторы, 1,2-дихлорэтан, дехлорирование, DFT расчеты, реакционный путь.

ВВЕДЕНИЕ

Биметаллические системы для процессов дехлорирования вызывают повышенный интерес многих исследователей, так как появляется принципиальная возможность регулировать активность и селективность катализаторов через контролируемое изменение концентрации входящих в него компонентов. Но реализация такой возможности требует детального понимания молекулярного механизма реакции. В предыдущем сообщении проведен анализ двух механизмов реакции дехлорирования 1,2-дихлорэтана (1,2-DCE) до этилена на монометаллических медных катализаторах [1]. Первый механизм включает последовательную диссоциацию связей C—Cl в три стадии (стадийный механизм). Второй механизм реакции соответствует синхронному элиминированию двух атомов хлора из 1,2-DCE в одну стадию (прямой механизм). Сопоставление этих двух каналов реакции показало, что прямой механизм является наиболее вероятным. Однако достаточно высокая энергия активации и, следовательно, низкая активность являются серьезным недостатком медных катализаторов в реакциях дехлорирования. К сожалению, совместить высокую активность и селективность для монометаллических систем чрезвычайно трудно, поэтому актуальна проблема поиска новых каталитических систем на основе биметаллических сплавов как потенциальных катализаторов, способных решить эту проблему.

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

В литературе известен достаточно широкий набор бинарных сплавов [2, 3], в том числе и для процессов дехлорирования [4]. Изменение состава активных центров медных катализаторов путем допирования их атомами платины, как будет показано ниже, позволяет существенно повысить их активность в реакции дехлорирования 1,2-DCE, сохраняя при этом высокую селективность по этилену. Эти теоретические результаты согласуются с ранее установленными экспериментальными данными [5—10]. Детальное исследование зависимости продуктов реакции от относительной концентрации компонентов Cu/Pt нанесенных катализаторов (Pt+Cu)/SiO₂,C показало, что Pt-катализаторы активны в реакции дехлорирования 1,2-DCE, но основными продуктами являются моноклорэтан и этан. Cu-катализаторы в этой реакции оказались, напротив, селективны по этилену, но малоактивны. А нанесенные биметаллические системы состава Cu/Pt > 3 оказались по активности близки к Pt-, а по селективности относительно этилена сравнимы с Cu-катализаторами. На катализаторах состава Cu/Pt < 3 маршрут реакции изменяется в направлении этана и моноклорэтана. Соответственно, определяя селективность дехлорирования 1,2-DCE по этилену, будем различать два случая: селективные катализаторы (Cu/Pt > 3) и неселективные (Cu/Pt < 3).

В данном сообщении предложенный в [1] молекулярный механизм реакции дехлорирования 1,2-DCE на медных катализаторах обобщается на случай нанесенных Cu—Pt-катализаторов с низким содержанием платины (Cu/Pt > 3). Предлагается алгоритм конструирования стабильных бинарных медно-платиновых нанокластеров. Дискретный набор таких кластеров, удовлетворяющих условиям структурной и электронной стабильности, принимается в качестве моделей активных центров биметаллических систем Cu—Pt. Проведен анализ реакционного пути стадийного механизма. Обсуждаются общие электронные процессы и влияние каждого из компонентов (меди и платины) на энергию активации отдельных стадий. Для целей идентификации стабильных интермедиатов в стадийном механизме анализируются их колебательные спектры. Предлагается совокупность спектральных свойств, характеристичных для стадийного механизма. Проводится сопоставление предложенного молекулярного механизма дехлорирования 1,2-DCE на Pt—Cu-катализаторе с некоторыми известными кинетическими схемами. Анализируются возможные модификации реакционного пути для неселективного катализа.

Все расчеты проведены в приближении теории функционала плотности (DFT) [11] с использованием программного комплекса GAUSSIAN-98 [12]. Методология расчета, включая обменный и корреляционный функционалы, базисные функции, полностью совпадает с принятыми в [1] приближениями.

МОДЕЛИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ НАНЕСЕННЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Pt—Cu-КАТАЛИЗАТОРОВ

В сообщении [1] были предложены принципы конструирования моделей активных центров (АЦ) металлических катализаторов на примере медных систем. Мы исходили из гипотезы, что дискретные нанокластеры, удовлетворяющие условиям структурной и электронной стабильности, закрепленные на носителе, можно принять в качестве моделей АЦ нанесенных металлических катализаторов. Эти стабильные нанокластеры обладают двумя замечательными свойствами. Во-первых, они слабо взаимодействуют друг с другом. Будучи закрепленными на носителе, они не подвергаются слипанию и, таким образом, формируют мелкодисперсные нанесенные катализаторы. Во-вторых, эти наночастицы на поверхности носителя содержат низкокоординированные (НК) атомы, которые обладают повышенной адсорбционной способностью [13, 14].

При формировании бинарной медно-платиновой системы структура и размер нанокластеров, естественно, модифицируются, иницируются новые адсорбционные центры. Чтобы понять характер этих изменений, рассмотрим свойства изолированных дискретных наборов Cu- и Pt-нанокластеров. Прежде всего, отметим, что если рассматривать только условие структурной стабильности, то наборы Cu- и Pt-нанокластеров совпадают, так как структурная стабильность зависит только от числа атомов. Так, набор тетраэдрических нанокластеров Cu и Pt с числом атомов 4, 10, 20, 40, ... удовлетворяет структурной стабильности. Другой набор с кубо-октаэдрической геометрией (здесь минимально возможным кластером является гранецен-

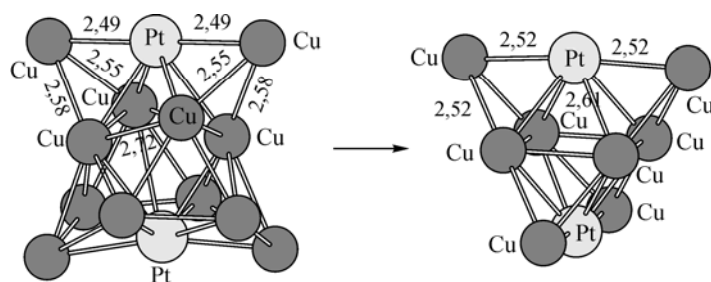


Рис. 1. Оптимизированные структуры нанокластеров Pt₂Cu₁₂ и Pt₂Cu₈.

Плотноупакованный тетраэдрический нанокластер Pt₂Cu₈ с заполненными электронными оболочками, удовлетворяющий условиям электронной и структурной стабильности, моделирует активный центр биметаллического Cu—Pt-катализатора состава Cu/Pt > 3

трированный куб: Cu₁₄, Pt₁₄) также удовлетворяет условию структурной стабильности. Дополним структурную стабильность учетом электронной стабильности. Согласно теории ультрамалых нанокластеров простых металлов, электронная стабильность зависит от числа электронов, заселяющих незамкнутые электронные оболочки [15]. Для медных систем достаточно учитывать только 4s-электроны. В этом случае только нанокластер Cu₂₀ удовлетворяет условию и структурной, и электронной стабильности [1].

