

# МДР знаний

Л.А. НИКОЛАЕВ

## Катализ в природе и промышленности



М И Р З Н А Н И Й

---

Л. А. НИКОЛАЕВ

# Катализ в природе и промышленности

Пособие для учащихся

---

МОСКВА «ПРОСВЕЩЕНИЕ» 1976

## ОТ АВТОРА

Значение каталитических реакций в химической технологии и промышленности быстро возрастает. За последние годы обширные теоретические и экспериментальные исследования в области катализа, ведущиеся в исследовательских институтах Советского Союза и за рубежом, позволили решить важные задачи, относящиеся к механизму каталитических процессов, и рационализировали подбор катализаторов, еще недавно производившийся чисто эмпирическими приемами.

Эта небольшая книга знакомит учащихся старших классов с основными достижениями теории и практики катализа. Усвоить материал помогут знания, получаемые при изучении курса химии средней школы, в частности знакомство с органическими соединениями. В конце книги приведено описание простых опытов по катализу, легко выполнимых в условиях школьной лаборатории.

Автор будет благодарен за все замечания и пожелания, направленные на улучшение этой книги.

Николаев Л. А.

Н63 Катализ в природе и промышленности. Пособие для учащихся. М., «Просвещение», 1976.  
127 с. с ил. (Мир знаний).

Книга Николаева Л. А. «Катализ в природе и промышленности» предназначена для учащихся старших классов. В ней дается общее представление о теории катализа, роли каталитических процессов в природе, в производстве. Читателю будет интересно познакомиться с историческими сведениями о катализаторах и их действии и с современной теорией, объясняющей сущность каталитических реакций. Они узнают о различных разновидностях катализа (гомогенный, гетерогенный, биологический и т. д.). В книге показана роль каталитических процессов в природе и производстве. Все эти сведения расширят знания учащихся о свойствах металлов и их сплавах, об окислительно-восстановительных реакциях, о которых они получают первое представление в школьном курсе химии.

Н  $\frac{60601-493}{103(03)-76}$  272-76

541

# Глава 1

## ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

### КАТАЛИЗ В ИСТОРИИ ХИМИИ

**Т**рудно сказать, когда человек впервые столкнулся с теми явлениями, которые называют катализом. Вероятнее всего, это произошло очень давно и было связано с практическим опытом: наблюдения показывали, что фруктовые соки со временем превращаются в вино, а вино при хранении образует уксус, из молока выделяется рыхлая масса творога и т. п. Сейчас известно, что все эти процессы совершаются при участии очень сложных катализаторов, и нет ничего удивительного, что истинный смысл явлений брожения в течение тысячелетий оставался нераскрытым. Для понимания того, что происходит в смесях органических веществ, когда на них действуют белковые катализаторы — ферменты, необходимо хорошо знать механизм действия менее сложных катализаторов и общие законы катализа. Все это стало возможным лишь после того, как уровень химических знаний возрос настолько, что строение атома и молекулы, законы химической кинетики, структура белковых частиц и многие другие вопросы перестали быть «книгой за семью печатями».

Понимание смысла каталитических явлений углублялось постепенно. Еще в XVI в. химик Андрей Либавий применял термин «катализ», однако это слово обозначало тогда процессы разложения, а не реакции, ускоряемые каким-либо определенным веществом. Вероятно, Джабир ибн-Хаян (VIII в.) был одним из первых алхимиков, применившим каталитический процесс для получения органи-

ческого соединения. Он превратил спирт (этиловый) в эфир посредством нагревания с серной кислотой, игравшей роль катализатора. Несмотря на то что Джабир ибн-Хаян обладал значительными химическими знаниями, он, как и многие другие ученые, повторявшие опыты по катализу, не понял истинного смысла действия серной кислоты. Долгое время ученые были убеждены в том, что, поскольку эфир получается с помощью серной кислоты, в нем содержится сера (отсюда название, которое лишь недавно вышло из употребления,— «серный эфир»). На самом деле серная кислота играет здесь роль катализатора, превращающего спирт в эфир, причем сера не входит в состав эфира.

В эпоху алхимии мысль о том, что вещество может как-то «содействовать» химическому превращению других веществ, занимала умы многих исследователей. Алхимики, пытавшиеся превратить металлы в золото, надеялись отыскать такое чудодейственное средство — философский камень, которое могло бы, входя в соприкосновение с неблагоприятными металлами, превращать их в золото. И несмотря на то что идея о возможности влиять на химические превращения с помощью особых веществ была в центре внимания этих ученых, они очень часто не замечали, что в их руках действительно оказываются вещества, которые, правда, не дают возможности получать золото, но открывают очень интересные перспективы в области промышленности и теоретических знаний. Даже Т. Парацельс (XVI в.), отличавшийся критическим отношением к алхимии и много сделавший в области исследования лекарственных веществ, глубоко заблуждался в том, что касалось вопросов катализа, хотя он и обладал обширными для того времени знаниями в области химии и медицины.

Сохранилось описание эксперимента, произведенного Т. Парацельсом с целью получения золота. Его ученик так описывает этот опыт: «Он составил вместе четыре кирпича на очаге так, что воздух снизу понемногу мог проходить кругом, и вылил ртуть<sup>1</sup> в тигель. Поставил его между четырьмя кирпичами, велел насыпать углей вокруг них и развести живой огонь. Через некоторое время он сказал: «Посмотрим, что он делает». Когда мы подошли, ртуть начинал уже дымиться и улетать. Он сказал:

---

<sup>1</sup> Меркурием алхимики называли ртуть.

«Взгляни-ка туда, положи пестик между тиглем и крышкой и поддержи его так немного, он скоро расплавится». Так и было сделано. Через полчаса он сказал: «Сними крышку с тигля». Я исполнил это. Огонь потух, все осталось в тигле. Я вылил содержимое из тигля; это было золото, оно весило фунт без одного лота. Это был пестик величиной с орех».

Такое фантастическое описание показывает, что и Т. Парацельс надеялся на особое действие, которое должен был оказать пестик на превращение ртути в золото. Конечно, все подобные опыты Т. Парацельса не принесли никакой удачи, и мало-помалу надежда на получение философского камня совершенно рассеялась. Зато каталитические реакции все чаще и чаще стали привлекать внимание ученых, ставивших перед собой ясные практические цели.

Были повторены ранние опыты Джабира ибн-Хаяна; открыли реакцию, с помощью которой сернистый газ в присутствии оксидов азота можно было превращать в серную кислоту. А. Пармантье обнаружил в 1781 г., что под влиянием слабых кислот крахмал может превращаться в сахар; еще через 11 лет К. Шееле доказал, что в процессах омыления катализаторами являются кислоты и щелочи. В 1796 г. М. Ван-Марум доказал, что при пропускании паров спирта через раскаленную трубку, содержащую различные металлы, играющие роль катализаторов, спирт превращается в альдегид и водород. Гемфри Дэви, известный английский физик и химик, обратил внимание на интересное явление, в котором отчетливо проявились каталитические свойства платины. Он обнаружил, что если в смесь некоторых горючих газов с воздухом внести нагретую платиновую пластинку, то она раскаляется и горение газа продолжается на ее поверхности. Часто газ при этом загорается в зоне, окружающей пластинку.

Опыты, проделанные Г. Дэви, были подробно описаны им в сообщении, которое он послал Королевскому научному обществу в Англии. Шведский ученый Я. Берцелиус обратил внимание на эти эксперименты, а также и на ряд других опытов, в которых он заметил черты сходства с наблюдениями Г. Дэви. Я. Берцелиус отдавал себе отчет в том, что он столкнулся с совершенно особым явлением, которое требует специального исследования. Не зная, как объяснить смысл описанных им процессов, он пришел к

заклучению, что исследования облегчатся, если возбуждение химической деятельностью будет рассматриваться как результат проявления особой каталитической силы, а изменение веществ под действием этой силы будет истолковываться как особое превращение — *катализ*. Именно Я. Берцелиус употребил данный термин, объединив под этим названием явления, в которых действительно, как мы сейчас знаем, сказывается действие катализатора.

Однако понятие каталитической силы не разъяснило природу явления катализа. Потребовалось очень много усилий для того, чтобы истинный смысл действия катализаторов сделался, наконец, понятным. Исключительно большую роль в развитии науки о катализе сыграли исследования русских ученых. Характерной чертой русской школы катализа было стремление понять внутренний механизм действия катализаторов. Наряду с большими практическими достижениями русских химиков успешные попытки создания теорий катализа появляются в те времена, когда физическая химия только еще создавалась. Так, А. И. Ходнев около 100 лет назад объяснил катализ образованием так называемых парных соединений, намечая общие контуры развившейся позднее теории промежуточных соединений.

На протяжении 14 лет (1871—1885) наука о катализе в России обогатилась крупнейшими открытиями. М. М. Зайцев открыл каталитические свойства палладия в реакциях восстановления. М. Г. Кучеров обнаружил, что ртутные соединения являются активными катализаторами в реакции гидратации ацетилена. Д. П. Коновалов исследовал распад органических соединений под влиянием различных катализаторов и, кроме этого, успешно разрабатывал общую теорию катализа. В 1874 г. А. М. Бутлеров установил, что серная кислота и фторид бора  $\text{BF}_3$  ускоряют процесс полимеризации углеводородов — олефинов. Это открытие сыграло впоследствии огромную роль в развитии промышленности органического катализа. В 1883 г. Г. Г. Густавсон открыл, что хлорид алюминия является активным катализатором, ускоряющим самые разнообразные превращения органических соединений.

Величайший русский химик Д. И. Менделеев впервые объяснил роль внутримолекулярных движений в каталитических превращениях. Он доказал, что в катализаторе атомы связаны сравнительно прочно и незначительные изменения в их движении не нарушают общего равновесия, тогда

как в превращаемом веществе атомы связаны менее прочно, и небольшое их смещение, вызванное контактом с катализатором, может повлечь за собой химическое превращение. «...на точках прикосновения тел,— писал Д. И. Менделеев в 1886 г.,— изменяется состояние внутреннего движения атомов в частицах, а оно определяет химические реакции; поэтому от контакта совершаются реакции соединения, разложения и перемещения».

После Великой Октябрьской социалистической революции начался быстрый расцвет русской школы катализа, труды которой, целеустремленно направленные на решение важных народнохозяйственных задач, уже принесли ценнейшие плоды. Сейчас трудно найти такую отрасль химической промышленности, в которой так или иначе не использовались бы катализаторы. Важнейшие продукты химических производств — серная кислота, азотная кислота, аммиак, синтетический каучук, синтетическое моторное топливо, пластмассы и т. п.— получают в результате реакций, скорость которых регулируется различными катализаторами.

Исследование катализаторов, механизма их действия, изучение проблемы рационального подбора катализаторов и особенностей каталитических реакций становятся центральной задачей теоретической и прикладной химии.

Важнейшая роль, которую играют катализаторы в биологических системах, связана с регулированием всех процессов жизнедеятельности развития организмов; поэтому биологические катализаторы изучаются в наше время особенно интенсивно.

## ХАРАКТЕРНЫЕ СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ

Определенный успех в раскрытии тайн каталитических превращений был достигнут, когда удалось выделить и определить катализ как особое и специфическое явление. Оно заключается в том, что *для большего числа реакций можно подобрать такие вещества — катализаторы,— которые ускоряют наступление химического равновесия, но выходят из реакции, имея тот же состав, что и до реакции.*

Действие катализатора связано с химическими свойствами катализатора и веществ, участвующих в реакции. Если реакция ускоряется физическими факторами, например ударом или трением, то источник этого воздействия нельзя



называть катализатором. Так, смесь порошков бертолетовой соли  $\text{KClO}_3$  и красного фосфора вспыхивает и взрывается при трении (растирание в ступке), но пестик и ступка не являются катализаторами. Но если в смесь водорода и кислорода внести кусочек губчатой платины, скорость реакции соединения этих газов настолько возрастет, что происходит сильный взрыв и образуются пары воды. Это типичный случай катализа. В чем же различие в действии на химический процесс пестика и ступки, с одной стороны, и платины — с другой?

При изучении поверхности пестика и ступки не обнаруживается на ней никаких существенных изменений. Если материал ступки недостаточно прочен и разрушился при взрыве, можно взять ступку из другого материала, фосфор заменить агатом или сталью — результат воздействия на смесь порошков фосфора и бертолетовой соли будет тот же. На это обстоятельство следует обратить внимание: дело не в материале, а в характере воздействия. Посредством растирания или удара смеси веществ сообщают энергию, и именно это облегчает развитие реакции. Воспламенение смеси бертолетовой соли с фосфором можно вызвать и простым нагреванием, т. е. притоком энергии извне. Но, вводя в смесь газов платину, смеси не сообщают избыточной энергии, и платину нельзя заменить любым другим материалом. Лишь небольшое число других металлов способно ускорить эту реакцию. Изучение поверхности платины после реакции показывает, что поверхность ее изменила микроструктуру: платина принимает участие в том химическом процессе, который происходит во время реакции.

Примем теперь во внимание, что для заметного ускорения реакции требуется очень немного катализатора — ничтожного количества платины (сотые или тысячные доли грамма) достаточно для воспламенения смеси водорода с кислородом.

Сопоставляя эти сведения, можно предположить, что наиболее вероятная схема действия катализатора представляет собой циклический (круговой) процесс, в котором катализатор исчезает (входит в реакцию) и вновь появляется (выходит из реакции). На рисунке 1 показана простейшая схема такого процесса. Реакция заключается в том, что вещество А превращается в вещество В:



Катализатор (К) соединяется с веществом А и образует какое-то, пока нам неизвестное, вещество М. Это вещество неустойчиво и быстро разлагается на В и К. Возрожденный катализатор опять готов к действию:

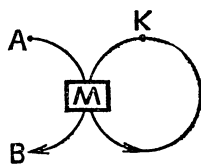


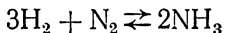
Рис. 1. Промежуточные продукты при катализе.

После реакции катализатор имеет тот же химический состав, что и до реакции, но физическая структура твердых катализаторов часто изменяется после таких круговоротов. В результате происходит дробление и даже распыление поверхностных слоев, которое можно обнаружить при микроскопическом исследовании. Это, в частности, наблюдается и на поверхности платиновых катализаторов, действовавших долгое время. В производственных условиях борьба с распылением цепных катализаторов представляет серьезную техническую задачу.

Итак, смысл действия катализаторов в том, что они входят в реакции и ускоряют все превращения в целом; отсюда следует, что вообще реакция с катализатором протекает иначе, чем без него. Вполне естественно, что внимание химиков было привлечено к тем стадиям реакции, в которых катализатор принимает участие, и к тем соединениям («промежуточным» веществам), которые он образует. Прежде чем разбирать этот вопрос, обсудим, что может, а чего не может совершить любой катализатор вообще. Речь пойдет о химическом равновесии и о работе реакции.

## ОСНОВНОЙ ЗАКОН КАТАЛИЗА

Предположим, что водород и азот смешали и нагрели до высокой температуры, например до 600° С. Они, конечно, вступают в реакцию друг с другом, и в результате получится газ аммиак:



Молекулы аммиака, число которых возрастает по мере хода реакции (в уравнении слева направо), частично вступают в обратную реакцию. Число столкновений между молекулами аммиака будет тем больше, чем больше их концентрация. Скорость реакции измеряется изменением кон-

центрации вещества за единицу времени. Согласно закону действия масс скорость реакции прямо пропорциональна концентрациям в степенях, обычно выражаемых небольшими числами. Когда скорость образования аммиака делается равной скорости его разложения, наступит состояние химического равновесия: концентрации веществ перестают изменяться и становятся тогда постоянными и равновесными. Отсюда понятно, что нельзя полностью превратить исходные вещества (азот и водород) в конечные (аммиак), так как обратная реакция неизбежно приводит к равновесному состоянию.

И вот возникает вопрос, может ли катализатор изменить положение химического равновесия, например сделать так, чтобы в равновесной смеси оказалось больше аммиака, чем в ней получается без катализатора (при тех же температуре и давлении). Вопрос этот имеет не только принципиальное теоретическое значение, но и очень важен с практической стороны.

Катализаторы часто называют «волшебными палочками» — так разнообразны и удивительны результаты их применения в промышленности. Необходимо точно установить, до каких пределов простирается «волшебная сила палочки». Чтобы решить проблему, прежде всего отметим, что любая теория катализа не должна противоречить фундаментальным, твердо установленным законам природы, в частности закону сохранения энергии. Весь тысячелетний практический и научный опыт человечества показывает, что энергия не творится и не уничтожается, а лишь переходит из одной формы в другую. Этот великий закон имеет прямое отношение к возможностям катализаторов. Дело в том, что если реагирующие вещества взяты в концентрациях, которые не равны равновесным, то в смеси веществ реакция идет в какую-то сторону, причем может быть совершена (или затрачена) работа. Величина этой работы зависит от отношения констант скоростей в равновесной смеси и начального значения концентрации веществ. Если начальные значения концентраций всех участников реакции принять равными  $1 \text{ моль/л}$ , то работа будет зависеть только от отношения  $\frac{k_1}{k_2}$ . Это отношение называется константой равновесия реакции:

$$K = \frac{k_1}{k_2}$$

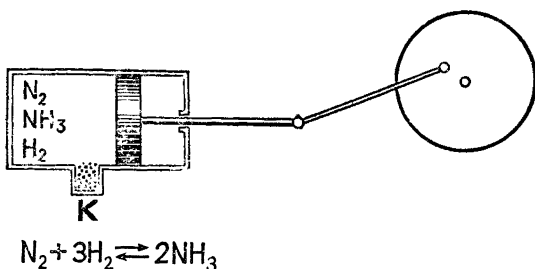


Рис. 2. Катализатор не может смещать равновесие.

Предположим, что смесь азота и водорода находится в цилиндре, причем поршень может открывать и закрывать сосуд с катализатором, как это показано на рисунке 2. Допустим, что катализатор ускоряет только прямую реакцию, т. е. образование аммиака. Тогда, если он помещен в равновесную смесь, он вызовет накопление в ней избыточного количества аммиака. Объем смеси газов от этого уменьшится, давление упадет, поршень закроет сосуд с катализатором. Теперь катализатор уже не действует на газы, и равновесие должно будет восстановиться. Давление возрастет, так как водород и азот будут образовываться из аммиака, поршень сдвинется, сосуд с катализатором откроется и... все начнется сначала.

Сразу видно, что мы получили возможность создавать энергию «из ничего». Ведь движущийся поршень может поднимать груз, вращать вал электрогенератора и т. д. Воображаемая машина есть вечный двигатель.

Вечного двигателя быть не может, энергию из ничего создать невозможно, в наших рассуждениях, очевидно, есть какая-то ошибка. Она заключается в предположении, что катализатор способен смещать химическое равновесие. На самом деле катализатор одинаково влияет на скорость и прямой и обратной реакций, т. е. одинаково изменяет обе константы: и  $k_1$  и  $k_2$ , поэтому их отношение — константа равновесия — остается неизменной. Катализатор не влияет ни на положение равновесия реакции, ни на величину той работы, которую можно получить от реакции. Это одно из наиболее важных и общих свойств всех катализаторов. Все это относится к тем случаям, когда катализатор полностью регенерируется в процессе реакции. Далее мы будем рассматривать именно такие «инстинные» катализаторы.

## ХИМИЧЕСКИЕ «БАРЬЕРЫ» И КАТАЛИЗ

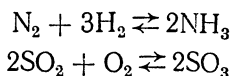
Если «волшебная палочка» катализатора не может увеличить выход нужного продукта, то так ли уж важны катализаторы? Стоит ли вообще заниматься ими? Чтобы рассеять сомнения относительно ценности катализаторов, необходимо разобрать еще один вопрос, касающийся химических реакций вообще. Вопрос заключается в анализе причин, по которым реакции не происходят.

Далеко не всякая химическая реакция, вообще возможная, фактически протекает в заданных условиях. Дерево, бумага, различные ткани, конечно, способны гореть (т. е. реагировать с кислородом воздуха), но они не воспламеняются на воздухе сами собой в обычных условиях. Их надо нагреть до высокой температуры, и только тогда реакция горения сможет начаться. Огромное число «вообще возможных» реакций не совершается вокруг нас, а также и в клетках живых организмов, словно существуют какие-то барьеры, тормоза, задерживающие развитие реакций. Эти барьеры во многих случаях очень полезны: они спасают нас от угрозы химического хаоса. В самом деле, если бы все возможные реакции свободно протекали, на земном шаре не было бы ни нефти, ни угля, ни лесов — все это было бы поглощено реакцией горения и превратилось бы в воду, золу и оксид углерода  $\text{CO}_2$ . Белки, жиры и углеводы организмов были бы разрушены действием воды, так что и жизнь на Земле во всех ее бесчисленных формах неизбежно должна была бы угаснуть.

Иногда, впрочем, барьеры оказываются помехой. В производстве ценные в практическом отношении образования аммиака или окисления сернистого газа не идут при низких температурах, приходится нагревать исходные вещества. Но нагревание неблагоприятно действует на выход конечного продукта. Чем выше температура, тем будет меньше в равновесной смеси аммиака или оксида серы  $\text{SO}_3$ . Причина этого явления в том, что при внешнем воздействии на равновесную систему веществ (например, на смесь азота, водорода и аммиака) всегда начинается процесс, который стремится нейтрализовать непосредственный результат воздействия. Это очень важное правило, установленное французским ученым Ле-Шателье, представляет собой одно из выражений общего закона термодинамики, называе-

мого «второе начало». («Первое начало» нам уже знакомо — это закон сохранения энергии.)

Правило Ле-Шателье означает, что если реакция сопровождается выделением теплоты, то она будет более полно протекать при пониженных температурах. Действительно, охлаждая реакционную смесь, мы отнимем у нее теплоту. Тогда в смеси развивается процесс, соответствующий выделению теплоты: система стремится компенсировать внешнее воздействие (отнятие теплоты), и в ней возникает процесс, доставляющий теплоту. Это значит, что при охлаждении равновесных смесей



будет происходить сдвиг равновесия в сторону образования конечных продуктов ( $\text{NH}_3$  и  $\text{SO}_3$ ).

Казалось бы, для химической промышленности очень нужны и аммиак, и оксид серы  $\text{SO}_3$ , и если для их производства не требуется даже и нагревания, то организация производства становится особенно простой и дешевой. Но фактически все обстоит иначе. При низких температурах реакции образования аммиака и оксида серы (VI) идут так медленно, что использование их становится невозможным. При комнатных температурах пришлось бы ждать многие годы, пока в смеси азота и водорода обнаружился бы аммиак. Другими словами, в этих условиях химическое равновесие отвечает большому выходу конечного продукта, но скорость приближения к равновесию настолько мала, что практически применить реакцию для получения этого продукта невозможно.

Вот тут-то и следует вспомнить о способности катализатора ускорять достижение равновесия. Очевидно, выгодно ускорить наступление равновесия при невысоких температурах, поэтому надо искать катализаторы, позволяющие проводить реакции образования аммиака и оксида серы (VI) при наиболее низких температурах. Природа здесь далеко обогнала человека.

Известны бактерии, которые окисляют серу до серной кислоты при температуре около  $20^\circ\text{C}$ . Химикам пока удалось наладить окисление оксида серы  $\text{SO}_2$  при температурах  $400\text{--}600^\circ\text{C}$ , но и это считают большим достижением.

Повышение активности катализаторов настолько трудная задача, что, несмотря на более чем столетнюю работу исследователей, и до сих пор в этой области часто приходится обращаться к непосредственному опыту. Теория катализа получила прочный фундамент лишь после кропотливого изучения свойств поверхностей твердых тел, процессов адсорбции, вопросов кинетики химических реакций и других проблем, относящихся к различным отраслям физики и физической химии.

Основная трудность заключается в том, что то промежуточное вещество, которое на рисунке 1 обозначено М, не всегда удастся выделить и, как говорят химики, «индивидуализировать», т. е. доказать, что данное соединение представляет собой именно М в чистом виде. Не менее серьезной трудностью является и проблема выбора (подбора) катализатора. Кратко ее можно формулировать так: дана реакция  $A+B \rightleftharpoons C+D$ ; требуется подобрать катализатор, который бы в наибольшей степени ускорил эту реакцию (т. е. приблизил бы момент наступления равновесия). Обе эти задачи, конечно, связаны друг с другом. Подобрать катализатор — значит найти вещество, которое было бы способно вступить в реакцию с исходными соединениями, так чтобы возник неустойчивый промежуточный продукт. Свойства его надо уметь предвидеть: он должен быстро образовываться и быстро распадаться, регенерируя катализатор в условиях, когда химическое равновесие соответствует значительному выходу нужного продукта.

Наиболее общим свойством катализаторов считают их способность снижать энергию активации реакции. Константа скорости реакции зависит от энергии активации и при этом так, что даже небольшие изменения энергии активации сильно сказываются на скорости. Математическая зависимость  $k$  от  $E$  выражается уравнением:

$$k = k_0 e^{-E/RT},$$

где  $R$  — газовая постоянная,

$T$  — абсолютная температура,

а  $k_0$  — так называемый предэкспоненциальный множитель. Он равен тому значению константы скорости, которое получается, когда энергия активации равна нулю.

Катализатор ведет реакцию через иные стадии, чем те, через которые она проходит без катализатора. Поэтому нет ничего удивительного в том, что энергия активации на

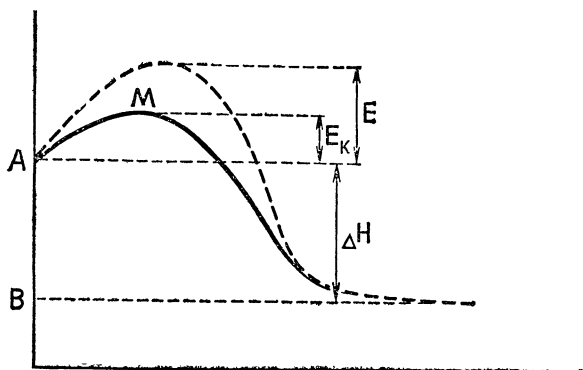


Рис. 3. Катализатор снижает энергию активации.

