

Академик А. А. БАЛАНДИН

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СЛОИ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ЭНЕРГИЮ АКТИВАЦИИ

Пониманию гетерогенного катализа способствует различение пяти слоев в промежуточном состоянии (см. рис. 1). Слои I и II принадлежат твердому телу, III и IV — поверхностному слою реагирующих молекул, V — газовой или жидкой фазе. Главными для реакции являются слои: II — активные центры катализатора и III — реагирующие атомы молекул, соприкасающиеся с катализатором (индексная группа). Атомы IV слоя, заместители, участия в реакции не принимают, но влияют, и иногда очень сильно, на скорость реакции в IV слое. Аналогичным влиянию заместителей является влияние атомов катализатора в I слое, не входящих в активный центр, на атомы II слоя; влияние изменяется с числом соседей (микрошероховатость поверхности) или природы иногда довольно удаленных атомов (носителей и примесей). Атомы I слоя (не обязательно находящиеся под первым слоем, а иногда рядом с ним) влияют на скорость реакции через посредство соседей. Что касается V слоя, то он интересен для катализа тем, что в нем происходит транспорт вещества. По мере удаления слоев друг от друга их взаимное влияние ослабевает.

Оказывается, что работы разных авторов относятся к изучению разных слоев. Так, слоем V больше всего занимались авторы, изучавшие роль обыкновенной и поверхностной диффузии, — Боденштейн, Зельдович, Боресков и др. Главным результатом для катализа здесь явилось установление существования кинетической области, в которой и следует изучать катализ, а также области, где энергия активации имеет половинное значение. Слой IV изучали исследователи, в центре внимания которых стояло влияние структуры молекул: Зелинский (дегидрогенизация цикланов и другие реакции углеводородов), Лебедев (гидрогенизация олефиновых, ацетиленовых и сопряженных диолефиновых связей), Казанский (гидрогенолиз пятичленных циклов, ароматизация парафинов и др.), Залькинд, Лозовой и Дьякова, Вавон, Эдкинс, Розенмунд и др. Слой III занимались Сабатье и многие другие исследователи. Слой II исследовали Тейлор (активные центры), Баландин (структура этих центров), Кобозев (теория ансамблей), Волькенштейн (дырочные равновесия), Митташ (смешанные катализаторы), Шваб (сплавы) и др. Слой I занимались Рогинский (теория пересыщения, модификация), школы Райдила и Тейлора (промоторы и носители) и др. Мультиплетная теория рассматривает главным образом II и III слои и отчасти IV и I.

Ниже приводится пример количественного применения взглядов,

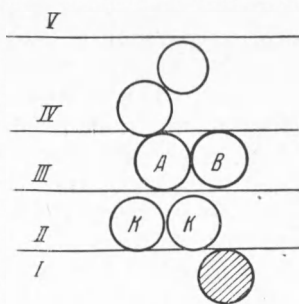
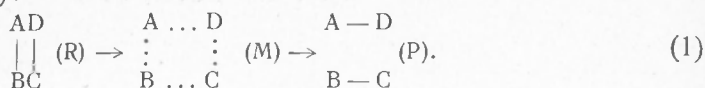


Рис. 1

высказанных в этой статье. Для определенности взята дублетная реакция на катализаторе ⁽¹⁾:



Молярное теплосодержание исходной системы $\Delta H(\text{R})$ можно вполне строго представить как сумму: 1) средних, табличных ⁽²⁾ энергий связей Q_{AB} и Q_{CD} ; 2) инкрементов энергии a, b, c, d — поправок на отступление от аддитивности, которые зависят от природы подразумеваемых в схеме (1) нереагирующих заместителей при атомах А, В, С, D; 3) теплосодержания нереагирующего остатка молекулы $\Delta H(\text{R}')$ и 4) теплосодержания катализатора $\Delta H(\text{K})$:

$$-\Delta H(\text{R}) = Q_{\text{AB}} + Q_{\text{CD}} + a + b + c + d + \Delta H(\text{R}') + \Delta H(\text{K}). \quad (2)$$

При этом за стандартное состояние принято состояние свободных радикалов, состоящих из атомов А, В, С, D с заместителями при них (при 18° и 1 атм.). Инкремент a (и аналогично b, c, d) в свою очередь состоит из слагающих $a_1, a_2, a_3, \dots$, передающих влияние химической природы и строения заместителей, рассматриваемые в органической химии, — индуктивный эффект, I -напряжение, F -напряжение и т. д.:

$$\begin{aligned} a &= a_1 + a_2 + a_3 + \dots \\ b &= b_1 + b_2 + b_3 + \dots \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \quad (3)$$

