

INTRODUCTION  
TO THE CHEMISTRY  
OF CATALYTIC  
REACTIONS

V. F. SHVETS

*The importance of catalytic reactions in chemistry and chemical technology development is discussed. As an introduction to chemistry of catalytic reactions, a detail mechanism of homogeneous catalytic reactions is outlined.*

**Обсуждена роль каталитических реакций в развитии химии и химической технологии. В качестве введения в химию каталитических реакций рассмотрен детальный механизм гомогенного катализа.**

© Швец В.Ф., 1996

## ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В. Ф. ШВЕЦ

Российский химико-технологический университет  
им. Д.И. Менделеева

Еще на заре развития химической науки при первых систематических исследованиях химии обратили внимание на необычное явление – влияние на протекание многих реакций веществ, участие которых в химических превращениях видимым образом не проявляется. Эти вещества, остающиеся после завершения химического процесса без изменений, вызывали протекание ряда реакций, неосуществимых в их отсутствие, или заметно ускоряли некоторые известные реакции. Общий характер этих явлений первым отметил в своей классической работе в 1835 году Берцелиус, отнеся все эти факты к некоей “каталитической силе”, исходящей от определенных веществ – катализаторов. К известным уже к тому времени примерам каталитических реакций относятся гидролиз крахмала с образованием декстрина, а затем глюкозы под действием минеральных кислот (Пармантье, 1781; Кирхгоф, 1812), этерификация уксусной кислоты в присутствии минеральных кислот (Шееле, 1797), дегидратация спиртов на глине (Пристли, 1783; Дейхман, 1797), влияние оксидов азота на окисление диоксида серы (Дезорм, Клеман, 1806), разложение аммиака и пероксида водорода под влиянием различных твердых тел (Тенар, 1813 – 1818), окисление углеводов до оксида углерода и водорода при комнатной температуре в присутствии платины (Дэви, 1817; Доберейнер, 1821), быстрое горение водорода в присутствии измельченной платины (Доберейнер, 1822).

После обобщений Берцелиуса были развернуты систематические исследования явлений катализа. Среди них можно выделить работы А.М. Бутлерова (1869 – 1874) по гидратации олефинов в спирты в присутствии серной кислоты, открытую им реакцию каталитической полимеризации непредельных углеводов при катализе  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $BF_3$ . В 1871 году М.М. Зайцев впервые осуществил каталитическое гидрирование нитросоединений в амины молекулярным водородом при катализе платиной. В 1881 году М.Г. Кучеров открыл реакцию гидратации ацетилена в ацетальдегид при катализе солями ртути. В.Н. Ипатьев (1910) впервые показал высокую эффективность сочетания катализа с высоким давлением. С этими исследованиями связано начало применения катализаторов в промышленном масштабе. Основой первого промышленного производства, базирующегося на использовании гетерогенного катализатора, явился процесс Дикона – получение хлора окислением хлористого водорода

при 400°C в присутствии солей меди, нанесенных на шамот. Позднее чисто эмпирическим путем Митташ нашел промышленный катализатор синтеза аммиака из элементов, последовательно испытывав для этого около 20 тысяч различных веществ. Первые заводы каталитического синтеза аммиака были спроектированы Бошем и пущены в Германии в 1913 и 1916 годах (процесс Габера–Боша). В это же время начали использовать платину в качестве промышленного катализатора окисления диоксида серы в серный ангидрид, которую вскоре заменили на более дешевый оксид ванадия. Платиновую сетку стали использовать в качестве катализатора для промышленного окисления аммиака до монооксида азота.

К началу века относится интерпретация каталитических процессов с точки зрения кинетики, термодинамики и механизма, данная Оствальдом, Боденштейном, Бренстедом и Вант-Гоффом. По определению Оствальда (1902) катализатором называется “любое вещество, которое изменяет скорость реакции, но при этом не появляется в конечных продуктах последней”. Катализатор может ускорить только термодинамически возможную реакцию. Любое увеличение константы скорости прямой реакции связано с соответствующим увеличением константы скорости обратной реакции, поэтому при действии катализатора термодинамическое равновесие не нарушается.

Катализ и катализаторы подразделяются на гомогенные и гетерогенные. В первом случае катализатор находится в той же фазе, в которой находятся реагирующие вещества (как правило в растворе, но известны примеры и газообразных катализаторов для газофазных реакций). Во втором случае катализатор образует отдельную фазу, обычно твердую, и реакция происходит на поверхности, отделяющей эту фазу.

