# Катализ

**Введение.**

КАТАЛИЗ - процесс, заключающийся в изменении скорости химических реакций в присутствии веществ, называемых катализаторами.

Катализаторы - вещества, изменяющие скорость химической реакции, которые могут участвовать в реакции, входить в состав промежуточных продуктов, но не входят в состав конечных продуктов реакции и после окончания реакции остаются неизменными.

Каталитические реакции - реакции, протекающие в присутствии катализаторов.

Положительным называют катализ, при котором скоость реакции возрастает, отрицательным (ингибированием) - при котором она убывает. Примером положительного катализа может служить процесс окисления аммиака на платине при получении азотной кислоты. Примером отрицательного - снижение скорости коррозии при введении в жидкость, в которой эксплуатируется металл, нитрита натрия, хромата и дихромата калия.

Катализаторы, замедляющие химическую реакцию, называются ингибиторами.

В зависимости от того, находится катализатор в той же фазе, что и реагирующие вещества, или образует самостоятельную фазу, говорят о гомогенном или гетерогенном катализе.

Примером гомогенного катализа является разложение пероксида водорода в присутствии ионов йода. Реакция протекает в две стадии:

Н О + I = H O + IO

Н O + IO = Н O + O + I

При гомогенном катализе действие катализатора связано с тем, что он вступает во взаимодействие с реагирующими веществами с образованием промежуточных соединений, это приводит к снижению энергии активации.

При гетерогенном катализе ускорение процесса обычно происходит на поверхности твердого тела - катализатора, поэтому активность катализатора зависит от величины и свойств его поверхности. На практике катализатор обычно наносят на твердый пористый носитель. Механизм гетерогенного катализа сложнее, чем у гомогенного.

Механизм гетерогенного катализа включает пять стадий, причем все они обратимы.

1. Диффузия реагирующих веществ к поверхности твердого вещества.

2. Физическая адсорбция на активных центрах поверхности твердого вещества реагирующих молекул и затем хемосорбция их.

3. Химическая реакция между реагирующими молекулами.

4. Десорбция продуктов с поверхности катализатора.

5. Диффузия продукта с поверхности катализатора в общий поток.

Примером гетерогенного катализа является окисление SO в SO на катализаторе V O при производстве серной кислоты (контактный метод).

Промоторы (или активаторы) - вещества, повышающие активность катализатора. При этом промоторы могут сами и не обладать каталитическими свойствами.

Каталитические яды - посторонние примеси в реакционной смеси, приводящие к частичной или полной потере активности катализатора. Так, следы мышьяка, фосфора вызывают быструю потерю катализатором V O активности (контактный метод производства H SO ).

Многие важнейшие химические производства, такие, как получение серной кислоты, аммиака, азотной кислоты, синтетического каучука, ряда полимеров и др., проводятся в присутствии катализаторов.

Биохимические реакции в растительных и животных организмах ускоряются биохимическими катализаторами - ферментами.

Скорость процесса - чрезвычайно важный фактор, определяющий производительность оборудования химических производств. Поэтому одна из основных задач, поставленных перед химией научно-технической революцией, это поиск путей увеличения скорости реакций. Другая важ- ная задача современной химии, обусловленная резко возрастающими масштабами производства химических продуктов,- повышение избирательности химических превращений в полезные продукты, уменьшение количества выбросов и отходов. С этим связана, кроме того, и охрана окружающей среды и более рациональное использование истощающихся, к сожалению, природных ресурсов.

Для достижения всех этих целей нужны верные средства, и такими средствами служат прежде всего катализаторы. Однако изыскивать их не так просто. B процессе познания внутреннего устройства окружающих нас вещей ученые установили определенную градацию, иерархию уровней микромира. Мир, описываемый в нашей книге,- это мир молекул, взаимные превращения которых составляют предмет химии. Нас будет интересовать не вся химия, а только часть ее, посвященная изучению динамики изменения химической структуры молекул. Видимо нет надобности говорить о том, что молекулы построены из атомов, а последние- из ядра и окружающей его электронной оболочки; что свойства молекул зависят от природы составляющих их атомов и последовательности соединения их друг с другому что химические и физические свойства веществ зависят от свойств молекул и характера их взаимосвязи. Будем считать, что все это в общих чертах известно читателю, и потому главный упор сделаем на вопросах, связанных с представлением о скорости химических реакций.

Взаимные превращения молекул протекают с самой различной скоростью. Скорость можно изменять, нагревая или охлаждая смесь реагирующих молекул. При нагревании скорость реакции, как правило, возрастает, но это не единственное средство ускорения химических превращений. Существует еще один, более эффективный способ - каталитический, широко используемый в наше время в производстве самых разнообразных продуктов.

