

觸獨媒某



Selective oxidation

-
- Alkane activation
- Byproduct and waste minimization
- Selective synthesis, such as stereo and regioselective synthesis
- Alkylation
- Olefin polymerization

- Alternative and renewable feedstocks
- New catalyst design through combined experimental, mechanistic understanding, and improved computational modeling of catalytic processes.
- Development of techniques for high throughput synthesis of catalysts and clever new assays for rapid testing of small quantities of catalysts on diverse processes, and reduction of analytical cycle time by parallel operation and automation.
- Better techniques for catalyst characterization under actual operating conditions, particularly at high temperature and pressure (>1 atm).
- New methods to synthesize stable, high productivity catalysts with control of active-site architecture.

Баландин: «Катализ - воздействие **вещества** на реакцию, избирательно изменяющее ее кинетику, но сохраняющее ее стехиометрию и термодинамические условия. Это воздействие состоит в замене одних элементарных процессов другими, циклическими, в которых участвует воздействующее вещество. Катализатор в пределе не изменяется в результате реакции и не смещает равновесия». Не принято считать катализом влияние растворителя: подразумевается, что количество катализатора должно быть много меньше количеств реагентов. Но в некоторых случаях растворитель необходим для формирования собственно катализатора. Так $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ становится активным в гидрировании только после замещения одного фенилфосфина молекулой растворителя – бензола.

«Катализатор в пределе не изменяется в результате реакции». Но он все-таки может меняться в результате физических процессов, сопровождающих реакцию.

По фазовому признаку различают:

гомогенный катализ – реакции в газах и растворах;

гетерогенный катализ – реакции на границе раздела фаз (твердое тело – газ), принципиальное отличие: адсорбция, а свойства центров зависят от свойств поверхности;

и микрогетерогенный – катализ ферментами и коллоидами.

Активность катализаторов часто определяют числом оборотов $n_k = r_k / C_k$ – скорость реакции, отнесенная к концентрации катализатора, а для гетерогенных – к числу центров на единице поверхности (или просто к единице поверхности) катализатора. В гомогенном катализе значение $n \approx 1$ и меньше, в комплексном и гетерогенном - до 10^4 , а ферментативном – до 10^5 .

Скорость реакции в присутствии катализатора равна сумме скоростей каталитической и некаталитической стадий. Но скорость последней обычно существенно меньше, поэтому ее не учитывают.

Почему же катализатор ускоряет превращение?

Было высказано много разных предположений: фазовые превращения и уплотнение реагентов у поверхности катализаторов; передача энергии от катализатора; изменение максвелл-больцмановского распределения по энергии. Эти факторы могут играть роль, но не всегда. Современных представления: *образование в ходе превращения нового промежуточного соединения, для получения которого требуется меньше энергии.*

Увеличение концентрации: в гомогенных процессах увеличение r связано с увеличением k . В гетерогенном и микрогетерогенном катализе реакция проходит в адсорбированном слое, в котором поверхностные концентрации реагентов и активных центров катализатора сопоставимы. За счет адсорбции поверхностная концентрация может возрасти в сотни и тысячи раз (окисление оксидов азота на силикагеле связано именно с увеличением концентрации реагентов на поверхности). В катализе комплексами при множественном связывании реагентов на атоме металла возможно локальное увеличение концентрации.

Но основной эффект действия катализатора состоит в изменении свободной энергии Гиббса (ΔG°) при образовании промежуточного соединения с катализатором.



