

УДК 541.128

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. Б. КАЗАНСКИЙ, Н. Д. ЧУВЫЛКИН

О ВОЗМОЖНОЙ ПРИЧИНЕ СНИЖЕНИЯ ЭНЕРГИЙ АКТИВАЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПО СРАВНЕНИЮ С НЕКАТАЛИТИЧЕСКИМИ

Ускорение химических реакций в присутствии катализаторов обычно объясняется снижением их энергий активации. Одна из возможных причин этого эффекта заключается в том, что катализаторы проводят реакции в несколько стадий. При этом высокие энергетические барьеры некаталитических процессов разбиваются на ряд меньших ступеней.

Наряду с этим объяснением часто привлекается также и другое, состоящее в том, что при взаимодействии с поверхностью гетерогенного катализатора или при внедрении реагирующих молекул в координационную сферу гомогенного комплекса происходит сильное возмущение химических связей, приводящее к существенному снижению энергетических барьеров при их перестройке. Эта вторая возможность обычно обсуждается лишь качественно. Появившиеся же в последнее время полуквантитативные квантовохимические расчеты, подтверждающие этот механизм, относятся к конкретным реакциям и в них не уделяется должного внимания общему объяснению этого явления. Ниже будет рассмотрена простая электростатическая модель, позволяющая дать такое объяснение в случае связывания молекул активными центрами с достаточно высокими эффективными зарядами.

Как известно, химическую связь, с некоторыми оговорками, можно представить себе состоящей из двух составляющих: ионной и ковалентной. Поскольку такое разделение весьма условно, в литературе было предложено несколько способов оценки степени ионности химической связи. В двухатомных молекулах, например, процент ионного характера связи, следуя Паулингу, можно оценить, разделив экспериментально найденный дипольный момент на гипотетический, который рассчитан в предположении о чисто ионном характере связи, когда единичные положительный и отрицательный заряды находятся на расстоянии, равном длине этой связи в молекуле. Результаты такой оценки показывают, что степень ионности связей в большинстве молекул невелика. Даже в галогидоводородах она не превышает 10–25%.

Хотя из общих соображений очевидно, что при увеличении длины химической связи в ходе термической диссоциации молекулы процент ее ионности вовсе не должен оставаться неизменным, количественные оценки такого рода до последнего времени отсутствовали. Лишь совсем недавно, в связи с развитием более совершенной вычислительной техники, появились работы, в которых проведены квантовохимические расчеты как потенциальных кривых и дипольных моментов μ_0 , отвечающих основному состоянию молекул, так и изменений $\Delta\mu_0$ дипольных моментов при движении по потенциальной кривой. Результаты этих расчетов свидетельствуют о значительном увеличении в ряде случаев степени ионности химических связей в ходе гомолитической диссоциации.

Так, количественные данные о росте дипольного момента молекул KF , KCl , LiBr и HCl при сравнительно небольшом увеличении межатомного расстояния были получены в работах (1, 2). Аналогичные неэмпирические

расчеты для радикалов NH, OF, NF, SiF, PF и SF выполнены авторами работ (3-5).

Если воспользоваться результатами указанных квантовохимических расчетов, то можно построить графики зависимости изменений дипольных моментов ($\Delta\mu = \mu - \mu_0$, D) от относительного удлинения $\Delta r/r_0$ (%) химических связей по сравнению с равновесными межатомными расстояниями r_0 для основного состояния молекул. Такие графики представлены на рис. 1, который наглядно иллюстрирует, что при довольно малых относительных удлинениях, не превышающих 15%, дипольные моменты некоторых молекул возрастают на 1—2 D и, следовательно, степень ионности химических связей в них становится значительно выше.

Имеются также расчеты полных кривых изменения дипольных моментов или зарядов на атомах в ходе диссоциации молекул CO, HF и OH^{-1} (6-8), а также радикалов BH, CH и OH (9, 11). Как и следовало ожидать, в ходе гомолитической диссоциации дипольные моменты сначала возрастают до некоторой максимальной величины, а затем падают до нуля. Для ряда ионных молекул и радикалов, таких как HF и OH, положения максимумов μ почти совпадают с положениями минимумов на потенциальных кривых основного состояния, а рост μ невелик. В то же время, для менее полярных частиц максимум дипольного момента достигается при значительном удлинении связи, а его величина может возрасти почти на порядок. Оценки по приведенному выше способу показывают, что степень ионности связи молекулы CO, например, увеличивается в колебательно возбужденном состоянии до 40—50% по сравнению с 3—5% для основного состояния. Интересно отметить, что диссоциация радикала BH характеризуется пределами изменения μ почти от -1 до $+1,5$ D (9). Для CO и NO также предсказано изменение знака μ при растяжении химических связей (12), однако в этом случае эффект гораздо менее ярко выражен, поскольку $\mu_0 \approx 0$ при равновесном расстоянии r_0 .