этом новом пути оказывается меньшей, чем на обычном. Из рисунка 3 видно, что реакции



отвечают меньшим активационным барьерам, чем реакция  $A \rightarrow B$ ,

а поэтому и протекают быстрее.  $\Delta H$  есть тепловой эффект реакции. Катализаторы могут оказывать влияние и на величину  $k_0$ . В некоторых случаях ускорение процесса достигается не только (или не столько) за счет снижения энергии активации, но и вследствие того, что катализатор способствует такому взаимному размещению молекул, при котором реакция между ними протекает особенно легко. Особенно часто это явление наблюдается, когда в реакции участвуют сложные молекулы и сам катализатор тоже представляет собой сложную структуру (например, в биокатализе).

Подведем теперь краткий итог тому, что составляет важнейшие общие законы катализа:

1. Катализатор — это активный участник реакции.
2. Входя в реакцию, катализатор образует неустойчивые промежуточные продукты (или, во всяком случае, оказывает влияние на промежуточные соединения в реакции).
3. Катализатор не влияет на положение химического равновесия, а лишь ускоряет его наступление.
4. Катализатор чаще всего снижает энергию активации реакции.



## Глава 2

# ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

### КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

**С**трого говоря, к гомогенному катализу относятся все случаи, в которых катализатор и субстрат<sup>1</sup> находятся в одном и том же агрегатном состоянии. Однако практически наибольшее значение имеют процессы, в которых субстрат и катализатор представляют собой растворение вещества или жидкости. Особенно часто встречаются реакции, протекающие в водных растворах, причем катализатор, как и субстрат, растворен в воде.

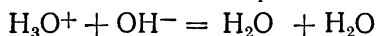
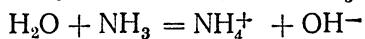
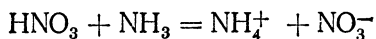
По мере углубления знаний о природе катализа становилось ясно, что вода и сама по себе обладает каталитической активностью. Было обнаружено, что вода способна ускорять реакции, для которых катализатором считались различные кислоты. Так, вода ускоряет гидролитическое разложение сахара на глюкозу и фруктозу; эта же реакция гораздо быстрее протекает в растворах кислот. Следовательно, вода проявляет те же свойства, что и кислоты, но действует гораздо слабее. Еще более удивительные выводы пришлось сделать после того, как выяснилось, что не только ионы водорода, но и гидроксид-ионы, а также анионы кислот и недиссоциированные молекулы кислот обладают в той или иной степени каталитической активностью по отношению к реакциям омыления, мутаротации и др. В связи с этим возникают вопросы: следует ли кислотные и основ-

---

<sup>1</sup> *Субстрат* — вещество, которое реагирует в присутствии данного катализатора.

ные свойства веществ связывать только с ионами водорода и гидроксид-ионами? Не следует ли дать понятия «кислота» и «основание» более общие, с помощью которых можно было бы объяснить сходство каталитических функций у различных соединений?

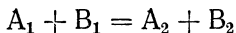
Д. Бренстед развил концепцию, согласно которой кислотой следует считать соединение, отщепляющее протон. Поэтому кислотой, с точки зрения Д. Бренстеда, будут и вода, и азотная кислота, и ион гидроксония, так как все они способны в определенных условиях отщеплять протон. Основанием следует называть вещество, присоединяющее протон: воду, гидроксид-ион, аммиак и т. п. Реакции между кислотами и основаниями в растворах, например:



показывают, что одно и то же вещество может быть в различных реакциях и кислотой, и основанием (вода).

Действительно, взаимодействуя с азотной кислотой, вода присоединяет протоны. Это означает, что протон соединяется с молекулой воды, образуя ион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Именно возникновение иона гидроксония и обуславливает процесс отщепления протона от молекулы кислоты. Если вода присоединяет протоны, значит, она ведет себя как основание. Но в следующей реакции, в которой вода реагирует с аммиаком, она отдает протон аммиаку, так что получается ион аммония, и вода, следовательно, обнаруживает свойства кислоты. Эти же свойства проявляет гидроксоний в последней реакции, так как он отдает протон гидроксид-иону, играющему роль основания.

Рассматривая реакции переноса протона, легко заметить, что вещество, отдавшее протон (кислота), в результате этого процесса становится веществом, способным его принять (основание). Поэтому можно сказать, что кислота и основание «сопряжены»:



Кислота  $\text{A}_1$  будет сопряжена с основанием  $\text{B}_2$ , а  $\text{A}_2$  — с  $\text{B}_1$ . Другими словами, если какая-либо частица теряет протон, то она функционирует как кислота, а то, что от нее

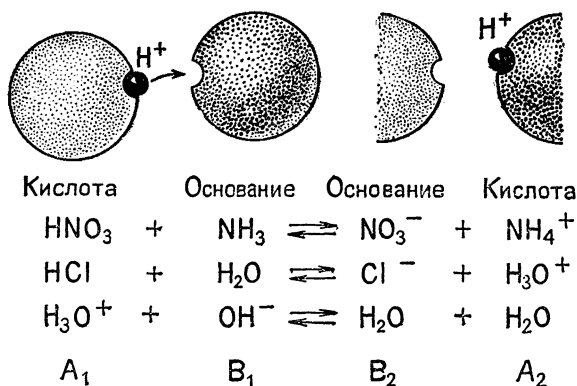
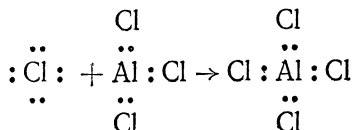


Рис. 4. Кислота и основание.

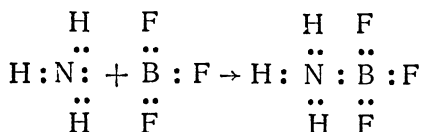
осталось после отщепления протона, является основанием (рис. 4). Определение кислот и оснований, по Бренстеду, оказалось очень удобным и облегчило изучение вопросов гомогенного катализа, так как большое число катализаторов удалось отнести к кислотам или основаниям.

Для тех реакций, в которых протоны не принимают участия, определение Бренстеда, естественно, непригодно. Но понятия «кислота» и «основание» сохраняют смысл, если принять во внимание, что потеря протона есть в сущности уменьшение положительного или увеличение отрицательного заряда данной частицы, причем протон, удаляясь, освобождает электронную пару, а присоединяясь, должен заять ее. Поэтому появление у молекулы электронной пары можно считать эквивалентом удаления протона, а потерю свободной пары — эквивалентом присоединения.

На этом основании Г. Льюис предложил считать кислотой соединение, присоединяющее электронную пару (акцептор электронной пары), а основанием должно быть соединение, отдающее электронную пару (донор электронной пары). Согласно этому взгляду в реакции между хлоридом алюминия и ионом хлора хлорид алюминия представляет собой кислоту, а ион хлора — основание:



Аналогично в случае реакции между аммиаком и фторидом бора аммиак будет основанием, а фторид бора — кислотой:



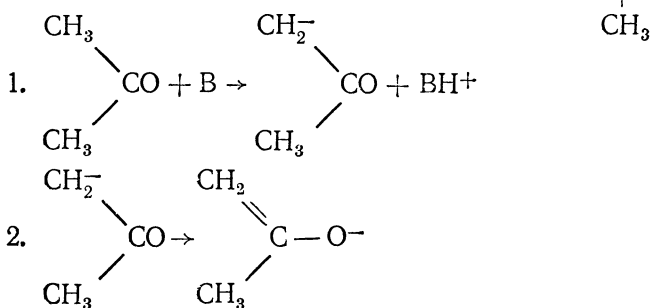
В этой концепции кислотные свойства вообще не связываются с наличием водорода; акцептором электронной пары может быть множество соединений, не содержащих протонов (апротонные кислоты). Понятие льюисовской кислотности часто используется в теории алюмосиликатного катализа, а также при описании характерных свойств органических соединений.

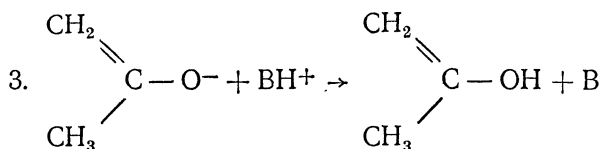
Обе точки зрения несвободны от недочетов и некоторых противоречий, поэтому позже были предложены и другие определения кислот и оснований (М. А. Усанович, А. И. Штенштейн).

### ПРИМЕРЫ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО КАТАЛИЗА

Общей чертой, характерной для реакций, в которых катализаторами служат кислоты или основания, является то, что молекула субстрата отщепляет или присоединяет ион водорода — протон. После этого в молекуле происходит перегруппировка химических связей и совершается обратный процесс, т. е. протон присоединяется или отщепляется, но уже в другой части молекулы, а катализатор регенерируется. Примером может служить реакция енолизации ацетона.

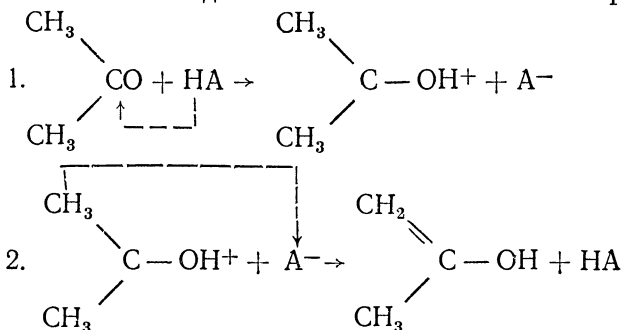
Ацетон  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  под влиянием кислот или оснований переходит в гидроксопроизводное (енол)  $\text{CH}_2=\text{C}-\text{OH}$ :





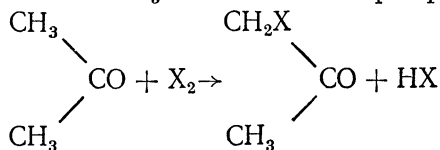
Здесь В обозначает основание — вещество, присоединяющее протон; продукт присоединения  $\text{BH}^+$  реагирует уже как кислота, т. е. отдает протон (стадия 3).

Можно представить себе схему реакций, в которой процесс начинается с действия кислотного катализатора  $\text{HA}$ :

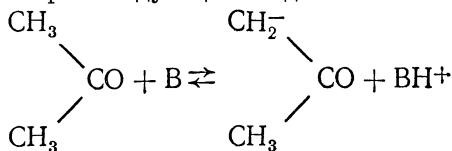


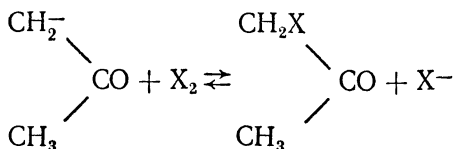
В стадии 2  $\text{A}^-$  играет роль сопряженного основания.

Реакции галогенирования, т. е. замены какого-либо атома на галоген, тоже катализируются кислотно-основными катализаторами. В качестве примера рассмотрим реакцию между ацетоном и галогеном. Молекулу галогена обозначим  $\text{X}_2$ . Реакция приводит к образованию галогенопроизводного  $\text{CH}_2\text{X}-\text{CO}-\text{CH}_3$  и без катализатора протекает так:

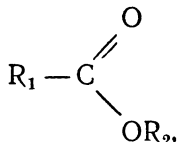


Катализатором реакции являются основания (В), т. е. вещества, присоединяющие протон. Каталитическая реакция пройдет через следующие стадии:

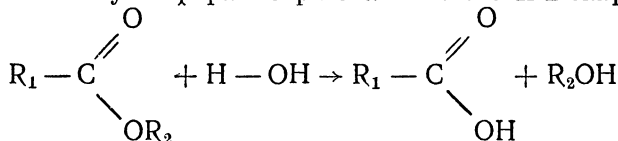




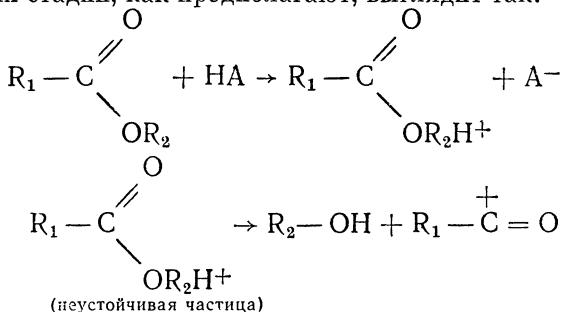
Несколько сложнее ход превращений в широкоизвестной реакции омыления сложных эфиров. Общая формула сложного эфира:



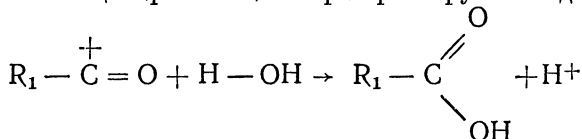
где  $\text{R}_1$  и  $\text{R}_2$  — углеводородные остатки ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$  и т. п.). Омыление заключается в присоединении молекулы воды к молекуле эфира и образовании кислоты и спирта:



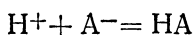
Реакция катализируется кислотами. Схема последовательных стадий, как предполагают, выглядит так:



В результате перераспределения связей в неустойчивом продукте получается спирт  $\text{R}_2 - \text{OH}$  и положительно заряженная частица  $\text{R}_1 - \overset{+}{\text{C}} = \text{O}$ , которая реагирует с водой:



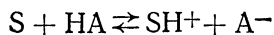
Затем следует присоединение протона к основанию и катализатор регенерируется:



## ОБЩИЙ И СПЕЦИФИЧЕСКИЙ КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ КАТАЛИЗ

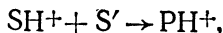
Термин «общий катализ» обычно относят к тем каталитическим реакциям, в которых активность проявляют все содержащиеся в растворе кислоты и основания в том смысле, какой им придал Д. Бернстед, а термином «специфический катализ» обозначают реакции, ускоряемые только ионами гидроксония и гидроксид-ионами ( $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ ). Однако отнесение данной реакции к тому или иному типу во многих случаях определяется не особенностями механизма реакции, а значениями констант скоростей, т. е. соотношениями чисто кинетического характера.

Реакция всегда начинается с того, что к молекуле какого-либо субстрата (обозначим его S) присоединяется ион водорода. В результате поляризующего действия иона изменяется распределение электронной плотности в молекуле и образовавшийся комплекс  $\text{SH}^+$  приобретает повышенную химическую активность. Что произойдет дальше с комплексом, зависит от его природы и «химической обстановки» вокруг него. Вполне возможно, что он вступит во взаимодействие с другой частицей, например со второй молекулой субстрата, или внутри него произойдут процессы перестройки химических связей, но так или иначе в итоге он должен будет отдать протон либо аниону кислоты, либо молекуле растворителя (например, воды). Скорость всей реакции в целом, как мы знаем, определяется скоростью самой медленной из ее отдельных последовательных стадий. Если наиболее медленной является стадия присоединения протона, то скорость реакции будет пропорциональна концентрации всех отдающих протоны частиц, т. е. общей концентрации кислотных катализаторов: реакция протекает по типу «общего кислотного катализа». Схема реакции в этом случае может быть записана так:



HA обозначает кислоту, т. е. то соединение, которое отдает субстрату ион водорода (протон),  $\text{A}^-$  — анион кислоты (по Бернстеду — основание).

Предположим теперь, что промежуточное соединение  $\text{SH}^+$  вступает в реакцию с другим веществом, молекулу которого обозначим  $\text{S}'$ , причем скорость реакции очень мала и определяет скорость всей реакции в целом (лимитирующая стадия):

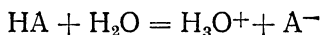


где  $\text{PH}^+$  — продукт реакции, еще содержащий протон.

По закону действия масс скорость пропорциональна произведению концентраций  $[\text{SH}^+]$  и  $[\text{S}']$ . Но если скорость образования  $\text{SH}^+$  намного обгоняет скорость его расхода за счет реакции с  $\text{S}'$ , то может установиться химическое равновесие и поэтому

$$K = \frac{[\text{SH}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{S}]} \quad \text{и} \quad [\text{SH}^+] = K \frac{[\text{HA}][\text{S}]}{[\text{A}^-]}$$

Молекулы  $\text{HA}$  частично превращаются в анионы  $\text{A}^-$  и ионы  $\text{H}_3\text{O}^+$ , так как  $\text{HA}$  реагирует с водой:



Тогда

$$\frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = K_a, \quad [\text{HA}] = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a},$$

отсюда

$$[\text{SH}^+] = \frac{K}{K_a} [\text{H}_3\text{O}^+][\text{S}],$$

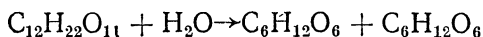
Итак, концентрация комплекса  $\text{SH}^+$  пропорциональна концентрации ионов водорода (в форме ионов гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Скорость ( $v$ ) всей реакции в целом будет пропорциональна произведению концентраций комплекса и вещества  $\text{S}'$ :

$$v = k \cdot \frac{K}{K_a} [\text{S}][\text{S}'] [\text{H}_3\text{O}^+],$$

где  $k$  — константа пропорциональности. Произведение  $k \cdot \frac{K}{K_a}$  есть константа скорости реакции. Как видно, скорость реакции не зависит от концентрации кислоты  $\text{AH}$ , а пропорциональна только концентрации ионов водорода, что характерно для специфического катализа. Так, в частности, гидролизуются сахара (свекловичный сахар), в кислых



растворах продуктами реакции являются молекулы глюкозы и фруктозы:



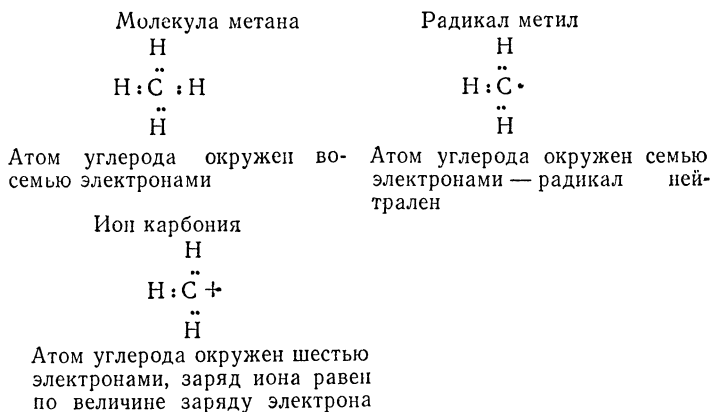
Обе молекулы, получающиеся при гидролизе сахарозы, имеют одинаковый количественный состав, но отличаются строением.

Мы не будем рассматривать подробно другие возможные случаи, когда реакция в зависимости от скорости той или иной стадии проявляет признаки общего или специфического катализа, ограничимся указанием, что если лимитирующей стадией является передача протона от  $RH^+$  к  $A^-$ , то катализ делается общим. Если же скорость всего процесса ограничивает реакция передачи протона от  $RH^+$  к воде (от воды протон вернется к аниону  $A^-$ ), то наблюдаются закономерности специфического катализа и скорость оказывается пропорциональной концентрации водородных ионов.

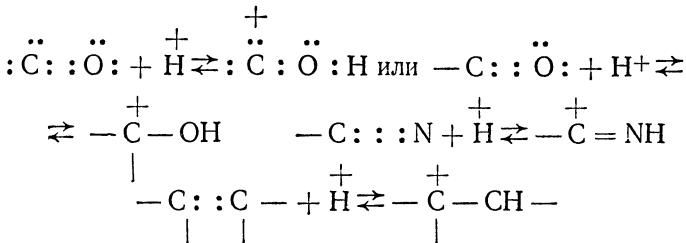
### КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ИОНОВ КАРБОНИЯ

Ионом карбония называют ион, содержащий положительно заряженный атом углерода. Этот ион возникает при удалении из электронной оболочки связанного атома углерода одного электрона.

Следующие схемы помогут представить механизм образования ионов карбония:

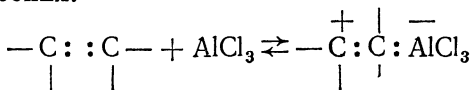


Ион карбония можно получить в результате различных реакций, например:

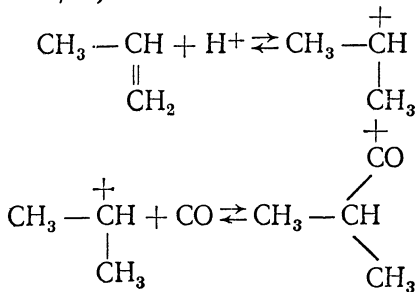


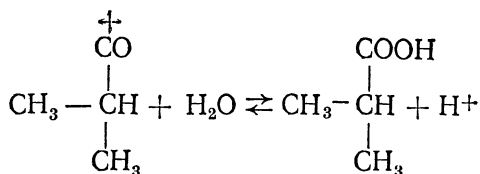
В таких схемах валентная черточка обозначает пару электронов.

Соединения, в молекулах которых не хватает пары электронов (до полного октета), например хлорид алюминия или фторид бора (кислоты, по терминологии Г. Льюиса), способны присоединять электроны, оттягивая их от двойных связей, причем в этом случае также образуются ионы карбония:



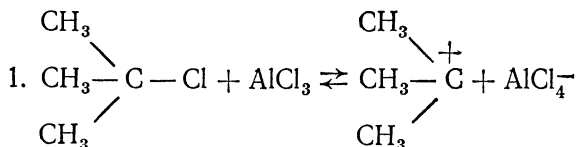
Карбониевые ионы играют большую роль во многих процессах органического катализа. Они возникают в качестве промежуточных продуктов в синтезах с участием оксида углерода, в частности в реакциях получения кислот из углеводородов, оксида углерода (II) и воды. Из углеводорода пропилена с помощью катализатора (фосфорная кислота) можно получить изомасляную кислоту (при 200°C и давлении  $2 \cdot 10^5$  н/м<sup>2</sup>):



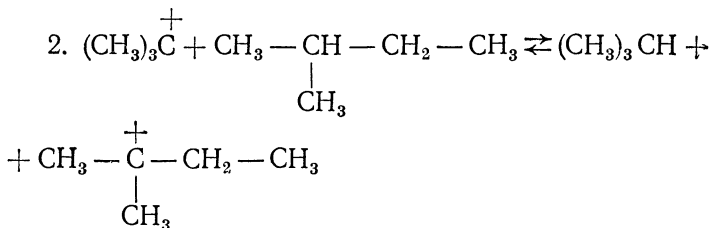


Как видно, образование ионов карбония сопровождается процессом кислотного катализа, в котором ионы водорода, присоединяясь и отщепляясь, способствуют перестройке молекулы.

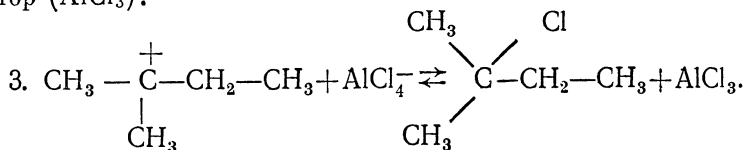
Хлорид алюминия широко применяется в органической технологии как катализатор именно потому, что он легко создает активные ионы карбония. Так, с помощью этой соли можно из третичного бутилхлорида и изопентана получить третичный амилхлорид и изобутан. Реакция проходит через следующие стадии:



Как видно из уравнения 1, образуется ион карбония  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$  и ион  $\text{AlCl}_4^-$ , в котором атом алюминия окружен восемью электронами. Затем ион карбония вступает в реакцию с изопентаном:



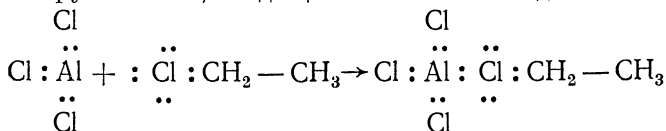
Снова получается карбониевый ион. Реагируя с анионом  $\text{AlCl}_4^-$ , он дает амилхлорид и регенерирует катализатор ( $\text{AlCl}_3$ ):



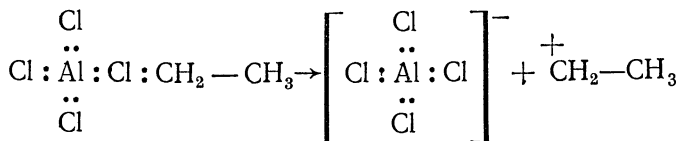
Присоединение электронной пары, отданной субстратом, к хлориду алюминия дает химически активный продукт, легко превращающийся в другие вещества. По этому принципу хлорид алюминия катализирует реакцию алкилирования, т. е. введение в бензольное ядро какого-либо алкила. Алкилирование имеет большое значение в химической промышленности, так как открывает возможность создания ценных соединений ароматического ряда.