Каталитический процесс всегда представляет собой некоторую последовательность химических стадий, в которых участвует катализатор. При этом он обязательно образует одно или несколько промежуточных соединений, а затем регенерируется. В простейшем случае промежуточное соединение одно, а стадий – две. Например, механизм каталитического действия катализатора (К) на реакцию



может состоять в образовании промежуточного соединения (АК) по реакции



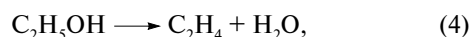
которое затем, взаимодействуя со вторым реагентом, образует конечный продукт с регенерацией катализатора в исходной форме:



Сложение реакций (2) и (3) дает реакцию (1). Если каждая из реакций (2) и (3) протекает быстрее ре-

акции (1), имеет место катализ. При гомогенном катализе промежуточные соединения находятся в растворе, при гетерогенном катализе образуются поверхностные соединения в результате взаимодействия реагентов с веществом твердого катализатора.

Требования школьной программы и материал учебников в основном ограничиваются примерами и представлениями, изложенными выше. Вместе с тем эта информация ни в коей мере не отражает места, которое катализ занимает в современной химической науке и промышленности. В промышленности органического синтеза объем химической продукции, производимой сейчас с применением катализаторов, приближается к 90%. Это дает возможность решать с помощью использования каталитических реакций ключевые проблемы повышения экономической эффективности химических производств. Применение катализаторов позволяет находить новые пути синтеза необходимых химических продуктов из более доступного и дешевого сырья по реакциям, которые зачастую неосуществимы без использования катализаторов. Другой путь экономии затрат на сырье состоит в использовании катализаторов, повышающих селективность используемых в промышленности химических реакций. Правильно подобранный катализатор позволяет направлять процесс только или преимущественно по одному из нескольких термодинамически возможных направлений и избежать расходования сырья на образование побочных и ненужных продуктов. В качестве иллюстрации такого действия катализаторов можно привести реакцию термического разложения этилового спирта. При нагревании паров спирта до 600°C без катализаторов образуется сложная смесь продуктов, состоящая из водорода, паров воды, ацетальдегида, этилена и других веществ, образующихся в основном по реакциям:



Проблему селективности этих процессов решают катализаторы. Оксид алюминия направляет реакцию преимущественно в сторону образования этилена (реакция (4)), а металлическая медь селективно ускоряет реакцию (5). При этом для получения высокого выхода желаемого продукта по какой-либо каталитической реакции температура должна быть, конечно, существенно ниже (до 400°C). Снижение температуры необходимо в данном случае для уменьшения скорости суммарного неселективного некаталитического процесса, протекающего параллельно с более быстрой селективной каталитической реакцией (4) или (5). Снижение температуры реакции при использовании катализаторов может быть весьма существенным (до нескольких сот градусов). Это обычно приводит к возможности одновременного снижения давления, что в совокупности дает ощутимую экономию энергетических

затрат и повышает эффективность производства. Другими, не менее важными, преимуществами каталитических процессов являются, как правило, более благоприятные экологические показатели (из-за уменьшения количества побочных продуктов, попадающих в конечном итоге в окружающую среду) и меньшие капитальные затраты из-за использования реакторов меньшего объема, требующихся для проведения более быстрых каталитических реакций.

После упомянутых первых промышленных каталитических процессов синтеза аммиака, оксида азота и серного ангидрида перечисленные преимущества катализа были широко использованы быстро развивавшейся промышленностью нефтепереработки и нефтехимии. Из наиболее масштабных и экономически эффективных применений катализа в промышленности следует отметить каталитический крекинг углеводородов нефти на алюмосиликатных катализаторах, широко применяемый с начала 40-х годов после разработок Гудри для производства высокооктановых бензинов. Для улучшения качества бензинов с начала 50-х годов в промышленности нефтепереработки широко используются каталитические реакции циклизации и ароматизации углеводородов на платине с добавками родия, оксиде молибдена или оксиде хрома, нанесенных на оксид алюминия, обработанный фтористым водородом (процессы риформинга). Этими методами во всем мире производят сотни миллионов тонн высококачественного моторного топлива. Из каталитических процессов нефтехимии и органического синтеза, внедрение которых кардинально повлияло на химизацию других отраслей промышленности, можно отметить дегидрирование изопентана в изопрен и бутана в бутадиен ( $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), этилбензола в стирол ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), синтез этилового и изопропилового спиртов гидратацией этилена и пропилена ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  на  $\text{SiO}_2$ ), окисление бензола и бутилена в малеиновый ангидрид ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), *o*-ксилола и нафталина во фталевый ангидрид ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), этилена в оксид этилена (Ag), метанола в формальдегид (Ag), окислительный аммонолиз пропилена в акрилонитрил ( $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ ), синтез метанола из оксида углерода и водорода ( $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), полимеризацию этилена при низком давлении ( $\text{TiCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ) и многие другие.