Теплосодержание промежуточного комплекса $\Delta H(\text{M})$ отличается от выражения (2) тем, что теперь: 1) вместо $Q_{\text{AB}} + Q_{\text{CD}}$ появляются средние энергии связи с катализатором $Q_{\text{AK}} + Q_{\text{BK}} + Q_{\text{CK}} + Q_{\text{DK}}$; 2) под влиянием новых связей с катализатором все инкременты a, b, c, d несколько изменяются, превращаясь в a', b', c', d' ; 3) у энергий связей с катализатором $Q_{\text{AK}}, Q_{\text{BK}}, \dots$, кроме поправок $a', b', \dots$ от заместителей в молекулах, появляется поправка λ , обязанная аналогичному влиянию числа и природы атомов катализатора, соседних с активным центром. Удаленность воздействующих атомов, приводящая к изменениям второго порядка малости, позволяет пренебречь последними в $\Delta H(\text{R}')$ и $\Delta H(\text{K})$. Итак:

$$-\Delta H(\text{M}) = Q_{\text{AK}} + Q_{\text{BK}} + Q_{\text{CK}} + Q_{\text{DK}} + a' + b' + c' + d' + \lambda + \Delta H(\text{R}') + \Delta H(\text{K}). \quad (4)$$

Теплота образования комплекса М из веществ R (с учетом знаков) есть $E = \Delta H(\text{R}) - \Delta H(\text{M})$, откуда

$$E = -Q_{\text{AB}} - Q_{\text{CD}} - a - b - c - d + Q_{\text{AK}} + Q_{\text{BK}} + Q_{\text{CK}} + Q_{\text{DK}} + a' + b' + c' + d' + \lambda. \quad (5)$$

Для кинетики E важно потому, что ниже температуры инверсии E изменяется параллельно (симбатно) с удельной скоростью реакции: энергия активации реакции ϵ связана с E соотношением ⁽³⁾

$$\epsilon \approx -0,75 E. \quad (6)$$

Коэффициент 0,75 обязан деформации молекул ⁽³⁾. Когда более эндотермична стадия $\text{M} \rightarrow \text{P}$ схемы (1), тогда скорость катализа определяется теплотой E' распада М в R, а не E , но E' при этом рассчитывается совершенно так же, как E (см. выше). Последующие выводы справедливы ниже точки инверсии и когда скорость определяется стадией $\text{R} \rightarrow \text{M}$.

Уравнение (5) имеет фундаментальное значение, показывая, совместно с уравнениями (3) и (6), из каких компонент складывается энергия активации в распространенных реакциях катализа. Уравнение (5) указывает также, чего следует ожидать, если замещать, варьировать, атомы в каждом из слоев I, II, III и IV.

Вариация атомов в I слое касается в уравнении (5) сублимационного члена λ , рассмотренного ранее (³⁻⁵). Способ приготовления катализатора может менять λ на 20 ккал/мол (⁴).

Вариация атомов во II слое касается величины $Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{СК} + Q_{DK}$ уравнения (5). Имеются термодимический (⁶) и кинетический (⁷) методы определения этой величины.

Вариация атома А в III слое, согласно уравнению (5), поскольку остальные величины в нем от А практически не зависят, дает:

$$\delta E = -\delta Q_{AB} + \delta Q_{AK}. \quad (7)$$

Отсюда

$$\delta E < 0, \text{ если } \delta Q_{AB} > \delta Q_{AK}, \quad (8)$$

или—при замещении в схеме (1) атома А ($A_1 \rightarrow A_2$) первая реакция идет быстрее второй ($E_2 < E_1$), когда энергия связи А с атомом В возрастает больше или убывает меньше, чем энергия связи А с катализатором К ($Q_{A_2-B} - Q_{A_1-B} > Q_{A_2-K} - Q_{A_1-K}$). Так, над никелем гидрогенолиз связи $Cl-C$, где $A_1 = Cl$, идет быстрее, чем гидрогенолиз связи $N-C$, где $A_2 = N$, и действительно, $\delta Q_{AB} = Q_{N-C} - Q_{Cl-C} = 49 - 67 = -18$ больше (как менее отрицательная величина), чем $\delta Q_{AK} = Q_{N-Ni} - Q_{Cl-Ni} = 16 - 66 = -50$ ккал/моль.

Пользуясь, как выше, значениями Q из (⁶) (теми же, что и в (²)), можно набрать сотни примеров из работы (⁸), показывающих применимость этого правила. Другой случай систематического замещения атома А при гидролизе эфира, алкоголизе анилина и в аналогичных реакциях, см. работы автора совместно с Шуйкиным (⁹).

