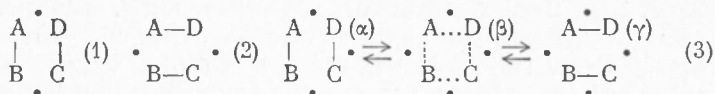


Академик А. А. БАЛАНДИН

# МУЛЬТИПЛЕТНАЯ ТЕОРИЯ И ПРИНЦИП ДЕТАЛЬНОГО РАВНОВЕСИЯ. МЕХАНИЗМ ГИДРО- И ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ

Мультиплетная теория катализа ((<sup>1</sup>, <sup>2</sup>), обзор см. (<sup>3</sup>)) широко подтверждается на опыте как в части требуемого ею структурного соответствия (<sup>1</sup>) между реагирующими молекулами и решеткой катализатора (Рубинштейн, Шуйкин и Миначев (<sup>4</sup>), Лонг, Фрезер и Отт, Эмметт и Скау, Бик, Райдил, Херингтон, Туинг, Шеридан и др., последний обзор см. Трепнел (<sup>5</sup>)), так и в части энергетической (<sup>2</sup>, <sup>6</sup>), где она в сотнях случаев правильно передает последовательность реакций сложных молекул (<sup>2</sup>, <sup>3</sup>) и позволяет найти энергию связей молекул с катализатором (<sup>7</sup>). Эти следствия вытекают из основного принципа мультиплетной теории — наложения молекул на поверхность решетчатого катализатора.

Способ наложения и условия перераспределения связей (<sup>8</sup>) для дублетной реакции  $AB + CD = AD + BC$  (где при атомах A, B, C, D могут быть заместители) передаются схемой (1); точки — активные центры. Обратной реакции  $AD + BC = AB + CD$  отвечает схема (2).



Однако, согласно Ройтеру (<sup>9</sup>) и Кагану (<sup>10</sup>), вследствие разного расположения центров в схемах (1) и (2) промежуточные активные комплексы для прямой и для обратной реакций различны, что нарушает принцип детального равновесия (иначе, микроскопической обратимости). Это якобы опровергает мультиплетную теорию. Ошибка в рассуждениях Кагана и Ройтера состоит в том, что они произвольным образом рассматривают схемы (1) и (2) отдельно одну от другой. Поскольку, однако, данный вопрос в мультиплетной теории еще не разбирался, то целесообразно его исследовать, что, как увидим, приводит к уточнению теории.

Схемы (1) и (2) прямой и обратной реакций следует рассматривать в их совокупности. Тогда они взаимно налагаются; получается схема (3), содержащая четыре атома катализатора. Столько атомов может найтись на грани кристалла; по мультиплетной теории катализ как раз и происходит на островках-гранях. Пунктир означает деформацию связей, частным случаем которой является их разрыв. Как видно из рис. 1 а, являющегося атомной моделью схемы (3 β), каждый атом A, B, C, D попадает в ложбину между двумя соседними атомами катализатора (K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>3</sub>, K<sub>4</sub>, где удерживается химическими силами, как при кристаллизации. Образуется подобие монослойного твердого раствора замещения или внедрения. Промежуточный активный комплекс (рис. 1 а) — один и тот же для прямой и для обратной реакций, поэтому катализ микроскопически обратим, безразлично, одинаковы ли расстояния K<sub>1</sub> — K<sub>3</sub> и

$K_2$  —  $K_4$  или нет. В схеме (1) расположение активных центров то же, что и в схеме (3). Однако из четырех центров схемы (3) в схеме (1) пишутся только два центра, указывающие, в каком направлении, прямом или обратном, протекает реакция. Это направление зависит не от катализатора, а от термодинамических условий.

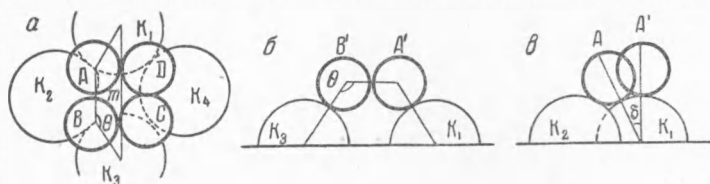


Рис. 1

Мы приходим к важному результату, что при новой формулировке сохраняются прежние понятия и обозначения мультиплетной теории, если придавать им указанный выше уточненный смысл. Как это важно

для классификации <sup>(11)</sup>, сохраняется применимость схем типа (1) и для тех реакций, в которых отсутствует часть или даже все активные центры дублетной реакции; их отсутствие означает, что соответствующие энергетические барьеры малы. Новая формулировка совместима также с требованием постоянства валентного угла  $\theta$  у активного комплекса <sup>(12)</sup>, как это видно из рис. 1 б и в, где обозначения те же, что и

