

## Лекция 17.

Формальная кинетика фотохимических реакций (продолжение).

О.-К. стр. 171-172

Е. стр. 281-282

Эффект клетки.

Если фотодиссоциация  $A_2$  происходит в растворе, вязкость растворителя может снижать первичный квантовый выход. Суть *эффекта клетки* в том, что образовавшиеся под действием света частицы  $A$  не успевают разойтись (продиффундировать) на нужное расстояние. Возникает промежуточное состояние  $[A-A]$ , которое может рекомбинировать. Используем следующие уравнения, для описания процессов образования  $A$  в растворе: поглощение света, (1), диффузия из клетки, (2) и рекомбинация внутри клетки, (3):



Условие квазистационарности для концентрации «промежуточных» частиц  $[A-A]$  внутри клетки:

$$\psi_{\text{хим}} I_0^* = k_D [A-A] + k_{-1} [A-A] \quad (4)$$

$$[A-A] = \frac{\psi_{\text{хим}} I_0^*}{k_{-1} + k_D}$$

Скорость образования  $A$  в растворе определяется процессом (2):

$$r_D = k_D [A-A] = \frac{k_D \psi_{\text{хим}} I_0^*}{k_{-1} + k_D} \quad (5)$$

Эффективный квантовый выход в растворе равен:

$$\psi_{\text{эфф}} = \frac{r_D}{I_0^*} = \psi \times \frac{k_D}{k_D + k_{-1}} \quad (6)$$

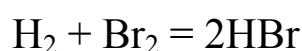
Константа скорости диффузии обычно обратно пропорциональна вязкости раствора.

$$k_D \sim 1/\eta$$

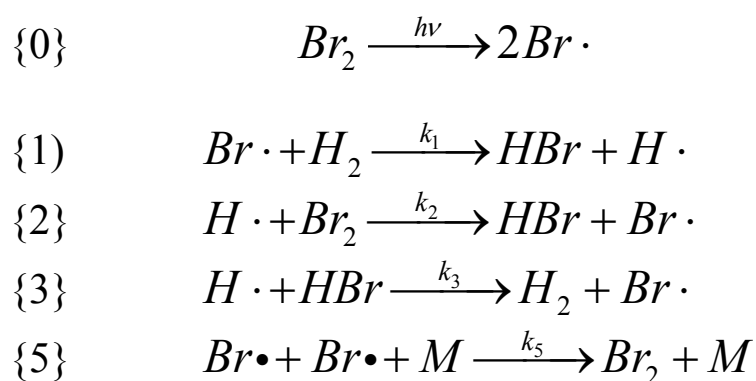
Эффект клетки может снизить первичный квантовый выход не более, чем в 10 раз.

### Примеры «эффекта клетки».

Фотохимическая реакция между водородом и бромом.



Механизм реакции:



Если систему облучить светом, то атомы брома будут образовываться из электронно – -возбужденных молекул  $\text{Br}_2$  уже при комнатной температуре. При этом свет поглощается непрерывно в диапазоне 500 -580 нм. Это соответствует энергии до 290 кДж/моль. Энергия диссоциации в основном электронном состоянии составляет 194 кДж/моль, т.е. значительно меньше. Считается, что один из атомов брома образуется в электроновозбужденном состоянии:

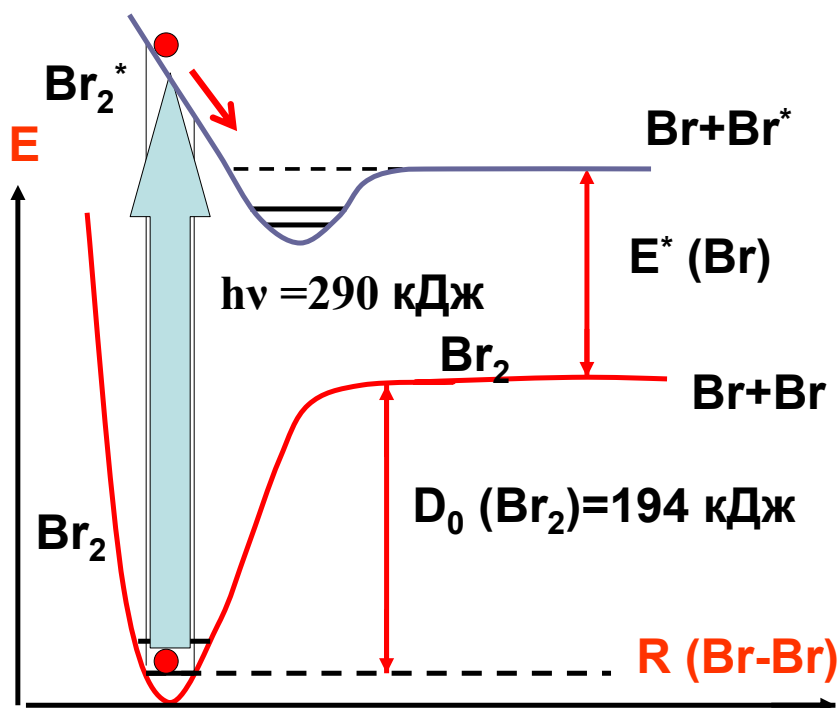


Рис. 1. Фотодиссоциация молекул  $Br_2$ .