Реакция алкилирования бензола галоидным алкилом распадается на следующие стадии:

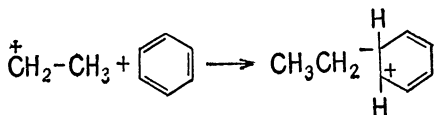
1. Ион алюминия в галогениде присоединяет электронную пару галогена, входящего в состав галоидного алкила:



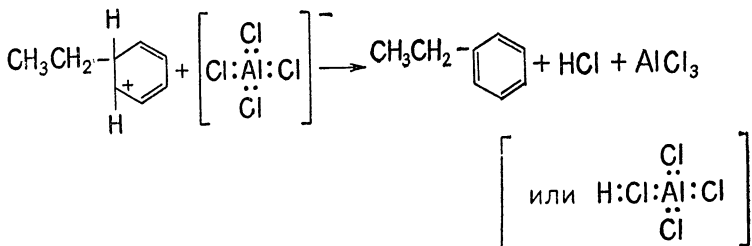
Получившийся продукт отщепляет ион карбония:



Ион карбония реагирует с бензолом:

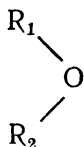


Последняя стадия — регенерация катализатора:

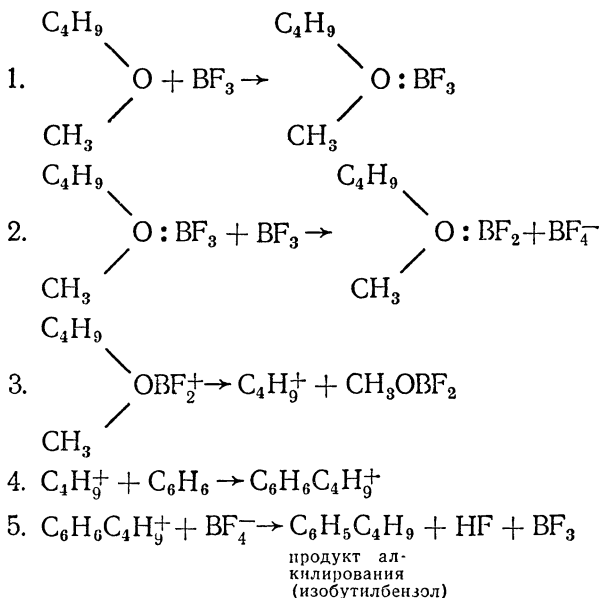


Ценным катализатором в органической химии является и фторид бора  $\text{BF}_3$ , молекула которого, как было отмечено выше, способна присоединять пару электронов. Подоб-

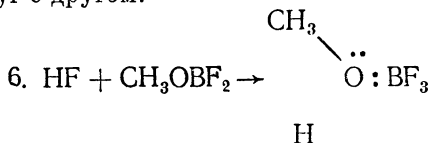
по хлориду алюминия этот катализатор может стимулировать реакции образования иона карбония. Действуя на смешанный эфир, т. е. соединение типа



фторид бора образует ионы карбония, которые в свою очередь вступают в дальнейшие реакции. Таким путем, например, можно осуществить и процесс алкилирования бензола. С изобутилметилвым эфиром и бензолом реакция протекает через следующие стадии:



Кроме того, продукты реакций 3 и 5 взаимодействуют друг с другом:



Катализаторы типа фторида бора, хлоридов алюминия, цинка, олова и т. д. относятся к апротонным кислотам, т. е. кислотам, не содержащим водорода. В этом случае термин «кислота» означает, в соответствии с терминологией Льюиса, вещество, способное присоединять электронную пару (акцептор электронной пары). Энергия связи и свойства продуктов присоединения к таким катализаторам веществ, отдающих электронную пару, зависят от химической природы акцептора и донора. Апротонные кислоты поэтому трудно характеризовать указанием силы кислоты, подобно тому как это делают по отношению к обычным (протонным) кислотам, у которых энергия отщепления протона практически определяется природой кислоты. Тем не менее и апротонные кислоты можно титровать с индикаторами, оценивать их силу по степени ионизации основания и применять их в качестве катализаторов для реакций, ускоряемых протонными кислотами.

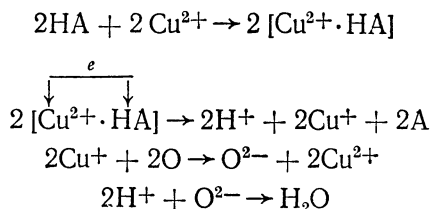
### КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

В жизни организмов ионы металлов играют важную роль. Гемоглобин крови содержит железо, гепатокупреин, осуществляющий некоторые стадии процесса кроветворения, — медь. Кобальт входит в состав витамина  $B_{12}$ , без которого кроветворение вообще невозможно, магний — важнейшая составная часть хлорофилла — соединения, которое стимулирует фотосинтез, и т. п. Поэтому изучение каталитических свойств катионов представляет интерес и для химика, и для биолога.

Ионы металлов являются активными катализаторами большого числа реакций. Особенно отчетливо наблюдается действие ионов переходных металлов, т. е. тех, которые расположены в середине периодов таблицы Д. И. Менделеева. Они обладают способностью изменять степень окисления — их ионы сравнительно легко могут присоединять и отдавать электроны, именно поэтому такие ионы являются активными катализаторами в процессах окисления. Присоединение или отдача электронов совершается таким образом, что сначала ион образует с превращаемым веществом промежуточный продукт (более или менее прочное комплексное соединение), а по окончании реакции этот продукт разлагается. В качестве примера можно привести следующую схему, показывающую, как ион ме-

ди может ускорить окисление вещества, которое мы условно обозначим символом НА.

Задача заключается в том, чтобы, действуя кислородом на вещество НА, отнять у него водород и получить вещество А. В первой стадии реакции ион меди, имеющий два положительных заряда, образует соединение с исходным веществом. Затем электрон переходит от атома водорода к иону меди, при этом получают ионы водорода, ионы меди  $\text{Cu}^+$  и вещество А. Далее атом кислорода присоединяет электрон, который он отнимает у иона меди. Ионы кислорода и водорода соединяются и образуют воду. Ион меди снова готов для осуществления каталитических функций:



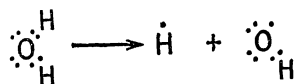
Обратите внимание на то, что окисление заключается в отнятии атома водорода. Этот вид окисления, как и данный тип катализа, очень важен для процессов, которые совершаются при дыхании клеток живого организма.

Иногда ион металла действует не как свободный ион, а в составе сложного соединения. Такие соединения бывают во много раз активнее, чем простой ион. Они входят в состав некоторых биологических катализаторов, о которых речь будет ниже. Наконец, ион металла может вызвать каталитическую реакцию, так как при изменении степени окисления создается активная частица — свободный радикал. *Свободными радикалами называют такие частицы, которые содержат одиночные, неспаренные электроны.* При образовании химической связи между атомами электроны не просто переходят от одного атома к другому, а стремятся, занимая общие орбиты, образовывать электронные пары. Так, например, в молекуле воды между атомом кислорода и двумя атомами водорода возникают химические связи, образованные парами общих электронов: каждый атом водорода связан с атомом кислорода одной парой электронов. Поэтому если атом или более сложная частица, состоящая из нескольких атомов, имеет

неспаренные электроны, то такая частица — свободный радикал — будет проявлять повышенную химическую активность. Она будет стремиться, взаимодействуя с другими частицами, приобрести электрон, недостающий для образования пары. По этой причине простейший радикал — атом водорода — очень энергично соединяется с другим атомом водорода, причем возникает молекула, в которой оба атома связаны парой общих электронов:



Очевидно, если отнять от молекулы воды один атом водорода, то останется частица  $\text{OH}$ , которая будет содержать один неспаренный электрон:



Эта частица является активным радикалом и называется свободным гидроксилем. В настоящее время известно очень большое число различных по составу радикалов:  $\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{HCO}$  и др. Радикалы благодаря химической активности, которая им свойственна, играют очень большую роль в различных химических превращениях и, в частности, в тех реакциях, на которых основано производство полимеров.

Во многих случаях механизм действия катализаторов связан с образованием свободных радикалов. Например, при полимеризации этилена ионы железа способны, действуя как катализатор, разлагать пероксид водорода. Эта реакция протекает в несколько стадий:

1.  $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Fe}^{3+} + \dot{\text{O}}\text{H} + \text{OH}^-$
2.  $\dot{\text{O}}\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \dot{\text{H}}\text{O}_2$
3.  $\dot{\text{H}}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \dot{\text{O}}\text{H} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

В результате реакции получают свободные радикалы  $\dot{\text{O}}\text{H}$  и  $\dot{\text{H}}\text{O}_2$ . Они и начинают процесс полимеризации. Действуя на молекулы этилена, радикалы превращают их в активные частицы  $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$ .

Радикал  $\text{OH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$  — реагирует с молекулой этилена  $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ , и получается более сложная частица  $\text{OH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$  —, которая тоже обладает свойствами радикала и быстро реагирует с другой моле-



кулой этилена, и т. д. Цепь атомов углерода растет до тех пор, пока какая-либо частица не уничтожит свободный радикал. Следовательно, каталитическое действие ионов железа на разложение пероксида водорода стало причиной того, что большое количество молекул этилена соединилось в длинную цепочку. Радикалы ОН стремятся присоединить атомы водорода, поскольку они содержат одиночные электроны. Вполне понятно, что вследствие этого радикал ОН может оторвать атом водорода от какой-либо органической молекулы. Как уже известно, отнятие водорода есть окисление, и, следовательно, катализатор, разлагающий пероксид водорода с образованием радикалов, может производить окислительные действия на органические соединения.

В результате работ академика Н. Н. Семенова и его учеников было доказано, что очень многие процессы горения различных углеводородов и других веществ совершаются с участием свободных радикалов, которые возникают и разрушаются в процессе реакции, выполняя по существу роль катализатора.

Цепные реакции с участием радикалов играют большую роль в явлениях так называемого отрицательного катализа. Известно большое число случаев, когда малые количества определенных веществ тормозят развитие химических реакций. Уротропин и формальдегид в растворе задерживают процесс ржавления железа, пирогаллол тормозит окисление масел, амины препятствуют окислению каучука и т. д. В промышленности такие вещества широко известны под названием *ингибиторов* («угнетателей») и часто применяются для решения производственных задач. Так, например, амины используются для предотвращения окисления каучука на воздухе, поскольку оно приводит к повышению хрупкости и снижению механической прочности каучука; ингибиторы коррозии применяются для борьбы с разрушением металлов в химически активных растворах и т. д.

Термин «отрицательный катализ» нельзя признать удачным, так как во всех соответствующих случаях ингибитор фактически не только участвует в реакции, но и расходуется в результате процесса. Доказано, что в большинстве случаев ингибитор задерживает процесс, взаимодействуя со свободными радикалами, связывая их и прекращая тем самым развитие цепной реакции. В этих случаях.

как правило, ингибитор фактически изменяет свой состав в результате процесса и, следовательно, не является в точном смысле слова катализатором.

### РЕАКЦИИ, КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ КОМПЛЕКСНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

В природе число реакций, ускоряемых комплексными соединениями металлов, велико, и все эти реакции представляют собой важные звенья процесса обмена веществ. И хлорофилл, и витамины группы  $B_{12}$ , и различные биокатализаторы — ферменты — содержат в качестве активной группы какое-нибудь комплексное соединение металла: магния (хлорофилл), кобальта (витамины  $B_{12}$ ), железа или меди (ферменты окислительно-восстановительных реакций). В технике комплексные соединения начали применять недавно, но уже сейчас можно с уверенностью сказать, что у комплексных катализаторов большое будущее. Это следует из того, что присоединение к иону металла лигандов (например, молекул аммиака, или аминов, или ионов  $CN^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$  и т. д.) резко изменяет и в качественном, и в количественном отношении каталитические свойства иона.

Так, ион меди разлагает пероксид водорода сравнительно слабо, но с присоединением к нему четырех молекул аммиака получается комплексный ион  $Cu(NH_3)_4^{2+}$ , активность которого выше почти в миллион раз. Еще более активны те комплексные соединения железа, которые входят в состав молекулы фермента каталазы. Ее «специальностью» является реакция разложения пероксида водорода, образующегося в клетках в результате процессов жизнедеятельности.

Ионы цинка не обнаруживают каталитических свойств в реакции разложения дикарбонатов, а вот комплексное соединение этого металла, входящее в состав фермента карбонангидразы, с успехом выполняет эту функцию. Карбонангидраза, содержащаяся в крови, делает возможным процесс дыхания — новая качественно функция, свойственная только комплексу, оказывается жизненно важной для организма.

Молекулы субстрата могут подвергаться воздействию сложного комплексного иона, в результате чего получают еще более сложные и неустойчивые промежуточные

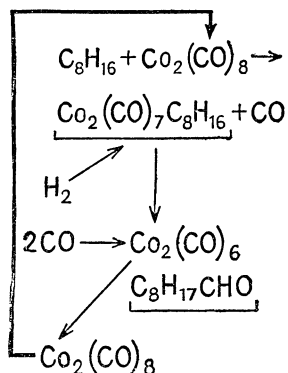


Рис. 5. Схема гидроформилирования с участием карбонила кобальта.

продукты. Но вполне возможно, что и сами молекулы субстрата, присоединяясь к иону металла, образуют комплекс, в котором молекулы субстрата, ставшие теперь «лигандами» комплекса, подвергаются сильному поляризующему действию центрального иона или вступают с ним в обмен электронами. В итоге состояние лигандов, конечно, изменяется и продукты разложения комплекса будут существенно отличаться от исходных.

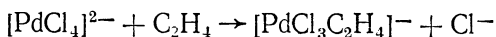
Очень интересные комплексные соединения, относящиеся к группе карбониллов, оказались активными

во многих органических реакциях. Карбонилы представляют собой соединения металлов (железа, кобальта, никеля, хрома и др.) с оксидом углерода (II). Внутреннее строение их не вполне выяснено, но предполагается, что связи между оксидом и металлом возникают, с одной стороны, за счет перехода электронов от оксида углерода CO на вакантные орбиты металла ( $\sigma$ -связь), а с другой — в результате перехода электронов от металла на свободные орбиты лиганды ( $\pi$ -связь).

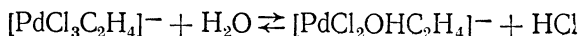
В присутствии карбонила кобальта  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  хорошо идет процесс гидроформилирования, позволяющий превратить углеводород в альдегид (рис. 5). Так, например, углеводород диизобутилен, реагируя с карбонилем кобальта, дает промежуточный продукт  $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{C}_8\text{H}_{16}$ , который восстанавливается водородом, причем число групп CO в комплексе уменьшается, так как одна из групп CO превращается в альдегидную группу CHO. Далее оксид углерода CO регенерирует комплексный катализатор.

Среди альдегидов, используемых в промышленности, особенно большое значение имеет ацетальдегид  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . Методы его получения разнообразны и постоянно совершенствуются. С помощью комплексных катализаторов удалось разработать эффективный метод получения ацетальдегида из этилена и кислорода. Катализатором является соединение палладия  $\text{H}_2\text{PdCl}_6$ . В первую стадию реакции молекула этилена вытесняет ион хлора из координацион-

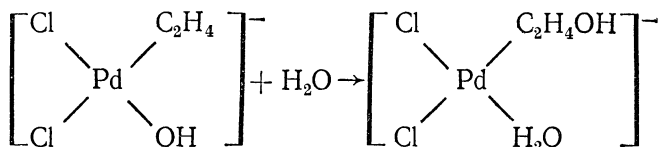
ной сферы иона  $(\text{PdCl}_4)^{2-}$ . Заряд комплексного иона от этого уменьшается, так как вместо отрицательно заряженного иона в комплекс входит нейтральная молекула:



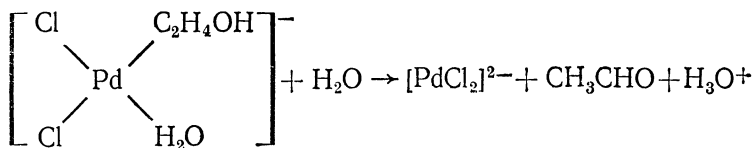
Затем на получившийся промежуточный продукт действует вода, при этом второй ион хлора замещается на ион  $\text{OH}^-$ :



Очень интересен третий этап процесса. Молекула этилена внедряется внутрь комплекса между гидроксид-ионом и палладием. При этом одно место в непосредственной близости от центрального иона (т. е. в первой координационной сфере) освобождается. Свободное место занимает молекула воды, и в результате получается комплекс:



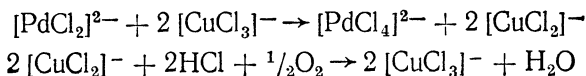
Повторное действие воды приводит к отщеплению молекулы ацетальдегида и образованию иона  $[\text{PdCl}_2]^{2-}$ , содержащего нульвалентный палладий:



Это соединение палладия окисляется с трудом. Для ускорения регенерации катализатора добавляют соли меди:



Соли меди в кислой среде катализируют окисление палладиевых соединений, и весь процесс в целом протекает с участием двух катализаторов:

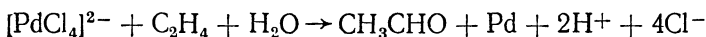


Ионы меди  $\text{Cu}^+$  быстро окисляются кислородом.

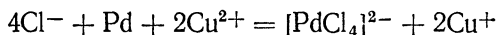
Скорость реакции образования ацетальдегида определяется, как и всегда, скоростью наиболее медленной стадии реакции. Наиболее медленной стадией является отщепление молекулы ацетальдегида, связанное с переходом электронов к палладию и восстановлению его от степени окисления +2 до нулевой. Поэтому те лиганды, которые повышают устойчивость низшей степени окисления, будут ускорять процесс — повышать активность катализатора. Действительно, К. И. Матвеев доказал, что комплексы, содержащие ионы хлора и повышающие стабильность низшей степени окисления, действуют лучше, чем менее стабильные комплексы, содержащие ионы брома.

Реакцию окисления этилена с участием палладия и меди («вакер-процесс») можно в сжатой форме выразить тремя уравнениями, в которых выделены только центральные ионы комплексов в соответствующей степени окисления.

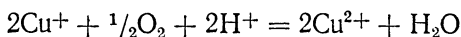
Основная реакция:



Регенерация палладиевого катализатора:

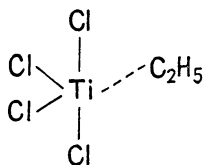


Регенерация медного катализатора:

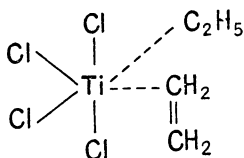


Характерное для этого процесса внедрение молекулы углеводорода между ионом металла (палладия) и гидроксид-ионом в несколько иной форме наблюдается и в другом очень интересном случае катализа комплексами. Изучение разнообразных ускорителей полимеризации этилена в ценный продукт — полиэтилен привело К. Циглера и Г. Натта к открытию комплексных металлоорганических соединений титана и алюминия, оказавшихся прекрасными катализаторами полимеризации. Процесс идет в углеводородной среде на поверхности твердого комплекса, содержащего тетрахлорид титана  $\text{TiCl}_4$ , триэтилалюминий  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  и, вероятно, также соединения  $\text{TiCl}_2$  и  $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5$ .

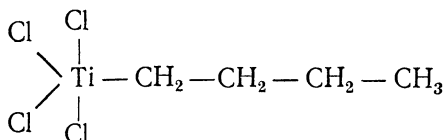
Тетрахлорид титана, получив от триэтилалюминия радикал  $C_2H_5$ , образует продукт, который схематически можно изобразить так:



Присоединение этилена дает:



Затем этилен внедряется между радикалом и ионом титана так, что углеводородная цепь удлиняется:



Повторение этих реакций ведет к наращиванию цепи и в итоге к образованию полимерной молекулы.

Позже было выяснено, что некоторые комплексные соединения катализируют реакции такого типа в водном растворе, в гомогенной среде, что, конечно, расширяет их практические возможности использования.

Выдающееся значение имеет исследование советских ученых М. Е. Вольпина и В. Б. Шура, которые получили комплексные катализаторы, позволяющие связывать атмосферный азот. В настоящее время ведется работа по усовершенствованию этих катализаторов.

## *Глава 3*

# БИОЛОГИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

### ОБЩИЕ СВОЙСТВА ФЕРМЕНТОВ

**Д**ействие катализаторов в тех сложных процессах, которые совершаются в живых организмах, было понято не сразу. В настоящее время доказано, что в клетках всех организмов непрерывно действуют целые системы особых катализаторов, и их согласованная деятельность составляет основу питания и развития организма. Вполне очевидным доказательством наличия в клетках веществ, обладающих каталитической активностью, служит следующее простое наблюдение. Пищевые продукты, например жиры или углеводы, попадая в организм, окисляются и превращаются в оксид углерода  $\text{CO}_2$  и воду. Все это происходит при температуре около  $37^\circ\text{C}$ . Но, чтобы превратить жир или сахар в оксид углерода (IV) и воду вне организма, требуется значительное нагревание — до  $400\text{—}450^\circ\text{C}$ . В пищеварительном тракте живого организма белки превращаются в аминокислоты, а крахмал легко переходит в сахар. Можно осуществить эти реакции также и вне организма, но для этого потребуются длительное нагревание с растворами кислот. Отсюда следует, что в организме находятся различные катализаторы, обладающие весьма высокой активностью. И. П. Павлов в полной мере оценил большую роль биологических катализаторов — ферментов. Он писал, что все химические процессы направляются в организме именно этими веществами. Они обуславливают собой те процессы, благодаря которым проявляется жизнь, они и есть в полном смысле слова «возбудители жизни».

## РАБОТА ФЕРМЕНТОВ

Ферменты можно выделить из животных и растительных тканей посредством различных химических процедур, направленных на удаление других веществ и максимальную очистку фермента.

Некоторые ферменты (пепсин, каталаза и др.) удалось получить в кристаллическом состоянии. В зависимости от содержания фермента в том или другом материале исходным веществом может быть ткань отдельного органа, часть растения или все растение в целом. Так, фермент каталазу удобно получать из печени рогатого скота, уреазу — из бобов, пероксидазу — из хрена.

Что же собственно делают удивительные биокатализаторы с углеводами, белками, жирами, витаминами, которые составляют основу нашего питания? Каждый фермент производит сравнительно скромную работу, но результат их совместной деятельности значителен. Молекулы веществ, содержащихся в пищевых продуктах, оказываются разрушенными, атомы водорода, входившие в их состав, связываются кислородом в воду, атомы углерода окислены в оксид углерода  $\text{CO}_2$ . Энергия, полученная при этом, аккумулируется в химически активных частицах (аденозинтрифосфорная кислота или сокращенно АТФ). Аминокислоты, образовавшиеся при гидролизе белков, снова соединены, но уже в другие белки — нужные для организма. Причем энергия, требующаяся для синтезов, почерпнута из резервов той самой аденозинтрифосфорной кислоты, которая образовалась при окислении пищевых продуктов, и т. д. Вот такой сложный и совершенный химический круговорот, позволяющий организму существовать и сохранять неизменным свой химический состав, и обеспечивается ферментами.

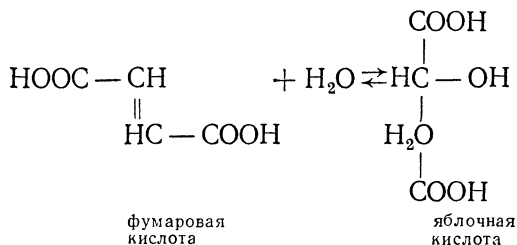
Сейчас мы располагаем некоторыми, правда, далеко не полными, данными относительно того, как функционирует фермент. Доказано, что в большинстве случаев сложная молекула фермента соединяется с молекулой того вещества, на которое фермент действует. При этом образуется промежуточное соединение, в результате распада которого получается конечный продукт реакции, и фермент вновь восстанавливается. Иногда происходит частичный распад и самого фермента (например, каталаза разлагается под влиянием раствора пероксида водорода).



## СОЕДИНЕНИЯ ФЕРМЕНТОВ С СУБСТРАТАМИ

Природные биологические катализаторы дают особенно большое число примеров, в которых можно вполне отчетливо наблюдать образование разнообразных комплексов фермента и субстрата. Иногда комплексы находятся в равновесии со своими составными частями, иногда равновесия не достигается, но возникновение соединения фермента с превращаемым веществом сомнений не вызывает.

Когда мы рассматривали общие свойства катализаторов, то отметили, что роль катализаторов заключается в том, что они снижают энергию активации процесса, а также ведут реакцию по другому пути, образуя с реагирующим веществом промежуточные соединения. В какой мере это основное свойство катализатора относится к ферментам? В результате тщательного изучения большого числа ферментов было найдено, что все они значительно снижают энергию активации ускоряемой ими реакции. Известны случаи, когда в присутствии фермента энергия активации снижается в четыре-пять раз. Фермент-субстратный комплекс требует меньшей энергии для перевода его в активное состояние, т. е. в активированный комплекс. Надо ясно представить себе, что промежуточное соединение само по себе еще не является переходным (активированным) комплексом, с него только начинается активация. Примером последовательности стадий может служить превращение фумаровой кислоты (точнее, ее соли) в яблочную. Обе эти кислоты легко превращаются друг в друга, присоединяя или отщепляя воду:

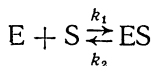


Катализатором превращения фумаровой кислоты в яблочную является фермент фумараза. Фермент сначала соединяется с фумаровой кислотой, образуя с ней фермент-субстратный комплекс. При этом запас энергии возрастает

на 17,64 кдж/моль. Для того чтобы этот комплекс (промежуточное соединение) превратился в активированный (переходный), необходимо затратить еще 25,62 кдж/моль.

Активированный комплекс отличается от обычных соединений тем, что он испытывает непрерывное изменение состояния, приводящее его к превращению в конечные продукты. Однако это происходит не сразу. Когда фумаровая кислота, присоединив воду, превратилась в яблочную, фермент все еще «не отпускает» ее, и первым продуктом превращений переходного комплекса оказывается новое промежуточное соединение — теперь уже фермента с яблочной кислотой (фумаразо-малатный комплекс). Это соединение получается из переходного комплекса с выделением 63 кдж/моль. Следовательно, вся поглощенная ранее энергия полностью выделяется. Остается последний этап реакционного пути — распад фумаразо-малатного комплекса и образование яблочной кислоты. Фермент при этом освобождается, и может пачаться следующий цикл превращений. Заключительная стадия требует небольшой затраты энергии — около 5,04 кдж. В итоге получение яблочной кислоты из фумаровой сопровождается понижением энергетического уровня на 15,12 кдж/моль.

Л. Михаэлис предположил, что фермент, который обозначают  $E$ , и субстрат ( $S$ ) образуют комплекс ( $ES$ ), находящийся в равновесии с ними:



Для этой реакции можно написать на основании закона действия масс выражение для константы диссоциации комплекса:

$$K_M = \frac{([E] - [ES])[S]}{[ES]} = \frac{k_2}{k_1}$$

Константа  $K_M$  называется константой Михаэлиса и характеризует прочность соединения фермента с субстратом, разность  $([E] - [ES])$  — концентрация свободного фермента. Скорость разложения этого соединения ( $v$ ) и определяет, по Михаэлису, скорость ферментной реакции ( $k_3$  — константа скорости):

$$ES \xrightarrow{k_3} E + P \quad v = k_3 \frac{[E][S]}{K_M + [S]}$$

В действительности равновесие между ферментом и субстратом не всегда устанавливается, но и в этом случае удается вычислить скорость, исходя из предположения, что в реакции наступает стационарное состояние, т. е. что скорость образования комплекса фермент — субстрат из исходных веществ равна скорости его распада на фермент и конечный продукт реакции.