Методы подбора катализаторов в этих процессах ушли далеко вперед по сравнению с упомянутым выше эмпирическим подходом Митташа при поиске катализатора синтеза аммиака. Механизм многих каталитических реакций, включающий последовательность элементарных стадий, скорости их протекания, идентификацию промежуточных продуктов взаимодействия реагентов с катализатором, установлен в настоящее время с большой степенью достоверности. Это позволяет обоснованно выбирать и создавать каталитические системы, проявляющие необходимую активность и селективность в отношении нужных реакций. В большей степени

это относится к гомогенным катализаторам и гомогенному катализу, отдельные стадии которого легче моделировать, а промежуточные соединения часто можно выделять или надежно идентифицировать физико-химическими методами. Установленные закономерности гомогенного катализа используются для более глубокого понимания механизма гетерогенного катализа. Рассмотрим эти закономерности в качестве введения в химию каталитических реакций.

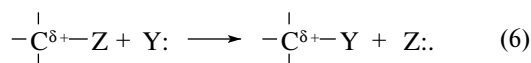
Гомогенно-каталитические реакции в растворах по типу катализаторов и механизму их взаимодействия с реагентами классифицируются на нуклеофильные, кислотно-основные, электрофильные и металлокомплексные. К гомогенным катализаторам относятся также ферменты, обеспечивающие весь комплекс химических превращений, ответственных за жизнедеятельность всех живых организмов от простейших до высших — как в мире растений, так и в мире животных. В отличие от химической промышленности, где некаталитические реакции еще используются, все химические процессы в живом организме, обуславливающие дыхание, пищеварение, синтез белков, преобразование химической энергии в механическую и т. п., катализируются ферментами. К настоящему времени выделены и описаны тысячи ферментов, селективно катализирующих соответствующее число реакций в живом организме. Все ферменты представляют собой вещества белкового строения, часто действующие совместно с более низкомолекулярными органическими соединениями (коферментами). Каталитическое действие некоторых ферментов связано с наличием в их составе ионов металлов, что позволяет сравнивать механизм их действия с металлокомплексным катализом. Вместе с тем используемые в настоящее время в химических исследованиях и в промышленности металлокомплексные катализаторы не достигают пока по своей активности и селективности показателей ферментов.

Активность катализаторов можно достаточно наглядно характеризовать так называемым числом оборотов (turn-over number) катализатора, равным числу молекул реагентов, превращенных одной молекулой катализатора в секунду. Для нуклеофильных и основных катализаторов это число при 25°C составляет  $10^{-7} - 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ , для кислотных и электрофильных  $10^{-4} - 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ , для металлокомплексных  $1 - 10^4 \text{ с}^{-1}$  и для ферментов до  $10^6 \text{ с}^{-1}$ . Такая высокая активность созданных природой катализаторов обеспечивает селективное протекание самых разнообразных реакций с достаточно высокой скоростью при температуре живого организма, без давления и при значениях pH, близких к нейтральному. Все это по эффективности пока превосходит все найденные человечеством каталитические системы. Приведенные данные вместе с тем указывают направление поиска и развития в области катализа.

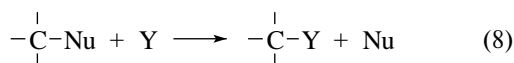
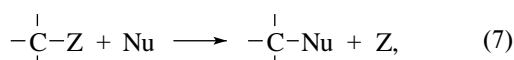
Рассмотрим в рамках сделанной классификации механизм катализа, представляющий собой последовательность элементарных реакций образования промежуточных и конечных продуктов и регенерации катализатора.

**Нуклеофильный катализ.** К нуклеофильным катализаторам относятся ионы или молекулы, имеющие нуклеофильный центр, то есть атом с неподеленной парой электронов. Наиболее распространенными нуклеофильными катализаторами являются ионы галогенов  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $F^-$ , кислородсодержащие анионы  $HCO_3^-$ ,  $HO^-$ ,  $C_nH_{2n+1}O^-$  ( $RO^-$ ),  $R_3N^-$ ,  $R\dot{N}H_2$ ,  $C_5H_5N^-$ ; и некоторые другие –  $CN^-$ ,  $ClO^-$ .

