

УДК 539.193+541.128

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Д. СУТУЛА, А. П. ЗЕЙФ

# ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ДИАГРАММ К $O_2^{16}-O_2^{18}$ -ОБМЕНУ ЧЕРЕЗ КОМПЛЕКС $O_4$ НА ОКИСЛАХ

(Представлено академиком Г. К. Боресковым 11 VI 1973)

Закономерности низкотемпературного гомомолекулярного обмена кислорода на некоторых окислах говорят о том, что процесс протекает через комплекс из двух молекул (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Поиски форм адсорбции, участвующих в обмене, привели к выводу о том, что ион-радикал  $O_2^-$ , обычно присутствующий в исследованных системах, в реакции участия не принимает. Реакционно-способной может быть молекулярная форма  $O_2$  (<sup>3</sup>). Этот вопрос еще окончательно не решен (<sup>4</sup>).

Цель настоящей работы — применить принцип сохранения орбитальной симметрии (<sup>5</sup>) для выяснения причин различия в реакци-

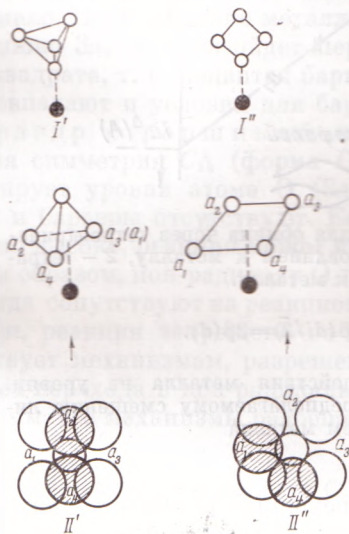


Рис. 1

Рис. 1. Переходные комплексы в реакции  $O_2^{16} - O_2^{18}$ -обмена на одном центре на окислах. I — комплексы, соответствующие формам адсорбции с осью O — O, перпендикулярной поверхности; II — комплексы, соответствующие формам адсорбции с осью O — O, параллельной поверхности

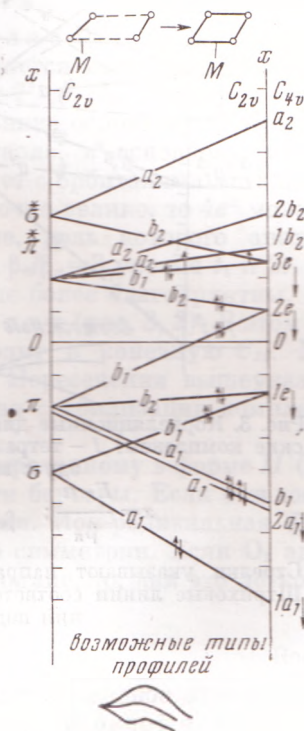


Рис. 2

Рис. 2. Корреляционная диаграмма для обмена через квадратный комплекс

$$x = \frac{E - \alpha}{\beta_{\pi}}; \quad \beta_{\sigma}/\beta_{\pi} = 2; \quad \beta(d/\sqrt{2}) = 2\beta(d).$$

Стрелками указано направление действия металла на уровни

онной способности форм  $O_2$  и  $O_2^-$ . Мы будем исходить из достаточной стабильности образований типа  $O_4^-/Me$  или  $O_4/Me$ , т. е. из принципиальной возможности обсуждаемого механизма. Примем следующие предположения: 1) все формы адсорбции  $O_2^-(O_2)$  можно разделить на две группы с осью  $O-O$ , перпендикулярной поверхности (I), и с осью  $O-O$ , параллельной поверхности (II); 2) в акте обмена не происходит перехода между формами I, II; 3) в ходе реакции достигается состояние, в котором обменивающиеся атомы O эквивалентны относительно металла. Это состояние будем называть переходным комплексом, хотя оно может и не совпадать с вершиной барьера. Вследствие симметрии окружения иона металла на