Приведенное выше уравнение для скорости становится особенно простым, если концентрация субстрата мала. Тогда скорость будет пропорциональна  $[E]$  и  $[S]$ :

$$v = \frac{k_3}{K_M} [E] [S]$$

Если же концентрация субстрата гораздо больше, чем величина  $K_M$ , то в знаменателе уравнения для скорости его можно пренебречь, и тогда скорость будет пропорциональна только концентрации фермента  $E$ :

$$v = k_3 [E]$$

Деятельность фермента иногда тормозится веществами, химически сходными с субстратом. Молекулы таких веществ вытесняют субстрат из соедипения с ферментом и тем самым блокируют те точки фермента (активные центры), на которых протекает каталитическая реакция. Даже молекулы продукта ферментной реакции способны в некоторых случаях действовать таким же образом. Это явление сходно с отравлением обычных катализаторов и называется *конкурентным ингибированием*. В ферментных системах ингибирование обратимо, т. е. с уменьшением концентрации ингибитора активность фермента может снова возрасти. Если ингибитор не конкурирует с субстратом за активное место на молекуле фермента, а снижает активность, действуя на какие-то иные точки фермента, то говорят о *неконкурентном типе ингибирования*.

Важным свойством ферментов является зависимость их активности от концентрации ионов водорода, т. е. от степени кислотности среды. Каждому ферменту свойственно определенное значение кислотности, при которой он обнаруживает наивысшую активность. Это связано с белковой природой ферментов: степень диссоциации белка и геоме-

трическая форма его молекул зависят от кислотности среды. Поэтому в клетках организмов концентрация водородных ионов должна поддерживаться на строго определенном уровне, в противном случае произойдут серьезные нарушения в слаженной работе ферментов, что может привести к тяжелым нарушениям всех процессов жизнедеятельности.

Клетки располагают запасом веществ (смеси слабых кислот и их солей, в том числе и гемоглобин), с помощью которых они выравнивают концентрацию ионов водорода при случайных колебаниях, вызванных попаданием в организм избытка кислотных или щелочных соединений («буферное» действие). Рассмотрим подобные химические реакции, ускоряемые ферментами и составляющие основу того комплекса процессов, который обозначают термином «обмен веществ».

## ФУНКЦИИ И КЛАССИФИКАЦИЯ ФЕРМЕНТОВ

Общая схема превращения веществ в организме следующая: белки, жиры и углеводы разлагаются на более простые соединения, причем важную роль в этом разложении играют реакции отнятия водорода и присоединения воды. Энергия, которая выделяется в процессе разложения пищевых веществ, сосредоточивается в особых сложных веществах, содержащих азот и фосфор. Эти вещества — настоящие аккумуляторы энергии — на следующем этапе вступают в реакцию с продуктами распада белков и затрачивают накопленную энергию на то, чтобы построить из этих простых молекул новые белки, специфичные для данного организма.

Одна группа ферментов вызывает присоединение к реагирующим веществам соединений фосфора, а другая ускоряет реакции, в результате которых разрывается связь между атомами углерода в сложной молекуле и к ее остаткам присоединяются составные части воды: к одной части молекулы присоединяется атом водорода, а к другой — гидроксогруппа. Такие ферменты играют большую роль в процессах усвоения сахаров и белковых веществ. Желудочно-кишечный тракт содержит эти ферменты и с их помощью выполняет важнейшие функции разложения белков, жиров и углеводов на менее сложные молекулы. Впоследст-

вии они послужат организму в качестве строительного материала для синтеза белков и образования клеток.

Отнятие от молекул атомов водорода представляет собой процесс окисления. В клетках живого организма водород, отнятый у какого-либо окисляемого вещества, переходит от одного фермента к другому и, наконец, реагирует с кислородом воздуха. При этом получается вода или пероксид водорода. Ферменты, обуславливающие отщепление водорода и все его промежуточные переходы, носят название *дегидрогеназ*, а ферменты, ускоряющие соединение водорода с кислородом, часто называют *оксидазами* (их общее название — *оксидоредуктазы*).

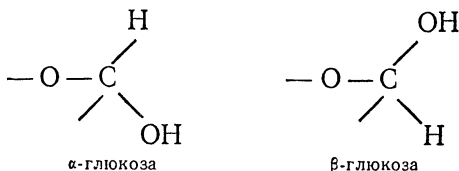
Одним из продуктов окисления в клетке является пероксид водорода. Появление этого соединения создает для клетки опасность отравления, поэтому в ней вырабатывается специальный фермент *каталаза*, которая энергично разлагает только пероксид водорода. За одну секунду ее молекула может разложить свыше 100 000 молекул данного вещества. Особенно много каталазы содержится в печени, по присутствию ее можно обнаружить практически во всех растительных и животных тканях.

Специальные и очень сложные ферменты обуславливают процесс образования белковых молекул. Энергия, необходимая для создания молекулы белка, черпается из запаса химической энергии соединений фосфора.

Специфичность, или избирательность (селективность), ферментов столь велика, что их ранее часто сравнивали с ключом, который подходит только к одному замку. Фермент, как правило, ускоряет однотипные реакции, и лишь немногие из них действуют лишь на одну определенную и единственную реакцию. К таким ферментам, обладающим абсолютной специфичностью, относится, в частности, разлагающая мочевины уреазы. Большинство ферментов не столь строги в выборе субстрата. Одна и та же гидролаза, например, способна катализировать гидролитическое разложение нескольких различных сложных эфиров.

Однако известны примеры удивительной разборчивости ферментов. Так, различие между строением молекул крахмала и целлюлозы сводится к тому, что в звеньях их огромных цепеобразных молекул группы ОН неодинаково расположены относительно плоскости кольца углеводного остатка. Строение двух форм ( $\alpha$  и  $\beta$ ) глюкозы, из остат-

ков которой и состоят молекулы крахмала и целлюлозы, почти идентично. Они различаются конфигурацией одного «конца» молекулы:



Различие в пространственном положении Н и ОН и приводит к тому, что ферменты кишечника человека гидролизуют крахмал и превращают его в усвояемые сахара, а на целлюлозу совершенно не действуют. Если бы дело обстояло иначе, мы могли бы питаться и соломой, подобно травоядным, в организме которых есть нужные ферменты.

По мере того как в биологических исследованиях их химическая сторона углублялась и химики все чаще становились и помощниками, и сотрудниками биологов, число вновь открываемых ферментов неуклонно возрастало, и вскоре их пришлось считать уже не десятками, а сотнями. Такое расширение круга биологических катализаторов вызвало некоторые трудности в классификации и номенклатуре ферментов.

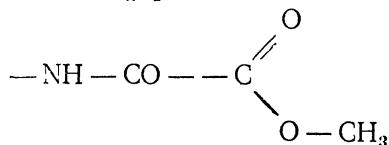
Раньше ферменты называли по тому субстрату, на который они действовали, с изменением части слова «оза» на «аза». Так, если фермент действует на сахар мальтозу, то его называют мальтаза, если на лактозу — лактаза и т. д. В настоящее время принята номенклатура, в которой название отражает также и химическую функцию фермента. Частица «аза» сохранена для простых ферментов. Если же в реакции участвует комплекс фермента, применяют термин «система».

Ферменты делят на шесть классов:

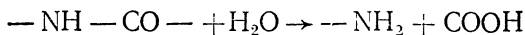
1. **Оксидоредуктазы** — ферменты, катализирующие окислительно-восстановительные реакции. Примером оксидоредуктаз могут служить пироватдегидрогеназа, отнимающая водород от пировиноградной кислоты; каталаза, разлагающая пероксид водорода, и др.

2. **Трансферазы**. Трансферазы осуществляют перенос с одной молекулы на другую целых атомных групп. Они могут переносить группы  $\text{CH}_3$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4$  и др.

3. **Гидролазы.** Эти ферменты вызывают разрыв связей



и т. п. с последующим присоединением воды:



К гидролазам относятся пищеварительные ферменты пепсин, химотрипсин и другие, а также липазы, расщепляющие жиры.

4. **Лиазы.** Лиазы тоже расщепляют связи  $\text{—C—C—}$ ,  $\text{—C—N—}$ ,  $\text{C=O}$  и т. д., но без участия воды, т. е. не гидролитическим путем.

5. **Изомеразы.** Эти ферменты способствуют частичной перестройке молекул субстрата.

6. **Лигазы.** Лигазы обеспечивают соединение молекул субстрата, причем энергия, необходимая для этого, доставляется азотофосфорными соединениями (АТФ).

Уже простое перечисление этих функций наводит на мысль, что ферменты действуют в клетках не в одиночку, а совместно, последовательно «перекраивая» молекулы пищевых веществ: разрывая одни связи, создавая другие, изменяя общий «каркас» молекулы, перенося на нее или отнимая от нее целые группы атомов и т. д. Ферменты, в отличие от большинства технических катализаторов, функционируют в составе сложных систем; работа их согласована, так что продукт деятельности одного фермента обязательно попадает в сферу влияния вполне определенного другого, и скорости превращений на всех стадиях химического «конвейера» клетки также строго согласованы и регулируются автоматически.

Возможность создавать в пределах маленьких структурных единиц — клеток — сложнейшее химическое производство, гораздо более сложное и совершенное, чем любой химический комбинат, обусловлена тем, что в клетках ферменты не смешаны хаотически (как, например, молекулы сахара с молекулами воды в стакане чая), а закреплены на тонких биологических мембранах, состоящих из слоев белка и жироподобных веществ — липидов. Благодаря этому ферменты могут действовать как части сложного

конвейера и последовательно выполнять каталитические функции, включаясь в процесс переработки пищевых веществ не случайно, а именно в тот момент, когда это требуется. Клетка и организм располагают и средствами управления своими «химическими заводами», так как клетка не только пользуется ферментами, но и сама создает их. Если при данных условиях работу какой-либо цепочки ферментов необходимо прекратить, так как вырабатываемый ею продукт имеется в избытке, выключается синтез соответствующих ферментов или подавляется деятельность одного из них, и таким образом весь конвейер временно останавливается. Это значит, что ферментная система пространственно организована; она организована также и во времени, потому что ферменты активируются и даже появляются в большей концентрации в те моменты, когда клетка пуждается в их деятельности,

## ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ФЕРМЕНТОВ

Молекулярная масса ферментов велика и измеряется сотнями тысяч и даже миллионами. Ниже приведены молекулярные массы некоторых ферментов.

Молекулярные массы ферментов (по Х. Неттеру)

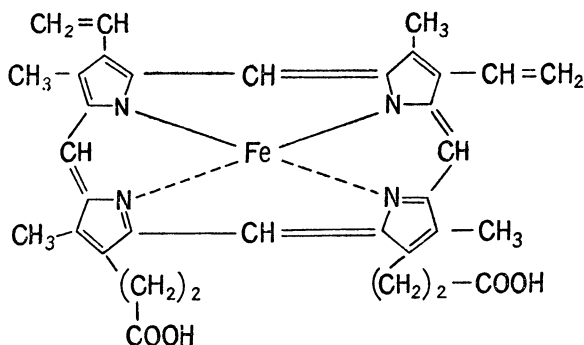
Название фермента	Молекулярная масса	Функция фермента
Рибонуклеаза	$1,4 \cdot 10^4$	Гидролиз рибонуклеиновой кислоты
Химотрипсин	$2,16 \cdot 10^4$	Гидролиз белков
Пепсин	$3,9 \cdot 10^4$	Гидролиз белков (гидролизу подвергаются другие связи в молекуле)
Уреаза	$48 \cdot 10^4$	Разложение мочевины
Амилаза	$15 \cdot 10^4$	Гидролиз крахмала
Карбоангидраза	$3 \cdot 10^4$	Разложение дикарбонатов

Изучение химического состава ферментов показало, что все они без исключений содержат белок. Белковая природа ферментов объяснила многие детали их синтеза в клетках, причины, по которым они легко фиксируются на мембранах, и вместе с тем поставила важную проблему в теории катализа — вопрос о механизме действия биологических катализаторов, которые, обладая очень слож-



ной геометрической структурой, не являются вполне «жесткими», подобно кристаллическим оксидам или металлам, а могут изменяться уже в процессе каталитической реакции.

На белковых молекулах ферментов имеются зоны или области, в которых и развивается каталитическая реакция. Можно по аналогии с обычными катализаторами называть эти зоны активными центрами. Особое значение среди ферментов имеют оксидоредуктазы. Они содержат активный центр, совершенно непохожий на белок. Активный центр ферментов, катализирующих некоторые окислительно-восстановительные реакции, в частности каталазы, состоит из комплексного соединения железа с порфирином. Комплекс такого же типа входит в состав гемоглобина, функции которого заключаются в переносе кислорода:



Эта сложная молекула прикреплена к белку, и все сочетание в целом обладает высокой каталитической активностью. Если отделить активную группу от белкового «носителя», то ее активность резко уменьшается. Оказывается, различие в характере действия каталазы и гемоглобина объясняется тем, что в этих катализаторах одна и та же активная группа связана с различными белками. Следовательно, направленность действия фермента в значительной мере зависит от природы того белка, который входит в состав фермента.

В состав различных ферментов входят и другие металлы. Так, марганец входит в аргиназу, разлагающую некоторые составные части белков, цинк — в карбонангидра-

зу. Медь содержится в аскорбиноксидазе — ферменте, окисляющем витамин С. Во многих растениях содержится фермент пероксидаза. Она усиливает окисление пирогаллола пероксидом водорода. Активная группа этого фермента состоит из комплексного иона железа такого же типа, что и в каталазе. Если добавить к ферменту раствор сероводорода, то железо прочно соединяется с серой и фермент теряет активность.

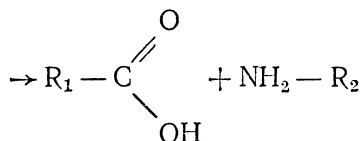
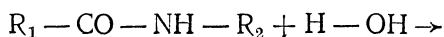
В других ферментах, например в тех, которые катализируют гидролитическое разложение белков (пепсин в желудочном соке), активный центр не содержит инородных соединений, а представляет собой просто совокупность отдельных частей длинной, цепеобразной молекулы белка, сближенных друг с другом в результате изгиба сложной цепи. Следовательно, активный центр фермента может возникнуть как результат определенной деформации белковой частицы, другими словами, геометрические особенности полипептидной цепочки, из которой белки и состоят, имеют большое значение для проявления каталитических свойств. Вот почему многие ферменты являются просто белками, и высказывалось даже предположение, согласно которому вообще все белки в той или иной степени обладают каталитическими свойствами.

### **ПРИРОДА АКТИВНОЙ ГРУППЫ И МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ ФЕРМЕНТОВ**

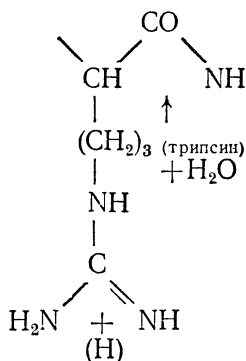
Решение вопроса о составе активной группы фермента, особенно такого, который представляет собой только белковую систему и не содержит групп иной природы, представляет исключительно трудную задачу. Известный специалист в этой области Г. Нейрат пишет, что изучение структуры протеолитических ферментов (гидролаз) — трипсина и химотрипсина, — проводившееся почти одновременно в четырех лабораториях, потребовало огромного труда. Он выразил этот труд в «человекогодах»: каждой лаборатории пришлось затратить на исследование по 15 «человеколет». Несколько необычная единица измерения, однако, очень выразительна: число указывает, что один человек смог бы выполнить всю работу за 60 лет.

В итоге выяснилось, что химотрипсин и трипсин (ферменты, выделяемые поджелудочной железой) весьма спе-

цифичны. Оба они катализируют разрыв пептидных связей в белках:

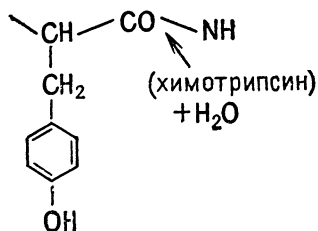


(буквы  $R_1$  и  $R_2$  обозначают некоторые части цепи атомов в белковой молекуле). Но трипсин действует на те связи, у которых группа  $CO$  принадлежит аминокислоте, имеющей положительно заряженную боковую цепь. Такой кислотой может быть, например, аргинин, и тогда связь, разрываемая трипсином, будет выглядеть так:



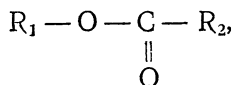
Группы  $NH_2$  и  $NH$  в растворе присоединяют ион водорода и заряжаются положительно.

Химотрипсин разрывает связи, образованные аминокислотами, имеющими шестичленное кольцо, например тирозином:



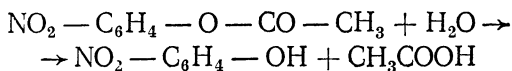
Существует и еще один вид таких ферментов — карбоксипептидазы, которые разрывают пептидные связи на концах белковой молекулы, не затрагивая связей, находящихся далеко от них. Эти примеры показывают, как тонко действуют ферменты на сложные молекулы. Ведь если просто поместить белок в нагретый раствор, содержащий ионы водорода или гидроксид-ионы, то начинается процесс гидролиза пептидных связей (кисотно-основной катализ), причем разрушаются все связи так, что вместо белка получается смесь аминокислот. Организм же нуждается не только в свободных аминокислотах, но также и в более крупных «осколках» — фрагментах белковой молекулы, и поэтому деятельность трипсина, химотрипсина и карбоксипептидаз, жизненно важная для клеток, не может быть заменена действием ионов  $H^+$  или  $OH^-$ .

Как же происходит гидролиз пептидных связей в активном центре трипсина и химотрипсина? В настоящее время можно представить это лишь в общих чертах, основываясь на тех «модельных» опытах, которые были выполнены с синтетическим субстратом, менее сложным, чем белок. В качестве такого субстрата применяли нитрофенилацетат, т. е. сложный эфир нитрофенола и уксусной кислоты. Его формула в упрощенном виде:



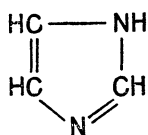
где  $R_1$  — остаток нитрофенола  $NO_2-C_6H_4-$ ,  $R_2$  — группа  $CH_3$ .

При гидролизе получают нитрофенол и уксусная кислота:



Процесс этот вполне аналогичен гидролизу пептидной связи, только вместо кислорода в группе  $R_1 - O -$  стоит  $NH$ .

В состав активной группы химотрипсина входят два остатка аминокислоты гистидина и один — остаток аминокислоты серина. Особенно важную роль в действии активного центра играют две группы имидазола (от гистидина) и группа  $OH$  (от серина):



имидазол



Схема строения активного центра приблизительно дана на рисунке 6. Для упрощения остаток имидазола и серин изображены сокращенно:

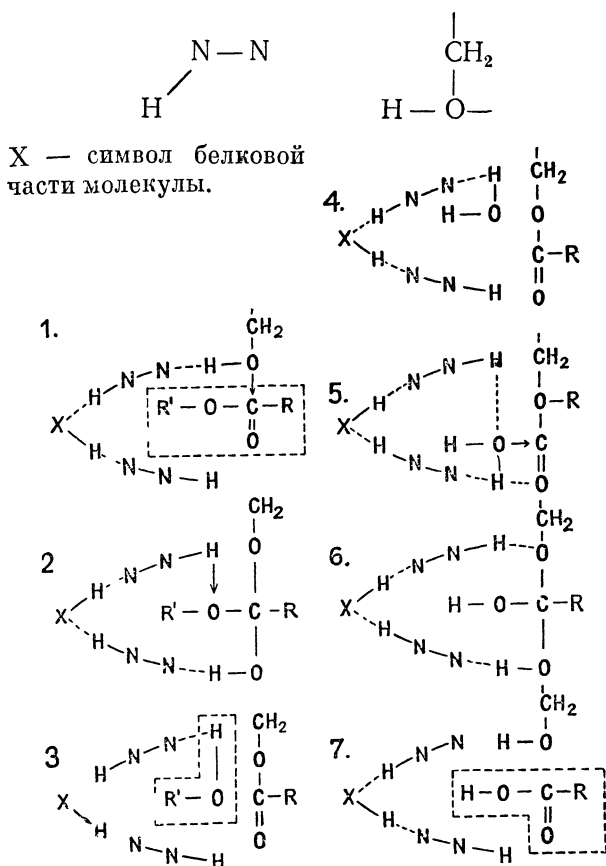


Рис. 6. Схема действия химотрипсина.

Как только молекула сложного эфира  $R'-O-CO-R$  попадает в зону, отмеченную пунктиром, начинаются процессы, в описании которых мы следуем Г. Нейрату<sup>1</sup>. Первая стадия (1) состоит в том, что молекула сложного эфира попадает в положение, в котором она подвергается воздействию составных частей активного центра. Вторая стадия (2) — это атака группы ОН остатка серина, в результате которой образуется связь между остатком серина и сложным эфиром. В третьей стадии (3) атом водорода гидроксогруппы присоединяется к азоту одного из остатков гистидина, а другой такой же остаток отдает свой водород карбонильной группе эфира СО. Состояние это неустойчиво и переходит в следующее (4), в котором отщепляется молекула спирта, соединенная водородной связью с азотом гистидина, и кислотная группа (ацил), соединенная обычной ковалентной связью с серином. Далее (5) происходит вытеснение молекулы спирта молекулой воды (вторым участником реакции гидролиза), и вода начинает новую атаку на группу ацила. Водородный атом воды соединяется с атомом азота гистидина, второй остаток гистидина, наоборот, отдает свой водород карбонильной группе (6). Возникает неустойчивый комплекс (7), распадающийся так, что получается кислота, а составные части активного центра возвращаются к исходному состоянию. Процесс гидролиза завершен, и фермент готов к следующему каталитическому циклу. Нетрудно заметить, что реакция произошла в результате обмена атомами водорода, причем молекулам субстрата (эфир) и воды не пришлось перемещаться в пределах активного центра и даже подвергаться значительным структурным перестройкам. Последовательный разрыв некоторых связей и образование новых привели к быстрому развитию и окончанию гидролиза сложного эфира.

Интересно, что если пептидную цепочку белка химотрипсина выпрямить, то аминокислотные остатки, необходимые для организации активного центра, окажутся удаленными друг от друга на значительное расстояние. Остаток серина отделен от остатка гистидина 134 аминокислотами. Только свертывание белковой цепочки молекулы фермента обеспечивает надлежащую близость серина и

---

<sup>1</sup> См.: Молекулы и клетки. Под ред. Г. М. Франка. М., 1966.

гистидина и превращает белок в активный катализатор (фермент) гидролиза. На этом примере особенно ясно видно, какую важную роль в проявлении каталитических свойств ферментов играет геометрическая форма молекулы белка, являющегося основой структуры ферментов.

Ясно также, что в случае гидролаз, и в частности химотрипсина, активная группа не может быть отделена от белка, так как она составляет часть его самого. Но если белок связан с инородной группой (например, комплексным соединением железа), то отщепление активной группы вполне возможно. Однако связь между активной группой и белком в этом случае оказывается важной для фермента, во-первых, потому что они взаимно стабилизируют друг друга, их сочетание более устойчиво, чем каждый компонент в отдельности, а, во-вторых, только в сочетании достигается та высокая избирательность (или селективность) действия, которая так характерна для биологических катализаторов вообще.

## КОФЕРМЕНТЫ И ВИТАМИНЫ

Имеется большое число ферментов, активная группа которых связана с носителем столь слабо, что их можно рассматривать как различные вещества. В этих случаях говорят о ферменте и коферменте, имея в виду под коферментом эту «автономную» активную группу. Действие фермента проявляется в комплексе: фермент — субстрат — кофермент.

Коферменты представляют собой органические соединения, молекулярная масса которых невелика сравнительно с массой молекулы белка. Строение их разнообразно, но, как правило, это активные вещества, содержащие подвижные  $\pi$ -электроны, объединенные в обширные системы. Многие витамины представляют собой именно коферменты.

Витамины широко распространены в растительном мире. Некоторые из них синтезируются бактериями (витамин  $B_{12}$ ), другие образуются в организмах под влиянием солнечных лучей (витамины группы D). Знакомство человека с витаминами было связано с теми драматическими последствиями, которые наступали при недостатке того или иного витамина в пище. Хорошо снабженные одеждой,

сушеным мясом, сухарями, маслом и сахаром участники морских (особенно арктических) экспедиций жестоко страдали от тяжелого заболевания — цинги (скорбут), сопровождающейся слабостью, кровотечениями из десен, поражением суставов. Цинга нередко приводила к смерти, и причины ее долгое время оставались загадочными. Однако было известно из опыта, что хорошим лекарством против этого заболевания служил лимонный сок, отвар сосновых веток, зеленый лук или настойка шиповника. Работы Н. И. Лунина, Н. А. Бессонова, А. Сцент-Дьерди и других химиков привели к заключению, что во всех этих продуктах содержится аскорбиновая кислота, или витамин С, недостаток которого и является причиной развития цинги.

Витамин С содержится в зеленых частях практически всех растений. Его много в тканях печени, в недозрелых грецких орехах, в землянике, лимонах, апельсинах, смородине и т. п. Но это вещество неустойчиво — нагревание или сушка продуктов уничтожают витамин С. Вот почему, казалось бы, полпоценное питание, включающее только прогретые или высушенные продукты и не содержащее свежих овощей и фруктов, может стать причиной развития цинги.

В местностях, где населению приходилось питаться полированным (т. е. очищенным от внешней оболочки) рисом, наблюдалась болезнь, названная «бери-бери», которая характеризовалась развитием тяжелых параличей. Причина этого заболевания — отсутствие или недостаток витаминов группы В: В<sub>1</sub>, а также, по-видимому, В<sub>2</sub> и В<sub>6</sub>. Эти витамины содержатся в дрожжах, и поэтому обычный хлеб представляет собой источник важнейших для организма соединений.

В масле, желтке яйца, рыбьем жире содержится окрашенный в желто-красный цвет витамин А. Он повышает устойчивость организма к инфекциям и предотвращает серьезное заболевание глаз — ксерофтальмию. Соединения витамина А с белком содержатся в сетчатке глаз. Когда глаз воспринимает световое ощущение, происходит разложение этого вещества, а в темноте оно опять накапливается. Поэтому при недостатке витамина А человек начинает терять способность видеть в сумерках («куриная слепота»).



Витамины группы РР регулируют рост костей и препятствуют развитию рахита у детей. Он образуется в организме при облучении кожи умеренными дозами ультрафиолетовых лучей. Витамин РР (амид никотиновой кислоты) ускоряет процессы переноса водорода в клетках и образование аминокислот. Отсутствие этого витамина вызывает заболевание — пеллагру, при которой сильно поражается кожа, желудочно-кишечный тракт и нервная система. Витамин РР содержится в рисовых отрубях, а также в дрожжах и тканях печени. Витамин Н образуется в результате деятельности бактерий кишечника. Недостаток его вызывает выпадение волос, слабость, мышечные боли. Витамин Р (рутин) понижает проницаемость стенок кровеносных сосудов. Вместе с витамином С он содействует лечению цинги. Этот витамин содержится в черноплодной рябине, чае и тех продуктах, которые богаты витамином С.