Первые научные представления о катализе возникли одновременно с развитием атомной теории строения вещества. В 1806 г., через год после того, как один из создателей современной атомистической теории Дальтон сформулировал в “Записках Манчестерского литературного и философского общества” закон кратных отношений, Клеман и Дезорм опубликовали подробные данные об ускорении процесса окисления сернистого газа в присутствии окислов азота при камерном производстве серной кислоты. Шесть лет спустя в “Технологическом журнале” Кирхгоф изложил результаты своих наблюдений об ускоряющем действии разбавленных минеральных кислот на гидролиз крахмала до глюкозы. Этими двумя наблюдениями была открыта эпоха экспериментального изуче- ния необычных для того времени химических явлений, которым шведский химик Берцелиус дал в 1835 г. общее название “катализ” от греческого слова “каталоо” - разрушать. Такова, в двух словах, история открытия ка- тализа, который с полным основанием следует отнести к одному из фундаментальных явлений природы.

Теперь нам следует дать современное и наиболее общепринятое определение катализа, а затем и некоторую общую классификацию каталитических процессов, так как именно с этого начинается любая точная наука. Как известно, “физика - это то, чем занимаются физики (то же самое можно сказать и о химии)”. Следуя этому наставлению Бергмана, можно было бы ограничиться утверждением, что “катализ - это то, чем занимаются и химики и физики”. Но, естественно, такого шутливого объяснения недостаточно, и со времен Берцелиуса давалось множество научных определений понятию “катализ”. На наш взгляд наилучшее определение сформулировано Г. К. Вересковым: “Феноменологически катализ можно определить как возбуждение химических реакций или изменение их скорости под действием веществ - катализаторов, многократно вступающих в промежуточные химические взаимодействия с участниками реакции и восстанавливающих после каждого цикла промежуточных взаимодействий свой химический состав”.

Самое странное в этом определении его заключительная часть - вещество, ускоряющее химический процесс, не расходуется. Если нужно ускорить движение тяжелого тела, его подталкивают и, следовательно, затрачивают на это энергию. Чем больше потрачено энергии, тем большую скорость приобретает тело. В идеальном случае количество затраченной энергии будет точно равно приобретенной телом кинетической энергии. В этом проявляется фундаментальный закон природы - сохранение энергии.

**Видные деятели химии о катализе**

И. Берцелиус (1837):

“Известные вещества оказывают при соприкосновении с другими веществами такое влияние на последние, что возникает химическое действие,- одни вещества разрушаются, другие образуются вновь без того, чтобы тело, присутствие которого вызывает эти превращения, принимало в них какое-либо участие. Мы называем причину, вызывающую эти явления, каталитической силой”.

М. Фарадей (1840).

“Каталитические явления можно объяснить известными свойствами материи, не снабжая ее при этом никакой новой силой”.

П. Рашиг (1906):

“Катализ представляет вызываемое внешними причинами изменение строения молекулы, имеющее следствием изменение химических свойств”.

Э. Абель (1913):

“Я пришел к выводу, что катализ осуществляется в результате реакции, а не простого присутствия вещества”.

Л. Гурвич (1916):

“Каталитически действующие тела, притягивая к себе движущиеся молекулы гораздо сильнее, чем тела, лишенные каталитического действия, тем самым увеличивают силу удара, попадающих на их поверхность молекул”.

Г. К. Боресков (1968):

“Когда-то катализ рассматривался как особое, немного таинственное явление, со специфическими законами, раскрытие которых должно было сразу в общей форме решить задачу подбора. Сейчас мы знаем, что это не так. Катализ по своей сущности - химическое явление. Изменение скорости реакции при каталитическом воздействии обусловлено промежуточным химическим взаимодействием реагирующих веществ с катализатором”.

Если не принимать во внимание неудачную попытку Берцелиуса связать наблюдаемые явления с действием скрытой “каталитической силы”, то, как можно заметить из приведенных выступлений, дискуссия шла в основном вокруг физических и химических аспектов катализа. Длительное время особенно популярной была энергетическая теория катализа, связывающая процесс возбуждения молекул с резонансной миграцией энергии.

Катализатор вступает во взаимодействие с реагирующими молекулами, образуя неустойчивые промежуточные соединения, которые распадаются с выделением продукта реакции и химически неизменного катализатора. Современные наши знания лучше всего отражены в высказывании Борескова.

Здесь, однако, возникает вопрос, а не может ли катализатор, поскольку он сам химически участвует в реакции, создать новое равновесное состояние? Если бы это было так, то идея о химическом участии катализатора немедленно вступала бы в противоречие с законом сохранения энергии. Чтобы избежать этого, ученые были вынуждены принять, а затем и экспериментально доказать, что катализатор ускоряет реакцию не только в прямом, но и в обратном направлениях. Те же соединения, которые изменяют и скорость и равновесие реакции, в строгом смысле этого слова не являются катализаторами.

Нам остается добавить, что обычно в присутствии катализатора имеет место ускорение химических реакций, и это явление называют “положительным” катализом в отличие от “отрицательного”, при котором введение катализатора в реакционную систему вызывает снижение скорости. Строго говоря, катализ всегда повышает скорость реакции, но иногда ускорение одной из стадий (например, появление нового пути обрыва цепей) приводит к наблюдаемому торможению химической реакции.