Чтобы определить вклад электронной составляющей в стабильность Pt-систем, рассмотрим структурно-стабильный нанокластер Pt₁₄. Расчеты показали, что все валентные электроны платины полностью заполняют 5d-зону [16], а заселенность 6s-зоны мала по сравнению с заселенностью 4s-зоны нанокластера Cu₁₄. Следовательно, вклад электронной составляющей в стабильность от атомов платины существенно меньше, чем от атомов меди. И в этом смысле можно говорить, что структурная составляющая стабильности от атомов платины преобладает над электронной составляющей. В первом приближении будем пренебрегать вкладом электронной составляющей в стабильность от атомов платины для Pt—Cu-нанокластеров. В этом случае электронная стабильность биметаллических Pt—Cu-систем полностью определяется только 4s-электронами меди. С учетом этих замечаний поиск минимально возможного Pt—Cu-нанокластера, удовлетворяющего всем требованиям стабильности, можно реализовать через следующий алгоритм. Будем исходить из структурно стабильного гранецентрированного куба Cu₁₄. Если в этом кластере изоморфно заменить два атома меди на атомы платины, то для полученного нанокластера Pt₂Cu₁₂ будут выполнены и условие селективного катализа, Cu/Pt > 3, и условие структурной стабильности. Но не будет выполнено условие электронной стабильности, так как основной вклад в электронную стабильность вносят 12 валентных электронов меди. И это число не совпадает с набором "магических чисел" ...8, 20, 40, ... [15]. На рис. 1 показаны оптимизированные структуры двух нанокластеров Pt₂Cu₁₂ и Pt₂Cu₈. Первый кластер получен при оптимизации кубо-октаэдрического кластера Pt₂Cu₁₂. Видно, что электронная стабильность достигнута ценой существенного возмущения исходной структуры. Второй нанокластер Pt₂Cu₈ удовлетворяет всем условиям стабильности. Формально он может быть получен из Pt₂Cu₁₂, если удалить непомеченные атомы меди с последующей оптимизацией. Новый кластер имеет тетраэдрическую плотноупакованную структуру с замкнутой электронной оболочкой, причем основной вклад в электронную стабильность вносят 8 валентных электронов меди, что совпадает с одним из "магических чисел". Этот минимально возможный нанокластер принят нами в качестве модели активного центра (АЦ = Pt₂Cu₈) нанесенного биметаллического Cu—Pt-катализатора состава Cu/Pt > 3. Его функциональные возможности существенно отличаются от АЦ = Cu₂₀ монометаллического Cu-катализатора [1]. Внедрение в состав АЦ медных систем атомов платины инициирует новые адсорбционные центры на пересечении двух смежных граней тетраэдра. Наряду с адсорбционными центрами типа АЦ (Cu—Cu—Cu) появляются и новые центры типа АЦ (Cu—Pt—Cu). Атомы платины максимально удалены друг от друга и координированы только атомами меди. Однако при более высоком содержании платины в Cu—Pt-комPOSITE возможно кластерирование атомов платины и образование центров типа Cu—Pt—Pt—Cu. Это так называемый случай неселективного по этилену катализа, вероятно, он реализуется на катализаторах Pt—Cu/SiO₂ состава Cu/Pt < 3 [9].

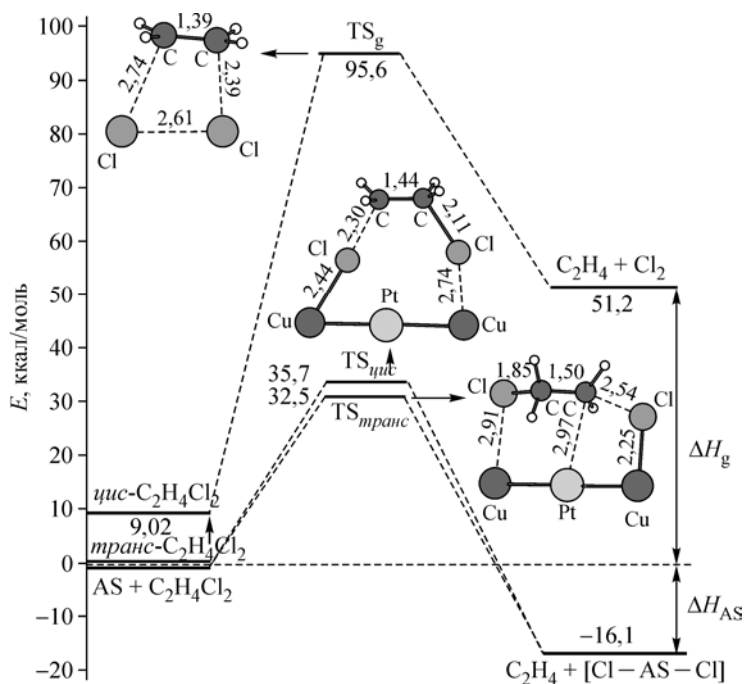
СТАДИЙНЫЙ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ДЕХЛОРИРОВАНИЯ 1,2-ДИХЛОРЕТАНА ДО ЭТИЛЕНА НА Cu—Pt-БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Возможность реализации прямого или стадийного механизмов реакции дехлорирования 1,2-дихлорэтана (1,2-DCE) до этилена на Cu-катализаторах определяется перераспределением электронной плотности между разрываемыми связями C—Cl и формируемыми новыми связями Cu—Cl [1]. Если эти процессы синхронизованы, то достигается высокая степень компенсации и, как следствие, существенное понижение энергии активации в прямом механизме. Структура АЦ монометаллического Cu-катализатора для процессов синхронизации является определяющей. Выше отмечалось, что введение второго компонента инициирует новые Pt-адсорбционные центры в АЦ. Появляется новый структурный элемент типа Cu—Pt—Cu. Поскольку адсорбционная способность Pt-центров к алкильным радикалам превышает адсорбционную способность Cu-центров, то введение в АЦ Cu-катализатора второго компонента Pt может изменить соотношение прямого и стадийного механизмов.

На рис. 2 показан энергетический профиль реакционного пути, соответствующий прямому механизму. Для сравнения здесь же показана соответствующая газофазная (некаталитическая) реакция. Реакционные пути *транс*- и *цис*-конформеров 1,2-DCE проходят через близкие по энергии переходные состояния $TS_{транс}$ и $TS_{цис}$. Отметим, что и для газофазной, и для каталитической реакций диссоциация одной связи C—Cl идет с некоторым опозданием по сравнению с другой связью C—Cl, что и приводит к асимметричной структуре переходных состояний с разными длинами связи C—Cl. Но в случае каталитической реакции эти процессы синхронизованы с перераспределением электронной плотности между двумя связями C—Cl и Cu—Cl. Разрыхление связи C—Cl сопровождается усилением связи Cu—Cl, соответственно длина связи C—Cl увеличивается, а длина связи Cu—Cl уменьшается (для $TS_{транс}$ $r(C—Cl)$ 2,54 Å, $r(Cu—Cl)$ 2,25 Å). Когда реакционный путь переходит $TS_{транс}$, аналогичные процессы происходят и со второй парой связей C—Cl и Cu—Cl (см. рис. 2). Но степень синхронизации отчасти нарушается из-за присутствия в АЦ атомов платины. Следствием этого является увеличение энергии активации прямого механизма для биметаллических Cu—Pt-систем по сравнению с монометаллическими Cu-системами. Таким образом, здесь проявляется электронное (лигандное) влияние второго компонента (в нашем случае, Pt). Но роль платины не ограничивается электронным аспектом. Из структуры $TS_{транс}$ и $TS_{цис}$ видно, что в состав активированного комплекса атом платины не входит. Присутствие платины необходимо, чтобы не нарушить структурную стабильность АЦ биметаллического Cu—Pt-катализатора. Мы можем говорить, что здесь роль второго компонента проявляется через геометрический или структурный аспект. Суммируя эти результаты, приходим к следующему выводу. Допирование медных катализаторов атомами платины повышает энергию активации реакции дехлорирования 1,2-дихлорэтана до этилена по прямому механизму, но, как будет показано далее, понижает энергию активации лимитирующей стадии последовательного механизма.