Мы не будем перечислять все известные в настоящее время витамины и обратим внимание лишь на их связь с ферментами.

Витамин В<sub>1</sub>, излечивающий от заболеваний нервной системы, оказался веществом, входящим в состав активной группы кофермента карбоксилазы. Карбоксилаза выполняет в клетках важную химическую функцию — она катализирует реакцию декарбоксилирования (т. е. отщепления СО<sub>2</sub> от пировиноградной кислоты). Эта кислота образуется при окислении пищевых веществ (углеводов, белков, жиров) и является промежуточным продуктом обмена веществ. Другой витамин той же группы — В<sub>2</sub> — входит в состав активной группы флавиновых ферментов. Функции его заключаются в передаче электронов, получающихся при окислении пищевых веществ, и передаче их в систему цитохромов (см. ниже). Витамин В<sub>6</sub> тоже является коферментом. Ферментные системы, содержащие В<sub>6</sub>, переносят аминогруппы, ускоряют реакцию декарбоксилирования, участвуют в обмене жиров.

Витамин Н, или биотин, — кофермент, функционирующий в нескольких биокаталитических системах. Он помогает выполнить работу, противоположную по характеру той, которую выполняет витамин В<sub>1</sub>: биотин активизирует оксид углерода СО<sub>2</sub> и превращает его в карбоксильную группу СООН. Биотин играет большую роль в образовании сложных органических веществ — пуринов, в свою оче-

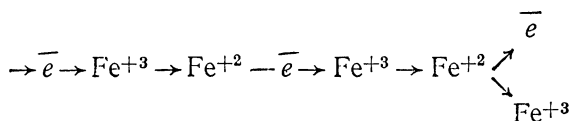
редь необходимых для синтеза нуклеиновых кислот — важнейшей составной части клеточных ядер, носителей наследственных признаков.

Витамин А выполняет роль фотокатализатора в процессе раздражения светом зрительного нерва.

Другие витамины, не представляя собой активной группы определенного фермента, играют, по-видимому, роль промежуточного вещества, связывающего действие одного фермента с другим. Наконец, такие витамины, как недавно открытый витамин  $B_{12}$ , выполняют роль катализатора в создании очень сложных соединений, необходимых организму, в частности гемоглобина и других.

Таким образом, почти все функции разнообразных витаминов носят явно выраженный каталитический характер.

Между отдельными ферментами, выполняющими различные функции в процессах обмена веществ (метаболизма), иногда встречаются особые вещества, сходные с коферментами и носящие название переносчиков. Так, при дыхании клеток атомы водорода, отделившиеся от исходных пищевых веществ, теряют электроны и превращаются в ионы водорода. Электроны попадают к переносчикам — цитохромам. Цитохромы представляют собой белки, связанные с комплексными соединениями железа, очень похожими на то, которое имеется в гемоглобине (порфириновый комплекс железа). Железо в цитохромах легко переходит из состояния двухзарядного иона в состояние трехзарядного. Расположенные на клеточных мембранах рядом цитохромы перебрасывают друг другу электрон так, что ион железа периодически изменяет величину заряда:



На одном участке этой цепочки с переносчиком происходит и более сложный процесс — часть энергии электронов используется для синтеза соединения, называемого аденозинтрифосфорной кислотой (АТФ). Соединение это обладает большим запасом энергии и используется клеткой как своеобразный аккумулятор химической энергии. При взаимодействии АТФ с другими веществами одна из трех

фосфатных групп переходит от АТФ к веществу, повышая его энергию и делая его более активным.

Функции переносчика атомов водорода, по-видимому, выполняет аскорбиновая кислота — витамин С. Человек должен регулярно получать ее с пищей, так как клетки человеческого организма не способны синтезировать кислоту.

## РОЛЬ БЕЛКОВОГО «ОКРУЖЕНИЯ» АКТИВНОЙ ГРУППЫ

Рассмотрим теперь роль той части молекулы фермента, которая состоит из белка, но не входит в состав активного центра. Отчасти ее действие связано с ориентирующим влиянием. Белковая часть фиксирует молекулы субстрата в том геометрическом положении, которое особенно благоприятно для реакции. Но, кроме этого эффекта, белок оказывает еще и специфическое активирующее действие на активную группу. Для исследования этого вопроса Ригард подверг фермент рибонуклеазу обработке другими ферментами из группы гидролаз (протеолитическими, т. е. вызывающими гидролиз полипептидной цепи молекулы белка). Таким образом, одни ферменты «переваривали» другой. Удалось отщепить от рибонуклеазы часть молекулы, состоящей из 20 аминокислотных остатков. Фермент (рибонуклеаза) утратил активность. Присоединение этих остатков аминокислоты снова сделало рибонуклеазу активной. Следовательно, активность ферментов связана не только с небольшой группой — собственно активным центром, — но в значительной мере обусловлена и «окружением» этой группы.

Недавно получены доказательства того, что и активный центр не является вполне «жесткой» структурой и под влиянием молекулы субстрата изменяет строение. Так, например, в молекуле фермента карбоксипептидазы во время его действия один из аминокислотных остатков (тирозин) смещается на  $8 \cdot 10^{-8}$  см, т. е. на расстояние, в восемь раз превышающее диаметр атома водорода. По молекулярным масштабам — большая величина. С этой точки зрения (Д. Кошланд, Липскомб и др.) фермент больше похож на живое существо, «переваривающее» пищу, чем на машину, состоящую из твердых «деталей» неизменного размера.

В настоящее время доказано, что строение больших белковых молекул некоторых ферментов (рибонуклеаза, лизоцим) характеризуется наличием особых углублений (впадин или узких «щелей»), в которые попадает молекула субстрата; совместное действие активных групп фермента, находящихся в такой впадине, на молекулу субстрата быстро приводит к химическим превращениям.

## КАТАЛИЗ И ПРОИСХОЖДЕНИЕ ЖИЗНИ НА ЗЕМЛЕ

Сложные высокоактивные катализаторы — ферменты, — свойства которых мы только что рассмотрели, явились продуктом длительной и сложной эволюции — продуктом «химической истории» земной поверхности. Несомненно, эти удивительные катализаторы не сразу появились в готовом виде: им предшествовали менее сложные системы катализаторов, содержавшихся в каких-то первичных организмах, явившихся первыми вестниками жизни на Земле. В еще более ранние эпохи — до появления жизни — катализ также играл роль в природе: за счет действия катализаторов образовывались те вещества, которые впоследствии сделались материальной основой развития организмов. Некоторые процессы могли совершаться в природе и без участия катализатора: разложение воды, образование формальдегида из воды и углекислого газа под влиянием света. Большое значение имели реакции, происходившие под влиянием электрического разряда. Американский ученый С. Миллер произвел ряд опытов, в которых он подвергал действию электрического разряда смесь водорода, метана, аммиака и паров воды. В результате он получил аминокислоты и другие органические соединения, которые могли бы послужить материалом для образования органического вещества клетки. А. И. Опарин высказал мысль, что ультрафиолетовое излучение Солнца наряду с катализаторами могло сыграть значительную роль в образовании аминокислот. Т. Г. Павловская и А. Г. Пасынский облучали ультрафиолетовыми лучами смесь растворов формальдегида, нитратов и хлорида аммония и обнаружили, что уже через 20 ч в этой смеси действительно образуются аминокислоты. Индийский ученый Р. Бахадур доказал, что солнечный свет, действуя на смесь растворов параформальдегида с нитратом калия и хлоридом железа, способствует образованию некоторых аминокислот. В этих

опытах соль железа играла роль катализатора. Этот же автор обнаружил, что коллоидный оксид молибдена (II) катализирует в тех же условиях образование аминокислот из азота воздуха, воды и параформальдегида. Несомненно, горные породы и минералы играли роль катализаторов в развитии многих реакций, в частности в процессах полимеризации. Японский ученый С. Акабори предположил, что те вещества, из которых образовались белки, могли возникнуть в результате реакции между формальдегидом, аммиаком и циановодородом. Полимеризация, являющаяся существенным этапом в образовании этих веществ, ускоряется действием глин. Действительно, нагревание вещества, получившегося при взаимодействии упомянутых исходных веществ с глиной, дает продукт, который обнаруживает характерные свойства белков. Английский ученый Д. Бернал выдвинул гипотезу, что первые формы жизни могли возникнуть на поверхности глин в результате накопления на ней органических веществ. Силикаты, сульфиды, оксиды также способны катализировать реакции полимеризации и другие процессы, связанные с превращением углеводов. Значительную роль в образовании биологических катализаторов играли также ионы металлов, способные катализировать окислительно-восстановительные реакции. Некоторые из этих ионов соединялись с органическими веществами, содержащими азот. В результате образовались комплексные соединения, многие из которых обладали большой каталитической активностью.

Американец М. Кальвин указал, что из аминокислоты глицина и янтарной кислоты могли образоваться порфирины, которые с ионами железа дали комплексы, играющие столь важную роль в действии гемоглобина и некоторых ферментов.

По мнению А. И. Опарина, смеси высокомолекулярных веществ типа белков и углеводов или нуклеиновых кислот образовывали мельчайшие капли, так называемые *коацерваты*, в которые объединялись коллоидные частицы, лишенные в значительной степени водной оболочки. Эти капельки наряду с целым рядом своеобразных особенностей обладают одним интересным свойством — они способны к избирательной адсорбции. Это значит, что они могут предпочтительно поглощать некоторые определенные вещества. Очевидно, те капли, которые поглотили катали-

заторы, способствующие их образованию и сохранению, имели преимущество перед остальными. Таким путем возможно начиналась эволюция коллоидных систем катализаторов, которые обеспечивали устойчивость частицы к различным внешним влияниям и ее способность к самовоспроизведению. Разработка этой интересной области науки еще только начинается. Здесь многое неясно, но уже первые эксперименты бесспорно доказали, что развитие и совершенствование форм жизни неразрывно связано с развитием и совершенствованием действующих биологических катализаторов.

В заключение коснемся еще одной стороны науки о ферментах — возможности их синтеза или, по крайней мере, моделирования.

### МОДЕЛИ ФЕРМЕНТОВ

Биологические катализаторы проявляют столь удивительные свойства, что интерес к попыткам искусственно создать их «двойники» вполне понятен. Однако проблема разработки таких моделей в настоящее время выглядит гораздо сложнее, чем казалось первым исследователям этой области знаний, работавшим в начале нашего столетия. Тогда природа биокатализаторов была относительно мало изучена и внимание химиков привлекали главным образом большая каталитическая активность ферментов и способность некоторых из них легко терять эту активность — «отравляться» под влиянием определенных веществ, в частности цианидов. Было обнаружено, что эти же свойства в значительной мере присущи и таким простым катализаторам, как коллоидные растворы (золи) металлов платины, золота и др. Их называли даже неорганическими ферментами, настолько очевидным представлялось химикам сходство между золями металлов и биокатализаторами.

Однако вскоре были открыты различные органические и неорганические катализаторы, обладавшие столь же большой активностью, что и ферменты, но совершенно непохожие на них по составу, часто имевшие очень мало общего между собой. Становилось ясно, что уровень активности еще недостаточен для характеристики типичных особенностей биокатализаторов, и проблема их моделирования стала сложнее. Причина этого, конечно, заключа-

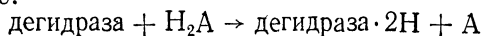
лась в том, что тонкий механизм действия самих ферментов оставался скрытым от исследователей.

Если бы человеку, никогда не видевшему автомобиля, показали его и попросили изготовить модель, он выточил бы из дерева или металла фигуру, повторяющую пространственные очертания машины, и, разумеется, не подумал бы о моторе. Тот же автомобиль, показанный модельеру в движении, заставил бы его приспособить к игрушке подобие мотора, например пружину, не похожую на двигатель внутреннего сгорания, но воспроизводящую эффект, доступный наблюдению. Ну, а если бы конструктор модели знал все о машине, которую он моделирует, какой тогда была бы модель? Она отличалась бы от оригинала прежде всего размерами, а кроме того, материалами, из которых ее сделали, в остальном же повторяла бы то, что характерно для оригинала.

Изучение ферментов показывает, что работа этих катализаторов так сложна, что знание о них «всего» представляет собой еще очень далекую цель для биологической науки, поэтому моделировать приходится пока приемами, применяемыми для изготовления игрушечных автомобилей.

Между тем последовательное моделирование разных сторон деятельности фермента — не бесплодное занятие. Таким путем, шаг за шагом, все ближе подходят к полному раскрытию механизма действия ферментов и создают катализаторы новых типов, иногда очень эффективные и практически ценные. Удачное решение вопроса о моделировании той или другой ферментной системы может открыть совершенно новые и очень широкие перспективы в химической промышленности. Так, несомненно, первые удачные попытки (А. Е. Шилов, М. Е. Вольпин, В. Б. Шур) подобрать активные катализаторы для реакции фиксации атмосферного азота, обещают со временем удешевить и усовершенствовать производство удобрений, фармацевтических препаратов, красок, полупродуктов органического синтеза и др.

Рассмотрим изученные модели механизма действия дегидрогеназ, каталазы, некоторых оксидаз и гидролаз. Строение активных групп дегидрогеназ довольно сложно, но схематически реакция с их участием представляется в таком виде:



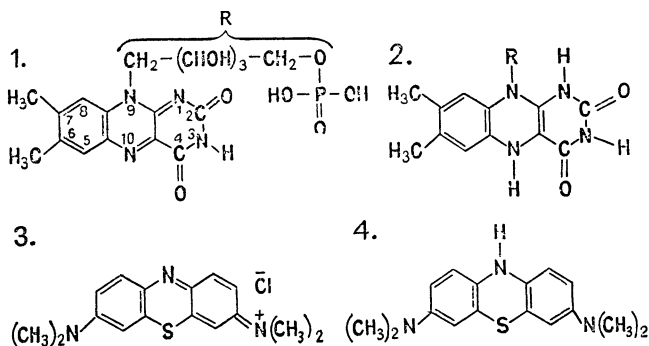


Рис. 7. Строение активной группы флавиновых ферментов и молекулы этиленовой сини.

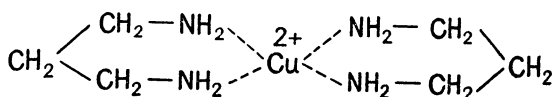
В этой схеме  $H_2A$  означает вещество, отдающее водород, а  $A$  — окисленную форму этого вещества. Присоединившийся к дегидрогеназе водород может частично понижаться, что на схеме не отмечено.

Специфический блок, входящий в состав фермента, определяет избирательность действия, т. е. выбор того вещества, на которое действует данная дегидрогеназа. Мы не будем предъявлять строгих требований к избирательности моделей и поэтому ограничимся рассмотрением вопроса: нельзя ли найти молекулы, сходные по своему строению и свойствам с молекулами активных групп (коферментов) дегидрогеназ? Для этого придется написать формулы некоторых из них. На схеме (рис. 7) показана формула одного из флавиновых коферментов, так называемого флавинмонопуклеотида в окисленной (1) и в восстановленной (2) формах, и рядом приведена формула красителя — метиленового голубого (3). Этот краситель, как и флавиновый кофермент, присоединяет водород, превращаясь в бесцветную лейкоформу (4), которая легко окисляется кислородом воздуха, отдавая ему водород. Краситель снова приобретает голубую окраску, так как его молекулы возвращаются в первоначальное состояние. Донором водорода может быть аскорбиновая кислота, сероводород и др.; краситель, добавленный в раствор этих веществ, будет попеременно восстанавливаться и окисляться и, таким образом, может ускорить окисление названных веществ кислородом воздуха.



Исследования Б. Пюльман и А. Пюльман показали, что электронное строение флавинового кофермента (рибофлавина) имеет очень много общего со строением метиленового голубого, и поэтому краситель можно рассматривать как модель активной группы фермента. Различие между биокатализатором и моделью заключается в том, что у последней нет белковой части, поэтому специфичность выражена слабо. Тем не менее можно подобрать высокомолекулярный носитель и для метиленового голубого, а также для другого красителя, способного также обратимо переходить в лейкоформу — индигокармин. Тогда получается система, обладающая уже некоторой специфичностью. Так, В. В. Юшина, Г. Н. Фадеев и Л. А. Николаев экспериментально установили, что носителем, усиливающим каталитический эффект и повышающим специфичность реакции, служит по отношению к индигокармину и метиленовому голубому целлюлоза. В этом случае реакция приобретает специфичность, особенно хорошо протекает в такой системе окисление растворов сероводорода кислородом воздуха. Механизм действия этой модели и биокатализаторов имеет сходные черты, и поэтому термин «моделирование» в этом случае оправдан.

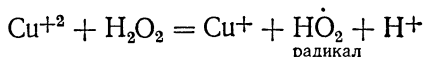
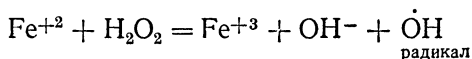
Очень часто и очень охотно химики занимались моделированием каталазы. Этот фермент очень распространен: его можно обнаружить в печени и мышцах, в крови животных, в тканях и плодах растений (морковь, картофель, репа и др.). Каталаза очень активный фермент: за 1 сек одна молекула этого фермента разлагает свыше 10 млн. молекул пероксида водорода. Кроме белка, каталаза содержит хорошо изученное соединение железа, так называемый гем — комплексное соединение, прочно связанное с белком. Естественно, что модель активной группы этого фермента тоже должна быть комплексным соединением. Как установлено, исключительно высокой активностью обладают некоторые комплексы меди, особенно комплекс меди с диамином:



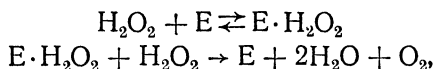
Другие исследователи (Б. Кирсон, А. Гудо, А. П. Пурмаль, Д. Ванг и др.) также изучали каталитические функ-

ции комплексных соединений различных металлов, причем было найдено, что некоторые из них, особенно комплекс железа с триэтиламинотетрамино, изученный Д. Вангом, также обладают высокой активностью.

Вопрос о сходстве механизма действия фермента и модели очень сложен. Дело в том, что тонкий механизм действия фермента не вполне известен. Катализаторы же, разлагающие пероксид водорода, производят это по крайней мере двумя путями. Один из них, характерный для действия простых ионов, таких, как ион меди или железа, связан с возникновением активных частиц, имеющих свободные (неспаренные) электроны у так называемых свободных радикалов. Другой способ основан на образовании промежуточных непрочных соединений пероксида водорода и катализатора. При каталитическом разложении свободные радикалы возникают в следующем ряде реакций:



Каталаза, по-видимому, разлагает пероксид водорода иначе; этот фермент дает с пероксидом водорода промежуточные продукты:



где E — каталаза.

Опытные данные, касающиеся моделей, представляющих собой комплексные соединения (в частности, комплексы меди), указывают на то, что модели эти функционируют по обоим механизмам, образуя и промежуточные продукты, и радикалы. Следовательно, в этом отношении комплексные соединения сходны с ферментами, а поэтому комплексы металлов можно называть несовершенными моделями активных групп каталазы.

Были достигнуты успехи и в моделировании действия других ферментов, в частности гидролаз. Так, было установлено, что имидазол, входящий в состав активного центра некоторых гидролаз, ускоряет гидролитические реакции, даже если он взят в чистом виде. Выяснилось, что и

комплексные соединения меди могут служить катализаторами гидролиза.

Очень удачный прием моделирования был предложен В. Лангенбеком, изучавшим модели карбоксилазы, вызывающей разложение некоторых органических кислот (кетокислот) с выделением оксида углерода  $\text{CO}_2$ . Реакция эта очень важна, так как она составляет один из существенных этапов превращений пировиноградной кислоты в цикле Кребса. В. Лангенбек обнаружил, что сравнительно простые органические соединения, содержащие группу  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}$  или  $\text{N}$ , катализируют декарбоксилирование. Последовательно видоизменяя катализаторы, вводя в них различные новые группы атомов, В. Лангенбек получил очень активный катализатор, который, как впоследствии выяснилось, по составу и строению действительно близок к активной группе фермента.

Моделировать фермент полностью, строго говоря, нельзя, так как ферменты не изолированно действующие механизмы; они связаны друг с другом и представляют собой фрагменты одной живой системы — организма. В самой структуре фермента, как показали недавние исследования, есть участок (зоны), специально предназначенный для передачи регулирующих воздействий. Следовательно, фермент можно выделить из клеточного содержимого, и он будет долго функционировать в подходящей среде, но все же эта операция чем-то напоминает опыты по поддержанию жизни органов, вырезанных из организма. Даже сердце, как известно, может долго сокращаться в искусственной среде, но, моделируя его, мы все-таки воспроизведем лишь часть его функций, особенно легко наблюдаемых, и многие стороны деятельности сердца останутся непонятными для тех, кто вздумает изучать его в изолированном состоянии.

С проблемой моделирования ферментов все сейчас обстоит именно так. По мере изучения самих ферментов выясняется, что можно и полезно моделировать все новые и новые стороны их деятельности. Вначале моделировали только активность. Так появились «модели», состоящие из коллоидных растворов металлов. Затем, когда более или менее выяснилось «двойственное» строение металлосодержащих ферментов (комплексное соединение металла, связанное с белковым «носителем»), появились модели всевозможных активных групп, состоящие из каталитически

активных комплексов. В некоторых случаях эти комплексы можно фиксировать на различных (в том числе белковых) носителях, и тогда получатся системы, еще более похожие на ферментные.

Каждый раз, когда химики, моделирующие ферменты, открывали новые катализаторы, они убеждались, что их модель имеет больше особенностей, отличающих ее от фермента, чем делающих ее похожей на него, и принимались за дальнейшие поиски. Тем временем открытые ими катализаторы находили самостоятельное применение, начиналась разработка новых областей катализа и результаты часто оказывались очень ценными с практической стороны. Так, коллоидные и мелко раздробленные металлы открыли новую эру в процессах технического гидрирования, в частности при получении твердых жиров. Комплексные катализаторы сыграли важную роль и в развитии химии полимеров, так как с их помощью удалось провести процесс полимеризации олефинов при невысоких давлениях. Процессы синтеза с использованием оксида углерода (II) и многочисленные процессы химической переработки ацетилена также базируются на применении комплексных катализаторов. Каждый шаг в совершенствовании моделей приносил пользу теории и оставлял след, иногда очень значительный, в практическом применении катализа.

## Глава 4

# ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

### ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

**Т**ермин «гетерогенный» (разнородный) употребляется по отношению к катализу в тех случаях, когда агрегатные состояния катализатора и субстратов различны.

Химическая технология пользуется гетерогенными каталитическими реакциями очень часто, причем особенно широко распространены твердые катализаторы. Твердые вещества удобны в обращении, многие из них выдерживают нагревание (при регулировании скорости реакции), их легко можно получить в виде мелких (высокодисперсных) порошков, и, кроме того, именно твердые катализаторы значительно повышают активность при введении в их состав небольшого количества примесей (активаторов). Поэтому вполне естественно, что химические производства начали применять катализаторы этого типа гораздо раньше, чем удалось разобраться в механизме их действия. Производство серной кислоты, аммиака, углеводов, разнообразных продуктов нефтепереработки, а также полимеров базируется на гетерогенных катализаторах. Субстраты реакций обычно представляют собой газы (оксид серы  $\text{SO}_2$ , азот, водород и др.) или пары (нефтяное сырье и т. п.).

Способность гетерогенных катализаторов становится более активными за счет добавок активаторов часто сочетается у них со способностью терять активность от действия очень малых количеств других веществ — каталитических ядов. Так, например, катализатор синтеза аммиака, состоящий в основном из железа, активируется добавками

оксидов калия и алюминия, а катализатор окисления оксида серы  $\text{SO}_2$  в оксид серы  $\text{SO}_3$ , содержащий платину, отравляется малыми количествами мышьяковистого водорода. Поэтому техника применения гетерогенных катализаторов требует учета возможного отравления катализатора, иными словами, субстраты реакций приходится тщательно очищать от опасных примесей.

Химическая реакция в гетерогенном катализе развивается на границе катализатор — реагирующие вещества. Чаще всего это граница твердое тело — газ (или пар), иногда твердое тело — жидкость. Газообразные катализаторы применяются редко.

Раскрытие механизма работы катализатора означает, что мы знаем, какие именно изменения происходят с молекулой превращаемого на катализаторе вещества и с атомами самого катализатора в процессе реакции. Так как реакция протекает на поверхности, то, очевидно, необходимо знать свойства поверхностных слоев катализатора и особенности его внутренней структуры. Поэтому прогресс в области катализа был неразрывно связан с успехами в исследовании твердых тел, с одной стороны, с изучением явлений адсорбции — с другой.

## ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Большинство твердых катализаторов представляют собой вещества, относящиеся к металлам, оксидам, сульфидам, солям, реже — к карбидам, нитридам или фосфидам.

Между положением элемента в периодической системе Д. И. Менделеева и каталитической активностью существует корреляция<sup>1</sup>.

Элементы, расположенные в правой верхней части таблицы, дают оксиды, хорошо катализирующие процесс от-

---

<sup>1</sup> Термин «корреляция» употребляют в тех случаях, когда не удается установить точной закономерности, но можно заметить лишь общее соответствие между двумя рядами величин. Так, например, между порядковым номером элемента и зарядом ядра атома имеется точная зависимость: заряд ядра равен порядковому номеру. Между каталитической активностью элемента и его порядковым номером такой строгой связи нет, но тем не менее известно, что переходные металлы и их соединения обладают большой каталитической активностью в реакциях окисления и реакциях присоединения и отдачи водорода.

нения воды от различных соединений (реакция дегидратации) и расщепление углеводов (крекинг).