Мы будем рассматривать только положительный катализ, который принято  подразделять на следующие типы:

а) гомогенный, когда реакционная смесь и катализатор находятся или в жидком или в газообразном состоянии;

б) гетерогенный - катализатор находится в виде твердого вещества, а реагирующие соединения в виде раствора или газообразной смеси; (Это наиболее распространенный тип катализа, осуществляемого, таким образом, на границе раздела двух фаз.)

в) ферментативный - катализатором служат сложные белковые образования, ускоряющие течение биологически важных реакций в организмах растительного и животного мира. (Ферментативный катализ может быть как гомогенным, так и гетерогенным, но из-за специфических особенностей действия ферментов целесообразно выделение этого вида катализа в самостоятельную область.)

**Немного о промышленном катализе**

На всю жизнь запомнилась мне проводившаяся по Энглеру разгонка полученного конденсата, в котором уже в начале опыта бензиновая фракция составляла 67%. Мы задержались до поздней ночи, ожидая, пока наберется достаточное количество для испытания на гоночном автомобиле, однако при этом думали, что ввиду высокого выхода бензина двигатель будет работать с детонацией. Никогда не забуду своего волнения на следующее утро, когда автомобиль забрался на холм без детонации!

Ю. Гудри, 1957 г.

Эти слова принадлежат Гудри - выдающемуся исследователю в области практического использования катализа. Они были сказаны им на Международном конгрессе по катализу в 1957 г., через двадцать лет после того, как в результате долгого рутинного поиска был, наконец, разрабо- тан принципиально новый способ превращения тяжелых нефтяных остатков в высокооктановое моторное топливо каталитический крекинг нефти. По словам Гудри, идея использования катализа для расщепления углеводородов нефти до низкомолекулярных продуктов, обладающих бо- лее низкой температурой кипения, пришла ему в голову еще в 1927 г. Но только спустя десять лет в Полсборо (США) на нефтеочистительном заводе компании Сокони- Мобил была построена первая в мире промышленная ус тановка каталитического крекинга с применением в качестве катализатора соединений окиси кремния и окиси алюминия (алюмосиликата). После 1937 г. в нефтяную промышленность прочно вошли каталитические способы переработки нефти, включающие в себя множество разнообразных химических процессов. К основным из относятся: расщепление углерод-углеродных связей и изомеризация первичных продуктов расщепления (крекинг); дегидрирование п изомеризация углеводородов с образованием разветвленных и ароматических молекул минг); гидрирование ненасыщенных углеводородов с повременным удалением серы и азота в виде сероводорода и аммиака (гидроочистка); введение углеводородных фрагментов в бензольное кольцо ароматических соединений (алкилирование).

Напомним, что до 1937 г. крекинг нефти осуществляли исключительно термическим способом: фракции нефти обрабатывали при температуре около 500° С и давлении 50-60 атпм. Каталитический крекинг ведут при ~50-500° С и атмосферном давлении в присутствии бентонитовых глин или искусственно приготовленных алюмосиликатов. При этом получают более высокооктановое топливо и ароматические углеводороды, которые могут быть использованы для дальнейшей химической переработки. Примерно одну треть моторного топлива в мире получают путем крекинга. При этом следует отметить, что более четверти всей мировой химической продукции вырабатывают из разных видов продуктов химической переработки нефти.

Важным компонентом промышленных катализаторов являются промоторы - вещества, добавление которых к катализатору в малых количествах ( проценты или доли процента ) увеличивает его активность, селективность или устойчивость. Если промотор добавляется к катализатору в больших количествах или сам по себе каталитически активен, катализатор называется смешенным. Вещества, воздействие которых на катализатор приводит к снижению его активности или полному прекращению каталитического действия, называется ядами каталитическими. Встречаются случаи, когда одна и та же добавка к катализатору является при одгих концентрациях промотором, а при других - ядом. в гетерогенном катализе (см. ниже) широко применяют носители вещества, сами по себе каталитически не активные, или мало акивные.

“География” катализа необычайно широка и разнообразна - от многотоннажного производства органических веществ до управления жизненно важными биохимическими процессами в живой клетке (а, возможно, также и до “управляемого” ядерного синтеза) - и охватывает поле деятельности исследователей многих профилей и направлений. Разумеется, мы не ставим задачей перечислять все основные области использования катализа и приведем лишь некоторые примеры из области химической промышленности.

Можно начать, например, с проблемы “фиксации” азота воздуха - чрезвычайно инертного вещества, которое даже с кислородом реагирует лишь при 3500-4000° С. Природные ресурсы связанного азота ограниченны, тогда как для производства продуктов сельского хозяйства необходимы огромные количества соединений азота. Ресурсы же свободного азота практически неограниченны. Химики переводят его в связанное (и более реакционноспособное) состояние с помощью реакции

Na + 3Н 2NH .