Скорость реакции {0} определяется соотношением:

$$r_0 = \psi I_0^*$$

где  $I_0^*$  — количество поглощенных квантов,  $I_0^* = \frac{S \times I_0 (1 - e^{-\varepsilon_\lambda L [Br_2]})}{V}$ .

В качестве механизма гибели атомов брома рассматривается реакция {5}.

Поскольку на стадии развития цепи (реакции {1} - {3}) выполняются условия квазистационарности для атомов брома и водорода (см. лекцию 6), условие квазистационарности для атомов брома во всей системе дополнительно требует

$$r_0 = \psi I_0^* = r_5 = k_5 [Br]^2 [M] \quad (7)$$

Отсюда стационарная концентрация атомов Br равна:

$$[Br] = \left( \frac{\psi I_0^*}{k_5 [M]} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

Скорость термической (ее иногда называют темновой) реакции, описывается уравнением:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \left( \frac{2k_1 \sqrt{K} [Br_2]^{\frac{1}{2}} [H_2]}{1 + \frac{k_3 [HBr]}{k_2 [Br_2]}} \right) \quad (9)$$

Вывод этого уравнения можно найти в лекции 6. Он основан на предположении об установлении в системе квазиравновесия между атомами  $Br$  и молекулами  $Br_2$ . Такое предположение уместно для термической реакции (500-600К), но не годится для реакции, протекающей под действием света.

В уравнении (9), поэтому, нужно заменить сомножитель, определяющий концентрацию атомов брома в термической реакции,  $\left( \sqrt{K} [Br_2]^{\frac{1}{2}} \right)$ , на выражение (8).

Получаем выражение для скорости фотохимической реакции:

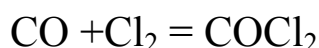
$$\frac{d[HBr]}{dt} = \left( \frac{2k_1 \left( \frac{\psi I_0^*}{k_5 [M]} \right)^{\frac{1}{2}} [H_2]}{1 + \frac{k_3 [HBr]}{k_2 [Br_2]}} \right) \quad (10)$$

Вторичный квантовый выход химической реакции, т.е. квантовый выход по  $HBr$

$$\psi' = \frac{1}{I_0^*} \frac{d[HBr]}{dt} = \left( \frac{2k_1 \left( \frac{\psi}{k_5 [M] I_0^*} \right)^{\frac{1}{2}} [H_2]}{1 + \frac{k_3 [HBr]}{k_2 [Br_2]}} \right) \quad (11)$$

по экспериментальным данным близок к единице.

Для цепной фотохимической реакции



вторичный квантовый выход равен 1000.

Катализ.

БВР 13-21, 136-139

## Обсуждение понятий «катализ» и «катализатор».

Катализ - это слово, объединяющее довольно разнообразные явления. Речь идет об увеличении скорости химической реакции при постоянных температуре и давлении. Вспомним формулу

$$r = r_f - r_r = \frac{k_f [\text{Re}]}{R} \times \left( 1 - e^{\frac{\Delta G}{RT}} \right)$$

Здесь  $r, r_f, r_r$  - наблюдаемая скорость реакции, скорость прямой и обратной реакций, соответственно;  $k_f$  - константа скорости прямой реакции,  $[\text{Re}]$  - концентрация

реагента,  $\Delta G$  - энергия Гиббса (не стандартная !) нашей реакции.

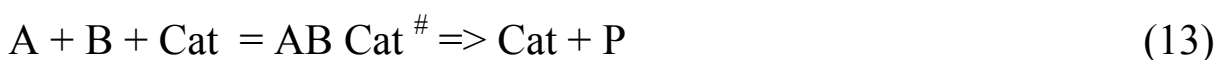
Выражение в скобках определяет направление химической реакции. Скорость реакции положительна, т.е. реакция преимущественно идёт в прямом направлении, если энергия Гиббса реакции отрицательна. Однако, и при отрицательном значении энергии Гиббса скорость процесса может быть очень низкой, практически нулевой. Катализ может увеличить первый множитель в правой части, а именно константу скорости прямой реакции,  $k_f$ . Согласно IUPAC, «катализатор – это вещество, увеличивающее скорость химической реакции, не изменяя её стандартную энергию Гиббса».

Катализатор участвует в химической реакции, но не расходуется в ней.

1) Принято сравнивать сравнить константы скорости некаталитической



и каталитической реакции



в рамках ТАК.