Д. В. Сокольский и другие ученые исследовали зависимость каталитической активности металлов от положения в периодической системе для реакции соединения атомов водорода друг с другом, соединения водорода с кислородом, гидрирования этилена (присоединение водорода), дегидрирования муравьиной кислоты (отщепление водорода) и т. д. и нашли, что наибольшей активностью обладают металлы VIII группы, но наблюдаются определенные различия в зависимости от катализируемой реакции. По отношению к гидрированию этилена наибольшая активность проявляется у рутения, родия и палладия, тогда как реакция дегидрирования муравьиной кислоты особенно хорошо ускоряется осмием, иридием и платиной. В целом положение металла в конце четвертого, шестого и восьмого рядов периодической системы благоприятствует проявлению каталитической активности.

Вопрос об активности соединений, например оксидов металлов, более сложен, так как приходится учитывать новые факторы, в частности характер химической связи между металлом и кислородом, структуру кристаллической решетки, полупроводниковые свойства оксидов и т. п.<sup>1</sup>, и поэтому корреляцию активности с положением металла в периодической системе проследить еще труднее. Характерным признаком, по которому можно судить о каталитической активности соединений (сульфиды, оксиды, галогениды), является окраска. Еще в 1928 г. С. З. Рогинский и Е. И. Шульц отметили, что между активностью и цветом имеется несомненная связь. Соединения, проявляющие каталитические свойства, как правило, окрашены. Так, интенсивной окраской обладают активные катализаторы: оксиды никеля, кобальта, марганца, ванадия и др. С. З. Рогинский и Шульц, изучая разложение перманганата и хлората калия и некоторых оксидов (ртути, серебра), ускоряемое оксидами металлов, обнаружили соответствие между глубиной окраски и активностью: оксиды белого цвета (алюминия, магния и титана) проявляли очень слабую активность, красные и оранжевые (свинца и кадмия) были более активны, максимальная активность наблюдалась у черно-бурых оксидов никеля, марганца, меди, кобальта.

---

<sup>1</sup> См.: О. В. Крылов. Катализ неметаллами. М., 1967.

Предполагается, что существует зависимость между окраской и разностью электроотрицательностей атомов, образующих данное соединение. Чем больше эта разность, тем слабее окраска и тем менее активно соединение в каталитической реакции. Небольшая разность в электроотрицательностях означает, что атомы приблизительно одинаково стремятся присоединить электроны, т. е. что связь между ними не ионная, а ковалентная. В этом случае электроны переходят с одного уровня на другой уже под влиянием видимого света. Поэтому такое вещество и поглощает видимый свет, т. е. кажется окрашенным. При большой разнице в электроотрицательностях связь имеет ионный характер. Электрон практически полностью переходит от катиона к аниону — возникает связь, в которой энергетические уровни дальше друг от друга. Вещество в этом случае имеет линии поглощения в коротковолновой ультрафиолетовой области спектра и при освещении видимым светом кажется лишенным окраски. В действительности мы имеем дело не с одиночными молекулами и изолированными связями, а с кристаллом, состоящим из множества связанных друг с другом атомов. Однако, как далее будет выяснено, состояние электронной оболочки и в этом случае играет важную роль, но, кроме того, приходится учитывать ту энергию, которая необходима для отделения электрона от атома и переноса его в «зону проводимости». В настоящее время есть все основания утверждать, что наличие электронов в металлах и полупроводниках, способных проводить электрический ток, непосредственно связано и с каталитическими функциями этих веществ.

В результате исследования внутренней структуры металлов было установлено, что кристаллическая решетка металлов состоит из положительно заряженных ионов. Наружные валентные электроны в этой решетке не закреплены за каким-либо определенным атомом, а свободно движутся от одного иона к другому. Таким образом, в металле всегда имеется значительная концентрация беспорядочно движущихся электронов, так называемый электронный газ. В  $1\text{ см}^3$  такого газа при комнатной температуре содержится около  $10^{24}$  электронов. Такое большое количество электронов, конечно, сильно сказывается на многих свойствах металла: металлы хорошо проводят ток; при действии света на некоторые металлы с их поверхности вылетают свободные электроны; при погружении ме-



талла в воду ионы переходят в раствор, а оставшиеся электроны придают металлу отрицательный заряд.

Строение кристаллов оксидов, сульфидов или хлоридов отличается от строения кристаллической решетки металла. Например, в кристалле хлорида натрия решетка образована положительно заряженными ионами натрия и отрицательно заряженными ионами хлора. Другими словами, атом натрия потерял один электрон, который присоединился к атому хлора. Сблизившись, ионы образовали ионную решетку. В данном случае электроны довольно прочно закреплены, каждый у своего атома (иона). В очень редких случаях и на короткое время электрон, вращающийся около иона хлора, может оторваться от него, перейти в свободное состояние или задержаться около иона натрия, но в среднем в кристалле хлорида натрия чрезвычайно мало свободных электронов, и этот кристалл практически не проводит тока при низких температурах.

Рассмотрим теперь кристалл оксида цинка. Он тоже образован ионами металла — цинка, заряженными каждый двойным положительным зарядом, и ионами кислорода, несущими такой же, но отрицательный заряд. Отличие этого случая от предыдущего заключается в том, что уже при комнатной температуре довольно большое число электронов отрывается от иона кислорода и начинает свободно двигаться внутри кристалла. Образно выражаясь, в кристалле оксида цинка имеются «бродячие электроны». С повышением температуры увеличивается концентрация свободных электронов и электропроводность оксида растет. Аналогичными свойствами обладают очень многие вещества: сульфиды, селениды, а также германий и графит. Они называются полупроводниками.

Наличие свободных электронов в металлах и полупроводниках определенным образом связано с их каталитическими свойствами. Это удалось обнаружить при помощи целого ряда опытов. Так, на поверхность стекла наносили тонкий слой какого-либо оксида, например оксида цинка. К краям стекла присоединяли электроды и измеряли электропроводность слоя. Затем вводили стеклянную пластинку с нанесенным на нее оксидом в смесь газов, в которой происходила реакция (например, в смесь оксида углерода  $\text{CO}$  с кислородом). При повышении температуры начиналась энергичная каталитическая реакция, и измерения всегда показывали, что электропроводность оксида заметно уве-

личивается в процессе реакции. Это значит, что электроны участвуют в каких-то стадиях каталитической реакции. Было доказано, что даже простое поглощение (адсорбция) кислорода поверхностью оксидов уже вызывает изменение электропроводности, т. е. электроны участвуют в образовании химической связи между реагирующим веществом и катализатором. В частности, когда поглощается кислород, электроны закрепляются у тех атомов кислорода, которые находятся на поверхности оксида, и это вызывает падение электропроводности. Отсюда следует, что состояние электронов и в атоме, и в кристалле того вещества, из которого состоит катализатор, важно для проявления каталитической активности.

Вот почему электронная теория в катализе привлекает в настоящее время все большее внимание и, по-видимому, обещает значительные успехи в разработке методов подбора катализаторов. Но вместе с тем на первый план в теории катализа, т. е. в осмысливании того, что происходит с молекулами на поверхности катализатора, выдвигается и вопрос о строении кристаллической решетки и свойствах самого катализатора, будь то металл или его соединение. Оксиды металлов, в действии которых роль электронов так значительна, обладают полупроводниковыми свойствами. Поэтому изучение полупроводников и развитие физики полупроводниковых материалов способствовало успехам и в теории катализа.

Более подробное исследование каталитических реакций показало, что все чудеса каталитических превращений нельзя приписать одному только электрону. Существует и другая частица, в 1800 раз более тяжелая, но очень деятельная и подвижная, которая тоже принимает участие в большом числе каталитических реакций. Эта частица — протон, или ион водорода  $H^+$ . Реакции, катализируемые за счет переноса электрона, называют окислительно-восстановительными, а реакции, в которых решающую роль играет протон, — кислотно-основными. Этот последний тип реакций имеет большое значение в катализе, осуществляемом на поверхности оксида кремния, оксида алюминия и алюмосиликатов и других веществ, являющихся изоляторами<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Известны и смешанные катализаторы, состоящие из полупроводников и изоляторов.

Итак, мы рассмотрели три типа катализаторов: металлы, их соединения (оксиды, сульфиды и т. п.), имеющие полупроводниковые свойства и действующие с помощью электронов, и оксиды и алюмосиликаты, действующие за счет переноса протона. Однако все реакции с ними протекают на поверхности твердых тел, и прежде чем разбирать вопрос о роли электронов или протонов, следует ознакомиться с особенностями поверхностных реакций и вообще со свойствами границы, отделяющей твердое тело от газа или жидкости. Ознакомимся только с тем случаем, когда твердое тело граничит с газовой средой.

## АДСОРБЦИЯ

Термин «адсорбция» означает поглощение поверхностью. Ее не следует путать с абсорбцией, означающей поглощение в массе вещества. Так, когда речь идет о поглощении света раствором красителя, то говорят об абсорбции, так как свет поглощается во всем объеме раствора. Если же, например, исследуют поглощение хлора древесным углем, то применяют термин «адсорбция», потому что молекулы хлора удерживаются на поверхности угля. Иногда одновременно наблюдаются оба эти явления; так, водород не только удерживается на поверхности палладия, но и проникает внутрь массы металла.

Адсорбция выражена более или менее отчетливо во всех случаях контакта твердого тела с газом или паром, но ее количественные результаты и природа сил, вызывающих это явление, существенно зависят от химического состава газа и твердого тела, величины поверхности, приходящейся на 1 г массы тела (удельная поверхность), и от состояния поверхности. Даже на гладкой поверхности стекла, находящегося в воздухе, адсорбировано заметное количество молекул кислорода и азота, и при тонких физико-химических работах исследователи, желая выкачать воздух из стеклянных сосудов, затрачивают много времени для удаления тончайших слоев воздуха, «прилипших» к стеклу («тренировка» аппаратуры). Но эти количества кажутся ничтожными по сравнению с массой хлора, адсорбируемого, например, пористым и прокаленным в струе пара углем. Такой «активированный» уголь способен поглотить газа больше, чем весит сам уголь. Необычайная поглотительная способность угля и позволила в свое вре-

мя Н. Д. Зелинскому, выдающемуся русскому химику, создать свой знаменитый угольный противогаз, спасший в первую мировую войну тысячи жизней.

Прочность связи молекул газа и поверхности твердого тела в этих двух примерах неодинакова: хлор более прочно соединяется с поверхностью. На поверхности угля, находившегося в воздухе, можно обнаружить и кислород, причем кислородные молекулы на угле настолько прочно связаны, что при нагревании угля они выделяются частично в форме оксида углерода  $\text{CO}_2$ . Различают два вида адсорбции — слабую, или физическую, и прочную, или химическую, называемую еще хемосорбцией.

Физическая адсорбция почти не зависит от природы поглощающего вещества (адсорбента), она не сопровождается выделением сколько-нибудь значительных количеств теплоты. Состояние молекул, которые связаны силами физической адсорбции, похоже на состояние молекул жидкости на поверхности твердого тела; при физической адсорбции происходит только уплотнение, или «сгущение», вещества. Физическая адсорбция ослабляется при повышении температуры; она обусловлена действием слабых межмолекулярных сил, называемых силами Ван-дер-Ваальса, по имени известного голландского физика, изучавшего процессы конденсации газов. Роль физической адсорбции в катализе невелика, и мы не будем рассматривать ее подробнее.

Хемосорбция часто сопровождается выделением больших количеств теплоты, сравнимых с теми, которые соответствуют химической реакции. При повышении температуры скорость хемосорбции возрастает — признак, характерный для тех химических реакций, протекание которых требует предварительного возбуждения реагирующих молекул, т. е. сообщения им избыточной энергии (энергии активации), которая делает их реакционноспособными. Хемосорбцию называют поэтому активированной адсорбцией. Хемосорбция зависит от природы адсорбента и поглощаемого вещества. Это тоже, конечно, говорит о ее химической природе. По-видимому, на поверхности твердого тела при хемосорбции возникают химические связи, и именно поэтому хемосорбция и важна для катализа. Считают, что для катализа необходимо, чтобы, по крайней мере, одно вещество из числа участников реакции было хемосорбировано.

## ОБЩИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ. ТЕОРИЯ МУЛЬТИПЛЕТОВ. ТЕОРИЯ АНСАМБЛЕЙ

Большинство катализаторов, применяемых в технике, являются кристаллическими веществами. Особенности их внутреннего строения играют существенную роль в проявлениях каталитической активности.

Частицы, образующие кристалл,— атомы, ионы или молекулы — расположены в пространстве строго определенным образом. Представим мысленно частицы, из которых сложен кристалл, в виде небольших шаров из какого-либо твердого материала. Такая «модель» кристалла, конечно, очень несовершенна, но тем не менее она вполне пригодна для решения многих важных вопросов кристаллографии. Атомы представляют собой сложную систему, включающую ядро и электроны, которые вращаются вокруг него. При сближении двух атомов силы отталкивания между электронными оболочками возрастают и, наконец, делаются столь значительными, что дальнейшее сближение оказывается невозможным. Поскольку это расстояние практически одно и то же и независимо от того, с какой стороны приближается один атом к другому, можно утверждать, что атомы ведут себя как упругие шарики, которые тоже нельзя сблизить до расстояния меньшего, чем их диаметр. Радиус шарика, заменяющего атом, называют *эффективным радиусом*. Он несколько больше, чем радиус орбиты, соответствующей наиболее удаленному электрону.

Каким же образом расположены в кристалле такие шарики? Постараемся расположить их с наибольшей плотностью. Это можно осуществить двумя способами, причем и в том и в другом случае вокруг данного шарика будут находиться 12 соседей. Первый способ заключается в том, что шарики (атомы) располагают по углам шестиугольника, в середину помещают один шарик. Затем берут две тройки шариков и укладывают их снизу и сверху центрального шарика. Если повторить в пространстве много раз это расположение, то получится так называемая *гексагональная кристаллическая решетка*.

Можно, однако, построить плотную упаковку и другим способом. Расположим 4 шарика по углам квадрата, поместив в середину один шарик. 2 четверки шариков уложим сверху и снизу так, чтобы они закрыли централь-

пый шарик. Тогда получится такое расположение, в котором центральный шарик так же, как и в предыдущем случае, имеет 12 соседей. Это будет *гранецентрированная решетка*.

Существует большое число различных расположений атомов в кристаллах, в которых атомы упакованы менее плотно: простая кубическая и объемно-центрированная решетки и др. Иногда реальная структура, в которую связаны атомы, очень сложна, и период, через который повторяется данное расположение, включает несколько десятков слоев, заполненных атомами. Однако, как в простейших случаях, так и в более сложных, поверхность кристалла имеет определенную структуру с характерными признаками периодического строения и симметрии.

Атомы, находящиеся на поверхности, обычно проявляют способность более или менее прочно соединяться с различными молекулами, которые входят в соприкосновение с поверхностью. Что это действительно так, подтверждает повседневный опыт. Почему пластинка стекла или дерева делается мокрой при погружении в воду, а, например, при погружении в ртуть она не удерживает на своей поверхности даже следов этого металла? Это значит, что молекулы воды притягиваются к поверхности стекла или дерева и удерживаются на ней, тогда как силы взаимодействия поверхностных атомов стекла с атомами ртути слишком слабы для этого.

Существует ли зависимость между способом расположения атомов на поверхности катализатора и строением молекулы вещества субстрата? На этот вопрос дала ответ разработанная А. А. Баландиным теория катализаторов, согласно которой между строением поверхности катализатора и строением части молекулы, участвующей в каталитической реакции, должно быть структурное соответствие. Эта теория отвлекается от природы сил, притягивающих атомы друг к другу. В ранних формах теория А. Баландина, так называемая теория мультиплетов, содержала только закономерности геометрического характера, позже она была дополнена энергетическими представлениями.

Согласно теории мультиплетов места, к которым прикрепляются превращаемые молекулы, расположены на поверхности катализатора геометрически правильно, соответственно расположению атомов в кристаллической решетке. Если около одного такого места или активного

центра закрепляются два атома, то между ними может возникнуть химическая связь. В свою очередь, связь данных атомов с другими атомами за счет этого значительно ослабевает. В результате создаются предпосылки для химического превращения. Очевидно, что каталитический эффект существенно зависит от соотношения расстояний между активными центрами катализатора и атомами в молекуле.

Рассмотрим реакцию разложения спирта на альдегид и водород:

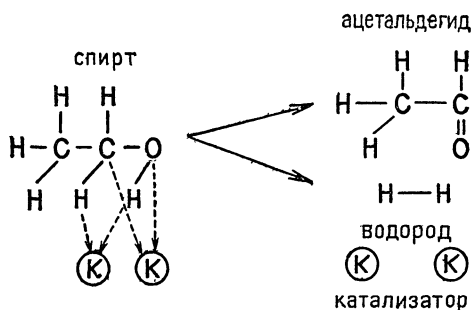


Схема показывает расположение молекулы спирта на катализаторе. Как видно, в данном случае для реакции достаточно всего двух атомов катализатора. Если реакция требует участия двух атомов, то говорят, что она идет на «дублете».

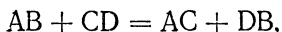
Опыт показал, что для реакции дегидрирования циклогексана пригодны в качестве катализаторов лишь те металлы, на поверхности которых атомы расположены в виде сетки из квадратов или равносторонних треугольников; при этом расстояние между атомами должно лежать в пределах от  $2,27 \cdot 10^{-8}$  до  $2,8 \cdot 10^{-8}$  см.

Сложные реакции могут быть следствием наложения молекулы одновременно на большое число активных центров, например на четыре (квадруплетный механизм) или даже на шесть (секстетный механизм). Но и в этом случае активные центры сохраняют на поверхности катализатора правильное геометрическое расположение. При дегидрировании циклогексана его молекула накладывается на поверхность металлического катализатора, так в катализе принимают участие шесть точек: три из них притя-

гивают атомы водорода, так что получается молекула водорода  $H_2$ , покидающая затем катализатор, а три фиксируют молекулу циклогексана, действуя каждая на пару атомов углерода.

Секстетный механизм подвергался оживленному обсуждению; многие авторы отдают предпочтение дублетным схемам.

Энергия связи между атомами в превращаемой молекуле понижается вследствие взаимодействия составляющих ее атомов с атомами катализатора. Для того чтобы на поверхности катализатора произошла реакция



необходимо допустить возникновение связей между атомами, входящими в эти молекулы, и атомами катализатора.

Предположим, что на катализаторе  $K$  происходит полная диссоциация веществ на атомы. Связи  $A-B$  и  $C-D$  должны разорваться, а связи  $A-K$ ,  $B-K$ ,  $C-K$  и  $D-K$  образоваться на поверхности катализатора. Затем в получившемся «мультиплетном комплексе» разрываются связи всех атомов с атомами катализатора и формируются связи между атомами  $A$  и  $C$  и  $B$  и  $D$ . В результате с поверхности катализатора десорбируются молекулы  $AC$  и  $BD$ . Изменение энергии системы при образовании связей с катализатором  $\Delta U_1$  равно:

$$\Delta U_1 = -D_{AB} - D_{CD} + E_{AK} + E_{CK} + E_{DK} + E_{BK},$$

где  $D$  обозначает энергию диссоциации молекулы, а  $E$  — энергию связи.

Изменение энергии  $\Delta U_2$ , соответствующее распаду мультиплетного комплекса на  $AC$ ,  $BD$  и  $K$ , равно:

$$\Delta U_2 = D_{AC} + D_{BD} - E_{AK} - E_{CK} - E_{BK} - E_{DK}$$

Если энергия связи атомов  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  с катализатором очень велика, то это ослабит каталитический эффект, так как получившимся молекулам  $AC$  и  $BD$  будет трудно оторваться от поверхности катализатора. Слишком малая энергия связи тоже является неблагоприятным фактором: затрудняется диссоциация исходных молекул, т. е. адсорб-



ционная стадия. Наиболее выгодными будут условия, когда энергии образования и распада равны:

$$\Delta U_1 = \Delta U_2$$

Эти предположения дали возможность предсказывать последовательность разрыва различных связей на данном катализаторе.

Н. И. Кобозев, исследуя сильно разведенные слои каталитически активных веществ на инертных носителях, пришел к заключению, что лишь сочетание определенного (обычно небольшого) числа частиц катализатора (ансамбля) способно проявлять каталитическую активность. Так, для реакции соединения азота и водорода необходимо, согласно данным Н. И. Кобозева, три атома катализатора (железа), сгруппированных в активный ансамбль, для реакции присоединения водорода к органическим соединениям, ускоряемой палладием, два атома палладия и т. д. Отдельные ансамбли на поверхности твердого катализатора не соединяются друг с другом потому, что поверхность катализатора очень неоднородна и частицы вещества не могут беспрепятственно двигаться по всей поверхности. Их движение ограничено лишь небольшой частью поверхности, которую Н. И. Кобозев назвал областью миграции. Ансамбли, сидящие на инертном носителе, слабо взаимодействуют с веществом «подкладки». В тех случаях, когда «подкладка» не является вполне инертной или когда она состоит из того же вещества (например, группа атомов металла на поверхности металла), такое влияние проявляется. Группу атомов, относительно беспорядочно расположенных на поверхности металла, можно рассматривать как своеобразные дефекты поверхности; на этих дефектах и разворачивается каталитический процесс.

## ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Взаимодействие электронных систем атомов приводит к особому и очень важному явлению, которое называется расщеплением энергетических уровней. Смысл этого явления можно уяснить, рассмотрев простейший случай — взаимное влияние электронов двух атомов водорода, каждый из которых имеет только один электрон.

Предположим сначала, что два атома водорода находятся на очень большом расстоянии друг от друга; тогда

взаимное влияние электронов практически равно нулю. Каждый электрон находится на определенном энергетическом уровне. Это значит, что для удаления электрона от ядра на бесконечно большое расстояние (т. е. для отрыва электрона от атома) необходимо затратить строго определенное количество энергии. Пока электрон вращается вокруг ядра атома, находящегося в своем обычном (основном) состоянии, он находится на одном и том же энергетическом уровне (его энергия не изменяется). Очевидно, что энергетические уровни электрона у обоих атомов одинаковы. Пусть теперь расстояние между атомами сокращается. По мере уменьшения расстояния усиливается взаимодействие электронов. Расчет показывает, что взаимное влияние электронов приводит к тому, что вместо одного энергетического уровня, на котором помещается электрон, когда атомы находятся далеко друг от друга, теперь возникает два. Один из новых уровней выше прежнего, а другой — ниже его. Оба электрона стремятся занять низший уровень (он называется связывающим), и, если это произошло, атомы водорода образуют молекулу  $H_2$  — между ними возникает химическая связь. Верхний уровень остается незанятым, пустым.

Если рассмотреть расщепление уровней у металлов, то при сближении  $N$  атомов металла, каждый из которых имеет по одному электрону, расщепление уровней также приводит к образованию  $N/2$  занятых уровней (на каждом по паре электронов и  $N/2$  пустых). Для того чтобы перевести электрон на один из пустых уровней, надо затратить энергию. У металлов уровни расположены тесно и интервал между верхним, занятым, и нижним, пустым (или вакантным), уровнями ничтожно мал. Поэтому уже энергии теплового движения достаточно для переноса электрона в зону пустых уровней. Электроны, перешедшие в эту зону, свободно перемещаются между атомами, так как в зоне много свободных «мест» (уровней), и именно такие электроны обуславливают электрическую проводимость вещества.

В атомах металлов могут быть электроны типа  $s$ ,  $p$  или  $d$ . Увеличение числа уровней, вызываемое сближением атомов, приводит к тому, что образуются полосы, отвечающие  $s$ -электронам,  $p$ -электронам и т. д. Ширина полосы, включающей эти уровни, не зависит от числа уровней, и поэтому при сближении многих атомов соседние уровни

будут расположены очень тесно — это зона проводимости. Различие в энергии соседних уровней составляет  $10^{-23}$  эв. Физическая картина этого явления соответствует «обобществлению» электронов; электроны могут переходить от одного атома (или, точнее, иона) к другому, используя свободные уровни. Это относится к электронам наружных уровней. Чем глубже расположен уровень (орбита), тем уже соответствующая зона. Внутренние электроны атома уже не обобществляются: они прочно фиксированы каждый «своим» атомом. Если все внутренние оболочки атома заполнены, то зона проводимости образуется из электронов одной и той же *s*-оболочки (внешней или валентной). Если же внутренняя оболочка не заполнена (число электронов в ней меньше максимально возможного), то не только наружная, но и внутренняя оболочка является валентной, и ее электроны образуют соответствующую зону проводимости. У переходных металлов, начиная со скандия и до меди, идет постепенное заполнение *d*-оболочки, поэтому в атоме имеются валентные *s*- и *d*-электроны.

Существенная особенность, отличающая полупроводник от металла, заключается в том, что у полупроводника между заполненной зоной и зоной проводимости имеется некоторый интервал. Это значит, что некоторые значения энергии являются для электронов «запретными», и если построить диаграмму энергетических уровней полупроводника, отметив горизонтальными линиями значения энергии, то между уровнями, которые заняты электронами, и между группой свободных уровней окажется запрещенная зона. Физически смысл этого состоит в том, что для того чтобы оторвать электрон, осуществляющий связь данного атома с соседями, от его «хозяев» и переместить его к другому, находящемуся на большом расстоянии от данной связи, придется затратить некоторую энергию (перескочить через запрещенную зону значений энергии). Зато электрон, оказавшись около атома, не имеющего возможности использовать его для связи, приобретает свободу движения и становится электроном проводимости. Покинутое им место («дырка») также может двигаться и будет вести себя как положительный заряд. У полупроводников значения энергии, отвечающие запрещенной зоне, не особенно велики, и уже энергия теплового движения оказывается достаточной для перевода части электронов в зону проводимости.

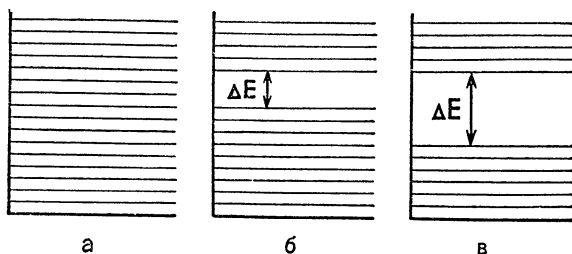


Рис 8 Электронные уровни:  
 а — металла, б — полупроводника, в — диэлектрика.

У диэлектриков, или изоляторов, наоборот, ширина запрещенной зоны столь велика, что практически в зоне проводимости в обычных условиях электронов нет, поэтому кристаллы диэлектриков тока не проводят (рис. 8).