Чтобы скорость этой реакции была приемлема с практической точки зрения, нужны высокие температура и давление. Однако с ростом температуры равновесие реакции постепенно смещается в сторону образования исходных веществ. С другой стороны, чем ниже температура и чем полнее протекает реакция образования аммиака, тем более заметно снижается скорость процесса. Поиск компромисса между действующими в разные стороны факторами привел Габера (1907) к созданию про- мышленного способа превращения азотоводородной смеси в аммиак при 500° С и 300 атм. Сейчас это главный спо- соб получения аммиака, который широко используется в производстве удобрений, азотной кислоты (каталитическое окисление аммиака над платиной), аммониевых солей, соды, синильной кислоты и т. д.

С помощью катализа осуществляют гидрогенизацию ненасыщенных химических соединений. Так, обрабатывая окись углерода водородом в присутствии цинк-хромовых катализаторов при 400° С и давлении около 300 атм, получают метанол CO+2H СНзОН, широко используемый в качестве растворителя исходного продукта для производства других ценных веществ.В частности, окисляя его на серебряном или медном катализаторе, можно получить формальдегид

СНзОН + О HСОН + Н О

не менее важное вещество, в больших количествах требляемое для синтеза пластических масс.

Метанол можно использовать и для получения дорода СНзОН+ Н О 3Н + СО.

В результате обработки растительных масел водородом в присутствии никелевых катализаторов образую твердые жиры (в частности, маргарин). Катализ применяется для ускорения процессов гидролиза многоатомных органических соединений, главным образом растительных углеводсодержащих соединений. Здесь катализаторами служат минеральные кислоты. При обработке кислотой растительного сырья (древесные от- ходы, подсолнечная лузга, солома и т. п.) происходит расщепление полисахаридных цепей (целлюлозы, пентозанов) с образованием пищевых и кормовых продуктов, глюкозы, ксилозы, фурфурола и целого ряда других кислородсодержащих производных. При совмещении процессов кислотного гидролиза и каталитической гидроге- низации (так называемого гидрогенолиза), проводимых в более жестких условиях ( 200° С, 50 атм), получают продукты глубокого расщепления молекулярных цепей глицерин, этиленгликоль, пропиленгликоль. Эти веще ства используются в производстве взрывчатых веществ, глифталевых смол, а также пластификаторов и растворителей.

Нельзя обойти молчанием производство полимеров и синтетических волокон. Здесь гордостью отечественной науки является разработанный С. В. Лебедевым (1932) процесс получения синтетического каучука по схеме: этиловый спирт - бутадиен - полибутадиен. Каталитические реакции в этом процессе осуществляются на первой стадии - дегидрогенизации и одновременной дегидратации этилового спирта. Сейчас бутадиен и изопрен получают также путем дегидрогенизации углеводородов нормального строения на алюмохромовых катализаторах, в частности из бутана. Это позволило вовлечь в производство синтетического каучука природные ресурсы газа и газы, отходящие при переработке нефти.

Большим событием в производстве полимеров явилось открытие стереоспецифической полимеризации ненасыщенных соединений в присутствии смешанных катализаторов Циглера - Натта (1952). Примером этого типа катализаторов может служить смесь триэтилалюминия и четы- реххлористого титана. Применение этих катализаторов дало возможность получать макромолекулы с определенной пространственной конфигурацией мономерных звеньев. Изделия из таких полимеров обладают прекрасными эксплуатационными свойствами. Заслуживает упоминания разработанная Мортоном (1947) исключительно активная каталитическая система, известная под кодовым названием “альфин” и представляющая собой смесь аллилнатрия, изопропилата натрия и хлорида натрия. В присутствии альфина бутадиен за несколько минут полимеризу- ется с образованием цепей, содержащих десятки и сотни тысяч мономерных звеньев.

**Роль катализа в экологии**

Огромную роль призван сыграть катализ в решении актуальнейшей проблемы - охраны окружающей среды. По словам Кусто, земной шар напоминает “одиноко несущийся в космическом пространстве автомобиль без выхлопной трубы”. Действительно, нам некуда сбрасывать отходы, кроме как в ту же среду, в которой мы живем. Это довольно грустная тема, но о ней стоит говорить, так как человек уже начинает ощущать отрицательные стороны своей бурной ило многом бесконтрольной де- ятельности. Химики-каталитики настойчиво работают над этой про-. блемой и уже добились некоторых результатов. Разработаны специальные устройства для дожигания выхлопных газов автомобилей, работающие на основе каталитического окисления вредных компонентов газов. Подобраны катализаторы и условия для обезвреживания отходящих газов химических производств. Каталитические фильтры конструируются в виде патронов, заполненных металлической сеткой или керамическими материалами с нанесенными на них каталитическими агентами; работают эти фильтры при 250-350° С.