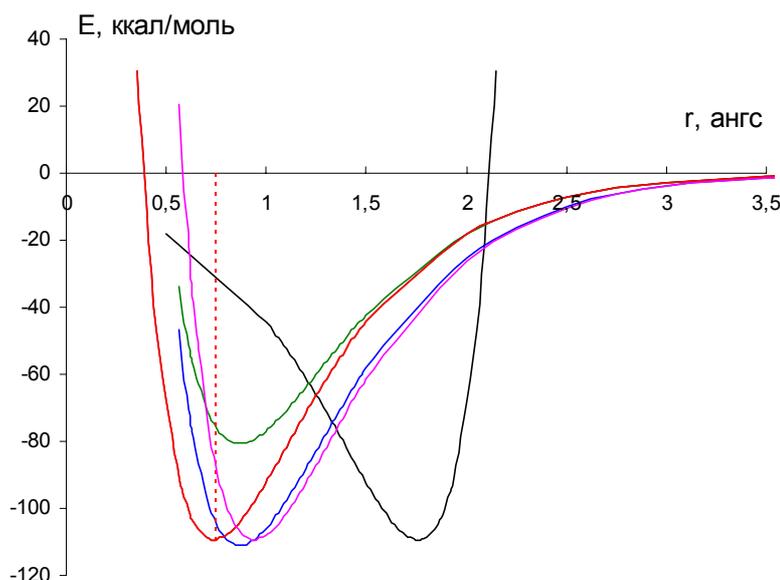
По ТАК: $k_p = \chi \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_T^\ddagger}{RT}\right)$. $\Delta G_T^\ddagger = \Delta H_T^\ddagger - T\Delta S_{p,T}^\ddagger$, $k_p = \chi \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S_p^\ddagger / R} e^{-\Delta H^\ddagger / RT}$.

Если при образовании промежуточного соединения происходит увеличение энтропии ($\Delta S_p^\ddagger > 0$), то k также будет увеличиваться. Пример: гидрирование олефинов на металлах: за счет сильного взаимодействия с катализатором в промежуточном соединении длины связей существенно больше, чем в исходном олефине, и изменение энтропии – положительная величина. В растворах увеличение энтропии при образовании промежуточного соединения может быть результатом различия в строении сольватной оболочки реагентов и промежуточного состояния.

Увеличение энтропии возможно и в процессах с увеличением числа молекул в системе: $A + K \rightarrow AK \rightarrow K + P$ и $A \rightarrow P$. Если более медленной в каталитическом процессе

будет стадия образования AK , то по сравнению с некаталитической реакцией будет иметь место существенное уменьшение S . Но если лимитирующей будет стадия распада AK , то S увеличивается: часто в ферментативном катализе.

За счет чего при образовании промежуточного соединения уменьшается энергетический барьер превращения? Построим потенциальные кривые взаимодействия атомов в H_2 и CO . Развернем кривую CO на 180° и совместим ее с кривыми H_2 на плоскости. Расстояние между молекулами соответствует расстоянию, на котором они могут взаимодействовать.



Под влиянием катализатора в H_2 могут меняться r , силовая постоянная и D_0 . E примерно соответствует разнице энергий точки пересечения кривых и дна ямы. Возбуждение H_2 катализатором делает кривую более пологой и E становится меньше.

Катализатор снижает энергетический барьер и в обратной реакции, т.е. ускоряет обе реакции и тем самым не смещает равновесия, ускоряет достижение равновесия. Так, присоединение HBr к пропилену протекает быстро с образованием продуктов, содержащих 99 % Br у C_2 и 1 % C_1 . Но равновесная смесь состоит из изомеров с 25% Br у C_1 и 75 % у C_2 . Такой состав быстро достигается при использовании $AlBr_3$.

Одним из следствий образования промежуточного соединения с катализатором может быть смена механизма. Например, гомолитический термический крекинг углеводородов в газовой фазе, протекающий по радикальному механизму, на алюмосиликатах заменяется более быстрым гетеролитическим через образование карбокатионов.

Что делает вещество катализатором.

Три основных типа катализа: кислотно-основной, окислительно-восстановительный и донорно-акцепторный. В кислотно-основных процессах катализатор кислота или основание. Кислота по Бренстеду (HCl , H_2SO_4 , ROH , NH_4^+) - вещество способное отдать

протон, а основание (OH^- , NH_3 , RO^-) – принять. Кислота по Льюису (BF_3 , AlCl_3) – вещество, способное принять пару электронов, а основание (NH_3) – отдать. По механизму кислотно-основного катализа протекают многие реакции гидратации и дегидратации, гидролиза, изомеризации, алкилирования, крекинга, этерификации и полимерзации.