Возрастание ионного характера химических связей в ходе их гомолитической диссоциации позволяет предложить простую модель для объяснения снижения энергий активации элементарных стадий каталитических реакций.

Как известно, возникновение энергетических барьеров при перестройке химических связей можно качественно отобразить пересечением соответствующих потенциальных кривых. Очевидно, что для менее крутой формы этих кривых величины барьеров (энергий активации) будут более низкими. Поэтому, если по каким-либо причинам потенциальные кривые становятся в ходе диссоциации химических связей более пологими, то энергетические барьеры будут снижаться. Несомненно, что такой причиной может быть взаимодействие заряда активного центра с существенно возросшим в колебательно возбужденном состоянии дипольным моментом молекулы.

Рассмотрим в качестве примера молекулу окиси углерода в электрическом поле единичного точечного заряда q . Эта модель может соответствовать адсорбции CO на поверхности окисного катализатора. Энергию взаимодействия дипольного момента μ молекулы CO (6) с точечным зарядом q легко оценить по формуле $E = \mu q / R^2$, где $R = 1,5 + \frac{1}{2} \Delta r$ (Å) — принятое расстояние от центра диполя до заряда. Из анализа формулы и рис. 2 следует, что, поскольку сравнительно небольшое удлинение Δr связи в молекуле окиси углерода сопровождается существенным увеличением дипольного

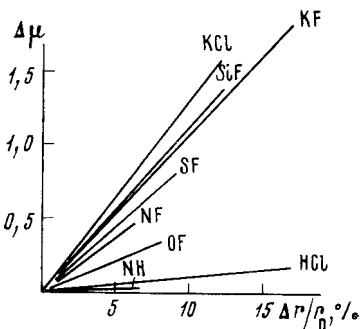


Рис. 1. Изменения дипольных моментов молекул и радикалов при удлинении химических связей

момента, то в ходе диссоциации $|E|$ будет возрастать, т. е. прочность связывания молекулы с заряженным центром будет увеличиваться. Этот эффект приведет к частичной компенсации энергии, требующейся для растяжения связи $C-O$, в результате чего ее потенциальная кривая станет менее крутой. Как изображено пунктиром на рис. 2, особенно сильно снизится ее средняя часть, а начальные и конечные участки, отвечающие меньшим величинам дипольных моментов, изменятся в гораздо меньшей степени.

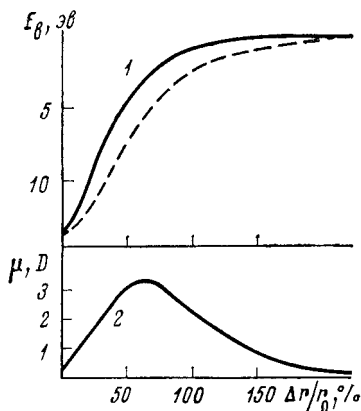


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость энергии связывания (1) и дипольного момента (2) молекулы CO от удлинения химической связи

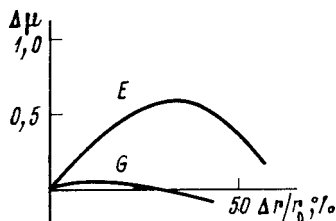


Рис. 3

Рис. 3. Изменение дипольного момента радикала OH при удлинении химической связи в основном и возбужденном состояниях

Обращают на себя внимание значительные величины оцененных энергий стабилизации колебательно возбужденной молекулы. Так, начальный участок кривой на рис. 2 для $\Delta r/r_0 \approx 50\%$ снизился почти на 30% (~ 60 ккал/моль). Если учесть дополнительное возрастание дипольного момента, которое вызовет поляризация молекулы в электрическом поле заряда q , то оцененные величины станут еще больше. Следует иметь в виду, что молекула окиси углерода не является типичным примером, так как обладает очень прочной связью. Для менее прочных молекул относительные понижения начальных участков потенциальных кривых при адсорбции должны быть гораздо больше.