Рис. 2. Реакционный путь газофазной и каталитической реакций дехлорирования 1,2-дихлорэтана до этилена в одну стадию (прямой механизм).

ΔH_g , ΔH_{AS} — теплота реакции; TS_g , $TS_{цис}$, $TS_{транс}$ — переходные состояния для газофазной и каталитической реакций соответственно. На вложенных рисунках показаны только адсорбционные центры Cu—Pt—Cu нанокластера Pt₂Cu₈



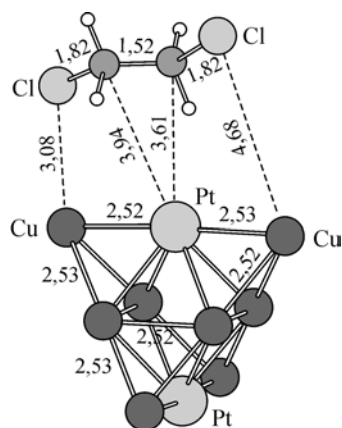


Рис. 3. Оптимизированная структура молекулярно-адсорбированной формы 1,2-дихлорэтана на нанокластере Pt₂Cu₈

Стадийный механизм предполагает формирование на АЦ адсорбированного состояния 1,2-дихлорэтана. В качестве начальной точки в реакционном пути стадийного механизма мы принимаем показанный на рис. 3 адсорбционный комплекс. Последовательная диссоциация связей С—Сl проходит через три стадии. Все стадии являются активированными и включают три стабильных интермедиата (INT₁, INT₂, Et) и три переходных состояния (TS₁, TS₂, TS₃). Их структуры показаны на рис. 4, соответствующий энергетический профиль — на рис. 5. Анализ этих данных приводит к заключению, что для биметаллических Cu—Pt-катализаторов второй Pt-компонент радикально меняет энергетику первой стадии по сравнению со стадийным механизмом на монометаллических Cu-катализаторах [1]. Адсорбционный Pt-центр инициирует зарождение новых связей Pt—C уже на этапе формирования переходного состояния TS₁. Структура переходного состояния TS₁ отражает перераспределение электронной плотности в пределах 4-центрового активированного комплекса [Cl—Cu—Pt—C], в который входят и Cu-, и Pt-адсорбционные центры. Как следствие, длина связи С—С уменьшается из-за сильного разрыхления связи С—Сl и формирования новой связи Cu—Cl. На первой стадии происходят два процесса: диссоциация первой связи С—Сl на Cu-центрах и адсорбция фрагмента —CH₂—CH₂Cl на Pt-центрах. Результатом этих двух процессов является стабилизация интермедиата INT₁ (образование прочной связи Pt—C) и хлорирование адсорбционного центра Cu (образование прочной связи Cu—Cl).

Направление дальнейшего распада INT₁ определяется природой переходного состояния TS₂ второй стадии. Структура фрагмента Pt—CH₂CH₂—Cl, входящего в состав INT₁, близка к структуре *транс*-1,2-DCE, в котором атом хлора замещен на атом платины. На второй стадии происходит вращение функциональной группы С—CH₂Cl по связи С—С, при этом атом Cl переходит в *гош*-позицию по отношению к адсорбционному центру Pt. Этот участок реакционного пути топологически совпадает с газофазной реакцией *транс*-1,2-DCE → *гош*-1,2-DCE, но энергетически он предпочтительней. Энергия переходного состояния E[#](TS₂) относительно INT₁ равна 3,1 ккал/моль. В газофазной реакции соответствующая энергия перехода *транс*→*гош* E[#] равна 4,7 ккал/моль [1]. Вторая стадия завершается формированием самого стабильного интермедиата INT₂ на адсорбционных центрах Cu—Pt—Cu. Теплота

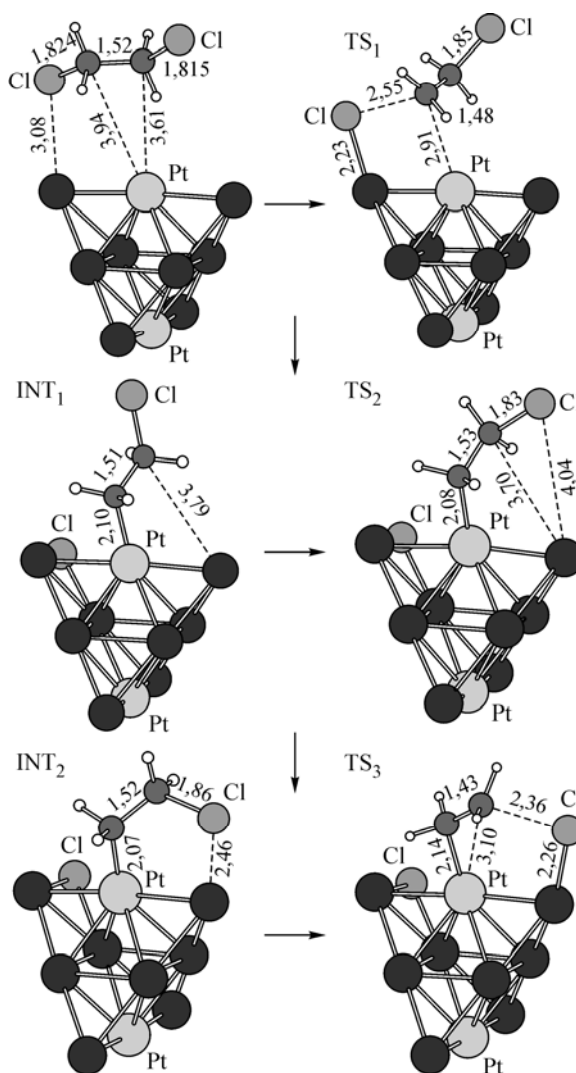
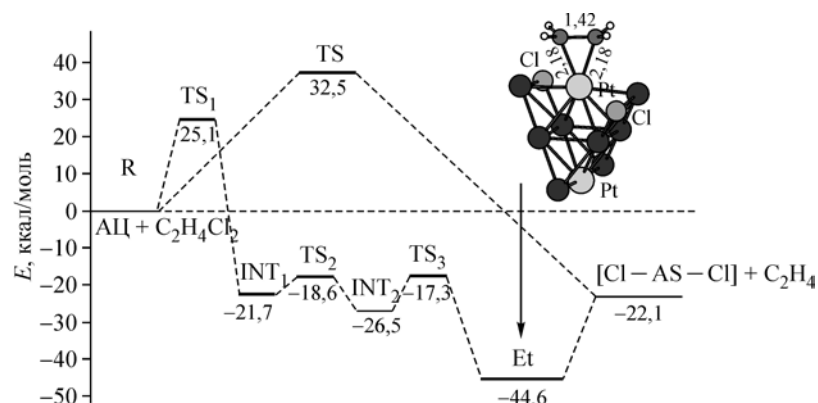


Рис. 4. Структуры стабильных интермедиатов (INT) и связывающих их переходных состояний (TS) для стадийного механизма реакции дехлорирования 1,2-дихлорэтана до этилена на активном центре Pt₂Cu₈

Рис. 5. Сравнение трехстадийного энергетического профиля реакции дехлорирования 1,2-дихлорэтана до этилена и реакционного пути прямого механизма в одну стадию через переходное состояние TS.