В окислительно-восстановительных процессах происходит взаимодействие между превращающейся молекулой и центром катализатора (переходные и благородные металлы, оксиды-полупроводники), способным принять или отдать электрон. Так проходят процессы окисления, гидрирования, полимеризации с участием ионов и радикалов.

В донорно-акцепторных реакциях происходит координация реагента на активном центре. Чаще всего это ион переходного металла в составе комплекса или фермента.

Ускорение может достигаться и за счет изменения свойств среды (кислоты, например, изменяют коэффициенты активности), влияющих на характер взаимодействия центра и молекулы, а также на стабилизацию активной формы (в превращении кетонов более активна енольная форма, существующая в кислой среде).

Блокировка центров или изменение их природы за счет примесей или протекающих процессов приводит к падению активности катализатора.

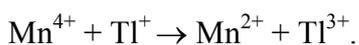
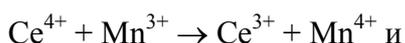
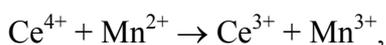
Гомогенный катализ.

Редко используемым в промышленности, но важным для понимания антропогенного воздействия на биосферу является газовый катализ. Как правило, это цепные реакции. Получение и разрушения O_3 в атмосфере. В стратосфере O_3 образуется под действием солнечного света. Но в присутствии оксидов азота или хлорфторпроизводных углеводов, озон каталитически разлагается (проблема озоновой дыры).

Еще в конце 18 века обнаружили, что многие реакции в растворах ускоряются в присутствии минеральных кислот. Позднее изучение таких реакций привело к введению понятия *pH* и установлению пропорциональности скорости реакции этой величине.

Катализ с участием ионов: легче осуществляется одноэлектронный перенос.

$2\text{Ce}^{4+} + \text{Tl}^+ \rightarrow 2\text{Ce}^{3+} + \text{Tl}^{3+}$ идет медленно (перенос 2-х е), т.к. нет иона Tl^{2+} . Ускоряет Mn:



Трудность проведения многоэлектронного переноса определяет необходимость использования высоких давлений и температур при синтезе аммиака на гетерогенных катализаторах.

Катализ комплексами металлов.

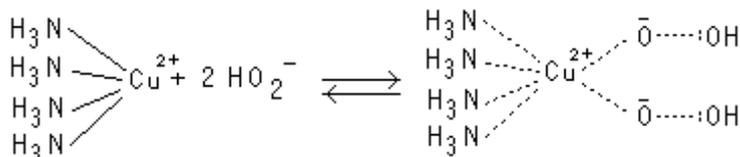
Комплексные соединения переходных и благородных металлов в растворах прояв-

ляют большую активность и селективность (в ряде случаев до 100% целевого продукта) по сравнению с катализом ионами тех же металлов. Интересно отметить, что даже инертное золото в составе комплекса может быть катализатором. Так недавно было показано, что комплексы Au с лигандами (фосфин, фосфат, арсин) активны в алкилировании ацетиленовых углеводородов спиртами.

Сравним два процесса: разложение H_2O_2 , ускоренное солью или комплексом Cu. С ионом:



Это радикальный цепной процесс, который тормозится бензолом. Реакцию проводят в кислой среде, т.к. в щелочной будет выпадать осадок гидроксида меди. При использовании в качестве катализатора аммиака меди в щелочной среде (комплекс стабилен) пероксид дает ион HO_2^- , реагирующий с катализатором по схеме:



с дальнейшим разложением переходного соединения с образованием O_2 , ионов OH^- и регенерацией катализатора. E близки, но в катализе комплексом имеем увеличение S при распаде комплекса катализатор – реагент, за счет чего реакция протекает много быстрее. Отметим существенную разницу в механизмах: во втором случае происходит двухэлектронный перенос. Именно способность комплексных катализаторов осуществлять многоэлектронный перенос позволяет проводить связывание N_2 в водородные соединения в растворе в мягких условиях (Шилов и Вольпин).

Особенности при образовании комплекса.