Для константы скорости реакции (12) получаем:

$$k = \frac{kT}{h} \times \frac{Q^{\#}}{Q_A Q_B} \times e^{-\frac{E_{ТАК}}{RT}} \quad (14)$$

Для каталитической реакции (13)

$$k_{Cat} = \frac{kT}{h} \times \frac{Q_{Cat}^{\#}}{Q_A Q_B Q_{Cat}} \times e^{-\frac{E_{ТАК,Cat}}{RT}} \times [\text{Cat}] \quad (15)$$

Выражение для отношения скоростей каталитической и некаталитической реакций (см.рис.2):

$$\frac{r_{Cat}}{r} = \frac{k_{Cat}}{k} = \frac{Q_{Cat}^{\#}}{Q^{\#} Q_{Cat}} \times [Cat] \times e^{-\frac{(E_{ТАК,Cat} - E_{ТАК})}{RT}} \quad (16)$$

Удобно отнести (16) к единичной концентрации катализатора.

Принято считать, что катализ – это, прежде всего, уменьшение энергии активации,

$E_{ТАК,Cat}$ . При этом отношение скоростей (16) возрастает.

Некоторые примеры:

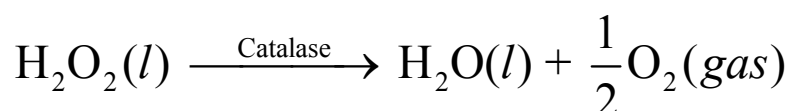


Таблица. Скорость разложения перекиси водорода. (T = 300K)

Катализатор	Скорость, $-\frac{d[H_2O_2]}{dt}$ , (М/сек)	$E_a$ (кДж/моль)
Нет	$10^{-8}$	71
HBr	$10^{-4}$	50
Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	$10^{-3}$	42
Каталаза	$10^7$	8

Как видно из таблицы, изменение скорости реакции за счет катализа может составить пятнадцать порядков. Выигрыш одиннадцати порядков в этом конкретном случае достигается за счет уменьшения энергии активации. Остальные четыре порядка вызваны предэкспоненциальным множителем в (16).

Каталитический и некаталитический пути реакции можно себе представить следующим образом:

**Катализ**

$$\frac{r_{Cat}}{r} = \frac{Q_{Cat}^{\#}}{Q^{\#} Q_{Cat}} \times [Cat] \times e^{-\frac{(E_{TAK,Cat} - E_{TAK})}{RT}}$$

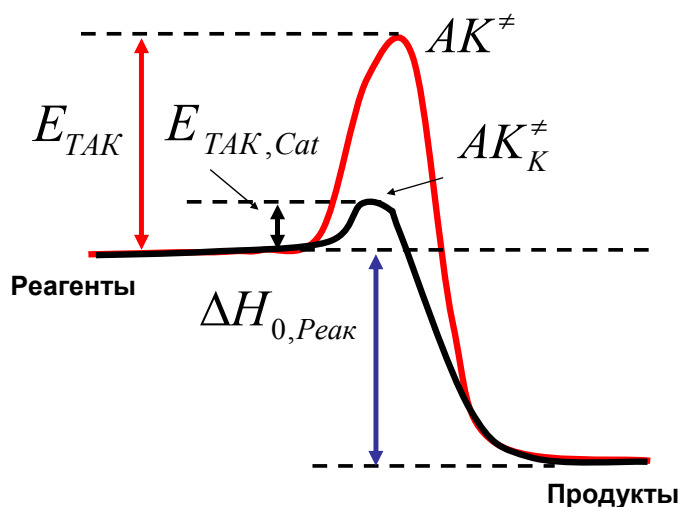
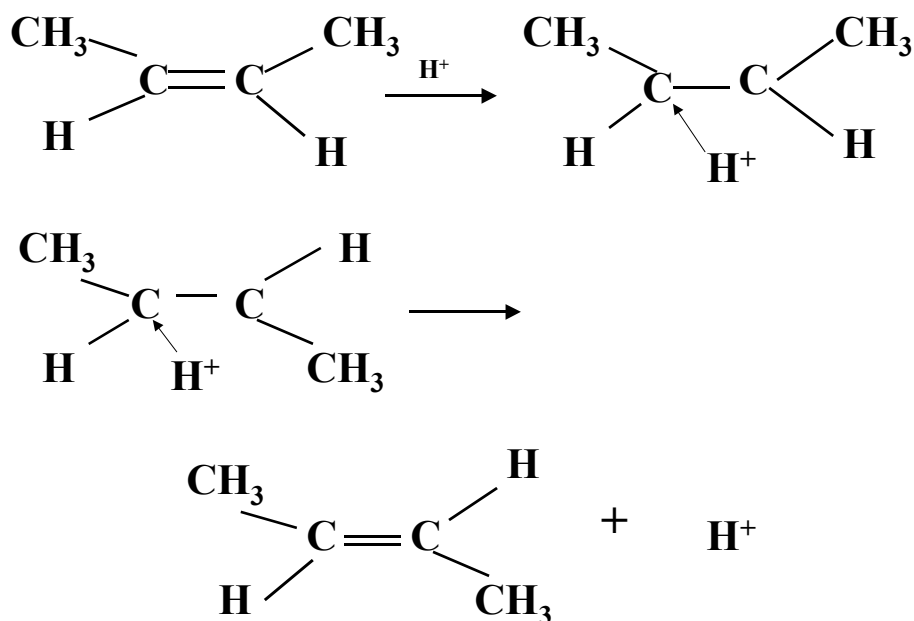


Рис. 2. Сравнение скоростей и кинетических параметров каталитической реакции (черная кривая) и реакции, протекающей в отсутствие катализатора (красная кривая), в рамках ТАК.