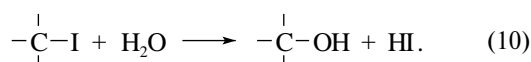
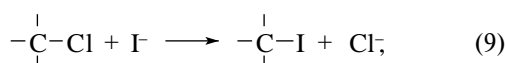
Роль нуклеофильного катализатора состоит во взаимодействии с одним из реагентов с образованием промежуточного продукта замещения или присоединения нуклеофила. При этом нуклеофил ( $Nu$ .) атакует атом реагента, имеющий дефицит электронов (частичный положительный заряд  $\delta^+$ ). Последующие превращения промежуточного продукта приводят к конечным продуктам реакции и регенерации катализатора в первоначальной форме. По своему результату суммарная реакция может быть реакцией замещения, присоединения или распада. Рассмотрим реакцию замещения при насыщенном атоме углерода группы  $Z$  нуклеофильным реагентом  $Y$ , которая может медленно протекать без катализатора:



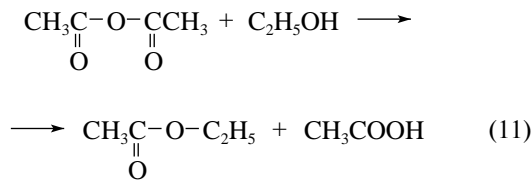
Для того, чтобы ускорить ее путем применения нуклеофильного катализа, необходимо подобрать нуклеофил ( $Nu$ .), обладающий, с одной стороны, высокой реакционной способностью в реакции (6) и, с другой стороны, представляющий собой легко замещаемую группу при насыщенном атоме углерода. Тогда чередование реакций



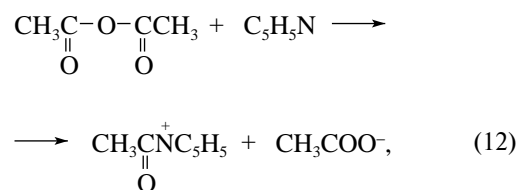
приведет к тем же продуктам, что и реакция (6), с одновременной регенерацией нуклеофила ( $Nu$ .), выполняющего здесь роль катализатора. Чем выше скорость реакций (7) и (8) по сравнению с (6), тем эффективнее будет катализ. Примером таких реакций может служить гидролиз хлор- и бромпроизводных при катализе анионом иода, который является одним из наиболее активных нуклеофилов и легко замещаемой группой при насыщенном атоме углерода:



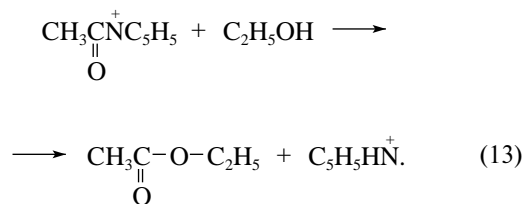
В реакциях замещения при карбоксильной группе в производных карбоновых кислот эффективным нуклеофильным катализатором являются третичные амины. Так, реакция ангидрида со спиртом



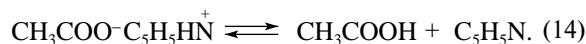
ускоряется пиридином в результате более быстрого образования ацетилпиридиния по реакции:



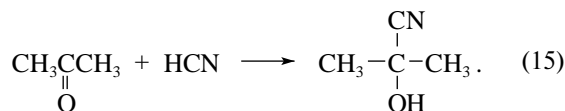
который, в свою очередь, значительно быстрее реагирует со спиртом, чем уксусный ангидрид:



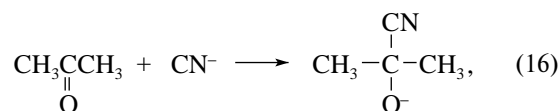
Кислотно-основное равновесие замыкает каталитический цикл:



В качестве примера нуклеофильного катализа в реакциях присоединения можно привести промышленную реакцию синтеза ацетонциангидрина – промежуточного продукта при производстве акрилатов:

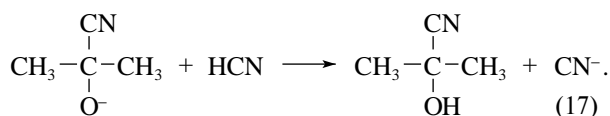


Эта реакция, довольно медленная без применения катализаторов, сильно ускоряется цианид-ионами, которые являются более активными нуклеофилами по сравнению с синильной кислотой. Механизм катализа состоит в данном случае в образовании промежуточного продукта присоединения катализатора к ацетону:

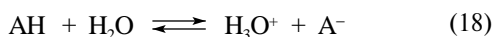


который затем, взаимодействуя со вторым реагентом ( $\text{HCN}$ ), образует конечный продукт и катализатор в первоначальной форме:



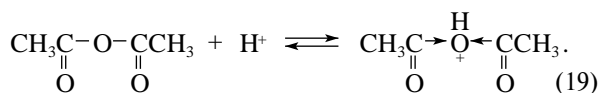


Значительно большее распространение в органическом синтезе и в промышленности имеет **кислотный катализ**. Используемые в качестве катализаторов кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OH}$ ,  $\text{HCOOH}$  сильно ускоряют реакции гидратации и дегидратации, этерификации, алкилирования, конденсации карбонильных соединений и другие. Промежуточные соединения при кислотном катализе образуются в результате присоединения протона от кислоты-катализатора к реагенту, который должен в этом случае представлять собой основание, то есть обладать свободными электронными парами. Ими могут быть кислород- и азотсодержащие соединения ( $\text{ROH}$ ,  $\text{RCOOH}$ ,  $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{R}_3\text{N}$ ), а также вещества с  $\pi$ -электронами ненасыщенных ( $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ) или ароматических связей. Реагент-основание может протонироваться не только недиссоциированной формой кислоты-катализатора, но и любыми присутствующими в растворе протонированными молекулами, в том числе молекулами протонированного растворителя, например, ионом гидроксония, образующимся в результате ионизации кислоты ( $\text{AH}$ ) по равновесию:



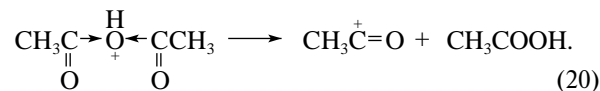
Протонирование органического реагента приводит к появлению положительного заряда и сильной поляризации соседних связей, что так или иначе вызывает дефицит электронов на одном из атомов и делает возможным или облегчает последующее превращение. Оно может состоять в непосредственном распаде протонированной молекулы (механизм А1) или в последующем взаимодействии со вторым реагентом (механизм А2). Буква А здесь означает кислотный (от англ. acid) катализ, а цифра – молекулярность лимитирующей стадии.

Кислотный катализ по механизму А1 имеет место при образовании из протонированного реагента относительно стабильного промежуточного катиона. По этому механизму протекает приведенная выше реакция уксусного ангидрида со спиртом (11) при катализе сильными минеральными кислотами. Первой стадией каталитического процесса является протонирование ангидрида:

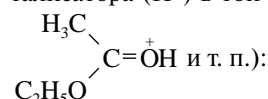


Символом  $\text{H}^+$  здесь обозначен источник протона, который в свободном виде в растворе не существует. Им может быть кислота-катализатор в недиссоциированной форме (например,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) или ион протонированного растворителя ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$ ). Протонирование атома кислорода в молекуле ангидри-

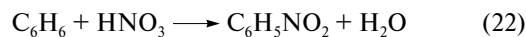
да приводит к сильной поляризации связей  $\text{C}-\text{O}$  и делает возможным их мономолекулярный разрыв, который приводит к образованию ацилий-катиона и уксусной кислоты:



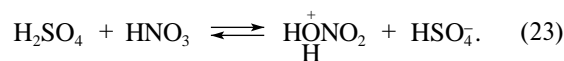
Ацилий-катион далее по быстрой реакции со спиртом образует эфир с регенерацией кислоты-катализатора ( $\text{H}^+$ ) в той или иной форме ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$ ,



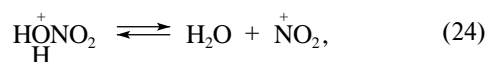
По механизму А1 осуществляется кислотный катализ в реакциях нитрования ароматических соединений азотной кислотой. Известно, что нитрование ароматических соединений, например, бензола, по реакции



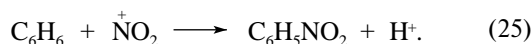
эффективно протекает только в присутствии концентрированной серной кислоты, выполняющей роль кислоты-катализатора. Она протонирует азотную кислоту, которая здесь выступает в роли основания:



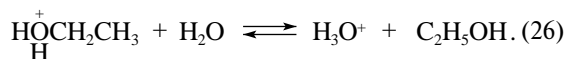
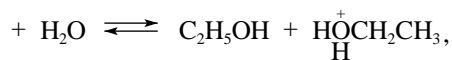
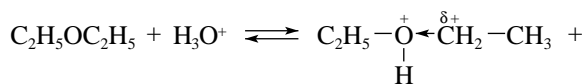
Протонированная азотная кислота затем мономолекулярно распадается с образованием катиона нитрония:



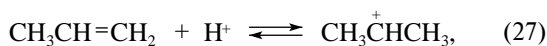
который далее и выступает в роли активного электрофильного реагента при замещении протона в бензоле с образованием продукта нитрования и регенерацией катализатора:



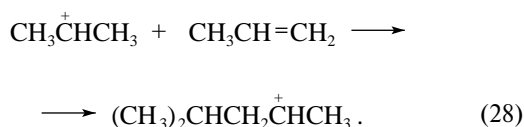
При механизме А2 происходящее в результате протонирования исходного соединения ослабление связи протонированного атома с соседним не столь велико, чтобы привести к мономолекулярному распаду, как в реакциях (20) и (24). Разрыв связи в этом случае происходит только в результате взаимодействия со второй молекулой, выполняющей роль нуклеофильного реагента. Этот механизм характерен, в частности, для замещения гидроксильных, эфирных, тиоэфирных и аминогрупп, которое возможно только при кислотном или электрофильном катализе:



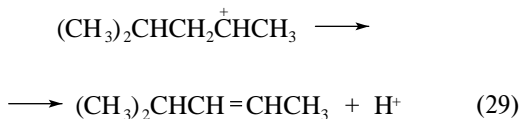
Протонирование исходного реагента необязательно приводит к последующему разрыву какой-либо связи в его молекуле. Возможны и другие превращения, например, присоединение к другому реагенту, как в открытой А.М. Бутлеровым реакции полимеризации олефинов. Так, при кислотном катализе в результате протонирования двойной связи образуется карбкатион:



который далее присоединяется к другой молекуле олефина:

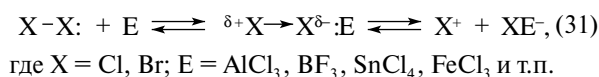
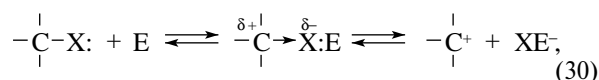


Продукт присоединения может стабилизироваться с регенерацией катализатора и образованием димера:



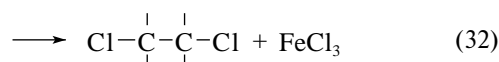
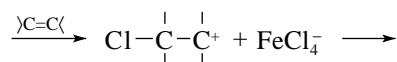
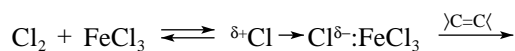
или присоединиться к третьей молекуле олефина с последующим образованием тримера и т.д.

Электрофильный катализ по механизму близок к кислотному и осуществляется так называемыми кислотами Льюиса. К ним относятся нейтральные соединения и ионы, способные использовать свободную пару электронов основания (органического реагента) для образования стабильной электронной группировки одного из своих атомов ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^+$  и т.д.). Так же как и протон при кислотном катализе, электрофильный катализатор взаимодействует с органическим реагентом, имеющим свободные или лабильные пары электронов, которые занимают вакантную орбиталь одного из атомов кислоты Льюиса. Например:

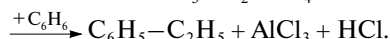
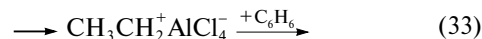


Такое взаимодействие сильно поляризует связь или приводит к ее полному разрыву, что облегчает последующее взаимодействие со вторым реагентом.

Кислоты Льюиса наиболее эффективны при активации слабых оснований, плохо взаимодействующих с протонными кислотами (галогены, алкилгалогениды, галогенангидриды и т.п.). Наиболее характерными примерами являются хлорирование олефинов



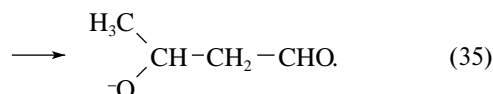
и алкилирование ароматических соединений