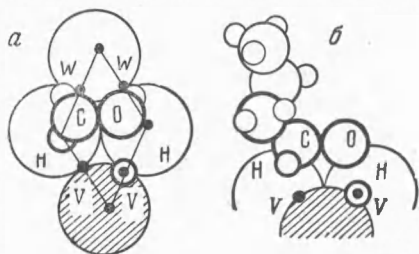
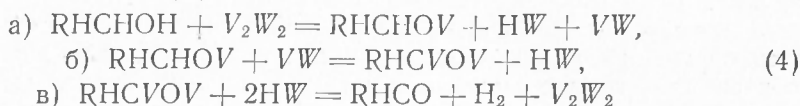


Рис. 2

на рис. 1 а. Плоскость  $ABK_3K_1$  должна быть наклонена вглубь на угол  $\delta$  (положение А рис. 1 в), так как тогда при адсорбции выделяется больше энергии, чем когда атом находится на гребне (А' рис. 1 б). Еще более устойчивым было бы положение атома А в ложбине между атомами  $K_1$  и  $K_2$  (см. выше), но достичь его при катализе обычно препятствует связь с другими атомами (ср. рис. 2 а). Попадание атомов (или радикалов) в еще более глубокие ямки между несколькими атомами твердого тела (типа  $m$  рис. 1 а), повидимому, отвечает более прочному состоянию активированной адсорбции, уже неблагоприятной для катализа.

Результаты настоящей работы позволяют глубже проникнуть в механизм гидро- и дегидрогенизации. Так, анализ обширного материала в этой области <sup>(13, 14)</sup> показал, что дегидрогенизация спиртов, протекающая по дублетной схеме (1) (где А — атом углерода, В' и С — водорода, D — кислорода и между А и D имеется нереагирующая связь), разбивается на стадии <sup>(15)</sup>:



Здесь V — валентность поверхности первого рода, а W — второго рода; их различие диктуется видом кинетических уравнений <sup>(13)</sup>;  $\text{RCH}_2\text{OV}$  — полугидрированная форма. Состояния: I — левая, II — правая часть (а), III — левая, IV — правая часть (в). Наиболее медленная стадия (б); с ней сопряжена стадия (в).

Стехиометрическую модель стадии (б) из <sup>(15)</sup> теперь можно существенно дополнить указанием расположения атомов катализатора; это сделано на рис. 2 а (вид сверху) и рис. 2 б (вид сбоку). Атомы никеля (или, аналогично, Cu, Pd или Pt) входят в грань (111) решетки Al как

в секстетной модели. Если на рис. 2 а и б заштрихованный атом отличается геометрическим положением или химически, то ложбины (валентности)  $V$  будут иметь другие свойства, чем ложбины  $W$ . Относительное расположение молекулы и катализатора задается мультиплетной теорией: радикал  $R$  (здесь  $C_3H_7$ ) обращен вверх (рис. 2 б), соприкосновение реагирующих атомов с атомами катализатора происходит в согласии с принципами рис. 1 а с заменой грани (100) гранью (111) (рис. 2 б). Модель обеспечивает сохранение валентного угла, близкого к  $109^\circ$ , по той же причине, как на рис. 1 б и в. В активированном комплексе второй водородный атом спирта в результате колебания вдоль связи  $C-H$  находится на пути к  $V$  — месту своего прикрепления на катализаторе. Это движение соответствует движению вдоль координаты реакции  $r$  и из всех стадий сопровождается максимальной затратой энергии (доказательство см. ниже).

Модель рис. 2 а и б подкрепляется следующим. Из нее путем расчета <sup>(15)</sup> по теории абсолютных скоростей реакций в согласии с опытом находится, что начальные члены гомологического ряда первичных спиртов дегидрируются с одинаковой скоростью (естественно, кроме  $CH_3OH$ ) и что их адсорбционные коэффициенты одинаковы. Кстати, уже одни эти факты показывают, что доводы Ройтера <sup>(9)</sup> против ориентации при катализе неверны.

Со структурной стороной неразрывно связана энергетическая сторона мультиплетной теории. Энергетические уравнения последней (применение которых совместимо <sup>(16)</sup> со стадийностью в схеме (1)) в связи с теорией абсолютных скоростей реакций позволяют доказать, что, действительно, стадия (б), имея наибольшую энергию активации  $\epsilon$ , определяет скорость дегидрогенизации (рис. 3). Более того, на этом основании удается получить в главных чертах энергетическую картину всего процесса (рис. 3). На рис. 3 изображен профиль потенциальной поверхности вдоль координаты реакции  $r$ , задаваемый схемой (4). Нумерация состояний и стадий схемы (4) и рис. 3 одна и та же. На рис. 3 по оси абсцисс отложено  $r$ , а по оси ординат снизу вверх — уровни энергии системы, изображенные в масштабе и рассчитанные из термохимических данных по <sup>(6)</sup>; для простоты энергии связи с  $V$  и с  $W$  на никеле приняты одинаковыми.