Иногда механизм катализа можно себе представить весьма наглядно. Мономолекулярная реакция изомеризации бутилена-2 катализируется в жидкой фазе ионами водорода. Вращение группы  $\text{СН}_3$  вокруг двойной связи требует очень высокой энергии активации. Взаимодействие иона водорода (катализатора!) с исходной молекулой приводит к разрыву двойной связи, при этом активационный барьер вращения заметно понижается.



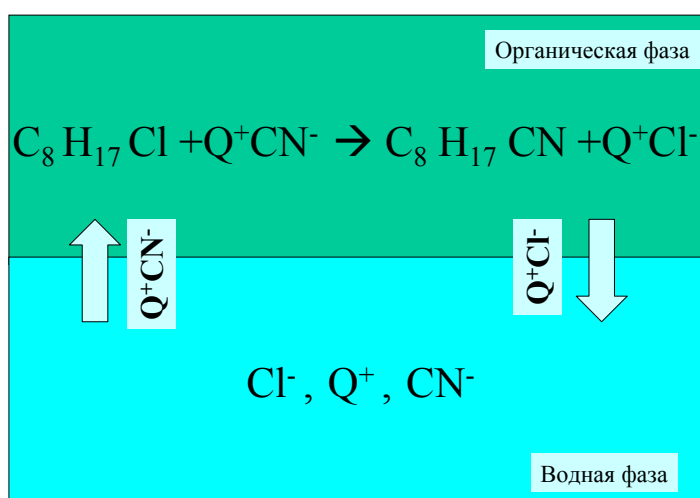
В терминологии ИЮПАК каталитические процессы разделены на *гомогенные* и *гетерогенные*. В первом случае реагенты и катализатор находятся в одной фазе. Чаще всего речь идет о жидком растворе. При гетерогенном катализе катализатор и реагенты – компоненты разных фаз. Характерный пример – катализ газовой или жидкофазной реакции на твердой поверхности.

Словарь IUPAC выделяет помимо гетерогенного и гомогенного катализа *автокатализ*, *межфазный катализ (phase-transfer)*, *бифункциональный* и *мицеллярный* катализ и т.д. При автокатализе катализатором служит один из продуктов. Бифункциональным называется катализатор, в котором две функциональные группы участвуют в процессе.

При межфазном и мицеллярном катализе ускорение реакции достигается за счет увеличения эффективной концентрации реагентов в реакционной зоне, а не за счет изменения энергии активации. Это – «катализ доставки». Межфазный катализ происходит в том случае, когда реагенты находятся в несмешивающихся фазах и не могут перейти границу раздела. Роль катализатора состоит в переносе реагента через границу (рис. 3а). Мицеллярный катализ возможен в коллоидных растворах при концентрации ПАВ выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Реакция переносится внутрь мицеллы, где в ограниченном пространстве создаются высокие концентрации реагентов или достигается выгодная ориентация реагирующих частиц (рис. 3б).



## Межфазный (phase-transfer) катализ



$Q^+$  ( $R_4P^+$  ...) - межфазный катализатор

Рис.3а. «Межфазный катализ». Катализатор  $Q^+$  доставляет цианид-ион в органическую фазу.

## Мицеллярный катализ

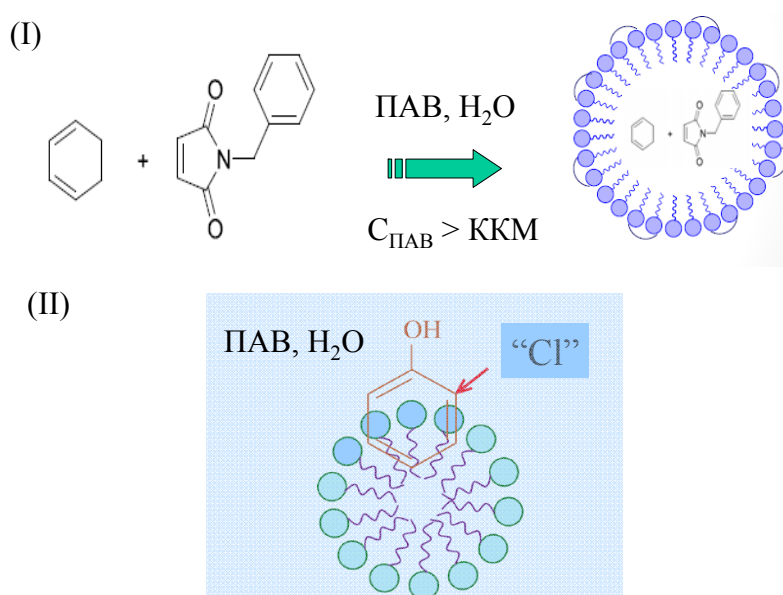


Рис.3б. Два возможных механизма мицеллярного катализа. (I) – реакция (на рисунке – реакция Дильса-Альдера) может проходить внутри мицеллы, в ограниченном объеме, где концентрация реагентов будет высокой и, (II), реагент может быть соответствующим образом сориентирован на поверхности мицеллы для проведения селективной реакции. На рисунке – избирательный синтез орто-хлорфенола в водном мицеллярном растворе.