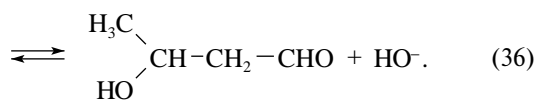
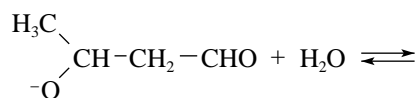
**Основной катализ** осуществляется основаниями, то есть веществами со свободными электронными парами при одном из атомов, способными отрывать протон от кислоты. Типичными основными катализаторами являются анионы  $\text{HO}^-$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$  и нейтральные молекулы аммиака и аминов  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  и т.п. Роль катализатора-основания состоит в отрыве протона от кислоты реагента, что вызывает или облегчает его последующие превращения. Так, в реакции альдольной конденсации, катализируемой щелочью, гидроксил-ион отрывает протон от метильной группы ацетальдегида, превращая последний в очень сильный нуклеофил:



Образующийся карбанион легко далее присоединяется по карбонильной группе другой молекулы альдегида:



Промежуточный анион, взаимодействуя далее с водой, образует продукт конденсации и регенерирует катализатор в первоначальной форме:

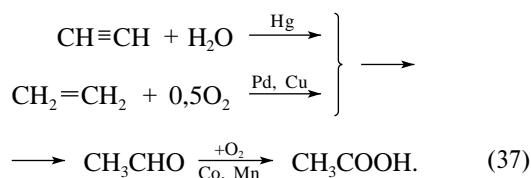


**Металлокомплексный катализ**, как уже отмечалось выше, наиболее перспективен как для

обеспечения высокой скорости и селективности реакции, так и для проведения реакций, неосуществимых традиционными методами синтетической органической химии, в том числе и при использовании уже описанных выше катализаторов.

Каталитические свойства переходных металлов определяются широкими возможностями образования комплексов с подавляющим большинством органических и неорганических реагентов. Образование комплексов приводит к ослаблению или разрыву строго определенных связей в вошедших в координационную сферу молекулах реагентов и обеспечивает их дальнейшие превращения. Возможность варьирования природы металла и связанных с ним лигандов в очень широких пределах обеспечивает возможность тонкого регулирования характера активации входящего в комплекс реагента, что определяет в конечном итоге скорость и направление его последующих превращений.

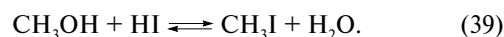
Комплексы металлов с реагентами, представляющие собой промежуточные соединения в последовательности элементарных реакций каталитического цикла, значительно более многообразны по своей природе, чем рассмотренные выше типы промежуточных соединений в других реакциях гомогенного катализа. Реакции металлокомплексного катализа отличаются также и большим числом стадий каталитического цикла, в результате которых образуются промежуточные и конечные продукты и происходит регенерация первоначальной формы катализатора. Несмотря на сложность и многостадийность, механизм многих реакций металлокомплексного катализа установлен с достаточной степенью достоверности. Приведем примеры реакций, открытие и установление механизма которых привело к кардинальному улучшению технико-экономических показателей ряда процессов промышленного органического синтеза. К ним относится, в частности, синтез уксусной кислоты. Традиционный метод ее получения состоял в окислении ацетальдегида, синтезируемого в свою очередь из ацетилена или этилена:



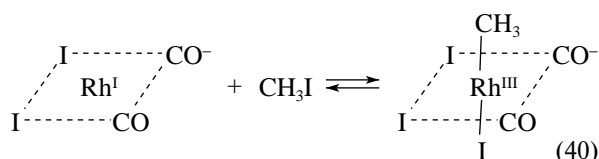
Открытие и установление детального механизма реакций карбонилирования позволило разработать промышленный процесс синтеза уксусной кислоты по новой реакции карбонилирования метанола в относительно мягких условиях (100°C, 10 атм.) при катализе комплексами родия:



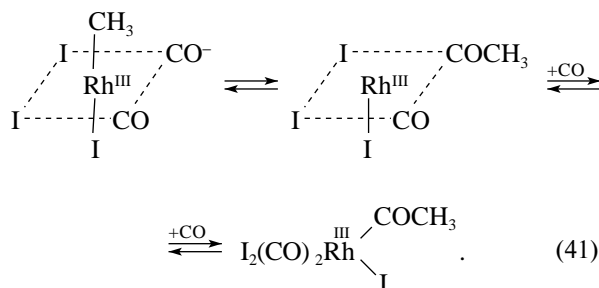
Несмотря на высокую стоимость родия (в ~30 раз дороже золота) этот путь синтеза уксусной кислоты намного экономичнее из-за низкой стоимости сырья (СО и Н<sub>2</sub> для синтеза метанола) и малой концентрации катализатора, обладающего очень высокой активностью. Сокатализатором этой реакции является иодистый водород, образующий в реакционной массе иодистый метил по реакции:



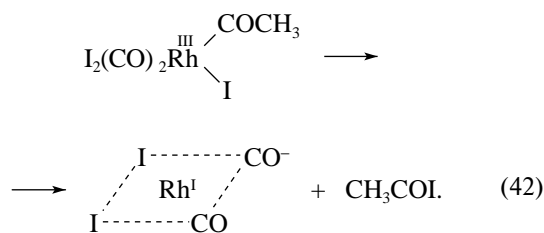
Иодистый метил путем окислительного присоединения входит далее в координационную сферу каталитического комплекса:



На следующей стадии происходит взаимодействие двух лигандов в координационной сфере комплекса (внедрение СО по связи Rh–CH<sub>3</sub>) с образованием фрагмента конечного продукта (CH<sub>3</sub>CO):



В результате последующего восстановительного элиминирования регенерируется каталитический комплекс в первоначальной форме и образуется высокореакционноспособный иодангидрид уксусной кислоты:



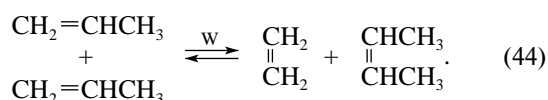
По реакции с водой образуется конечный продукт и иодистый водород, замыкающий таким образом полный каталитический цикл:



Сложение реакций (39), (40), (41), (42) и (43) дает суммарную реакцию (38), катализируемую комплексом Rh(CO)<sub>2</sub>I<sub>2</sub> и HI.

Другим примером реакции, получившей промышленное применение в результате достижений в области механизма металлокомплексного катализа,

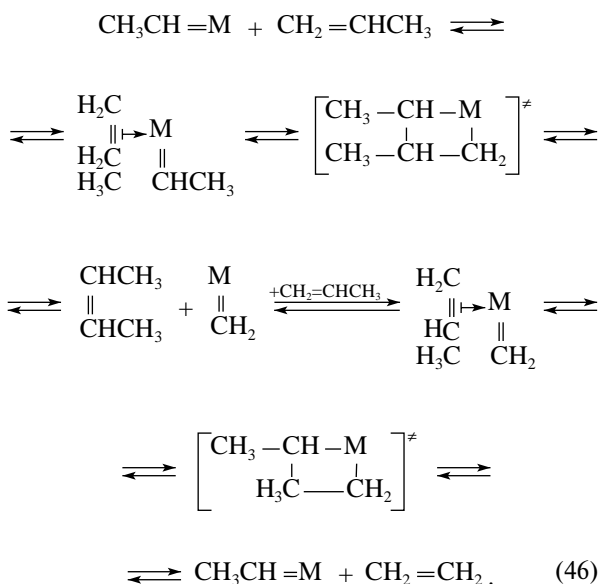
является реакция диспропорционирования олефинов при катализе комплексами вольфрама. Простейший вариант такой реакции – диспропорционирование пропилена в смесь этилена и бутилена:



Каталитически активный карбеновый комплекс вольфрама специально синтезируют по реакции:



Обозначив неизменяемую в ходе реакции часть комплекса через М (WCl<sub>5</sub>), каталитический цикл можно представить схемой:



Рассмотренная классификация гомогеннокаталитических реакций включает практически все типы реакций и способы активации реагентов. Аналогичные превращения протекают и на поверхности твердых гетерогенных катализаторов, которые более предпочтительны для промышленного применения. При проведении промышленных процессов с использованием заполненных гетерогенным катализатором проточных реакторов исключаются стадии приготовления и ввода катализатора в реакционную массу, а также его отделения от продуктов реакции, которое в ряде случаев технологически сложно и сопряжено с образованием трудно утилизируемых отходов. Способы приготовления гетерогенных катализаторов весьма разнообразны. Один из них состоит в химическом связывании гомогенных катализаторов с поверхностями твердых и нерастворимых в реакционной массе носителей. Механизм действия таких катализаторов не отличается от гомогенного катализа. Механизм действия других типов гетерогенных катализаторов близок к рассмотренным, но имеет свои характерные особенности, связанные с образованием промежуточных комплексов и активных частиц на поверхности твердых тел.

\* \* \*

Валерий Федорович Швец, доктор химических наук, профессор Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, зав. кафедрой технологии основного органического и нефтехимического синтеза. Область научных интересов включает исследования в области кинетики, катализа и механизма органических реакций, а также моделирование и оптимизацию на этой основе промышленных реакторов и технологических схем. Автор более 180 научных работ и трех учебников для вузов.