Расчет дает, что, действительно, с катализатором реагирует сначала связь  $O-H$  ( $E=2$ ), где  $E$  — высота энергетического барьера;  $E$  направлено вниз. Это стадия (а) схемы (4). После этого реагирует связь  $C-H$  ( $E=-27$ ) — стадия (б). Распад III—IV дублетного комплекса  $[(\beta) \rightarrow (\gamma)]$  схемы (3) — процесс экзотермический ( $E=8$ ). Разность уровней I—IV дает теплоту реакции дегидрогенизации спиртов ( $u=-15$ ). Собственные энергии активации (горбы а, б, в рис. 3) принимаются малыми. Согласно теории абсолютных скоростей реакций,  $E$  соответствует разности,  $E=-25$  ккал/моль, между I — уровнем энергии исходных молекул и максимальным уровнем б или фактически III. Пунктирная линия на рис. 3 показывает, что в действительности реакция проходит через более низкий барьер, чем I—III. Понижение объясняется тем, что происходит не полный разрыв связи  $C-H$ , а лишь ее деформация до того состояния, когда атом  $H$  из нее соединяется с другим  $H$ , уже оторвавшимся от  $O-H$  (на поверхности). При этом часть энергии разрыва связи  $C-H$  компенсируется энергией  $H-H$ , и потому  $\epsilon \approx -3/4 E$ . При проведении всех процессов в обратном направлении модель рис. 3 передает гидрогенизацию альдегидов; совершенно подобные модели пригодны для гидрогенизации кетонов и олефинов.

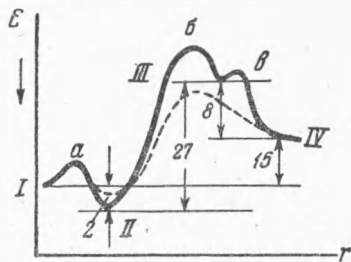


Рис. 3

Новая модель гидро- и дегидрогенизации алифатических соединений (рис. 2 а) связана переходом с секстетной моделью для шестичленных циклов (<sup>13</sup>) (рис. 4), которая сохраняется. Из рис. 2 а и рис. 4 видно, что V (места прикрепления атомов H) в обоих случаях одинаковы, места W в случае кольца обобществляются, кольцо занимает устойчивое положение, в котором атомы C' и C'' оттеснены вниз по сравнению с C и O; в общем же модели очень похожи между собой. Интересовавшую многих (<sup>5</sup>, <sup>10</sup>) неспособность меди проводить гидрирование бензола, хотя ее структура вполне для этого подходит, мультиплетная теория непринужденно объясняет тем, что, кроме структурных, для катализа необходимы еще и энергетические условия. Известно, что медь не дает карбидов — связи C — Si слабы и недостаточны, чтобы удержат в требуемом положении бензол, но еще достаточно, чтобы удержат олефины при гидрировании. Новая модель распространяется и на железо, дающее гидрид и карбиды и на грани (110) своей решетки A 2 содержащее ромбы, близкие к ромбам рис. 2 а, отчего над ними способны гидрироваться олефины. Однако железо не содержит секстетов, отчего над ним не гидрируется бензол (<sup>3</sup>). Высокотемпературная дегидрогенизация циклов (<sup>3</sup>) требует наличия аналогичных ромбов; они есть на окиси молибдена (<sup>17</sup>), на которой реакция идет. Таким образом, новая мультиплетная модель справедлива для обширного класса реакций.

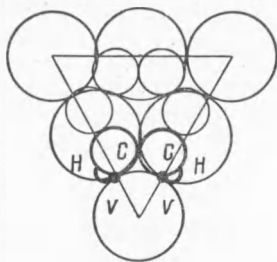


Рис. 4

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР и  
Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
22 V 1954

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Баландин, ЖРХО, **61**, 909 (1929). <sup>2</sup> А. А. Баландин, ЖРХО, **62**, 703 (1930). <sup>3</sup> А. А. Баландин, Юбил. сборн. 30-лет. Великой Октябрьской Социалистич. Революции, Изд. АН СССР, **1**, 1947, стр. 637. <sup>4</sup> А. М. Рубинштейн, Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, ДАН, **67**, №2, 287 (1949). <sup>5</sup> M. W. Trappell, *Advances in Catalysis*, **3**, 1 (1951). <sup>6</sup> А. А. Баландин, ЖОХ, **12**, 337 (1942). <sup>7</sup> А. А. Баландин, А. А. Толстомятова, ДАН, **94**, 49 (1954). <sup>8</sup> А. А. Баландин, Усп. хим., **4**, 1004 (1935). <sup>9</sup> В. А. Ройтер, Укр. хим. журн., **19**, №2, 119 (1953). <sup>10</sup> М. Я. Каган, ДАН, **74**, 61 (1950). <sup>11</sup> А. А. Баландин, ЖФХ, **5**, 679 (1934). <sup>12</sup> А. А. Баландин, Я. Т. Эйдуз, ДАН, **49**, 680 (1945). <sup>13</sup> А. А. Баландин, ЖОХ, **15**, 608, 619, 770, 781 (1945). <sup>14</sup> А. А. Баландин, ЖОХ, **16**, 557 (1946). <sup>15</sup> А. А. Баландин, ДАН, **63**, 535 (1948). <sup>16</sup> А. А. Баландин, ЖОХ, **16**, 793 (1946). <sup>17</sup> R. N. Griffith, *Advances in Catalysis*, **1**, 91 (1948).