Понятие *нанокатализ* в словаре IUPAC пока отсутствует, однако, в текущей литературе его используют охотно. Речь идёт о каталитическом действии частиц диаметром  $\sim 1 - 100$  нм.

Существуют несколько характеристик катализатора и процесса катализа. *Активность* и *селективность* катализатора – это качественные и иногда количественные характеристики. Селективный катализатор позволяет получать основной продукт и избегать получения продуктов побочных реакций. Доля побочного продукта (в процентах!) может служить мерой *селективности*.

В гомогенном катализе *активность* характеризуют отношением скорости реакции к концентрации катализатора, в гетерогенном – отношением скорости реакции к площади поверхности катализатора или к его массе. Для сравнения катализаторов, работающих в одном и том же процессе, используют отношение активностей.

Более точной, хотя и трудно определяемой характеристикой активности катализатора служит величина **ТОФ** (turnover frequency, по-русски – «число оборотов»). Это максимальное количество молекул (молей) продукта, образовавшееся в единицу времени на одном активном центре (реально – на одной молекуле, одном моле) катализатора.

$$TOF = \frac{r_{x_{\text{lim}}}}{[Cat]} \{s^{-1}\}$$

Подчеркнем, что **ТОФ** рассчитывается именно при максимальной скорости, причем максимум должен быть достигнут при увеличении концентрации реагентов. Этим доказывается, что возможности катализатора используются полностью. Если условие максимальной не выполнено, **ТОФ** перестает быть разумной характеристикой катализатора (например, при специфическом кислотном катализе, см. уравнение 27).

Параметр **ТОФ** пришёл из ферментативного катализа. Это, фактически,  $k_2$  в схеме Михаэлиса-Ментен. **ТОФ** можно рассчитывать и для гетерогенных каталитических реакций, когда работает похожий механизм Ленгмюра-Хиншельвуда. Условия материального баланса в схемах Михаэлиса-Ментен-Ленгмюра-Хиншельвуда как раз и предполагают, что катализатор – «в недостатке», т.е. работает в полную силу.

Размерность **ТОФ** – время в «минус первой степени».

Для природных катализаторов возможны  $TOF = 10^6 \text{ сек}^{-1}$ . Для искусственных катализаторов  $TOF = 10^{-2} - 10^2 \text{ сек}^{-1}$ .

**ТОН** (turnover number) – это количество молей продукта (молекул продукта) образовавшихся на одном моле (одном центре) катализатора, до тех пор, пока катализатор полностью не потерял свою активность. У идеального катализатора **ТОН** равен бесконечности. У реальных катализаторов параметр обычно меняется от 100 до 1000000.

Интересно сравнить активности гомогенного и гетерогенного катализа при одинаковой массе катализатора. Пусть энергия активации для одной и той же реакции в обоих вариантах одинакова. Тогда отношение констант скоростей будет равно

$$\frac{r_{Het}}{r_{Homo}} = \frac{k_{Het}}{k_{Homo}} = \frac{Q_{Het}^{\#} Q_{Homo}}{Q_{Homo}^{\#} Q_{Het}} \times \frac{[Het]}{[Homo]} \quad (17)$$

Если предположить, что отношение сумм по состоянию приблизительно равно единице, то отношение констант скоростей будет равно отношению концентраций активных каталитических центров при гетеро- и гомогенном катализе

$$\frac{r_{Het}}{r_{Homo}} = \frac{k_{Het}}{k_{Homo}} \approx \frac{[Het]}{[Homo]} \quad (18)$$

Количество вещества в обоих случаях одинаково. Разница состоит лишь в том, что при гомогенном катализе работают все атомы вещества-катализатора, а при гетерогенном – только атомы поверхности. Для простых тел (сфера, куб) отношение поверхности к объему увеличивается обратно пропорционально линейному размеру (радиусу, ребру куба). Если катализатор представляет собой кубики с ребром  $10^{-6}$  м, то отношение

$$\frac{[Het]}{[Homo]} \approx \frac{S \times \Delta l}{V} = \frac{6 \times 10^{-12} \times 5 \times 10^{-10}}{10^{-18}} = 3 \times 10^{-3}$$

здесь  $\Delta l$  - толщина поверхностного слоя в метрах (т.е. 0,5 нм).

Для наночастиц активности гомо- и гетерогенного катализатора с точки зрения нашей простой модели будет почти одинакова. Отсюда – стремление к получению наночастиц и нанокатализу.