Мы привели температуру и давление, при которых ведут катализ реакций в промышленных условиях, отчасти для того, чтобы сравнить их с условиями подобных химических реакций, протекающих в организмах растительного и животного мира. Последние имеют гораздо большую скорость при обычных температуре и давлении. Достигается это с помощью биологических катализаторов - продуктов длительной, неизбежно сопро- вождающейся миллионами ошибок и тупиков, эволюции жизни на Земле. Вероятно, мы не скоро узнаем извилистый путь, по которому шла природа в поисках эффективных органических конструкций с их фантастической способностью ускорять в мягких условиях процессы в живых организмах.

**Энергетический барьер**

Все каталитические реакции - самопроизвольный процесс, т.е. протекают в направлении убыли энергии Гиббса - убыли энергии системы.

Давно уже было известно, что молекулы неионогены вступают в реакцию гораздо реже, чем сталкиваются друг с другом. Аррениус объяснил этот факт, предположив, что молекулы могут реагировать лишь в том случае, если в момент столкновения они обладают запасом энергии не ниже некоторой критической величины. В этом случае они называются “активными молекулами”.

А. Резчик, 1945 г.

Такая теория существует, это теория абсолютных скоростей реакций, начало которой было положено теоретическими исследованиями Поляни в 1931 г. Ниже мы с ней познакомимся, а пока обратим внимание еще на один закон химической кинетики, известный под названием закона Аррениуса (1889). Закон связывает константу скорости реакции с некоторой характерной для данной реакции энергетической характеристикой, называемой энергией активации Е.

где k0 - константа, или предэкспоненциальный множитель; R - газовая постоянная, равная 1,987 кал/град\*моль', Т - температура в градусах шкалы Кельвина; е - основание натуральных логарифмов.

Чтобы найти величину энергии активации Е, изучают скорость реакции при разной температуре и находят для каждого значения Т величину константы скорости. Поскольку уравнение (26) содержит две неизвестные величины - k0 и Е, то поступают следующим образом. Логарифмируют (26)

+ (27)

строят график зависимости Ln(k) от 1/Т и определяют угловой коэффициент, который равен Е/R. Обычно используют не натуральные, а десятичные логарифмы .

(28)

(Последнее число - модуль перевода натуральных логарифмов в десятичные, умноженный на величину R = l.987.)

С законом Аррениуса связано широко распространенное в химии символическое изображение пути реакции в виде энергетической диаграммы, показанной на рис. 1. Смысл этого изображения таков: для того чтобы молекулы перешли из одного состояния H1 в другое H2, они должны обладать запасом внутренней энергии, не меньшим некоторого критического значения Е. Состояния Hl и Н2 разделены, таким образом, некоторым энергетическим барьером с высотой, равной энергии активации Е, и чем ниже высота барьера, тем больше скорость реакции в соответствии с уравнением Аррениуса. Это возрастание не беспредельно: даже при отсутствии барьера (Е = О) реакция будет протекать с некоторой конечной (а не бесконечно большой) скоростью, так как при Е=0 одновременно

.

Важным свойством энергетической диаграммы является то, что исходный H1 и конечный Н2, уровни не зависят от высоты барьера. Можно произвольно менять высоту барьера Е (если, конечно, мы знаем, как это сделать практически), но при этом уровни H1 и Н2 останутся без изменения, если заданы определенные внешние условия - температура, давление и т. п. Иначе говоря, существуют в принципе различные пути, по которым могут перемещаться молекулы из одного фиксированного состояния в другое, в том числе и такие, на которых энергетический барьер равен нулю; не может быть только такого случая, когда Е < О.

**Прохождение через энергетический барьер**

Закон Аррениуса - экспериментально установленный факт. Он утверждает, что скорость реакции возрастает с увеличением температуры для преобладающего большинства реакций, но он ничего не говорит о том, каким именно способом преодолевает реакционная система энергетический перевал. Имеет смысл разобраться в этом более детально, введя определенные модельные представления.

Представим себе простую реакцию обменного взаимодействия

A - B+C - D => A - D+B - C. (а)

Если бы мы могли расчленить взаимодействие молекул на отдельные элементарные акты - разрыв старых связей А - В и С - D и образование новых связей В - С и А - D, то наблюдали бы такую картину: вначале реакционная система поглощала энергию извне, необходимую для разрыва исходных химических связей, а затем происходило выделение ее за счет образования новых связей. На энергетической диаграмме это отразилось бы некоторой кривой, максимум которой соответствовал энергии диссоциации старых связей (рис. 2).

В действительности же энергия активации всегда ниже энергии диссоциации. Следовательно, реакция протекает таким образом, что энергия разрыва связей частично компенсируется энергией, выделяющейся при образовании новых связей. Физически это могло бы происходить, например, следующим образом. В момент сближения атомов В и С происходит формирование связи В...С и одновременно разрыхление связей А - В и С - D. При этом энергия частично “перетекает” из одного отсека в другой. Не трудно сообразить, что при сближении реагирующих атомов наступает рано или поздно такой момент, когда все связи находятся в одинаково разрыхленном состоянии.

Это состояние Поляни и Эйринг называют переходным и приписывают ему все свойства обычных молекул, за исключением того что колебания атомов вдоль линии, по которой идет сближение и разрыв связей ведут к образованию конечных продуктов.