Вариация атомов в IV слое влияет на a и a' , что дает, согласно уравнению (5):

$$\delta E = -\delta a + \delta a', \quad (9)$$

т. е.

$$\delta E < 0, \text{ если } \delta a > \delta a', \quad (10)$$

или—под влиянием изменений заместителей при атоме А первая реакция идет быстрее, чем вторая, когда инкремент энергии для атома А, связанного с В, увеличивается больше или убывает меньше, чем для того же атома А, но связанного с К. Это позволяет объяснить ряд существующих правил, устанавливающих влияние числа и строения заместителей на скорость каталитической гидрогенизации. Эти правила относятся к произведению константы скорости гидрогенизации на константу адсорбционного равновесия (¹⁰) ненасыщенных соединений, поэтому из ϵ нужно вычитать теплоту адсорбции гидрируемого вещества. Ниже полагается, что последняя невелика, поэтому и адсорбционная поправка в E и δE тоже невелика, и рассматриваемые правила относятся к последним величинам. Над платиной скорость гидрирования олефинов падает по мере увеличения степени замещения водородов при двойной связи алкильными группами (¹¹). С увеличением числа фенильных радикалов, замещающих алкильные радикалы при двойной связи в олефинах, скорость гидрирования над платиной понижается (¹²). Скорость гидрирования под давлением над Ni на Al_2O_3 понижается в ряду: бензол и его моно-, ди-, три-, тетра-, пента- и гексаметилзамещенные (¹³). При гидрировании кетонов над платиной

ветвление цепи заметно замедляет гидрирование (Вавон⁽¹⁰⁾). Во всех этих рядах скорость реакции при замещении понижается ($\delta E < 0$) и, следовательно, согласно неравенству (10), это означает, что: 1) δa атома С для $Q_{C=V}$ увеличивается больше, чем $\delta a'$ углерода для Q_{C-K} (если $\delta a > 0$), или что 2) $\delta a'$ атома С для $Q_{C=V}$ убывает меньше, чем $\delta a'$ углерода для Q_{C-K} (если $\delta a > 0$). Здесь В — это атом углерода или в других случаях кислорода, а К — платины или в одном случае никеля (секстетность реакции над Ni не меняет существа дела). Понятие о размерах инкремента δa дает сравнение $Q_{C=O} = 142$ для формальдегида, $H_2C=O$, с $Q_{C=O} = 149$ для других альдегидов жирного ряда, $RHC=O$, откуда $\delta a = 7$ ккал/моль. Если алкильное замещение при $C=C$ и при $C=O$ изменяет энергию этих связей в одинаковую сторону, то найденное значение $\delta a = 7 > 0$ говорит за правильность первой из двух возможностей для Q_{C-K} (см. выше).

При катализе влияние δa частично компенсируется влиянием $\delta a'$, входящим с обратным знаком в уравнение (9); кроме того, действие δa ослабляется так называемым θ -правилом. Отсюда, в согласии с опытом, более слабое действие замещения, чем ожидалось бы при обычной простой подстановке δa в уравнение Аррениуса. Разные знаки при δa и $\delta a'$ в уравнениях (9) и (3) способны объяснить также отступления, наблюдаемые Казанским и Татевосяном для палладия⁽¹⁴⁾ от их правила для платины, — законы изменения a и a' должны зависеть от химической природы молекул и катализаторов и потому могут оказаться разными для алкильных и арильных заместителей в случае Pt и Pd. В случае Ni на Al_2O_3 число углеродных атомов в алкильной боковой цепи (от 1 до 8) и ветвление последней практически не изменяют скорость гидрирования алкилбензола под давлением⁽¹⁵⁾, т. е. $\delta E = 0$. Согласно уравнению (9), это объясняется тем, что здесь $\delta a = \delta a'$.

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

Поступило
1 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Баландин, ДАН, **97**, № 3 (1954). ² В. Н. Кондрафьев, Строение атомов и молекул, Изд. АН СССР, 1946, стр. 301—305. ³ А. А. Баландин, ЖОХ, **16**, 793 (1946). ⁴ А. А. Баландин, А. И. Кукина, ДАН, **64**, № 1, 65 (1949). ⁵ А. А. Баландин, ДАН, **93**, № 3, 475 (1953). ⁶ А. А. Баландин, ЖОХ, **12**, 337 (1942). ⁷ А. А. Баландин, А. А. Толстомятова, ДАН, **94**, № 1, 49 (1954). ⁸ А. А. Баландин, ЖРХО, **62**, 793 (1930). ⁹ А. А. Баландин, Усп. хим., **4**, 1004 (1935). ¹⁰ А. А. Баландин, ЖОХ, **16**, 557 (1946). ¹¹ С. В. Лебедев, Жизнь и труды, Л., 1938. ¹² Б. А. Казанский, Г. Т. Татевосян, ЖОХ, **9**, 2256 (1939). ¹³ М. К. Дьякова, А. Б. Лозовой, ЖОХ, **8**, 105 (1938). ¹⁴ Б. А. Казанский, Г. Т. Татевосян, ЖОХ, **9**, 1458 (1939). ¹⁵ А. В. Лозовой, М. К. Дьякова, ЖОХ, **9**, 895 (1938).