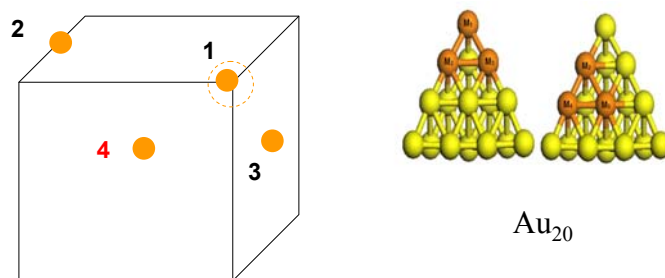
#### Активный центр, каталитический центр.

Это понятие активно используется в гетерогенном катализе. Активный (каталитический) центр – это группа атомов на поверхности, на которой происходит адсорбция реагентов и идет катализ данной химической реакции. Не всякий адсорбционный центр является каталитическим – адсорбционных центров может быть существенно больше. На одном и том же катализаторе существует порой несколько типов каталитических центров. Катализ различных реакций может идти на разных центрах (см. раздел «Размерные эффекты в катализе»)

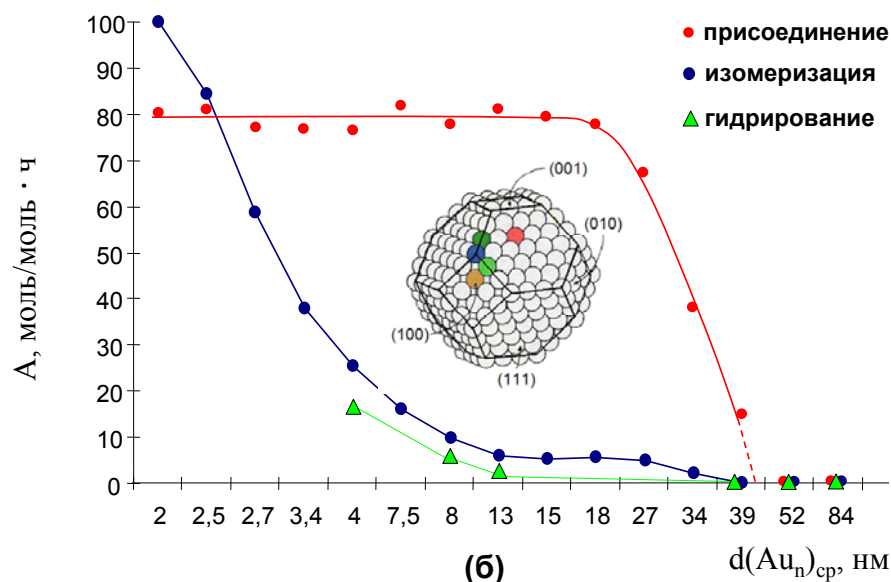
#### Размерные эффекты в катализе.

На рис. 4а представлена простейшая модель, объясняющая, почему при уменьшении размера наночастицы удельная каталитическая активность растет, и почему для различных катализируемых реакций она может расти по-разному. Реакция может катализироваться различными типами поверхностных атомов. Доля каждого из таких типов при уменьшении размера частицы растет по-разному. Куб – простейшая модель наночастицы (см. рис. 4а). Здесь три типа поверхностных атомов: в вершине (1), на ребре (2), на грани (3). Каждый атом может служить каталитическим центром. Атом (4) находится в объеме куба и не участвует в катализе. Если объем куба уменьшить в  $n$  раз,

доля атомов (1) в общем количестве атомов, составляющих куб, увеличится в  $n$  раз, доля атомов (2) увеличивается в  $n^{2/3}$  и т.д. На рис. 4б показано, как растет каталитическая активность катализатора  $Au$  в трех различных реакциях при уменьшении размера частицы. Рост активности практически пропорционален росту доли определенных поверхностных атомов.



(a)



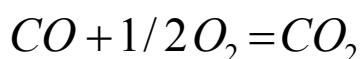
(б)

Рис. 4. Изменение каталитической активности наночастиц с изменением размера. (а) Куб – простейшая модель наночастицы. Показаны три типа поверхностных атомов: в вершине (1), на ребре (2), на грани (3). Атом (4) находится в объеме куба и не может

участвовать в катализе. У кластеров  $Au_{20}$  два типа каталитических центров «вершина-ребра» и «ребро-грань». Центры состоят из трех атомов. Тройки выделены оранжевым цветом.

(б) Зависимость каталитической активности золота в реакциях присоединения, изомеризации, гидрирования аллилбензола от размера частицы (кубо-октаэдрон)  $Au$ . Цветом отмечен атом на поверхности кубо-октаэдрона золота, который, по-видимому, катализируют данную реакцию. (Mohr C., Claus P. // *Science Progress* 2001, V.84, №4, P. 311)

Другой пример размерного эффекта в нанокатализе – ускорение реакции окисления  $CO$



атомами золота, напыленными на подложку из смешанного окисла  $Mo$  и  $Ti$  (см. рис. 5). В этой системе наблюдались максимумы каталитической активности, соответствующие определенному количеству атомов золота на поверхности. Показано, что  $TOF$  катализатора достигает наибольшего значения при толщине напыления в  $1+1/3$  монослоя. По-видимому, это оптимальная конфигурация для данной реакции (желтые атомы – первый слой  $Au$ , красные половина следующего). Другие толщины работают хуже. По мнению авторов,  $CO$  располагается на втором слое, а молекула кислорода – на первом. Причём в удерживании кислорода, по-видимому, участвует и подложка. Иначе непонятно, почему структура толщиной, например, в  $2+1/3$  слоя не работает столь же эффективно.