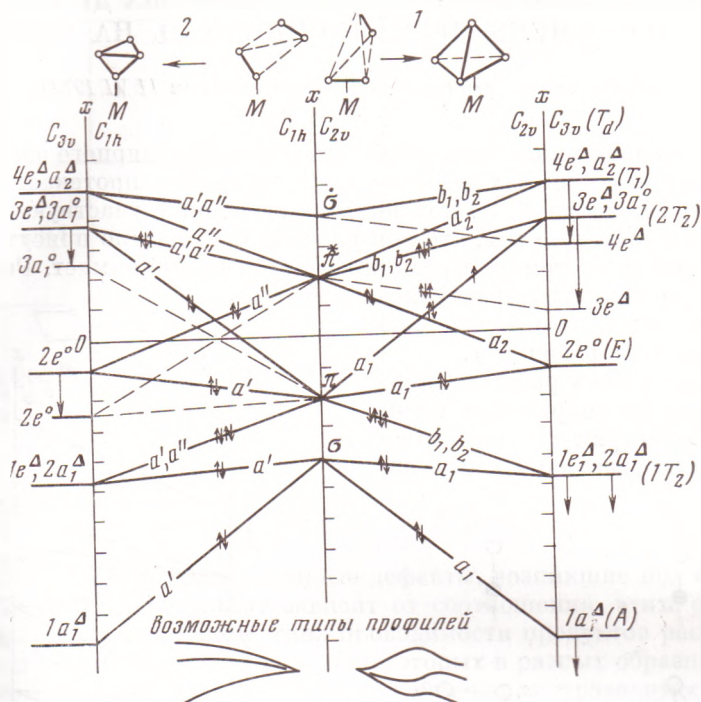


Рис. 3. Корреляционные диаграммы для обмена через тетраэдрические комплексы: 1 — тетраэдр с основанием к металлу, 2 — тетраэдр с вершиной к металлу.

$$x = \frac{E-\alpha}{\beta_{\pi}}; \quad \beta_{\sigma}/\beta_{\pi}=2; \quad \beta(d/\sqrt{2})=2\beta(d).$$

Стрелки указывают направление действия металла на уровни. Штриховые линии соответствуют предполагаемому смещению линий под действием металла

поверхности есть основание считать переходный комплекс также симметричным. Так, при форме II' (рис. 1) молекула газовой фазы может попасть концом O либо в  $a_1$ , либо в  $a_3$ . Оси двух молекул при этом перпендикулярны и комплекс имеет вид тетраэдра с основанием к металлу. В случае формы II'' для налетающей молекулы имеется два места  $a_2$  и  $a_3$ . Оси молекул параллельны и комплекс имеет вид квадрата. В случае формы I может быть большее разнообразие (рис. 1). Симметрия комплексов позволяет для анализа профилей энергетических поверхностей применить метод корреляционных диаграмм<sup>(5)</sup>.

Для формы II' начальное состояние имеет симметрию  $C_{2v}$ , конечное —  $C_{3v}$ ; для формы II'' соответственно  $C_{2v}$  и  $C_{4v}$ . Комплексы из атомов O вследствие высокой симметрии могут быть рассчитаны аналитически методом МО ЛКАО. При этом можно учитывать только 2p-орбитали. Влияние орби-

газей металла учесть трудно, поскольку они свободны (конфигурация соответствующих ионов  $Ti^{4+}$ ,  $V^{5+}3d^0$ ,  $4s^0$ ,  $4p^0$ ), можно предположить, что под их воздействием происходит снижение занятых уровней  $O_4$ , являющееся причиной стабильности  $O_4/Me$  (\*). Этот эффект наиболее существен у тех орбиталей  $O_4$ , которые комбинируют по симметрии с  $4s$ - и  $4p$ -орбиталями металла, т. к. в этом случае интеграл перекрывания примерно в 4 раза больше, чем с  $3d$ .

Согласно оценкам для резонансных интегралов  $\beta_\sigma$  и  $\beta_\pi$ ,  $\beta_\sigma/\beta_\pi \approx 2-3$  и  $\beta(d/\sqrt{2}) \approx 2\beta(d)$ , где  $d/\sqrt{2}$  — расстояние между ближайшими атомами O. Корреляционные диаграммы, связывающие уровни разделенных молекул  $O_2+O_2^-/Me$  и комплекса  $O_4^-/Me$ , приведены на рис. 2 и 3. Обсудим их свойства.