Из сказанного выше можно сделать вывод, что рассмотренные эффекты должны в максимальной степени проявляться для слабо полярных молекул, адсорбированных центрами, которые обладают достаточно большими зарядами. Вместе с тем эти эффекты могут быть весомыми и в случаях прочной хемосорбции или внедрения молекул в координационную сферу металлокомплекса, когда важную роль начинают играть донорно-акцепторные взаимодействия и вклады ковалентных составляющих в химические связи. Для таких случаев есть теоретические и экспериментальные аргументы⁽¹³⁾ в пользу того, что свойства координационно связанных молекул должны быть похожими на свойства свободных молекул в их электроновозбужденных состояниях. Количественные квантовохимические расчеты поведения дипольных моментов при движении по потенциальным кривым возбужденного состояния молекул в литературе лишь только начинают проводиться. Однако уже имеющиеся сейчас несколько примеров свидетельствуют, что возрастание веса ионной составляющей при гомолитической диссоциации химических связей в возбужденном состоянии может быть гораздо более резким, чем в основном состоянии. Сказанное иллюстрирует рис. 3, на котором, по данным⁽¹¹⁾, изображена зависимость изменения дипольного момента ($\Delta\mu$, D) от относительного удлинения хи-

мической связи в основном (*G*) и возбужденном (*E*) состояниях радикала ОН.

Подводя общий итог изложенному выше, следует подчеркнуть, что согласно предложенной модели возможная причина снижения энергий активации каталитических реакций по сравнению с некаталитическими заключается в том, что при той же прочности химические связи в переходных комплексах, соответствующих пересечению потенциальных кривых, имеют более ионный характер, чем в исходных молекулах реагентов, и поэтому энергия стабилизации этих комплексов в электрическом поле каталитических центров больше энергии стабилизации менее полярных молекул реагентов. Это объяснение не следует противопоставлять стадийному механизму протекания каталитических реакций, поскольку оно относится к элементарным актам в каждой из стадий общего процесса.

Прямая экспериментальная проверка развитых воззрений связана с изучением формы потенциальных кривых хемосорбированных и внедренных в комплексы молекул. Задача эта чрезвычайно сложна и данные такого рода сейчас практически отсутствуют. Возможно, единственным исследованием, позволяющим судить о форме потенциальных кривых химических связей на поверхности, является проведенное недавно в ⁽¹⁴⁾ люминесцентное изучение состояния двоевязанного кислорода в нанесенной на силикагель пятиокиси ванадия. Полученные при этом результаты показывают, что начальный участок потенциальной кривой ванадильной связи соответствует «эффективной» энергии ее разрыва лишь ~35 ккал/моль, в то время как реальная энергия гомолитической диссоциации этой связи лежит в пределах 60—80 ккал/моль. Таким образом, потенциальная кривая связи V=O в нанесенной на поверхность пятиокиси ванадия действительно имеет менее крутую форму, чем это можно было бы ожидать, исходя из ее общей прочности. Очевидно, что дальнейшее накопление экспериментальных данных такого рода представляет принципиальный интерес для теории элементарного акта каталитических реакций.

Авторы выражают сердечную благодарность Г. М. Жидомирову за обсуждение результатов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
21 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. L. Matcha, J. Chem. Phys., v. 49, 1264 (1968); v. 53, 485 (1970). ² J. D. Petke, J. L. Whitten, J. Chem. Phys., v. 56, 830 (1972). ³ D. M. Silver, K. Ruedenberg, E. L. Mehler, J. Chem. Phys., v. 52, 1206 (1970). ⁴ P. A. O'Hare, A. C. Wahl, J. Chem. Phys., v. 53, 1469 (1970). ⁵ P. A. O'Hare, J. Chem. Phys., v. 59, 3842 (1973). ⁶ S. Green, J. Chem. Phys., v. 52, 3100 (1970). ⁷ E. Clementi, J. Chem. Phys., v. 36, 33 (1962). ⁸ W. Jakubetz, H. Lischka et al., Chem. Phys. Letters, v. 11, 38 (1971). ⁹ R. J. Blint, W. A. Goddard, J. Chem. Phys., v. 57, 5296 (1972). ¹⁰ C. C. Lie, J. Hinze, B. Liu, J. Chem. Phys., v. 57, 625 (1972). ¹¹ S. I. Chu, M. Yoshimine, B. Liu, J. Chem. Phys., v. 61, 5389 (1974). ¹² F. P. Billingsley, J. Chem. Phys., v. 62, 864 (1975). ¹³ R. McWeeny, R. Mason, D. C. Towl, Disc. Farad. Soc., v. 47, 20, 59 (1969). ¹⁴ А. М. Грицков, В. А. Швец, В. Б. Казанский, ДАН, т. 221, № 4, 1975.