Энергия реактантов $R(\text{АЦ} + 1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2)$ принята за начало отсчета энергии. На вложенном рисунке показана структура адсорбированного этилена Et в форме комплекса $\pi\text{-C}_2\text{H}_4$



образования двух интермедиатов INT_1 и INT_2 относительно исходных реагентов ΔH равна -22 и -27 ккал/моль соответственно. Геометрия адсорбционных центров Cu—Pt—Cu , входящих в АЦ, позволяет второму атому Cl занять оптимальную позицию для последующей диссоциации второй связи C—Cl . Геометрическое соответствие фрагмента $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—Cl}$ со структурой АЦ является основной характеристикой второй стадии. Таким образом, на второй стадии структурный аспект преобладает над электронным, но не исключает его.

Третья стадия включает расщепление второй связи C—Cl и по природе аналогична первой. В обеих стадиях структуры переходных состояний TS_1 и TS_3 соответствуют 4-центровому активированному комплексу $[\text{Cl—Cu—Pt—C}]$. В обеих стадиях в расщепление связи C—Cl вовлекаются только адсорбционные Cu -центры, но энергетика их различна. На первой стадии происходит диссоциация достаточно прочной связи C—Cl , по энергии близкой к энергии диссоциации ($E_D \sim 85$ ккал/моль) свободной молекулы 1,2-DCE, а на третьей стадии диссоциация уже разрыхленной связи C—Cl происходит в прочно связанном комплексе $[\text{Pt—CH}_2\text{CH}_2\text{—Cl}]$ с энергией переходного состояния $E^\ddagger(\text{TS}_3)$ относительно INT_2 равной $9,2$ ккал/моль. Третья стадия завершается стабилизацией $\text{Et} = \pi\text{-C}_2\text{H}_4$ комплекса с теплотой образования $\Delta H = -44,6$ ккал/моль (с учетом поправки на суперпозиционную ошибку базисного набора).

Таким образом, принципиальное отличие стадийного механизма в Cu—Pt -системах от стадийного механизма на Cu -системах обусловлено различной природой адсорбционного центра для хлоралкильного радикала в интермедиате INT_1 . На Cu -системах это комплекс $\text{Cu—CH}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$, на Cu—Pt -системах — более прочно связанный комплекс $\text{Pt—CH}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$. В соответствии с принципом Эйринга—Поляни [17], энергия активации первой стадии в Cu—Pt -системе будет уменьшена по сравнению с Cu -системой на величину пропорциональной относительной стабильности INT_1 . В результате, как следует из расчетов (см. рис. 5), стадийный механизм в биметаллических Pt—Cu -катализаторах состава $\text{Cu/Pt} > 3$ становится предпочтительнее по сравнению с прямым механизмом. Мы приходим к выводу, что в Cu - и Cu—Pt -катализаторах реализуются различные механизмы реакции, а именно: одностадийный прямой механизм для медных систем и трехстадийный для медно-платиновых систем.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ИНТЕРМЕДИАТОВ INT_1 И INT_2

Для доказательства предложенного стадийного механизма реакции можно использовать структурные и электронные характеристики интермедиатов INT_1 и INT_2 . Их высокая стабильность, в принципе, позволяет идентифицировать эти промежуточные соединения экспериментально, например, по характеристическим частотам в ИК спектрах. Так, авторы [18], используя характеристические сдвиги в спектрах энергетических потерь, идентифицировали ряд интермедиатов при термическом разложении галогидированного пропана $\text{ClC}_3\text{H}_6\text{I}$, адсорбированного на $\text{Pt}(111)$, и на этой основе предложили реакционный путь в направлении формирования дегалогидированных продуктов. К сожалению, в литературе нет экспериментальных данных по колебательным спектрам продуктов распада 1,2-DCE на поверхности Pt—Cu -катализаторов. Предлагаемый ниже теоретический анализ ИК спектров отчасти восполняет этот пробел.

Сравнение теоретических колебательных частот (см^{-1}) в приближении B3LYP/6-31G* с экспериментальными данными изомеров 1,2-дихлорэтана

транс-1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$						гош-1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$				
Симметрия, C_{2h}	Отнесение*	$\nu_{\text{экс}}$ [19]	$\nu_{\text{теор}}$	I (ИК)	Симметрия, C_2	$\nu_{\text{экс}}$ [19]	$\nu_{\text{теор}}$	I (ИК)		
ν_{10}	A_u	$\tau(\text{CH}_2\text{—CH}_2)$	123	114	8	ν_{10}	A	125	109	1
ν_{18}	B_u	$\delta_{\text{ас}}(\text{C—C—Cl})$	222	206	11	ν_9	A	272	249	1
ν_6	A_g	$\delta_{\text{с}}(\text{C—C—Cl})$	300	287	0	ν_{18}	B	410	393	9
ν_{17}	B_u	$\nu_{\text{ас}}(\text{C—Cl})$	728(VS)	687	108	ν_8	A	669	630	22
ν_5	A_g	$\nu_{\text{с}}(\text{C—Cl})$	754	731	0	ν_{17}	B	693	654	31
ν_9	A_u	$\rho_{\text{ас}}(\text{CH}_2)$	773	760	3	ν_{16}	B	890	869	20
ν_{13}	B_g	$\rho_{\text{с}}(\text{CH}_2)$	989	988	0	ν_7	A	948	923	14
ν_4	A_g	$\nu(\text{C—C})$	1052	1021	0	ν_6	A	1027	1014	0,7
ν_8	A_u	$\tau\omega_{\text{ас}}\text{CH}_2$	1123	1118	2	ν_{15}	B	1146	1133	1
ν_{16}	B_u	$\omega_{\text{ас}}\text{CH}_2$	1232(S)	1233	43	ν_5	A	1207	1197	1
ν_{12}	B_g	$\tau\omega_{\text{с}}(\text{CH}_2)$	1264	1262	0	ν_{14}	B	1292(S)	1289	49
ν_3	A_g	$\omega_{\text{с}}(\text{CH}_2)$	1304	1312	0	ν_4	A	1315	1311	25
ν_2	A_g	$\delta_{\text{с}}(\text{HCH})$	1445	1461	0	ν_{13}	B	1436	1437	11
ν_{15}	B_u	$\delta_{\text{ас}}(\text{HCH})$	1461	1462	6	ν_3	A	1440	1441	0,2
ν_1	A_g	$\nu_{\text{с}}(\text{C—H})$	2957	2995	0	ν_{12}	B	2957	2983	3
ν_{14}	B_u	$\nu_{\text{ас}}(\text{C—H})$	2983	3002	17	ν_2	A	2957	2991	22
ν_{11}	B_g	$\nu_{\text{с}}(\text{C—H})$	3005	3048	0	ν_1	A	3005	3044	1
ν_7	A_u	$\nu_{\text{ас}}(\text{C—H})$	3005	3069	6	ν_{11}	B	3005	3056	6

Примечание. I (ИК) — теоретические значения интенсивности для частот, активных в ИК спектрах (КМ/моль). Теоретические частоты масштабированы на множитель 0,9614.

* ν — валентные, δ — деформационные, τ — крутильные, ρ — маятниковые, ω — веерные, $\tau\omega$ — типа "твист", s — симметричные, as — антисимметричные.