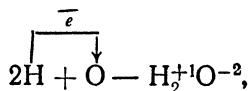
Полупроводник называется собственным, если в зону проводимости попадают электроны, ранее находившиеся в его заполненной зоне. Возможен и другой случай, когда в полупроводнике имеются те или иные примеси, создающие дополнительные энергетические уровни. Эти уровни располагаются между зонами, т. е. в запрещенном интервале между верхней частью — заполненной и нижней частью — пустой. Если, например, поблизости от нижнего края пустой зоны имеется уровень, способный отдать электрон, то этот электрон может перейти в зону проводимости и принять участие в переносе тока. С другой стороны, если близко к верхнему краю заполненной зоны располагаются уровни атома, способного принять электрон, то возможен переход электрона из заполненной зоны на этот атом. В заполненной зоне появится в этом случае свободное место, не занятое электроном, — «дырка», которая будет вести себя так же, как положительный заряд. Электроны в зоне проводимости и «дырки» в заполненной зоне обуславливают электропроводность полупроводника. Она может иметь чисто электронный, чисто «дырочный» или смешанный характер. Соответственно дефекты, порождающие «дырки» (акцепторные уровни) или обуславливающие появление электронов в зоне проводимости (донорные уровни), называют «дырочными» или электронными дефектами. Типичным электронным полупроводником является оксид цинка, а «дырочными» — оксиды никеля или хрома.

Мы рассмотрели электронное строение металлов и полупроводников. Ионные кристаллы (например, хлорид натрия) также характеризуются наличием зон проводимости. В кристалле, состоящем из ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  электроны сосредоточены у ионов хлора. Для того чтобы перевести электрон к иону  $\text{Na}^+$ , следует затратить энергию — состояние  $\text{Na}^0\text{—Cl}^0$  будет возбужденным. Электроны ионов  $\text{Cl}^-$  заполняют так называемую валентную зону ионного кристалла. Уровни энергии электронов у ионов натрия соответствуют свободной зоне.

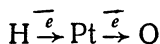
### ЭЛЕКТРОНЫ И ИХ РОЛЬ В ХЕМОСОРБЦИИ

С тех пор как электрон был признан частицей, принимающей деятельное участие в химических превращениях, не прекращались попытки истолковать явления катализа на основе электронной теории.

Казалось очевидным, что если, например, соединение водорода с кислородом сопровождается переходом электронов от водорода к кислороду,



то платина, ускоряющая эту реакцию, должна способствовать переносу электрона. В простейшем случае механизм действия платины может состоять в отнятии электрона от атомов водорода и передаче их кислороду:



Схематические представления такого типа, конечно, давали только качественную картину и всегда содержали элементы произвола.

Успехи квантовой механики углубили знания о свойствах электрона, но проблема создания теории катализа все еще оставалась нерешенной, так как не было надежных данных о составе промежуточных продуктов в гетерогенных реакциях. Роль электронов удалось раскрыть лишь в случаях, когда на поверхности катализатора находятся атомы или радикалы. При внесении катализатора в газ или жидкость атомы катализатора взаимодействуют с частицами окружающей среды. В результате некоторое

количество частиц среды связывается с поверхностью катализатора. Это явление называется *адсорбцией*. Если связь между катализатором и частицами имеет признаки химической связи (она прочна, характеризуется определенной энергией активации), то говорят о *хемосорбции*. Слабая связь, обусловленная силами Ван-дер-Ваальса, обозначается термином *физическая адсорбция*. Для процессов катализа важна именно хемосорбция.

## ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ ХЕМОСОРБЦИИ И КАТАЛИЗА

Хемосорбция молекул на поверхности катализатора обусловлена образованием связей, в которых участвуют электроны катализатора. Рассмотрим сначала хемосорбцию на примере металлов.

У непереходных металлов, например у натрия, всего один  $s$ -электрон, и в кристалле этого металла  $s$ -электроны всех атомов размещены по определенным энергетическим уровням. Натрий может только отдавать электроны, т. е. функционировать как донор электронов. Добавить электрон в зону проводимости натрия нелегко, так как это приводит к увеличению энергии, т. е. требует затраты работы. Можно было бы предположить, что если в результате добавления электрона, оторванного от какой-либо молекулы или атома, возникнет химическая связь, то за счет энергии этой связи компенсируются затраты работы. Но работа оказалась так велика, что практически трудно найти частицу, которая была бы способна соединиться с натрием, отдавая ему электроны.

У переходных металлов положение иное. Наряду с  $s$ -электронами их атомы имеют и  $d$ -электроны. В кристалле переходного металла, например никеля, энергетические «зоны», состоящие из отдельных уровней, перекрываются. Число  $d$ -электронов у никеля 8, т. е. меньше, чем максимально возможное для электронов типа  $d$  (10). Поэтому в общей системе уровней появляются «свободные места», или «дырки». Иными словами, в этом случае металл может не только отдавать, но и принимать электроны.

Л. Полинг делит электроны металла на две группы: одни связывают атомы в кристалле друг с другом, а другие ( $d$ -типа) в этих связях не участвуют. Именно они и играют важную роль в катализе, так как среди них могут быть и неспаренные  $\pi$ , следовательно, способные соеди-

няться с электроном той частицы, которая оказалась на поверхности катализатора. Металл в этом случае — акцептор электронов.

Хемосорбция, как процесс, предшествующий катализу, и заключается в образовании связи металл — молекула субстрата за счет донорных и акцепторных уровней электронов в металле.

Очевидно, что если молекула, попавшая на поверхность металлического катализатора, отнимает у него электрон, то энергия, выделяющаяся при соединении молекулы с электроном («сродство к электрону»), должна превышать энергию, необходимую для удаления электрона из металла («работа выхода»).

Обозначим сродство к электрону  $E_e$ , а работу выхода  $\phi$ . Тогда при адсорбции такой «акцепторной» молекулы выделится энергия (теплота адсорбции):

$$q = E_e - \phi$$

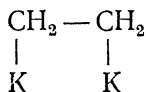
Адсорбция возможна лишь при условии, что  $q > 0$ , т. е.  $E_e > \phi$ . Таким образом, адсорбируются молекулы кислорода на металлах. При этом часто энергия  $q$  расходуется на разрыв связей между атомами кислорода в молекуле  $O_2$ . В результате на поверхности оказываются ионы  $O^-$  или  $O^{2-}$ , несущие отрицательный заряд.

Многие молекулы адсорбируются целиком, не подвергаясь диссоциации, причем между ними и металлом могут возникать ковалентные связи, реализуемые за счет общих электронов (оксид углерода CO, этилен и др.).

Доказано, что некоторые молекулы могут отдавать металлу довольно большое число электронов. Так, молекула бензола, адсорбируясь на никеле, отдает металлу 6 электронов, причем бензол при этом не разрушается, связь возникает за счет тех электронов, которые являются общими у всех атомов бензольного кольца ( $\pi$ -электроны). Такое же число электронов отдает никелю и молекула этана, но в отличие от предыдущего случая при этом происходит разрыв связей между атомами C и H. Эти эффекты были обнаружены при исследовании магнитных свойств никеля до и после адсорбции. Намагниченность никеля уменьшается по мере хемосорбции. Предполагают, что электроны, передаваемые хемосорбированным веществом металлу, попадают на «свободные места», предназначенные для  $d$ -электронов («дырки» в  $d$ -зоне), образуют там пары с одиноч-

ными электронами. В результате этого уменьшается намагниченность. Из всего этого следует, что обмен электронами между катализатором (металлом) и субстратом может привести к глубокому изменению состояния молекулы субстрата и соответственно к изменению ее химических свойств. На этом и основано каталитическое действие металлов.

Особенно тщательно изучалась реакция присоединения водорода к различным органическим веществам — гидрирование. Было установлено, что реакцию гидрирования, например, этилена, бензола и т. д. ускоряют многие металлы: железо, кобальт, никель, палладий, платина и др. Молекулы водорода при хемосорбции распадаются на атомы, молекулы гидрируемого вещества вступают в электронную связь с катализатором, но распад при этом может и не происходить; часто разрывается только одна связь. Так, этилен  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ , вероятно, закрепляется на катализаторе с разрывом одной связи:



Активированные таким образом частицы реагируют друг с другом на поверхности катализатора. По мере заполнения  $d$ -зоны активность металлов, как правило, снижается.

Большинство практически применяемых катализаторов представляют собой полупроводники, поэтому исследование их свойств приобрело большое значение. Электронная теория катализа на полупроводниках в работах Ф. Ф. Волькенштейна получила плодотворное развитие и, несмотря на некоторые упрощения, допущенные автором, неизбежные при анализе столь сложных явлений, как катализ, стала основой дальнейших исследований. Согласно этой теории адсорбция атома или молекулы на поверхности полупроводника может быть обусловлена возникновением слабой или прочной связи.

Слабая связь получается в тех случаях, когда используется только электрон присоединяемого к поверхности атома (или молекулы), а электроны кристаллической решетки полупроводника (катализатора) не затрагиваются. Слабая связь играет особенно большую роль в катализе.



Прочная связь возникает за счет электрона адсорбируемого атома и электрона кристаллической решетки. Если все адсорбированные атомы связаны слабой связью, хотя электронная плотность на атомах и изменилась, на поверхности катализатора нет избыточного заряда. Если же адсорбированные атомы связаны прочной связью, то может быть два случая: либо они отнимают электроны от полупроводника, либо отдают их ему. Захват электрона полупроводником (акцепторная связь) означает, что поверхность зарядилась отрицательно. Очевидно, что при этом увеличивается та работа, которую нужно затратить для удаления электрона из полупроводника, — работа выхода. Наоборот, если связь образовалась за счет перехода электрона к адсорбированной частице (донорная связь), то поверхность приобретает положительный заряд, и работа выхода электрона понижается.

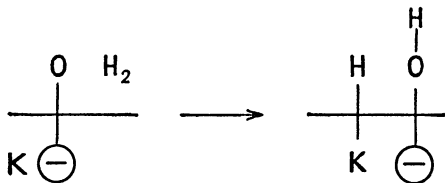
Электроны в зоне проводимости полупроводника не фиксированы за определенным атомом, а свободно блуждают в кристаллической решетке, поэтому их иногда отождествляют с понятием «свободная валентность». Число свободных валентностей зависит не только от природы полупроводника, но и от температуры, и в очень большой степени от наличия в кристалле различных нарушений правильного строения — от дефектов структуры. Дефект может быть местом, в котором по каким-то причинам нет катиона или аниона, хотя в нормальном кристалле они должны быть. Дефект иногда представляет собой «лишний» ион в пространстве между узлами кристаллической решетки, частицы примесей, внедрившихся в кристалл, или другие нарушения строения поверхности (микротрещины, выступы и т. п.).

Часто именно дефекты становятся теми областями, где разворачивается каталитический процесс. Зависимость числа свободных валентностей от температуры приводит и к зависимости скорости хемосорбции от температуры, т. е. к появлению тех признаков, которые делают ее похожей на чисто химический процесс. Как видно, возникновение электронной связи вещества с катализатором тоже свидетельствует о близости процессов, происходящих в каталитических реакциях, с обычными реакциями, в которых катализатор не принимает участия.

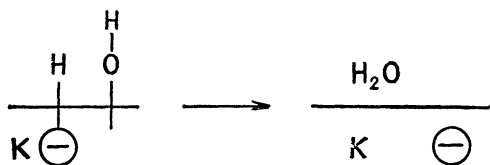
Вместе с тем выясняется и характерная особенность связей субстрата с катализатором. Эти связи лабильны

(неустойчивы, непрочны), они легко перестраиваются и притом так, что структура решетки катализатора почти не изменяется, а нагрузка по перестройке молекул падает на подвижные частицы — электроны.

Рассмотрим случай акцепторной связи, когда катализатор присоединяет электрон. Реакция окисления водорода кислородом на полупроводнике, по Ф. Ф. Волькенштейну, заключается в последовательности следующих стадий. Молекула кислорода распадается на атомы; каждый атом кислорода располагает двумя электронами. Один из них и электрон катализатора образуют прочную связь, а другой остается свободным (свободная валентность). Молекула водорода  $H_2$  действует на поверхность, содержащую связанный кислород, таким образом, что из двух атомов водорода один присоединяется к кислороду, а другой к катализатору, используя для этого свой электрон так, что возникает слабая связь. Стадии реакции можно изобразить схематически:



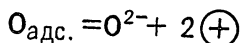
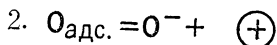
Прочная связь обозначается кружком со знаком «+» или «—» в зависимости от того, присоединил или отдал катализатор электрон, а простая связь обозначается черточкой. Затем атом водорода отдает электрон катализатору (т. е. переходит в состояние иона  $H^+$ ), а группа  $OH$ , наоборот, присоединяет один из электронов прочной (двух-электронной) связи и переходит в состояние иона  $OH^-$ , фиксированного уже слабой связью. Наконец, следует соединение ионов и образование молекул воды, удаляющейся с поверхности катализатора:



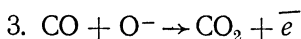
Часто записывают предполагаемый ход реакции с помощью схем, похожих на обычные химические уравнения. В таких схемах  $e$  обозначает электрон, а значок  $\oplus$  место, с которого удален электрон («дырка»). Так, например, схема окисления оксида углерода (II) на окисном катализаторе изображается уравнениями:



(молекула кислорода распадается на атомы, которые адсорбированы на катализаторе);

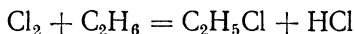


(атом кислорода отнял один или два электрона у катализатора, при этом остались вакантные места — «дырки»);

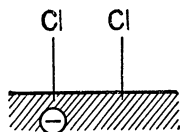
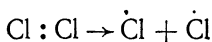


(оксид CO реагирует с ионом кислорода, и электрон возвращается к катализатору — «дырки» заполняются).

Рассмотрим механизмы еще некоторых реакций с точки зрения теории Ф. Ф. Волькенштейна, например взаимодействие хлора с этаном:

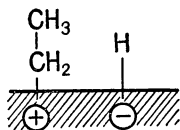
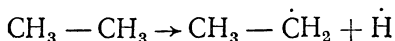


Катализатором реакции является хлорид цинка  $\text{ZnCl}_2$ . Процесс начинается с хемосорбции хлора. Молекула хлора распадается на атомы, причем один атом связывается с катализатором двухэлектронной связью, а другой — односторонней. Схематически это изображают так:

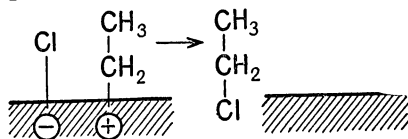


Молекула этана отщепляет атом водорода, и получившиеся радикалы  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-$  и  $\text{H}-$  соединяются с катализатором. При этом радикал  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-$ , связанный

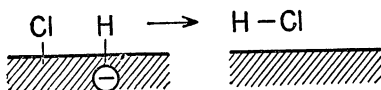
двухэлектронной связью, оттягивает на себя электрон, так что на катализаторе остается «дырка», а водород образует двухэлектронную связь с электроном катализатора:



Затем радикалы  $\text{Cl}-$  и  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-$  соединяются друг с другом, и получившийся хлорид  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Cl}$  десорбируется с поверхности катализатора:

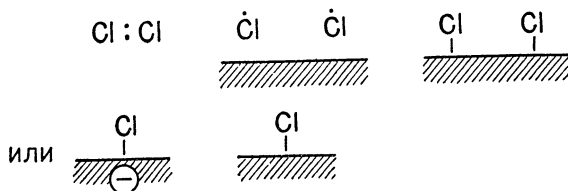


Радикалы  $\text{Cl}-$  и  $\text{H}-$  образуют молекулу  $\text{HCl}$ :



Отличительной особенностью теории Ф. Ф. Волькенштейна является предположение, что адсорбированная частица, пока она находится на поверхности, имеет возможность стать радикалом, или, как говорят, определенную долю времени проводить в «радикальном состоянии».

Радикалы химически активны, поэтому хемосорбция повышает реакционную способность веществ. Хемосорбция неразрывно связана с катализом:



Каталитическая реакция согласно этим теоретическим позициям протекает таким образом, что реагирующие мо-

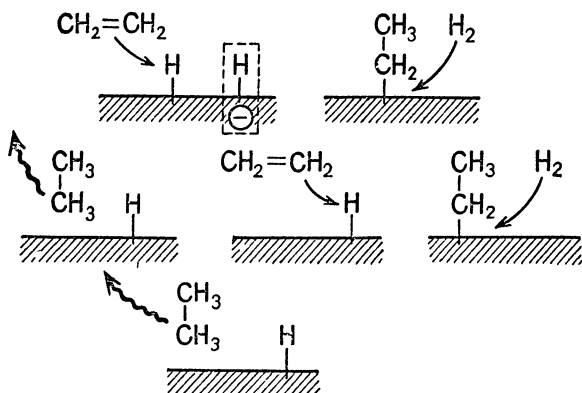
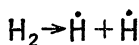
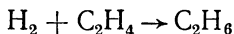


Рис 9. Гидрирование этилена.

лекулы сами вызывают образование свободных валентностей на поверхности катализатора. Пусть, например, катализатор ускоряет реакцию соединения водорода с этиленом:



Процесс начинается с того, что молекула водорода распадается на два атома (рис. 9). Один из них соединяется с поверхностью катализатора двухэлектронной связью и, следовательно, прочно удерживается; другой — закрепляется с помощью одноэлектронной связи и обладает повышенной химической активностью. Молекула этилена, приближаясь к поверхности катализатора, реагирует с атомом, связанным одноэлектронной связью, в результате чего получается радикал — этил, закрепленный тоже одноэлектронной связью.

Следующая стадия реакции заключается в том, что новая молекула водорода сталкивается с этим радикалом и превращает его в молекулу этана, а оставшийся атом водорода опять соединяется с поверхностью катализатора одноэлектронной связью. Теперь реакция может начаться снова. Атом водорода готов к повторению всех превращений. Реакция сама для себя создала активные центры — атомы водорода с повышенной химической активностью.

Такое представление, конечно, несколько схематично и требует уточнения в каждом конкретном случае. Каталитическая активность металлов, по поверхности которых радикалы могут легко перемещаться, соединяясь друг с другом, не поддается такому простому объяснению. С. З. Рогинский предполагает, что в условиях действия металлического катализатора поверхность металла покрывается тонким слоем оксида или сульфида, играющего роль своеобразного чехла из полупроводникового материала.

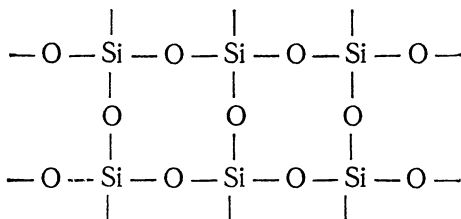
Кроме того, сильное влияние, которое оказывают на катализ небольшие количества различных примесей, содержащихся в катализаторе, заставляют думать, что молекулы веществ испытывают каталитические превращения как раз в тех местах, где нарушена правильность строения кристаллической решетки.

Представление о катализаторе как о жесткой кристаллической решетке, в которой «хозяйничают» электроны, осуществляющие каталитический процесс, также упрощено. Катионы и анионы, образующие решетку, способны проявлять присущие им химические свойства, так как в каждый данный момент определенное число блуждающих электронов находится на тех местах, которые соответствуют нормальным состояниям ионов (или тем состояниям, которые характерны для дефектов решетки). Поэтому наряду со свойствами решетки как резервуара электронов катализатор обнаруживает и свойства, определяющиеся химической природой его ионов. Можно представить себе переход от кристалла, в котором электроны играют решающую роль, к катализатору, для которого более свойственны процессы на отдельных ионах, и далее к катализатору, в котором эти ионы вообще почти не связаны друг с другом. Последний случай характерен для гомогенного катализа. Так, например, в твердом оксиде меди  $\text{CuO}$ , действующим как катализатор во многих реакциях окисления, электроны решетки играют роль движущего фактора, но в растворе солей меди, которые тоже являются катализаторами окислительных процессов, электронов решетки совсем нет, и весь цикл реакций совершается с участием одинокных ионов, окруженных молекулами воды или другого растворителя. Возможность проследить переход от катализатора первого типа ко второму показывает, что в сущности между гетерогенным и гомогенным катализатором нет принципиальной разницы.

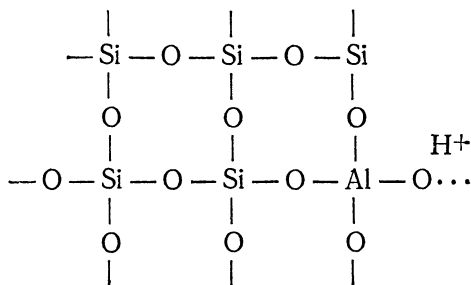
## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Существует большое число практически ценных гетерогенных каталитических процессов, в которых происходит перенос протона. Протонные процессы имеют значение не только в гомогенном катализе; перенос протонов определяет каталитическую активность многих веществ, являющихся диэлектриками при обычных условиях. Наиболее важной группой каталитических реакций такого типа считают алюмосиликатный катализ.

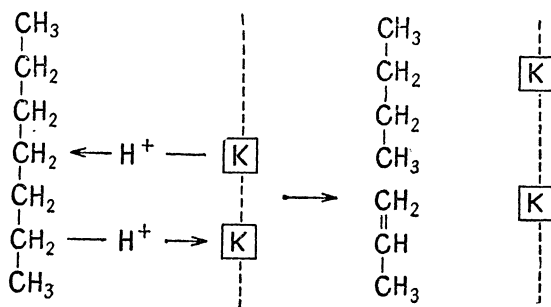
Мы уже указывали (стр. 73), что алюмосиликаты, например, в каталитическом крекинге ведут себя как доноры протонов, т. е. как кислоты. Предполагают, что в алюмосиликатах носителем кислотных свойств являются группы  $(\text{HAlSiO})_n$ . С точки зрения кристаллохимии существование таких групп объясняется просто. Если представить себе проекцию решетки оксида кремния  $\text{SiO}_2$  на плоскость, то получится:



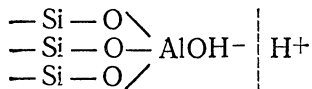
При замене одного иона кремния на ион алюминия, очевидно, уменьшается число положительных зарядов в решетке, и для восстановления баланса зарядов необходим еще катион. Допускают, что таким образом алюмосиликат удерживает ионы водорода (протоны), причем эти ионы активны и способны вступить в реакции обмена:



А. П. Баллод и К. В. Топчиева считают, что алюмосиликат действует при распаде молекулы углеводорода так, что одна точка катализатора отдает углеводороду протон, а другая — присоединяет, отнимая его у молекулы углеводорода. Происходит, следовательно, перераспределение водорода:

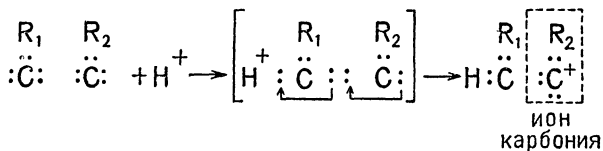


По К. Г. Миессерову, поверхностные атомы алюминия образуют с водой кислотные комплексы типа



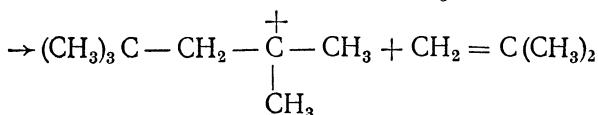
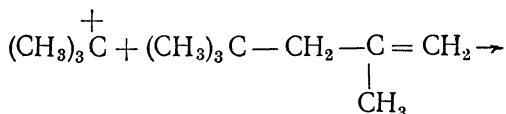
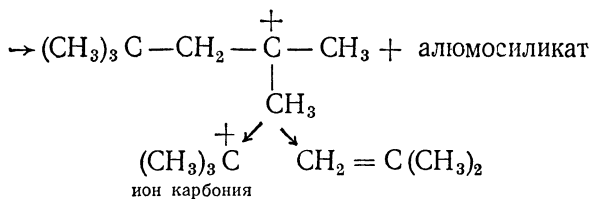
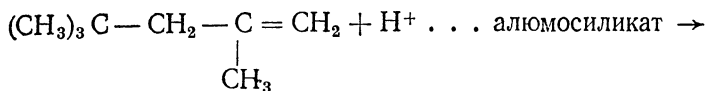
Ионы водорода в этих комплексах и играют роль в катализе.

В механизме каталитического крекинга большое значение имеют ионы карбония. Алюмосиликат (катализатор) функционирует как кислота, отдавая углероду протоны. Если протон присоединяется к молекуле олефина, то ион карбония возникает за счет перемещения пары электронов от атома углерода, находящегося в  $\alpha$ -положении, к тому, к которому присоединился протон:



Поэтому крекинг, например, диизобутилена можно изобразить так (Б. Н. Долгов):





Затем снова происходит распад молекулы углеводорода с образованием третичного иона карбония  $\text{C}^+(\text{CH}_3)_3$ . Третичные ионы карбония более устойчивы, чем первичные или вторичные. Олефины крекируются легче парафинов именно потому, что они дают с катионом  $\text{H}^+$  ионы карбония, тогда как парафины на алюмосиликатах этих ионов не образуют.

Не все специалисты разделяют мнение о роли переноса водорода в каталитическом действии алюмосиликатов. Применение изотопной методики (Г. М. Панченко и др.) показало, что водородный обмен протекает очень медленно. Возможно, что молекула, испытывающая превращение, лишь закрепляется на каких-то положительных и отрицательных центрах, а затем в самой молекуле совершается внутримолекулярная перегруппировка, ведущая к образованию конечных продуктов.

# КАТАЛИЗАТОРЫ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

### КАТАЛИЗАТОРЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ АММИАКА И АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

**К**аталитические реакции составляют основу важнейших отраслей химической технологии. Особенно крупных успехов удалось достичь с помощью катализаторов при решении задач связывания атмосферного азота и получения азотной кислоты из аммиака. Необходимость отыскания соответствующих катализаторов для этих процессов диктовалась характерными свойствами азота и его соединений и тем значением, которое они приобрели в промышленности.

Азот относится к числу веществ, мало склонных вступать в реакции. Это объясняется тем, что молекулы азота, состоящие из двух атомов, очень прочны: чтобы в 28 г азота разрушить все молекулы и превратить их в отдельные атомы, надо затратить свыше 840 кдж. Но соединения азота отличаются необыкновенной химической активностью.