При вхождении L в сферу центрального атома происходит ориентация лиганда и изменение зарядов на атомах. Так, для комплекса $[\text{V}(\text{IV})\text{O}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ установлено следующее распределение: $\text{V} + 0,97$, $\text{O} - 0,60$ и $+ 1,63$ на H_2O .

Входящий в комплекс реагент может поляризоваться, изменять структуру. При гидроформилировании ($\text{H} - \text{M} \dots \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_4$) реагент CO принимает электрон от M и связь значительно ослабевает: частота колебания CO в газе составляет 2143 см^{-1} , а в комплексе падает до 1800 см^{-1} . Длина связи $\text{C}=\text{C}$ этилена равна $1,34 \text{ \AA}$, а в комплексах с Pt и Ir она равна $1,49$ и $1,51 \text{ \AA}$, что ближе к длине $\text{C}-\text{C}$ связи, и процесс становится легче.

За счет возможности увеличения координационного числа комплекс может связывать несколько молекул. Так, Ni связывает 3 - 4 молекулы C_2H_2 - возможность реакции с участием 3 и более молекул, а также осуществлять многоэлектронный перенос.

Природа L влияет на свойства, как $ЦА$, так и других L , и на превращающуюся молекулу. Замена NH_3 в комплексе с Cu^{2+} на CN^- уменьшает активность в разложении H_2O_2 : одноименные CN^- и HO_2^- отталкиваются, а $Cu^{2+} - CN^-$ прочная и комплекс стабилен.

Особенностью катализа комплексами является снятие запрета по симметрии, т.к. центральный атом играет роль передатчика электронов (полимеризация этилена).

Ферментативный катализ.

Ферменты (E): кислотные и основные центры аминокислотах, а также и донорно-акцепторные центры – катионы металлов, и пространственная организация адсорбционных и каталитических центров. E объединяют свойства других типов катализаторов.

Особенности действия (E).

Значительно большие величины k : в гидролизе мочевины в присутствии уреазы при $25^\circ C$ $k = 5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, а в кислом растворе при $62^\circ C$ только $7,4 \cdot 10^{-7} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$.

Высокая селективность процессов: уреазы совершенно не активна в гидролизе других амидов, не отличающихся от мочевины реакционной способностью.

Причины ускорения.

Концентрирование (адсорбция, а при множественном связывании – локальное концентрирование) и ориентация к определенному участку E: ускорение 10^{2-3} . Возможно препятствие вращению фрагментов реагента, что увеличивает k .

Снятие запрета по заряду: $SSO_3^- + CN^-$ протекает плохо, т.к. происходит отталкивание одноименных частиц. А $E + SSO_3^- \rightarrow ES + SO_3^{2-}$ и $ES + CN^- \rightarrow P$ – быстрее, т.к. нет отталкивания: перенос S в трансферазе. Возможно также снятие запрета по симметрии.

Поляризация субстрата и стабилизация его активной формы: ускорение 10^3 .

Изменение свойств среды (влияние на кислотно-основные свойства, изменение коэффициента активности). Так, значение ϵ растворителя вблизи центра α -химотрипсина меньше 10, а в воде 80. Может уменьшаться полярность среды около S и расти около центра. Растет микровязкость в области центров. Ускорения может достигать значения 10^5 .

Потеря энтропии на стадии связывания субстрата, а превращение в продукты уже может протекать с выигрышем. Так при гидролизе аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ) отношение k с ферментом миозином или H_3O^+ , составляет 10^{14} , в то время как E 84,0 и 84,8 кДж/моль. Большая активность определяется энтропийным фактором.

Полифункциональность: совместное действие на S двух центров: кислотный (ОН) или основной (NH_2) центры и ион металла.