В квадратный комплекс (рис. 2). В начале процесса неспаренный электрон находится на уровне  $1b_2$  (по  $C_{4v}$  или  $a_2$  по  $C_{2v}$ ). В точке пересечения  $1b_2$  и  $3e$  электрон переходит на  $3e$ , его дестабилизация сменяется стабилизацией. Таким образом, на реакционном пути имеется барьер. Из  $4s$ - и  $4p$ -орбиталей металла в группе  $C_{4v}$  можно построить только представления  $a_1$  и  $e$ , поэтому уровень  $1b_2$  металлом существенно не стабилизируется и барьер должен сохраниться. При  $\beta_\pi/\beta_\sigma=3$  уровень  $3e$  выше  $1b_2$  (согласно расчету совпадает с  $2b_2$ ). Учет роли металла в этом случае приводит к ситуации, аналогичной предыдущей.

Тетраэдр с основанием к металлу (рис. 3, 1). Без учета металла энергия вдоль реакционного пути меняется монотонно. Влияние металла приводит к снижению симметрии  $O_4$  с  $T_d$  до  $C_{3v}$ . При этом обособляются уровни, локализованные на треугольнике основания  $O_3$  (значок  $\Delta$ ) и вершине O (значок 0). Под действием металла, в основном, смещаются уровни  $\Delta$ , уровни  $3a_1^0$ ,  $2e^0$   $a_2^{\Delta}$  (не комбинирует с орбиталями металла) смещаются мало. Если действие металла достаточно велико, то  $4e^{\Delta}$  может опуститься ниже  $3a_1^0$  и произойдет пересечение, роль которого аналогична случаю квадрата, т. е. появится барьер. Для  $\beta_\sigma/\beta_\pi=3$  уровни  $t_1$  и  $2t_2$  (группа  $T_d$ ) совпадают и условия для барьера еще более благоприятны.

Тетраэдр с вершиной к металлу (рис. 3, 2). В этом случае начальная симметрия  $C_{1h}$  (форма I) переходит в конечную  $C_{3v}$ . Металл стабилизирует уровни атома O ( $3a_1^0$ ,  $2e^0$ ). Пересечения вышеуказанного типа нет и барьеры отсутствуют. Если общая стабилизация комплекса  $O_4$  достаточно высока, реакция может идти.

Таким образом, ион-радикалу  $O_2^-$ , адсорбированному в форме II (II' или II''), всегда сопутствуют на реакционном пути барьеры. Если они достаточно высоки, реакция запрещена по симметрии. Ион-радикальная форма I соответствует механизмам, разрешенным по симметрии. Если  $O_2$  адсорбирована без перехода в ион-радикальное состояние, то, как это легко видно из диаграмм, все механизмы разрешены.

Институт катализа  
Сибирского отделения Академии наук СССР  
Новосибирск

Поступило  
28 V 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 11, 374, 1970; G. K. Boreskov, Disc. Farad. Soc., 41, 263 (1966). <sup>2</sup> В. Д. Сокольский, Л. А. Сазанов и др., Кинетика и катализ, 9, 130, 784 (1968). <sup>3</sup> В. Д. Сокольский, Г. К. Боресков и др., Семинар. Адсорбированный кислород в катализе, ноябрь, 1972, Новосибирск, Препринт № 11. <sup>4</sup> В. Д. Соколовский, Г. К. Боресков и др., Совещание по изотопному обмену на твердых катализаторах, апрель, 1973, Новосибирск, Препринт № 9; В. Б. Казанский, В. В. Никиша и др., Там же, препринт № 8. <sup>5</sup> Р. Рудворд, Р. Хоффман, Сохранение орбитальной симметрии, М., 1971. <sup>6</sup> Н. Д. Соколов, В. Д. Сулуга, Теоретич. и эксп. хим., 5, 620 (1969).