По этим соображениям разумно ввести в схему реакции некоторое переходное состояние A - B+C - D =>[A...B...C...D]\* => A - D+B - C (б)

отвечающее вершине энергетического барьера. Взобраться на вершину могут только те молекулы, которые обладают определенным запасом внутренней энергии. Эту энергию они приобретают в результате столкновений с другими молекулами. Те из них, которые не набрали нужного количества энергии, скатываются обратно для пополнения своих запасов. Подъем на вершину - наиболее трудный участок пути, но, достигнув перевала, молекулы неудержимо скатываются вниз. Обратного пути для них нет. Чем больше молекул на вершине, тем выше скорость реакции. Эти простые рассуждения позволяют представить константу скорости в виде произведения двух величин:

k = а\* К\*,

одна из которых a\* - константа мономолекулярного превращения активированного комплекса в продукты реакции, имеющая размерность частоты, а вторая К\* - константа равновесия образования переходного комплекса.

В общем случае реакция может идти от исходных веществ к конечным продуктам различными путями, т.е. через различные перевалы(величины энергии активации). Однако, реакция, как правило, идет по одному из путей, такому, где энергетические затраты будут наименьшими.

Ускорение химических реакций с помощью кислот и оснований - наиболее распространенный прием из используемых химиками в повседневной работе. Мы рассмотрим только катализ “протонными” кислотами. В этом случае каталитически действующим началом является ион гидроксония образующийся при диссоциации кислоты в водных растворах

При умеренной концентрации соляная кислота полностью распадается на ионы. Карбоновые кислоты, в частности уксусная (б), диссоциируют не полностью: устанавливается определенное равновесие между ионами и недиссоциированными формами кислоты. В качестве меры диссоциации слабых кислот выбирают константу диссоциации, которая для уксусной кислоты равна 1,75\*10^-15 моль/литр;

В чистом виде протон H+ в растворе не существует, так как ему выгоднее соединиться с молекулой воды. (Однако для краткости записывают просто H+, подразумевая под этим символом ион гидроксония.)  удобно выражать концентрацию водородных ионов в единицах рН=-lg[H+], т. е. в единицах показателя степени (эту единицу измерения впервые ввел Сёренсен).

Чем выше концентрация кислоты (или кислотность среды), тем больше скорость реакции, но лишь до определенного значения pH. Исходя из этого попробуем разобраться в двух вопросах:

1) почему растет скорость с увеличением концентрации Н+ионов (т. е. с уменьшением рН);

2) почему реакция замедляется при добавке кислоты сверх определенной нормы;

Существует твердая уверенность в том, что все начинается с атаки атома азота на углерод карбонильной группы. Азот располагает двумя неспаренными электронами, а углерод не только их не имеет, но даже обладает некоторым дефицитом электронной плотности. Говорят, что карбонильная группа поляризована - часть внешнего электронного облака смещена в сторону кислородного атома.

Когда мы вводим в реакционную смесь кислоту, то образовавшиеся водородные ионы начинают атаковать молекулы обоих партнеров, но только один вид атаки будет способствовать химическому взаимодействию их - атака на карбонильный кислород. Почему же именно так ? Да потому, что координация протона с атомом кислорода приведет к смещению электронной плотности от атома углерода в сторону протона. Произойдет оголение углерода, и он сможет легко принять электроны атома азота. В этом, собственно, и заключена природа кислотного катализа. Нетрудно сообразить, что чем больше концентрация H+ ионов (повторяем - чем меньше рН), тем больше концентрация протонизованных (по кислороду) молекул альдегида, тем выше должна быть скорость реакции.

Мы рассмотрели, конечно, упрощенную схему кислотного катализа, но она является хорошей иллюстрацией того, как изучают явление и к каким выводам можно прийти в результате знания зависимости скорости реакции от концентрации водородных ионов. Анализ явлений катализа под действием ионов ОН- (основной катализ) принципиально мало отличается от только что рассмотренного анализа кислотного катализа.

При изучении катализа органических реакций в сильно кислых средах встречаются с трудностями, которые обычно легко преодолеваются, когда работают с разбавленными кислотами. Но не будем заострять на этом внимание, обратим его лишь на то, какого рода информацию получают, изучая концентрационные зависимости.

**Гомогенный катализ**

Среди многочисленных каталитических реакций особое место занимает катализ в цепных реакциях.

“Цепными реакциями, как известно, называются такие химические и физические процессы, в которых образование в веществе или в смеси веществ некоторых активных частиц (активных центров) приводит к тому, что каждая из активных частиц вызывает целый ряд (цепь) последовательных превращений вещества” (Эмануэль, 1957).