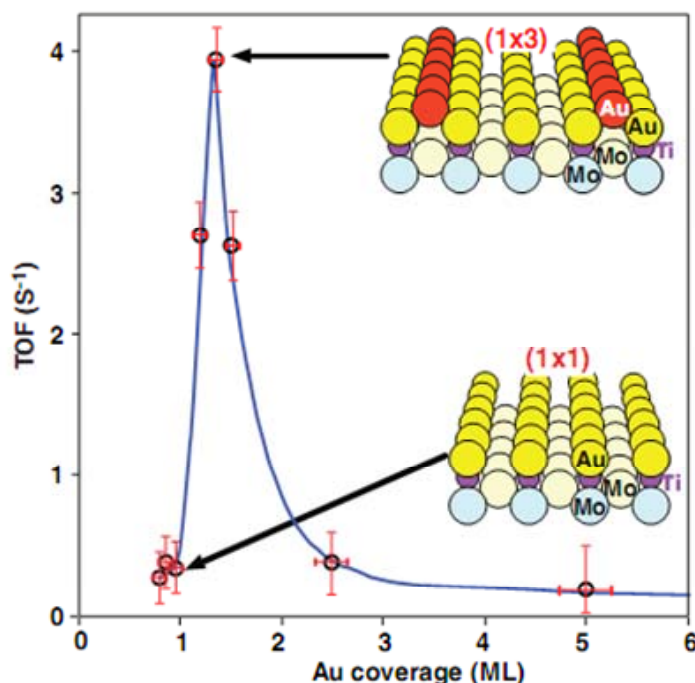


Рис. 5.  $TOF$  для реакции окисления  $CO$  молекулярным кислородом на атомах золота, напыленных на подложку из оксидов молибдена и титана. Максимум соответствует напылению  $4/3$  монослоя (см. верхний рисунок, желтые и красные шары – атомы  $Au$ , шары других цветов – подложка). M.Chen & D. Goodman, *Science*, V.306, p.252 (2004)

Селективность катализаторов может достигаться за счет пористых структур, например, цеолитов. Их называют молекулярные сита. Размер сквозных пор - меньше 1 нм (микропоры). Катализатор располагается внутри структуры. Нежелательные реагенты или продукты отсекаются узкими каналами (см. рис.6). В первом случае (верхний рисунок) мы видим, как отделяются нежелательные реагенты - разветвленные алканы, а линейные реагенты вступают в каталитическую реакцию, дегидрируются и ароматизируются. Во втором случае (нижний рисунок) поры препятствуют образованию орто- и мета- ксилолов, не допуская, по-видимому, образования соответствующих активированных комплексов. В продуктах – только пара-ксилол, наименее разветвленный изомер.

### Молекулярно-селективные катализаторы



Рис.6 . Молекулярные сита: разделение реагентов и продуктов с разной пространственной структурой. (Из работ профессора И.И. Ивановой).

Гомогенный кислотно-основной катализ.

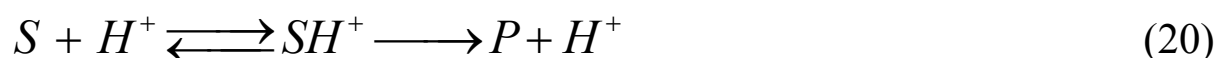
Э.- К. стр. 333-336.

БВР. стр. 42-47.

Некоторые реакции в жидкой фазе катализируются в присутствии кислот и оснований. Рассмотрим кислотный вариант катализа. Реакция



которая идет медленно, существенно ускоряется в кислой среде за счет действия катиона  $\text{H}^+$  :



Предполагают, что на стадии образования комплекса устанавливается квазиравновесие:



Вторая стадия процесса – медленная,



Эффективная константа скорости процесса будет зависеть от концентрации ионов  $H^+$  в растворе

$$K_c \times [S] \times [H^+] = [SH^+]$$

$$r = k_2 [SH^+] = k_2 \times K_c \times [S] \times [H^+] = k_{эфф} [S] \quad (23)$$

Это - *специфический кислотный катализ*. В буферном растворе скорость реакции (23) не будет меняться при добавлении кислоты (см. рис. 2 в лекции 18).

$K_c$  – размерная константа (размерность – {1/концентрация}), связанная с термодинамической константой  $K_c^\otimes$

$$K_c = K_c^\otimes \times \frac{1}{c^0}$$

В водной среде  $H^+$  гидратирован. Его часто обозначают формулой  $H_3O^+$ . Согласно современным представлениям, наиболее распространенная форма гидратированного протона – это кластер состава  $H^+(H_2O)_6$ . Однако, существуют и другие кластеры. Для всех подобных структур в воде предложено общее обозначения  $H^+_{(aq)}$ . В наших формально кинетических записях мы используем наиболее простую форму  $H^+$ .