Изменение свойств аминокислоты E и кооперативность: S, адсорбированный на соседнем центре, усиливает действие самого центра - ASP активирует инертный Ser, после чего он образует ковалентную связь. Так осуществляется гидролиз пептидной связи в

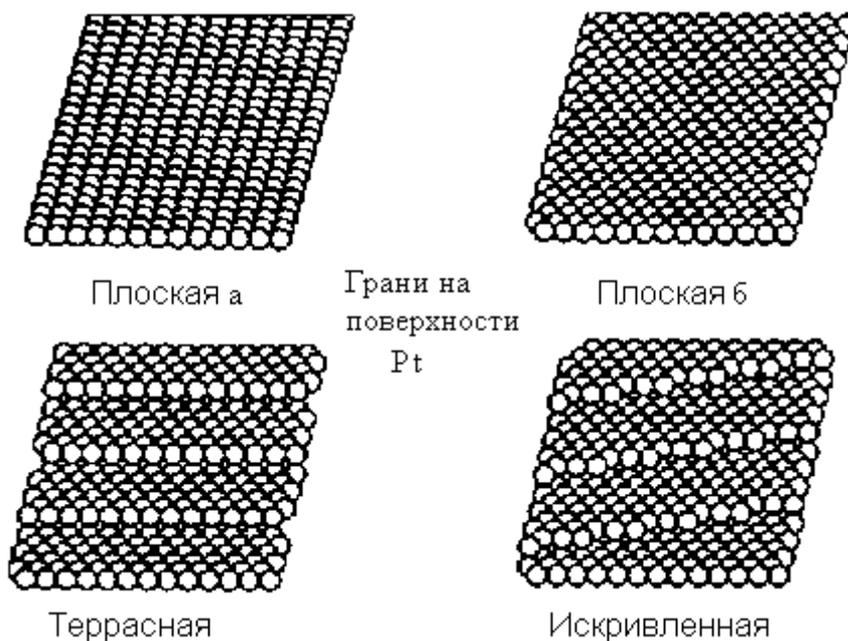
аминокислотах. Сейчас считают это основной причиной высокой активности E.

За счет подвижности атомов в E, энергия, выделяющаяся при адсорбции и в реакции, запасается на E, а затем передается S.

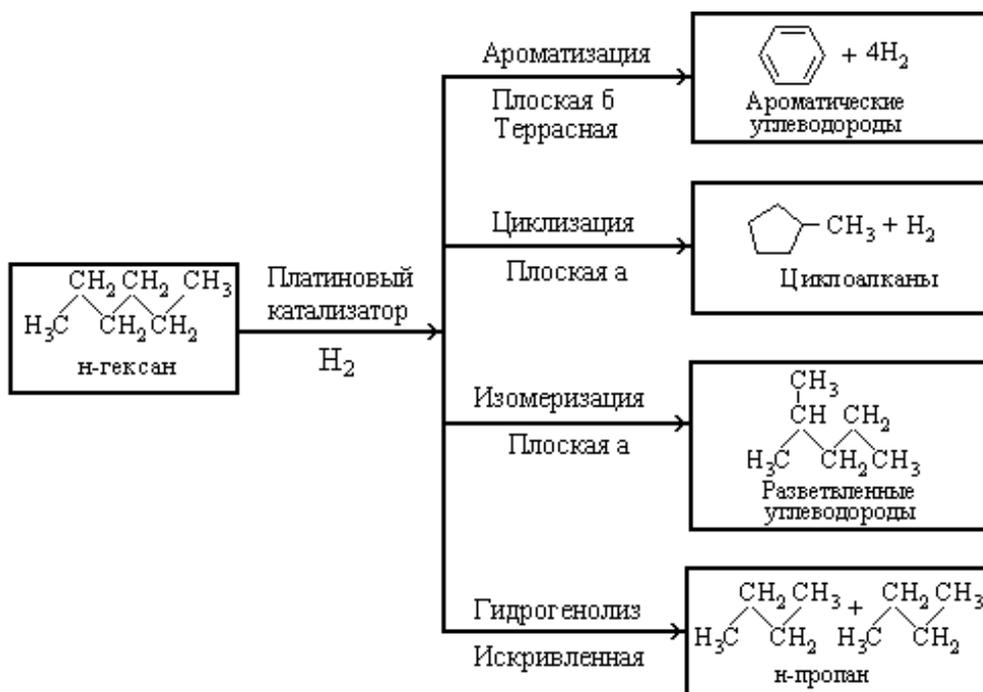
Специфичность E ключ – замок. При этом существенно множественное связывание: два участка S связываются с разными, но определенным образом расположенными в структуре центрами. Но при образовании ES может изменяться структура не только реагента, но и E (ферменты - подвижные цепочки): происходит подстраивание их друг к другу. Такой эффект называют индуцированным (динамическим) соответствием.