Интермедиаты INT_1 и INT_2 структурно отличаются положением атома хлора относительно адсорбционного центра Pt (см. рис. 4) и топологически совпадают со структурой молекул транс-1,2-DCE и гош-1,2-DCE, в которых один атом хлора замещен на атом платины. Поэтому в качестве базовых можно принять фундаментальные частоты газофазных транс- и гош-изомеров 1,2-DCE и попытаться найти соответствующие частоты интермедиатов INT_1 и INT_2 . В табл. 1 приведены результаты расчета частот колебаний и их интенсивностей I (ИК) газофазных транс- и гош-изомеров 1,2-DCE вместе с экспериментальными данными [19]. Классификация нормальных колебаний проведена по неприводимым представлениям точечной группы C_{2h} (транс) и C_2 (гош). Принята сквозная нумерация частот (ν_1, ν_2, \dots) в следующей последовательности: сначала нумеруются все частоты симметричного представления A_g , затем антисимметричные представления A_u , далее B_g и B_u . Наиболее интенсивными для транс-1,2-DCE являются моды, соответствующие антисимметричным валентным $\nu_{\text{ас}}(\text{C—Cl})$ и веерным $\omega_{\text{ас}}(\text{CH}_2)$ колебаниям. В экспериментальных спектрах интенсивности этих частот помечены как очень сильные (vs) и сильные (s). Переход транс→гош нарушает центр инверсии, что сопровождается резким уменьшением интенсивности соответствующих частот для гош-1,2-DCE (ν_8, ν_5) и увеличением интенсивности симметричных частот колебаний, $\nu(\text{C—Cl})$ и $\omega(\text{CH}_2)$. Принятое нами приближение дает хорошее количественное соответствие теоретического спектра фундаментальных частот ($\nu_{\text{теор}}$) экспериментальным данным ($\nu_{\text{экс}}$) (см. табл. 1). Есть только некоторая неопределенность для частот ν_3 и ν_{13} гош-1,2-DCE. Авторы [19] определяют значения для $\nu_3 = 1433 \text{ см}^{-1}$ с точностью $\pm(3 \sim 6) \text{ см}^{-1}$ и для $\nu_{13} = 1436 \text{ см}^{-1}$ с точностью $\pm(1 \sim 3) \text{ см}^{-1}$ и сдвиг

Т а б л и ц а 2

Изменение фундаментальных частот колебаний и их интенсивностей в ИК спектрах 1,2-дихлорэтана при формировании интермедиатов INT₁ и INT₂ на поверхности биметаллического Cu—Pt-катализатора состава Cu/Pt > 3

Отнесение*	гош-1,2-DCE		INT ₁		INT ₂		Отнесе- ние*	гош-1,2-DCE		INT ₁		INT ₂	
	v _{теор}	I (ИК)	v _{теор}	I (ИК)	v _{теор}	I (ИК)		v _{теор}	I (ИК)	v _{теор}	I (ИК)	v _{теор}	I (ИК)
v(Cu—Cl)					146	3	τω(CH ₂)	1133	1	1071	16	1072	16
δ(C—C—Cl)	249	1	197	6			τω(CH ₂)	1197	1	1093*	106	1092	21
v(Cu—Cl)			285	39	283	41	ω(CH ₂)	1289	49	1239*	1	1203	142
δ(C—C—Cl)	393	9			339	7	ω(CH ₂)	1311	25	1253	20	1278	14
v(Pt—C)			546	57	476	2	δ(CH ₂)	1437	11	1440	4	1403	3
v(C—Cl)	630	22					δ(CH ₂)	1441	0,2	1456	2	1438	7
v(C—Cl)	654	31	623	83	553	13	v(C—H)	2983	3	2960	2	2921	4
ρ(CH ₂)	869	20	678	8	687	30	v(C—H)	2991	22	2994	9	2970	15
ρ(CH ₂)	923	14	826	4	864	2	v(C—H)	3044	1	3009	1	2988	1
v(C—C)	1014	1	993	29	964	11	v(C—H)	3056	6	3056	2	3050	2

Примечание. Теоретические частоты масштабированы на множитель 0,9614.

* v, δ, τ, ρ, ω — типы мод (см. сноску к табл. 1).

$\Delta(v_3 - v_{13}) = -3 \text{ см}^{-1}$. Однако наши расчеты предсказывают для $\Delta(v_3 - v_{13}) = +4 \text{ см}^{-1}$. В соответствии с этой корреляцией мы принимаем для $v_3 = 1440 \text{ см}^{-1}$. Это значение также находится в пределах экспериментальной ошибки, но теперь полностью соответствует теоретическому направлению сдвига частот $v_3 > v_{13}$.

Теперь, используя полученный частотный спектр газозафазных молекул 1,2-DCE, можно определить сдвиг частот и изменение интенсивности INT₁ и INT₂ относительно *транс*- и *гош*-1,2-DCE соответственно. Характер этих изменений является индикатором формирования интермедиатов определенной структуры и состава. Проблема идентификации интермедиатов INT₁ и INT₂, таким образом, сводится к определению совокупности спектральных свойств функциональной группы Pt—CH₂—CH₂—Cl. Вращение по связи C—C и связанное с этим изменение в колебательном спектре будет соответствовать переходу INT₁→INT₂.

В табл. 2 суммированы наиболее важные фундаментальные частоты и их ИК интенсивности частично дехлорированного 1,2-DCE, стабилизированного на АЦ катализатора в форме INT₁ и INT₂. Характеристические изменения в спектрах интермедиатов в сравнении с газозафазной молекулой 1,2-дихлорэтана показаны на рис. 6 и 7. Согласно этим данным, в качестве идентифицирующих признаков INT₁ можно использовать следующие спектральные свойства (см. рис. 6):

а. Появление интенсивной частоты в области $\sim 550 \text{ см}^{-1}$, которая соответствует валентному колебанию σ-связи Pt—C.

б. Появление второго более интенсивного вверного колебания функциональной группы Pt—CH₂ в области $\sim 1100 \text{ см}^{-1}$ наряду с первым вверным колебанием в области $\sim 1250 \text{ см}^{-1}$, характерным для газозафазной молекулы *транс*-1,2-DCE.

в. Красный сдвиг (в направлении меньших частот) $\Delta v(\text{C—C}) \sim 50 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta v(\text{C—Cl}) \sim 100 \text{ см}^{-1}$ валентных колебаний связей C—C и C—Cl относительно газозафазной молекулы *транс*-1,2-DCE.

г. Появление новой частоты $v(\text{Cu—Cl})$ в области $\sim 290 \text{ см}^{-1}$.

Интермедиат INT₂ является продуктом внутримолекулярной перегруппировки INT₁, результатом которой является образование пятичленного металлоцикла Pt—C—C—Cl—Cu. Этот процесс сопровождается дополнительной стабилизацией INT₂ относительно INT₁, при этом связи

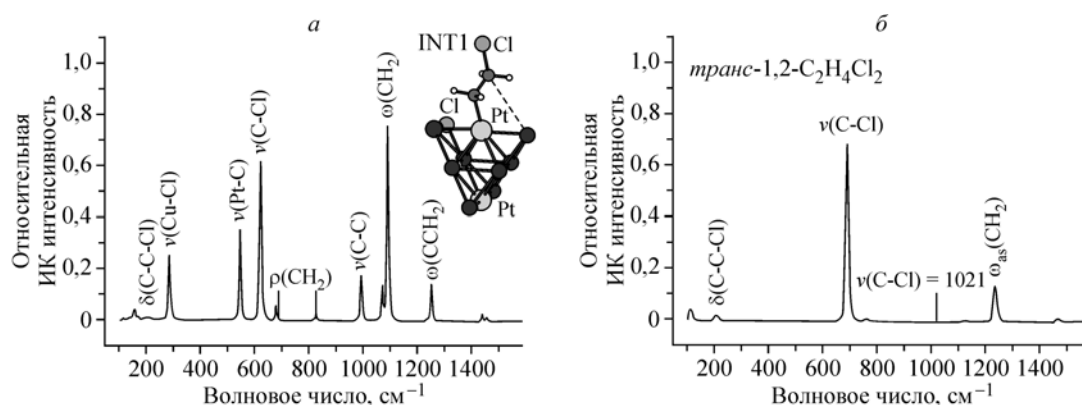


Рис. 6. Изменение характеристических частот и интенсивностей ИК спектра частично дехлорированного 1,2-DCE, адсорбированного на Cu—Pt-катализаторе в форме INT₁ относительно газофазной молекулы *транс*-1,2-DCE