С помощью уравнения баланса массы из уравнения (23) получим выражение для эффективной константы скорости при специфическом катализе, в предположении, что начальная концентрация реагента высока, и он расходуется медленно. Продукт  $P$  не следует учитывать в уравнении баланса для  $[S]$ :

$$\begin{aligned} [S]_0 &= [S] + [SH^+]; \quad [S]_0 - [S] = [SH^+] \\ [S]_0 - [S] &= K_c \times [S] \times [H^+]; \\ [H^+] &\gg [SH^+]; \quad [S]_0 \gg [P] \end{aligned} \quad (24)$$

$$[S] = \frac{[S]_0}{1 + K_c[H^+]} \quad (25)$$

$$r = k_2[SH^+] = \frac{k_2 K_c [H^+][S]_0}{1 + K_c[H^+]} = k_{eff}[S]_0 \quad (26)$$

$$k_{eff} = \frac{k_2 K_c [H^+]}{1 + K_c[H^+]} \quad (27)$$

Уравнение (26) хорошо описывает начальные скорости реакции специфического катализа.

В кислой среде при больших концентрациях  $H^+$  эффективная константа скорости равна истинной константе  $k_2$ :

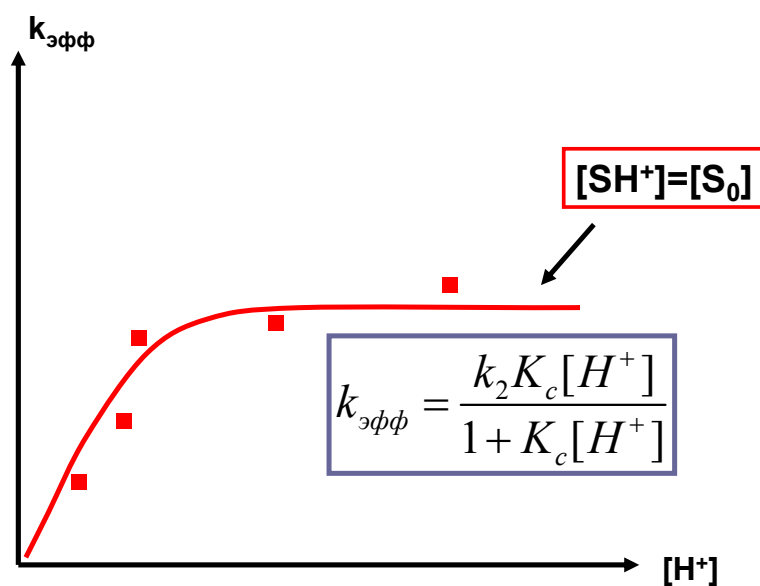


Рис. 7. Зависимость эффективной константы скорости специфического кислотного катализа от концентрации  $[H^+]$ . Разбавленный раствор! Когда весь реагент  $S_0$  связан в комплекс  $SH^+$ , эффективная константа перестает зависеть от концентрации.



Зависимости обратного значения эффективной константы  $\left(\frac{1}{k_{eff}}\right)$  от обратной концентрации  $\frac{1}{[H^+]}$  позволяет определить оба кинетических параметра ( $k_2, K_c$ ).

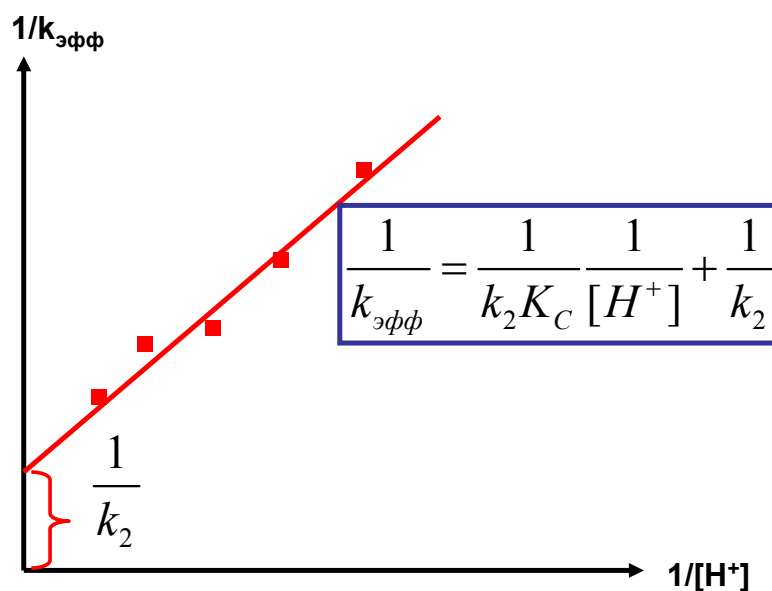


Рис. 8. Определение кинетических параметров для реакции специфического кислотного катализа. Разбавленный раствор.

Сравнение схемы специфического гомогенного кислотного катализа со схемой Михаэлиса – Ментен – Ленгмюра - Хиншельвуда.