Гетерогенный катализ: катализ металлами.

Было замечено, что в зависимости от строения выходящей на поверхность грани



металл может быть активным в разных превращениях.



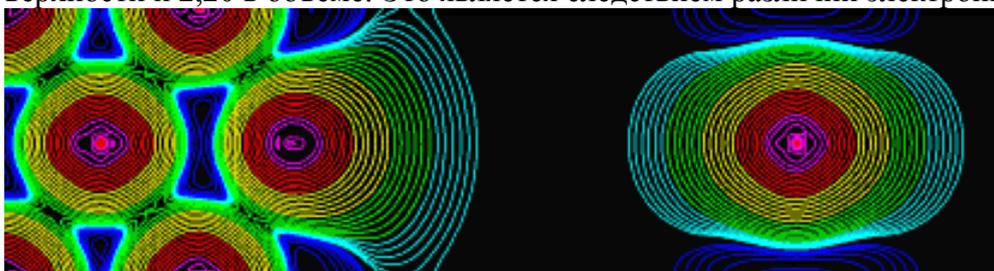
При различной упаковке атомов на поверхности расстояния между ними и энергия связи их с реагентом разные, что и приводит к разным продуктам.

Выгодно наносить небольшие количества металла на поверхность носителя, обладающего большой поверхностью: большая часть атомов катализатора доступна реагентам. Так, сфера радиусом 1 нм из атомов $d = 0,2$ нм содержит только 20 % атомов в объеме.

Сначала полагали, что нанесенный на носитель металл электронейтрален и не взаимодействует с носителем. Но установлено, что за счет взаимодействия атома металла с носителем происходит перераспределение e и металл приобретает заряд. Так атом благородного металла, нанесенный на неокислотный силикагель, менее активен в окислительно-восстановительных реакциях, чем тот же металл и в том же количестве, нанесенный на кислый алюмосиликат: *сильное взаимодействие металл – носитель*. Недостаток: быстро теряют активность при высоких T , т.к. малые частицы сливаются.

Катализ кластерами.

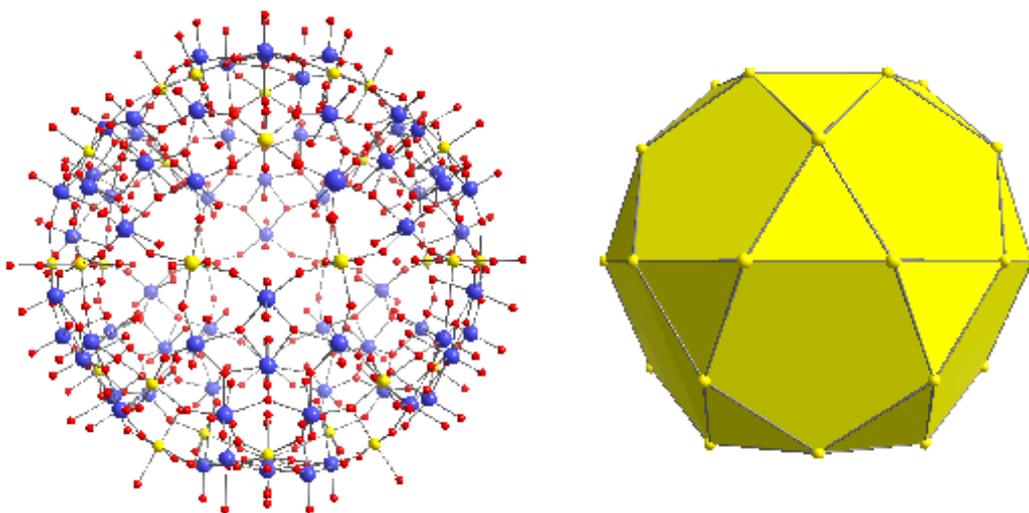
Катализаторы, в которых на поверхности носителя синтезируют достаточно устойчивые кластеры из нескольких атомов металла, их свойства от свойств, как металла, так и отдельных атомов. Например, μ атома Fe составляет 3,18 μ_B (магнетон Бора), 2,98 на поверхности и 2,20 в объеме. Это является следствием различий электронных свойств.