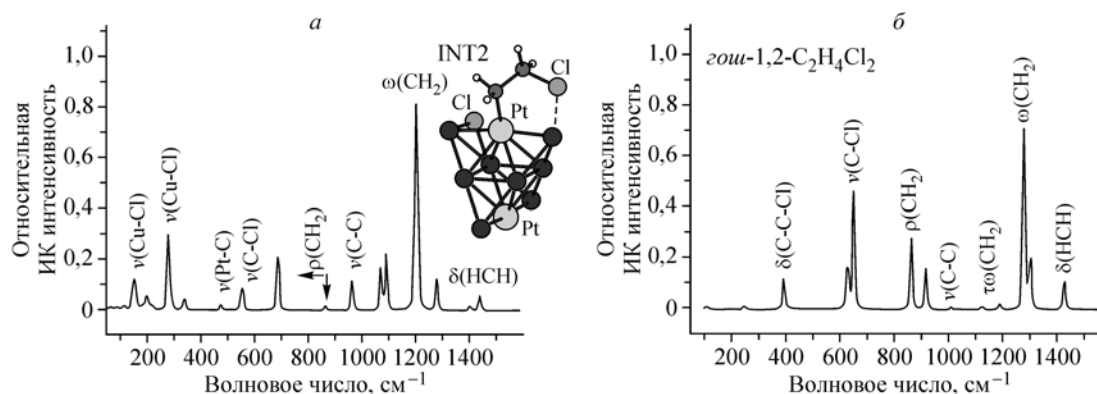


Рис. 7. Соотношение частот и интенсивностей ИК спектра интермедиата INT₂ и газофазной молекулы *гауш*-1,2-DCE

Pt—C и C—Cl частично разрыхляются. В качестве идентифицирующих признаков INT₂ можно использовать следующие спектральные свойства (см. рис. 7):

д. Появление второй частоты $\nu(\text{Cu—Cl})$ в области $\sim 145 \text{ см}^{-1}$ наряду с первой в области $\sim 290 \text{ см}^{-1}$.

е. Красный сдвиг $\Delta\nu(\text{C—Cl}) \sim 100 \text{ см}^{-1}$ и резкое уменьшение интенсивности относительно *гауш*-1,2-DCE. Эти два фактора являются прямым указанием на завершение процесса дехлорирования.

ж. Красный сдвиг $\Delta\rho(\text{CH}_2) > 100 \text{ см}^{-1}$ относительно *гауш*-1,2-DCE.

з. Красный сдвиг $\Delta\nu(\text{Pt—C}) \sim 70 \text{ см}^{-1}$ относительно интермедиата INT₁. Последние два фактора характеризуют процесс формирования комплекса $\pi\text{-C}_2\text{H}_4$.

В прямом механизме дехлорирование 1,2-DCE идет в одну стадию с выделением этилена в газовую фазу, а в стадийном механизме дехлорирование завершается формированием стабильного комплекса $\pi\text{-C}_2\text{H}_4$. Поэтому идентификация этого комплекса на поверхности Cu—Pt-катализаторов является дополнительным признаком возможности стадийного механизма. Спектральные свойства комплекса $\pi\text{-C}_2\text{H}_4$ были исследованы ранее [16].

ОБСУЖДЕНИЕ

Природу действия биметаллических катализаторов наиболее часто обсуждают с ряда позиций. При формировании биметаллических сплавов: а) изменяется ли размер АЦ, б) изменяется ли локальная симметрия АЦ (геометрический или структурный аспект), в) происходит ли пере-

распределение электронной плотности между компонентами, входящими в АЦ (электронный или лигандный аспект) [20].

Прежде всего, отметим, что предложенная концепция активных центров как стабильных наночастиц, закрепленных на носителе, естественным образом объясняет изменение размера АЦ при переходе от монометаллических к биметаллическим нанесенным катализаторам. Размер АЦ изменяется, так как добавление второго компонента нарушает структурную или электронную стабильность. Чтобы восстановить стабильность, необходимо или через слияние сформировать более крупные наночастицы, или через диспергирование сформировать частицы меньшего размера. Возможность первого или второго вариантов, естественно, зависит от природы носителя, от прочности связи наночастицы с носителем.

Наши расчеты предсказывают, что в стадийном механизме для лимитирующей первой стадии определяющим является электронный фактор. Но структурный аспект преобладает над электронным на второй стадии реакционного пути, который определяет направление последующих превращений, т.е. селективность по этилену. Не менее важен наряду с геометрическим фактором и относительный состав компонентов в АЦ. Авторами [9] было показано, что в реакции гидро-дехлорирования 1,2-DCE на катализаторах (Pt—Cu)/SiO₂ состава Cu/Pt > 3 активный центр состоит из очень маленьких групп атомов платины (ансамблей), возможно даже из изолированных атомов платины, внедренных в матрицу меди, так что адсорбционные центры платины, входящие в АЦ, координированы только атомами меди.

При более высокой концентрации платины (Cu/Pt < 3) можно предположить, что адсорбционные центры Cu координируются как изолированными атомами платины, так и связанными парами Pt—Pt. Состав АЦ изменился, и, как следствие, изменятся элементарные стадии. Полученные выше результаты позволяют качественно определить характер этих изменений, а также появление новых реакционных путей в направлении образования наряду с этиленом других продуктов реакции.

В катализаторах состава Cu/Pt < 3 в АЦ входят адсорбционные центры типа Pt—Cu—Pt—Pt, поэтому предложенный стадийный механизм следует модифицировать. На схеме показаны возможные маршруты реакционных путей селективного и неселективного катализа. При последующем обсуждении будет важно, что адсорбционные центры Pt и Cu обладают различной активностью при расщеплении связей C—Cl и H—H. Центры Pt более активны при диссоциативной адсорбции H—H, а центры Cu — при расщеплении связи C—Cl. На первой стадии АЦ + 1,2-DCE → А в процесс формирования интермедиата А вовлекаются только два связанных адсорбционных центра Cu—Pt, поэтому для центра типа Pt—Cu—Pt—Pt (Cu/Pt < 3) эта стадия проходит через переходное состояние точно такого же строения, что и для центров типа Cu—Pt—Cu (Cu/Pt > 3). Мы можем заключить, что природа первой стадии (расщепление первой связи C—Cl) не зависит от соотношения компонентов. Поскольку первая стадия является лимитирующей и, следовательно, определяет активность катализатора, то следует очень важный вывод. Монометаллические Pt-катализаторы, активные в реакции дехлорирования, при сплавлении с медью также будут активны. Но селективность по этилену может измениться. Как отмечалось выше, селективность в значительной мере определяется природой промежуточных продуктов INT₁ и INT₂ второй и третьей стадий. Для адсорбционных центров типа Pt—Cu—Pt—Pt на второй стадии в процесс вовлекается третий адсорбционный центр, а таковым является Pt-центр пары Pt—Pt. На одном из Pt-центров этой пары стабилизируется интермедиат А, полностью совпадающий по структуре с INT₁. И этот центр занят (блокирован) продуктами распада INT₁ на всех этапах реакционного пути вплоть до формирования конечного продукта. А второй Pt-центр пары Pt—Pt на стадии гидрирования будет захвачен водородом, так как H успешно конкурирует с атомами хлора за адсорбционные центры Pt. На схеме эти процессы представлены в виде стадии А → В. Так как структура и состав АЦ изменились, геометрическое соответствие реагента и АЦ нарушилось, то последующие превращения пойдут по другим, отличным от селективного катализа маршрутам.