Такой механизм развития процесса возможен благодаря тому, что активная частица взаимодействует с веществом, образуя не только продукты реакции, но и новую активную частицу (одну, две или более), способную к новой реакции превращения вещества, и т. д. Возникающая при этом цепь превращений вещества продолжается до тех пор, пока активная частица не исчезает из системы (происходит “гибель” активной частицы и обрыв цепи). Наиболее трудная стадия при этом - зарождение активных частиц (например, свободных радикалов), после же зарождения цепь превращений осуществляется легко.

Цепные реакции широко распространены в природе. Полимеризация, хлорирование, окисление и многие другие химические процессы идут по цепному, а точнее - по радикально-цепному (с участием радикалов) механизму.

Механизм окисления органических соединений (на ранних стадрях) в настоящее время установлен достаточно тщательно. Если обозначить окисляющееся вещество R-H (где Н - атом водорода, имеющий наименьшую прочность связи с остальной молекулой R), то этот механизм можно записать в следующем виде:

Катализаторы, например соединения металлов переменной валентности, могут оказывать влияние на любую из рассмотренных стадий процесса.

Остановимся теперь на роли катализаторов в процессах вырожденного разветвления цепей. Взаимодействие гидроперекиси с металлом может приводить как к ускорению так и к торможению реакции окисления органических веществ соединениями металлов переменной валентности в зависимости от характера продуктов, образующихся при распаде гидроперекиси. Соединения металлов образуют с гидроперекисями комплекс, который распадается в “клетке” растворителя среды, если обра-зующиеся при распаде комплекса радикалы успеют выйти из клетки, то они инициируют процесс (положительный катализ). Если же эти радикалы не успеют выйти и рекомбинируют в клетке в молекулярные неактивные продукты, то это приведет к замедлению радикально-цепного процесса (отрицательный катализ), поскольку в этом случае гидроперекись - потенциальный поставщик новых радикалов- расходуется вхолостую.

До сих пор мы рассматривали лишь неглубокие стадии процессов окисления; на более глубоких стадиях например в случае окисления углеводородов, образуются кислоты, спирты, кетоны, альдегиды, которые также могут реагировать с катализатором и служить дополнительным источником свободных радикалов в реакции, т. е. в этом случае будет налицо дополнительное вырожденное разветвление цепей.

**Гетерогенный катализ**

К сожалению, до сих пор, несмотря на достаточно большое число теорий и гипотез в области катализа, многие основополагающие открытия были сделаны случайно или в результате простого эмпирического подхода. Как известно, случайно был найден ртутный катализатор сульфирования ароматических углеводородов М. А. Ильинским, который нечаянно разбил ртутный термометр: ртуть попала в реактор, и реакция пошла. Аналогичным образом были обнаружены теперь всем хорошо известные, а в свое время открывшие новую эру в процессе полимеризации катализаторы стереоспецифической полимеризации Циглера.

Естественно, что такой путь развития учения о катализе не соответствует современному уровню науки, и именно этим объясняется повышенный интерес к изучению элементарных стадий процессов в гетерогенно-каталитических реакциях. Эти исследования - прелюдия для создания строго научных основ подбора высокоэффективных катализаторов.

Во многих случаях роль гетерогенных катализаторов в процессе окисления сводится к адсорбции органического соединения и кислорода с образованием на поверхности катализатора адсорбированного комплекса этих веществ. Такой комплекс разрыхляет связи компонентов и делает их более реакционноспособными. В некоторых случаях катализатор адсорбирует лишь один компонент, который диссоциирует на радикалы. Например, пропилен на закиси меди диссоциирует с образованием аллильного радикала , легко вступающего затем в реакцию с кислородом.

Выяснилось, что каталитическая активность металлов переменной валентности в значительной мере зависит от заполнения d-орбиталей в катионах окислов металлов.

По каталитической- активности в реакции разложения многих гидроперекисей соединения металлов располагаются следующим ря-

Мы рассмотрели один из возмжных путей инициирования процесса - взаимодействие гидроперекиси с катализатором. Однако в случае окисления реакция гетерогенного инциирования цепей может протекать как путем распада на радикалы гидроперекиси, так и путем взаимодействия углеводорода с кислородом, активированным поверхностью катализатора. Инициирование цепей может быть обусловлено участием заряженной формы органического соединения RH+, образующегося при взаимодействии RH с катализатором. Так обстоит дело с катализом в реакциях инициирования (зарождения и разветвления) цепей. Роль гетерогенных катализаторов в реакциях продолжения цепи особенно четко подчеркивается изменением скорости и направления изомеризации перекисных радикалов.