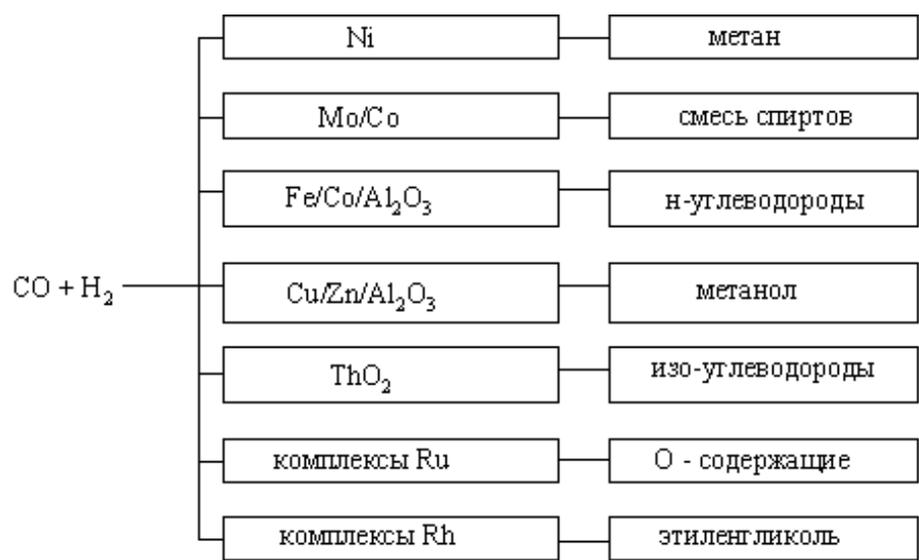
С такими эффектами связано и то, что каталитическая активность зависит от раз-

мера кластера: у Nb и Co в диссоциации H_2 наблюдается малая активность кластеров, содержащих до 3 атомов, высокая – от 3 до 7, а затем падение (8,9) и рост от 10 - начало образования фазы металла.

Биметаллические композиции часто более активны и селективны, например, Pd_6Ru_6 /цеолит в образовании n - олефинов, чем нанесенные кластеры индивидуальных металлов, Pd_6 или Ru_6 на цеолите. Синтезируют не только кластеры, состоящие из атомов металла, но более сложные по составу. Например, кластеры $[Rh_6(CO)_{16}]$ и $[Ir_6(CO)_{16}]$ на пленках MgO и Al_2O_3 весьма активны в гидрировании ароматических соединений. Успехи синтетической химии позволяют получать очень сложные структуры, например $Ga_{22}[Si(SiMe_3)_3]_8$, где Me – метил, или, пожалуй, наибольший на данный момент и похожий на фуллерены кластер кеплерат (назван в честь великого астронома Кеплера): $[Mo_{72}Fe_{30}O_{252}(CH_3COO)_{12}\{Mo_2O_7(H_2O)\}_2\{H_2Mo_2O_8(H_2O)\}(H_2O)_{91}]\cdot\sim 150H_2O$



Особенность таких катализаторов состоит в том, что взаимодействие атомов металла с лигандами и поверхностью носителя изменяет свойства активного центра и позволяет управлять их активностью. Помимо большей стабильности преимущество таких катализаторов состоит и в том, что в отличие от малых частиц металла в комплексах большая часть атомов доступна реагентам.



Научное обоснование подобных явлений в настоящее время не всегда возможно, что связано со сложностью явлений, трудностью создания теоретических основ катализа. Но современные фундаментальные исследования позволяют полнее и глубже понимать характер взаимодействия «катализатор – реагент».