Мы рассмотрим два маршрута, один из которых идет в направлении образования этилена, а другой — образования монохлорэтана. Для продолжения реакционного пути в направлении

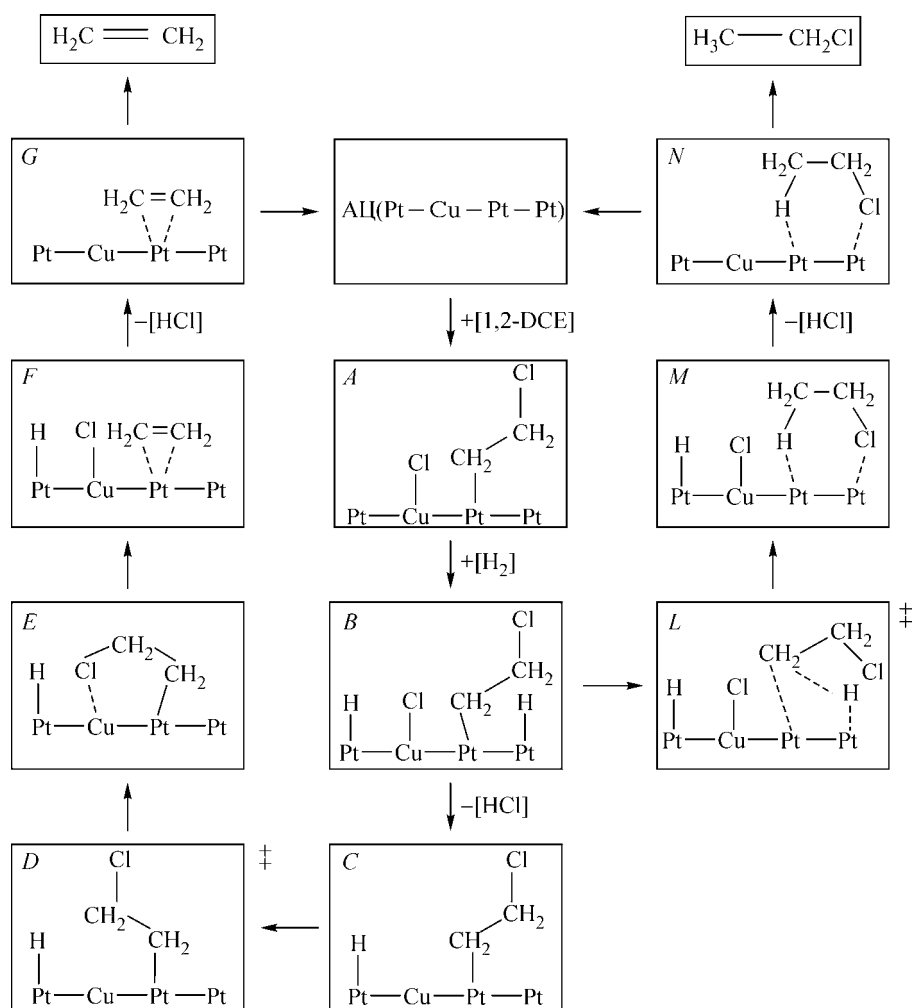


Схема. Возможные реакционные пути стадийного механизма реакции дехлорирования 1,2-дихлорэтана на катализаторах состава $\text{Cu}/\text{Pt} < 3$ в направлении образования этилена, этана и монохлорэтана.

Природа первой стадии $\text{Al} + 1,2\text{-DCE} \rightarrow \text{A}$ на катализаторах $\text{Cu}/\text{Pt} < 3$ и $\text{Cu}/\text{Pt} > 3$ совпадает (детали в тексте)

образования этилена для селективного катализа достаточно было преодолеть барьер внутреннего вращения фрагмента $\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ по связи $\text{C}-\text{C}$, при этом связь $\text{C}-\text{Cl}$ подвергается атаке вторым адсорбционным центром Cu . Но для неселективного катализа свободного Cu -центра нет. Как отмечено выше, атом Cu , находящийся в первой координационной сфере атома Pt , захвачен атомом Cl на первой стадии. Поэтому необходима стадия $\text{B} \rightarrow \text{C}$, чтобы через элиминирование HCl восстановить Cu -центр. Как следствие, появляется возможность через активированный комплекс D сформировать стабильный интермедиат E . Интермедиат E по природе и структуре полностью совпадает с интермедиатом INT_2 для селективного катализа, поэтому последующие превращения повторяют реакционный путь, показанный на рис. 5. Стадия $\text{E} \rightarrow \text{F}$ соответствует формированию комплекса $\pi\text{-C}_2\text{H}_4$ на хлорированном АЦ, а стадия $\text{F} \rightarrow \text{G}$ соответствует комплексу $\pi\text{-C}_2\text{H}_4$ на восстановленном АЦ. Удаление атомов хлора с поверхности катализатора (восстановление АЦ) может происходить или после десорбции этилена, или предшествовать ей. На схеме показан последний вариант, так как энергия связи $\pi\text{-C}_2\text{H}_4$ на хлорированном АЦ ($E_{\text{bin}} = 22,5$ ккал/моль, см. рис. 5) превышает энергию связи $\pi\text{-C}_2\text{H}_4$ на восстановленном центре АЦ ($E_{\text{bin}} = 15,6$ ккал/моль) [16]. Десорбция этилена восстанавливает исходное состояние АЦ, и каталитический цикл возобновляется.

Для рассмотренного реакционного пути наиболее важной является стадия $\text{B} \rightarrow \text{C}$, которая конкурирует с другой возможной стадией $\text{B} \rightarrow \text{L} \rightarrow \text{M}$ (см. схему). Внедрение водорода в связь

Pt—C через активированный комплекс L приводит к физадсорбированному монохлорэтану. Последующее HCl-элиминирование $M \rightarrow N$ и десорбция $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{Cl}$ восстанавливает исходное состояние АЦ, замыкая тем самым каталитический цикл. Оба рассмотренных маршрута идут параллельно, и для каждого из них возможно разветвление реакционного пути. Так, комплекс $\pi\text{-C}_2\text{H}_4$ на стадии $F \rightarrow G$ может конвертироваться в более прочный комплекс $\text{di-}\sigma\text{-C}_2\text{H}_4$. Необходимым условием формирования этого комплекса является включение пар Pt—Pt в АЦ. Это условие выполнено на стадии $F \rightarrow G$, поэтому реакционный путь можно продолжить, $G \rightarrow \text{di-}[\sigma\text{-C}_2\text{H}_4]$. Внедрение водорода в связь Pt—C образует этан или адсорбированные продукты более глубокого распада типа $(\equiv\text{C—CH}_3)$, $(=\text{CH—CH}_3)$, $(=\text{C=CH}_2)$ и др. Возможность образования комплекса $\text{di-}[\sigma\text{-C}_2\text{H}_4]$ и его последующее гидрирование мы обсуждали ранее [16]. Отметим, что на этом маршруте монохлорэтан не образуется. С другой стороны, на стадии $M \rightarrow N$, где образуется монохлорэтан, также возможно разветвление реакционного пути. Действительно, комплекс [N] через диссоциацию связи C—Cl на Cu-центре может стабилизироваться на Pt-центре в форме Pt— CH_2CH_3 . Внедрение водорода в связь Pt—C также образует этан.