**Катализ в биохимии**

Ферментативный катализ неразрывно связан с жизнедеятельностью организмов растительного и животного мира. Многие жизненно важные химические реакции, протекающие в клетке (что-то около десяти тысяч), управляются особыми органическими катализаторами, именуемыми ферментами или энзимами. Термину “особый” не следует уделять пристального внимания, так как уже известно, из чего построены эти ферменты. Природа избрала для этого один единственный строительный материал - аминокислоты и соединила их в полипептидные цепи различной длины и в разной последовательности

Это так называемая первичная структура фермента, где R - боковые остатки, или важнейшие функциональные группы белков, возможно, выступающие в качестве активных центров ферментов. На эти боковые группы и ложится основная нагрузка при работе фермента, пептидная же цепь играет роль опорного скелета. Согласно структурной модели Полинга - Кори, она свернута в спираль, которая в обычном состоянии стабилизирована водродными связями между кислотными и основными центрами:

Для некоторых ферментов установлены полный аминокислотный состав и последовательность расположения их в цепи, а также сложная пространственная структура. Но это все же очень часто не может помочь нам ответить на два главных вопроса:

1) почему ферменты так избирательны и ускоряют химические превращения молекул только вполне определеyyой структуры (которая нам тоже известна);

2) каким образом фермент снижает энергетический барьер, т. е. выбирает энергетически более выгодный путь, благодаря чему реакции могут протекать при обычной температуре.

Строгая избирательность и высокая скорость - два основных признака ферментативного катализа, отличающие его от лабораторного и производственного катализа. Ни один из созданных руками человека катализаторов (за исключением, пожалуй, 2-оксипиридина) не может сравниться с ферментами по силе и избирательности воздействия на органические молекулы.

Активность фермента, как и любого другого катализатора, тоже зависит от температуры: с повышением температуры возрастает и скорость ферментативной реакции. При этом обращает на себя внимание резкое снижение энергии активации Е по сравнению к некаталитической реакцией. Правда, это происходит не всегда. Известно много случаев, когда скорость возрастает благодаря увеличению независящего от температуры предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса.

Для иллюстрации необычайно высокой эффективности ферментов приведем два примера и сравним действие обычного кислотного катализатора H3O+ с ферментативными. В качестве меры активности приведем все три параметра уравнения Аррениуса - константу скорости (k, л/моль\*сек), предэкспоненциальный множитель А и энергию активации (Е, ккал/моль).

Эти примеры особенно интересны в том отношении, что в первом случае увеличение константы скорости в присутствии уреазы обусловлено главным образом снижением энергии активации (на 17-18 ккал/моль), тогда как во втором - влияние миозина на константу скорости осуществляется за счет увеличения предэкспонциального множителя.

Активность ферментам зависет также от кислотности среды, в которой протекает химическая реакция. Примечательно, что кривая этой зависимости от рН среды апоминает колоколообразные кривые кислотно-основного катализа.

Создается впечатление, что ферментам предоставлено право решать, что в данном конкретном случае им выгодно - организовать более прочную связь активного центра с молекулой субстрата или произвести разупорядочение своей структуры.

Трудно сказать, какими соображениями руководствуется фермент при выборе пути активации субстрата. Во всяком случае, изучение кинетики ферментативной реакции и термодинамики образования промежуточных комплексов, хотя и дает ценную количественную информацию, не позволяет полностью раскрыть молекулярный и электронный механизм работы фермента. Здесь, как и при изучении обычных химических реакций, приходится идти по пути моделирования - грубо говоря, придумывания таких молекулярных механизмов, которые по крайней мере не противоречили бы данным эксперимента и элементарной логике химических реакций. Беда в том, что при достаточно развитом воображении таких “хороших” механизмов можно придумать довольно много. Ниже мы познакомимся с некоторыми из таких модельных представлений, а теперь посмотрим, как исследователи устанавливают природу активные центров ферментов.

Увеличение кислотности среды будет благодриятно для одних элементарных стадий и неблагоприятно для других. При наличии таких конкурирующих фактов, как нетрудно догадаться, должна существовать некоторая оптимальная кислотность среды, при которой фермент может работать с максимальной эффективностью.

Итак, анализ зависимостей скорости от рН является весьма эффективным средством идентификации функциональных групп белковой молекулы фермента, участвующих в процессе активации молекул субстрата. Зная природу активных центров, можно представить себе, как они работают. Конечно, при этом приходится пользоваться теми же представлениями о механизме элементарных актов, которые сложились при изучении обычных реакций органической химии. Вводить какие-то особые механизмы нет никакой необходимости. Существует твердое убеждение в том, что работа фермента сводится в конечном счете к совокупности простых операций, аналогичных тем, которые совершаются при взаимодействии органических молекул в обычных пробирочных условиях.

**Итак мы знаем:**

1) В ферментативном катализе принимают участие по крайней мере две функциональные группы, и механизм ферментативной реакции включает в себя определенную последовательность элементарных актов, которая обеспечивает энергетически более выгодный маршрут, чем неферментативная реакция;

2) активные центры на полипептидной цепи расположены так, чтобы в определенный момент и в определенном месте они могли взаимодействовать с молекулой субстрата и осушествить серию согласованных химических актов.

**Список литературы**

“В мире катализа”., М, Наука, 1977

“Большая химическая энциклопедия”, т.2, М., Советская энциклопедия,1990

“Справочник школьника по химии”,М., Слово, 1995

“Химия 11”,М.,Просвещение,1992

“Органическая химия”.,Прсвещение,1991

“Общая Химия”,Минск,Университетское,1995