Таким образом, оба рассмотренных маршрута неселективного катализа могут формировать на выходе этан. Но на первом маршруте не образуется монохлорэтан, а на втором — комплекс $\pi\text{-C}_2\text{H}_4$. Так как интермедиат Pt— CH_2CH_3 более стабилен по сравнению с комплексом $\pi\text{-C}_2\text{H}_4$, то маршрут, ведущий к образованию этана через стадию $B \rightarrow L$, предпочтительней маршрута через стадию $B \rightarrow C$. Соотношение этих двух маршрутов полностью определяется энергетикой. Все эти процессы снижают селективность в направлении образования этилена. Мы приходим к выводу, что для неселективного катализа электронные факторы являются определяющими относительно селективности по этилену, в отличие от селективного катализа, для которого структурный аспект преобладает над электронным эффектом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Суммируем основные результаты проведенного анализа молекулярного механизма реакции дехлорирования 1,2-дихлорэтана (1,2-DCE) на монометаллических Cu- и биметаллических Pt—Cu-катализаторах. Мы основывались на представлении, что активность нанесенных катализаторов в основном определяется локальными взаимодействиями реагентов с небольшим числом атомов металлов как стабильных нанокластеров, закрепленных на носителе. В качестве возможных моделей активных центров нанесенных металлических катализаторов предлагается использовать набор дискретных нанокластеров, удовлетворяющих условиям структурной и электронной стабильности. Размер АЦ, его локальная электронная структура и адсорбционные свойства определяются соотношением Cu/Pt. В катализаторах состава $\text{Cu/Pt} > 3$ (селективный катализ) в АЦ входят адсорбционные пары типа АЦ(Cu—Cu) и АЦ(Cu—Pt), которые иницируют два возможных канала реакции дехлорирования 1,2-DCE до этилена по прямому и стадийному механизмам.

Прямой механизм реализуется на адсорбционных центрах типа АЦ(Cu—Cu). Реакционный путь проходит в одну стадию с энергией активации $E^\ddagger < 30$ ккал/моль на Cu-катализаторах и $E^\ddagger > 30$ ккал/моль на Cu—Pt-катализаторах и завершается выделением этилена в газовую фазу. В прямом механизме природа переходных состояний для монометаллических и биметаллических катализаторов совпадает. И в первом, и во втором случаях происходит синхронное расщепление двух связей C—Cl на адсорбционных Cu-центрах. Роль второго Pt-компонента проявляется в основном через геометрический или структурный фактор для сохранения структурной стабильности при замещении атомов меди атомами платины.

Стадийный механизм реализуется на АЦ(Cu—Pt) и включает последовательное элиминирование атомов хлора из 1,2-DCE в три стадии. Лимитирующей является первая стадия, которая завершается формированием стабильного интермедиата INT_1 с энергией активации $E^\ddagger = 25$ ккал/моль. На этой стадии происходят два процесса: диссоциация связи C—Cl на Cu-центрах и адсорбция фрагмента $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$ на Pt-центрах. На второй стадии через вращение функциональной группы CH_2Cl фрагмента Pt— $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$ по связи C—C формируется второй стабильный интермедиат INT_2 . Геометрическое соответствие фрагмента со структурой

АЦ(Cu—Pt—Cu) предопределяет диссоциацию второй связи C—Cl, которая завершается на третьей стадии формированием комплекса π -C₂H₄ на Pt-центрах. Для биметаллических Cu—Pt-катализаторов второй Pt-компонент радикально меняет энергетику первой стадии по сравнению со стадийным механизмом на монометаллических Cu-катализаторах. На биметаллических Pt—Cu-катализаторах реализуется последовательный механизм реакции дехлорирования 1,2-DCE, в отличие от монометаллических Cu-катализаторов, для которых механизм мономолекулярного распада до этилена в одну стадию (прямой механизм) является предпочтительнее.

Для доказательства предложенного стадийного механизма реакции на катализаторах состава Cu/Pt > 3 предлагается использовать характеристические частоты в ИК спектрах стабильных интермедиатов INT₁ и INT₂. Сдвиги фундаментальных частот INT₁ относительно *транс*-1,2-DCE и INT₂ относительно *гош*-1,2-DCE можно использовать как прямое указание на многостадийность процесса дехлорирования. Проанализированы возможные модификации реакционного пути на катализаторах состава Cu/Pt < 3 (неселективный катализ). В этом случае в АЦ входят также адсорбционные пары Pt—Pt типа АЦ(Pt—Cu—Pt—Pt), что открывает новые маршруты реакции в направлении образования этана и монохлорэтана.

При проведении расчетов были использованы 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 свою благодарность отделу фундаментальных исследований Департамента энергии США за финансовую поддержку настоящей работы (грант DE-FG02-95ER14539).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авдеев В.И., Ковальчук В.И., Жидомиров Г.М., Д'Итри Дж.Л. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, Приложение. – С. S169 – S179.
2. Sinfelt J.H. Bimetallic Catalysts: Discoveries, Concepts and Applications. – N. Y.: Wiley, 1983.
3. Ponec V., Bond G.C. Catalysis by Metals and Alloys. – Amsterdam: Elsevier, 1995.
4. Zaveskin L.N., Aver'yanov V.A., Treger Yu.A. // Usp. Khim. – 1996. – **65**. – P. 667 – 675.
5. Vadlamannati L.S., Kovalchuk V.I., d'Itri J.L. // Catal. Lett. – 1999. – **58**. – P. 173 – 178.
6. Vadlamannati L.S., Luebke D.R., Kovalchuk V.I., d'Itri J.L. // Stud. Surf. Sci. Catal. – 2000. – **130A**. – P. 233 – 238.
7. Kulkarni P.P., Kovalchuk V.I., d'Itri J.L. // Appl. Catal. B. – 2002. – **36**. – P. 299 – 309.
8. Luebke D.R., Vadlamannati L.S., Kovalchuk V.I., d'Itri J.L. // Ibid. – 2002. – **35**. – P. 211 – 217.
9. Borovkov V.Yu., Luebke D.R., Kovalchuk V.I., d'Itri J.L. // J. Phys. Chem. B. – 2003. – **107**. – P. 5568 – 5574.
10. Kovalchuk V.I., d'Itri J.L. // Appl. Catal. A. – **171**. – 2004. – P. 13 – 25.
11. Parr R.G., Yang W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. – N. Y.: Oxford University Press, 1989.
12. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. GAUSSIAN, Revision A.11. – Pittsburgh PA, 2001.
13. Zambelli T., Winterlin J., Trost J., Ertl G. // Science. – 1996. – **273**. – P. 1688 – 1696.
14. Dahl S., Logadottir A., Egeberg R.C. et al. // Phys. Rev. Lett. – 1999. – **83**. – P. 1814 – 1817.
15. de Heer W.A. // Rev. Mod. Phys. – 1993. – **65**. – P. 611 – 676.
16. Avdeev V.I., Kovalchuk V.I., Zhidomirov G.M., d'Itri J.L. // Surf. Sci. – 2005. – **583**. – P. 46 – 59.
17. Glasstone S., Laidler J. K., Eyring H. The Rate of Processes. – N. Y., L.: 1941.
18. Scoggins T.B., White J.M. // J. Phys. Chem. B. – 1999. – **103**. – P. 9663 – 9672.
19. Shimanouchi T. Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated Vol. I, National Bureau of Standards, – 1972. – P. 1 – 160.
20. Ponec V. // Appl. Catal. A: General. – 2001. – **222**. – P. 31 – 45.