Азотная кислота настолько сильный окислитель, что при соприкосновении с ней многие вещества, например скипидар, вспыхивают. Большое число взрывчатых веществ (нитроглицерин, тротил, аммонал и др.) являются соединениями азота или смесями, содержащими эти соединения. Вспомним, что черный порох содержит в своем составе селитру — калиевую соль азотной кислоты.

Соединения азота проявляют большую активность и в организмах. Растения нуждаются в азотных удобрениях. Животным для питания необходим белок, в состав которо-

го входят соединения азота. Доказано, что такие процессы, как мышечная работа, выделение тепла, различные процессы обмена и развития, совершаются за счет разложения соединений азота; при этом освобождается необходимая для организма энергия. Без азота нет жизни. В составе молекул — это один из самых деятельных элементов, и его соединения часто играют роль настоящих аккумуляторов энергии. Эти два обстоятельства — исключительная прочность молекулы азота и большая активность его атома в соединениях — сделали проблему связывания атмосферного азота сложной и важной.

Источниками связанного азота в течение долгого времени были ограниченные запасы природной селитры, но они довольно быстро истощились, и возникла необходимость отыскания других источников соединений азота. В процессе коксования угля получается некоторое количество аммиака. Кроме того, аммиак можно получить действием водяного пара на цианамид кальция. Но все эти три источника связанного азота, вместе взятые, не могли обеспечить промышленность соединениями азота.

С помощью катализаторов удалось осуществить синтез аммиака в таких масштабах, что уже к 1930 г. из 20 млн. т связанного азота в виде удобрений более половины составляла продукция, полученная в результате каталитического синтеза аммиака. С 1941 г. возрастание продукции связанного азота представляет результат развития главным образом каталитических методов синтеза аммиака. Катализаторами, пригодными для этого синтеза, являются обычно различные смеси, содержащие железо.

Для получения катализатора железо сжигают в кислороде, и получившийся оксид железа (III) обрабатывают водородом, который отнимает от оксида кислород, и вновь получается железо, но уже в очень чистом виде. Небольшая добавка молибдена значительно повышает действие катализатора. Интересно, что при этом активность его больше активности каждого из этих металлов в отдельности. Так, если активность чистого железа принять за единицу, то активность чистого молибдена равна 1,5, а активность смеси железо — молибден равна 4. Этот пример иллюстрирует характерное действие активаторов.

Особенно активные катализаторы получаются, если в качестве активаторов воспользоваться оксидами металлов калия, натрия, лития, кальция, алюминия и др. Еще луч-

ше действуют смеси оксидов. Весьма эффективен катализатор, содержащий 0,35% оксида калия и 0,84% оксида алюминия. Этот катализатор позволяет получить при 450°C и  $10 \cdot 10^6$  н/м<sup>2</sup> 13,6% аммиака. Одной из важных задач является изучение катализаторов, действующих при сравнительно низких температурах. Интересные перспективы в этом отношении имеет исследование катализаторов, изготавливаемых из цианамидов железа, алюминия и калия.

Катализаторы, предназначенные для синтеза аммиака, размещают в трубах специальных контактных аппаратов. При высоких давлениях и температурах сильно сжатый водород взаимодействует с углеродом, содержащимся в стали, и довольно быстро разрушает стенки контактного аппарата. Во избежание этого стараются поддерживать температуру аппарата не выше 450°C. Реакция соединения азота с водородом является источником теплоты. Поэтому контактный аппарат подогревают (например, посредством сжигания водорода) только в начальный период процесса. После того как печь достигает нужной температуры, нагревание прекращают, и температура поддерживается за счет самой реакции. Для выделения аммиака из смеси газов, выходящих из контактного аппарата, применяют сильное охлаждение и высокое давление, в результате чего аммиак сжижается, либо промывают газы водой под давлением. В последнем случае аммиак поглощается водой практически полностью. Можно также поглощать аммиак углем, силикагелем или некоторыми солями, которые соединяются с аммиаком.

Механизм каталитической реакции синтеза аммиака был предметом исследований в течение многих лет. Работы М. И. Темкина и В. М. Пыжова внесли в эту проблему особенно существенный вклад и позволили в математической форме выразить зависимость скорости реакции от давления газообразных участников процесса. Сложный процесс, состоящий из нескольких последовательных стадий, характеризуется той скоростью, которую имеет самая медленная стадия. Было доказано, что скорость прямой реакции соединения азота с водородом прямо пропорциональна скорости адсорбции азота.

Синтез аммиака, несомненно, проходит через несколько стадий, причем скорость процесса адсорбции азота наименьшая. Адсорбция азота на катализаторах, состоящих

из железа (с активирующими добавками оксидов калия и алюминия), представляет собой хемосорбционный процесс. Это значит, что не каждое столкновение молекулы азота с поверхностью катализатора ведет к реакции, а только те, которые соответствуют повышенной энергии сталкивающихся частиц. Другими словами, хемосорбция азота характеризуется энергией активации.

Скорость активированной адсорбции с температурой возрастает, поэтому синтез аммиака проводят при  $600^{\circ}\text{C}$ . Но повышение температуры отрицательно сказывается на выходе аммиака: соединение водорода с азотом есть процесс экзотермический и нагревание приводит к разложению конечного продукта (аммиака) на составные части (азот и водород). Поэтому стремятся выбрать наиболее активный катализатор, который давал бы возможность не повышать температуру выше  $600^{\circ}\text{C}$ . Давление ( $15 \cdot 10^6$ — $10 \cdot 10^7$  н/м<sup>2</sup>) способствует синтезу.

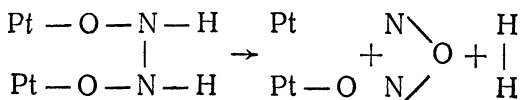
Замечательно, что те металлы, которые образуют очень прочные соединения с азотом или вообще не соединяются с ним, не обнаруживают и каталитических свойств в реакции синтеза аммиака. Для проявления каталитической активности необходима, следовательно, некоторая «оптимальная» энергия связи азота с катализатором: промежуточное соединение не должно быть ни слишком прочным, ни слишком лабильным. Предполагается, что атомы азота связаны с атомами катализатора (металла) менее прочно, чем в соединениях металлов с азотом — нитридах. Водород, который хемосорбируется быстро, действует на хемосорбированный азот, и получившийся аммиак удаляется (десорбируется) с поверхности катализатора. Водяной пар и кислород снижают активность железного катализатора вследствие образования поверхностных оксидов. Исследование обратной реакции, т. е. разложение аммиака, показало, что молекула  $\text{NH}_3$  распадается сначала с образованием нестойких радикалов  $\text{NH}_2$  и, возможно,  $\text{NH}$ , которые затем превращаются в хемосорбированные атомы водорода и азота. Образовавшиеся газы (азот и водород) удаляются с поверхности, причем скорость реакции разложения зависит от скорости десорбции азота.

Не менее важным достижением каталитической техники является и процесс окисления аммиака, который дает возможность превратить аммиак в азотную кислоту и тем самым чрезвычайно расширить использование его в про-

мышленности. Поиски катализаторов, позволяющих окислять аммиак, начались с 1902 г. Отдельные наблюдения над каталитическим действием платины на эту реакцию были сделаны еще в 1839 г. Особенность каталитического действия платины характеризуется тем, что время соприкосновения аммиака и кислорода с поверхностью платины не должно превышать 0,001 сек. Только при таком «мимо-летном» соприкосновении получается значительное количество оксидов азота. Поэтому катализатор применяется в виде тонкой сетки, сделанной из сплава платины и родия и имеющей несколько тысяч отверстий на квадратном сантиметре. Смесь аммиака (10%) и воздуха пропускают через сетку перпендикулярно ее поверхности. Поток газа движется с большой скоростью, причем выход оксидов азота достигает 97—98%. Платиновородиевую сетку сначала подогревают, пропуская через нее электрический ток, а в дальнейшем ее температура поддерживается на уровне 900°C за счет тепла, выделяющегося в процессе самой реакции. В этом аппарате аммиак превращается в оксид азота NO. Кислород легко соединяется с ним, переводя его в оксид NO<sub>2</sub>. Растворяя оксиды азота в воде, получают азотную кислоту.

Механизм реакции окисления изучен недостаточно полно, но, по-видимому, кислород на поверхности металлического катализатора хемосорбируется в виде атомов. Взаимодействие аммиака со слоем атомов кислорода и ведет к окислению. При этом в качестве промежуточных продуктов получают радикалы NH и HNO. В этой реакции каталитическую активность проявляют не только металлы, но и некоторые оксиды (висмута, железа, никеля и др.).

Одна из возможных схем каталитического процесса с участием платиновородиевого катализатора состоит из последовательности реакций, в которых радикал NH возникает в результате отрыва водорода от аммиака адсорбированным кислородом. Атом кислорода и радикал NH образуют более сложное соединение — радикал нитроксил HNO. Оба радикала реагируют друг с другом. Из двух радикалов HNO на платине получается оксид азота N<sub>2</sub>O и водород, и окисленная платина снова вступает в реакцию:

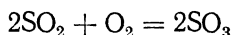


## КАТАЛИЗАТОРЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Серная кислота производится контактным и нитрозным способами, причем оба эти способа каталитические. Интересным и перспективным является производство серной кислоты контактным способом, основанным на применении твердых (гетерогенных) катализаторов.

В России впервые в крупном производственном масштабе получение серной кислоты контактным способом было организовано на Тентелевском заводе под Петербургом.

Оксид серы  $\text{SO}_3$  образуется при окислении оксида серы  $\text{SO}_2$  кислородом воздуха:



В этом производственном процессе катализатором служит платина или соединения ванадия. По-видимому, первое указание на способность платины катализировать окисление оксида серы  $\text{SO}_2$  относится к 1831 г., когда Филип обнаружил этот эффект. В те времена не было даже термина «катализ»; лишь спустя 67 лет было налажено промышленное производство серной кислоты с применением в качестве катализатора оксидов железа.

Механизм действия платинового катализатора заключается в том, что на поверхности платины происходит образование нестойкого поверхностного оксида. К нему присоединяется молекула сернистого газа  $\text{SO}_2$  и, наконец, в полученном соединении происходит перегруппировка атомов, приводящая к образованию оксида серы  $\text{SO}_3$  и восстановлению платины. Предполагают, что связи между атомами кислорода ослаблены вследствие их взаимодействия с платиной. Носителем катализатора служит асбест.

Процесс окисления сернистого газа ускоряется не только платиной, но и оксидами различных металлов (например, оксидами железа, ванадия, хрома). В настоящее время сернокислотные заводы, работающие по контактному способу, перешли на ванадиевые катализаторы, содержащие в качестве главной составной части оксид ванадия  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Ванадиевые катализаторы активируются добавками щелочей. Активные ванадиевые катализаторы в Советском Союзе разработаны академиком Г. К. Боресковым с сотрудниками. К действию каталитических ядов, в частности соединений мышьяка, эти катализаторы менее чувст-

вительны, чем платиновые. Механизм действия ванадиевых катализаторов, по-видимому, заключается в том, что они также связывают на своей поверхности молекулы кислорода, образуя нестойкий оксид.

Ванадиевые катализаторы можно приготовить различными способами. Так, в одном из них рекомендуется пропитывать кизельгур (пористая природная разновидность  $\text{SiO}_2$ ) раствором метаванадата аммония и затем прокалить вещество (обычно в форме таблеток) на воздухе в присутствии оксида серы (IV); в другом — из раствора, содержащего метаванадат аммония и силикат калия, соляной кислотой осаждают силикованадиевый гель (студнеобразную массу). Можно также растворять оксид ванадия (V) в растворе гидроксида натрия и, добавив кизельгур и сульфат калия, нейтрализовать смесь серной кислотой и затем прокалить ее и т. д. Ванадиевые катализаторы размещают в реакторе слоями, причем каждый слой имеет небольшую толщину. На выходе из первого слоя температура достигает  $600^\circ\text{C}$ . Для получения 1 т 100-процентной серной кислоты в сутки необходимо от 100 до 200 л катализатора.

## КАТАЛИЗАТОРЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ВОДОРОДА

Развитие химической промышленности, связанное с решением проблемы каталитического синтеза аммиака, разработкой методов получения моторного топлива, гидрогенизации жиров, потребовало огромных количеств водорода и, следовательно, выдвинуло задачу получения его в больших масштабах. Катализаторы и в этом случае оказались чрезвычайно полезными.

Один из распространенных способов получения водорода основан на реакции между оксидом углерода  $\text{CO}$ , получающимся при горении угля, и водяным паром. В этой реакции кислород, имеющийся в молекуле воды, присоединяется к оксиду углерода (II). Таким образом освобождается водород, входивший в состав воды, и одновременно образуется углекислый газ, легко отделяемый от водорода. Реакция ускоряется оксидами металлов. Особенно эффективны оксиды железа, хрома или кобальта, активированные различными добавками. Водяной пар реагирует с катализаторами, образуя водород и нестойкий поверхностный оксид, окисляющий оксид углерода  $\text{CO}$  в оксид уг-



лерода  $\text{CO}_2$ . Температура процесса около  $450\text{--}500^\circ\text{C}$ . Исходную смесь приходится тщательно очищать от соединений серы, так как они являются ядами для катализаторов. Сырьем может служить также газ генераторных печей. Степень окисления оксида углерода  $\text{CO}$  составляет обычно около 96 %. Этот оксид чрезвычайно ядовит, поэтому снижение его содержания в продуктах реакции очень желательно. Несомненно, применение высокоактивных катализаторов, действующих при сравнительно низких температурах, позволит решить эту задачу.

Водород получают также из природного газа — метана, колоссальные запасы которого имеются в СССР около Саратова и в других районах. При нагревании метана с водяным паром до  $800\text{--}900^\circ\text{C}$  в присутствии никелевого катализатора, активированного оксидами других металлов, получают водород и оксид углерода (II). Чтобы превратить последний в углекислый газ, эту смесь также подвергают действию водяного пара в присутствии катализаторов, полученных из оксидов железа, активированных хромом.

### КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

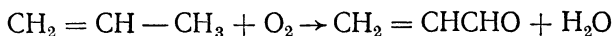
Расширение круга промышленных процессов, в которых применяются катализаторы, побудило и к более обстоятельному исследованию различных соединений (главным образом, оксидов) с точки зрения возможности их практического использования. Каталитическая активность обнаружилась, как и следовало ожидать, у большинства оксидов переходных металлов, причем количественное выражение активности оказалось сильно зависящим от природы катализируемой реакции.

В промышленности имеют большое значение реакции окисления углеводородов метана, пропана, бензола и др. Наиболее активным катализатором окисления метана является оксид кобальта  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , менее активны оксиды меди, марганца, никеля, наименее активен оксид железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Эту реакцию очень энергично катализируют металлы платиновой группы. Продуктом окисления метана являются вода и оксид углерода  $\text{CO}_2$ . При окислении пропана наиболее активным оказался оксид хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

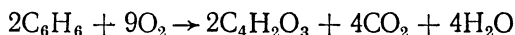
Для окисления этилена до оксида углерода  $\text{CO}_2$  и воды применяют оксид меди  $\text{CuO}$  и оксид кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Но наиболее ценным продуктом окисления этилена является окись этилена  $C_2H_4O$ , так как из нее удастся получить большое число других важных органических соединений. Исследование разнообразных оксидов показало, что только оксид серебра катализирует окисление этилена до окиси этилена (производит «мягкое окисление»). В процессе реакции оксид серебра восстанавливается до серебра, т. е. оксид играет роль переносчика кислорода.

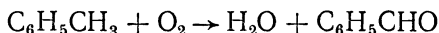
Процессы неполного окисления представляют, конечно, больший интерес, чем превращение углеводородов в углекислый газ и воду. Так, пропилен на оксиде марганца  $MnO_2$  дает при окислении воду и углекислый газ, а окисленный в присутствии оксида меди  $Cu_2O$  образует ценный продукт — акролеин  $CH_2 = CH - CHO$ :



Мягкое окисление бензола на оксидах  $V_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$  и других позволяет получить малеиновый ангидрид:

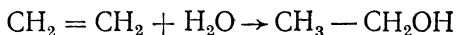


Мягкое окисление толуола на ванадиевых катализаторах ( $V_2O_5$ ) превращает этот углеводород в бензальдегид  $C_6H_5CHO$ :



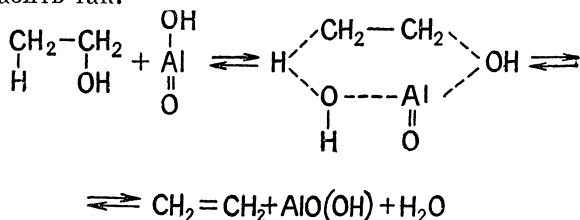
В этих случаях кислородные атомы переходят в ионное состояние, присоединяя электроны в процессе адсорбции на катализаторе. Углеводороды реагируют с адсорбированным кислородом.

В реакциях гидратации (присоединения воды к углеводородам) катализаторы оксиды также проявляют активность. Присоединение воды, например, к этилену ведет к образованию спирта:

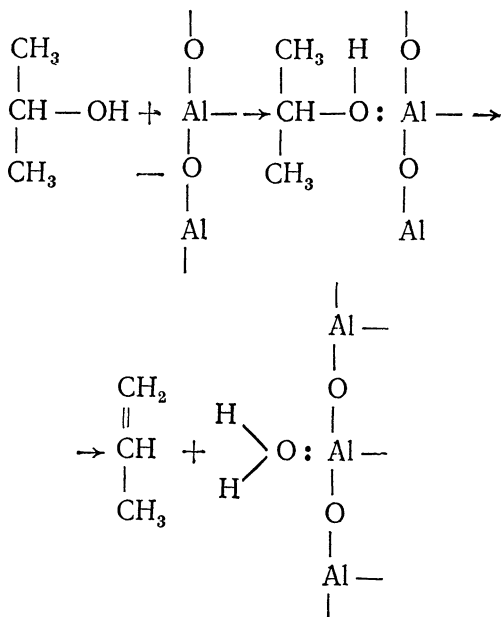


В данном примере получается этиловый спирт — важный сырьевой продукт химической промышленности. Каталитическими свойствами в реакциях гидратации этилена и пропилена обладают оксиды алюминия, вольфрама ( $WO_3$ ), тория ( $ThO_2$ ), а также фосфаты кадмия, титана, алюминия и др.

Гидратацию можно рассматривать как процесс, обратный дегидратации. По Е. А. Шилову, при дегидратации в присутствии оксида алюминия образуется промежуточный (переходный) шестичленный комплекс, содержащий гидратированную форму оксида. Схематически это можно изобразить так:

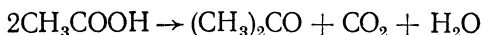


При гидратации реакция протекает справа налево через тот же комплекс. Эта схема, однако, не единственная. Для реакции дегидратации изопропилового спирта была предложена схема, в которой циклический переходный комплекс не образуется и реакция осуществляется за счет взаимодействия пары электронов гидроксигруппы с ионом алюминия:

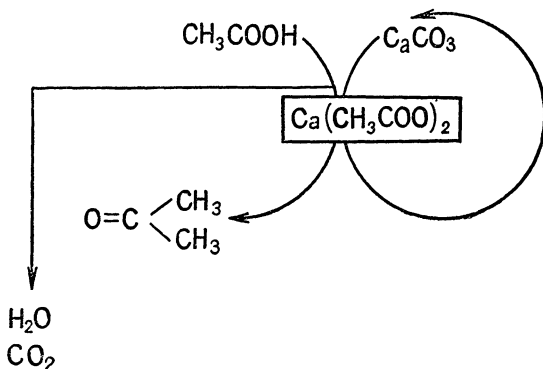


После отделения молекулы пропилена отщепляется и молекула воды.

Кроме реакций гидратации и дегидратации, представляет интерес реакция разложения кислот с образованием кетонов. Так, уксусная кислота на катализаторах, состоящих из оксидов магния, кадмия, цинка или карбонатов кальция, стронция, бария, разлагается с образованием ацетона:



Реакция протекает через поверхностные соединения — карбонаты:



## УГЛЕВОДОРОДЫ И КАТАЛИЗ

Известно большое число соединений углерода с водородом, молекулы которых отличаются размерами и внутренним строением. Количество атомов углерода в них изменяется в очень широких пределах. Простейший углеводород — метан — содержит всего один атом углерода, но известны углеводороды, состоящие из десятков тысяч атомов углерода. Еще более разнообразно их пространственное расположение: атомы углерода могут образовывать длинные прямые или сложные разветвленные цепи, иногда они расположены так, что образуют замкнутые циклические группировки, встречаются случаи, когда несколько циклов соединяются друг с другом. Трудно перечислить все возможные расположения атомов углерода. Исключительная «гибкость» углерода проявляется в необычайном

разнообразии тех сочетаний, которые этот элемент может дать, взаимодействуя с различными другими атомами или образуя сложные конфигурации, содержащие циклы и цепи из атомов углерода.

Углеводороды используются во многих важных отраслях техники и химической промышленности. Нефть, керосин, бензин состоят из углеводородов; естественный и синтетический каучуки, пластические массы, например полиэтилен или полистирол,— все это тоже различные углеводороды. Поэтому вполне естественно, что проблема превращения одного углеводорода в другой представляет собой очень серьезную задачу. Необходимо иметь в распоряжении средства, позволяющие получать углеводороды определенного типа из доступного сырья, а также овладеть методами превращения отдельных углеводородов друг в друга.

Получение углеводородов кажется на первый взгляд не особенно трудным. Действительно, в недрах Земли находится нефть, из которой получают многие продукты: бензин, лигроин, петролейный эфир, смазочные масла и др. Однако запасы нефти, хотя, вообще говоря, и велики, но все же гораздо меньше, чем запасы угля. Поэтому задача превращения угля в углеводороды неизменно привлекает внимание ученых и инженеров уже в течение более чем половины столетия.

Вместе с тем возникает проблема «переделки и перестройки» углеводородов, потому что углеводороды, полученные из нефти при ее перегонке, не удовлетворяют современную технику. Для питания мощных авиационных и автомобильных моторов требуется большое количество высококачественного бензина, сгорающего без взрыва в цилиндрах двигателя в условиях сильного сжатия. Если это условие не выполняется и процесс горения смеси приобретает характер взрыва (детонация), то нарушается нормальная работа двигателя, резко снижается мощность, образуется нагар, разрушаются стенки цилиндров.

Специальные исследования показали, что способность моторного топлива детонировать зависит от строения молекул углеводородов, входящих в состав топлива. Особенно легко детонируют углеводороды, молекулы которых содержат прямую неразветвленную цепь атомов углерода. Если же молекула построена так, что цепь углеродных атомов сильно разветвлена или замкнута, то такие углево-

дороды сгорают спокойно, и двигатель, питаемый ими, может работать при высоких степенях сжатия, развивая значительную мощность. Поскольку бензины, получаемые непосредственно из нефти, часто обнаруживают склонность к детонации, очевидно, совершенно необходимо разработать способы превращения углеводородов с прямыми цепями в углеводороды, имеющие замкнутые или разветвленные цепи.

Обратим сначала внимание на способы превращения угля в моторное топливо. Важным направлением в химической технологии является изучение различных реакций, которые протекают под влиянием катализаторов в водяном газе — смеси водорода и оксида углерода  $\text{CO}$ , получаемой при пропускании паров воды над раскаленным углем. С помощью катализаторов водяной газ удастся превратить в углеводороды и спирты, имеющие различные строения и молекулярную массу. Еще в 1902 г. было установлено, что если водяной газ при температуре  $300^\circ\text{C}$  проходит над поверхностью мелкораздробленного никеля, то образуется метан, из которого можно получить метиловый спирт, формальдегид, ацетилен, сажу и т. д. А эти вещества, в свою очередь, нужны для промышленности, изготавливающей синтетические материалы, лекарства, красители и др.

Большое практическое значение имеет синтез из того же сырья углеводородов, входящих в состав жидкого топлива. В 1908 г. русский химик Е. И. Орлов обнаружил, что из водяного газа можно получить более сложное вещество, чем метан, а именно этилен. Для получения его Е. И. Орлов использовал катализатор, в состав которого входили никель и палладий, причем оба эти металла были осаждены на поверхности кокса. В последующие годы во всех странах мира интенсивно велись исследования множества катализаторов, применявшихся в различных условиях для получения хорошего моторного топлива из водяного газа. Особенно известны работы Ф. Фишера, Н. Д. Зелинского, Я. Т. Эйдуca, Б. Н. Долгова и И. Б. Рапопорта.

Представляют большой интерес катализаторы, состоящие из железа, так как сырье для их получения — природные железные руды — сравнительно дешево. Такой катализатор в случае его отравления заменяют новым, так как стоимость его невысока. Особенно активные катализаторы получаются из карбонила железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . При на-

гревании он разлагается, причем образуется железо в виде тонкого порошка, обладающее каталитическими свойствами. Для повышения активности к нему добавляют соединения бора. Такой катализатор при  $330^{\circ}\text{C}$  и  $15 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$  позволяет получить из  $1 \text{ м}^3$  газа около  $130 \text{ г}$  жидких и твердых углеводородов. Наряду с образованием жидких и твердых продуктов при этой реакции получают также легкие углеводороды в виде газа (газойль). Качество получаемого бензина (когазин-1) значительно улучшается при добавлении к нему антидетонаторов. Обычно применяют органическое соединение свинца — тетраэтилсвинец (сокращенное обозначение — ТЭС). К сожалению, это вещество очень ядовито, и при работе с бензином, содержащим добавки ТЭС, следует соблюдать целый ряд мер предосторожности. По этой причине особенного внимания заслуживают те виды катализаторов, с помощью которых удастся сразу получить бензин высокого качества, не требующего добавок ТЭС.

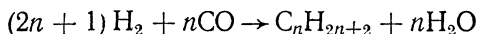
При каталитической реакции получается и моторное топливо для питания дизелей — когазин-2, а также парафин с температурой плавления около  $60^{\circ}\text{C}$ . Когазин-2 можно использовать и для получения синтетических смазочных масел.

Задача превращения одних углеводородов в другие возникает прежде всего, когда речь идет об использовании природных газов. Советский Союз располагает большими запасами газов, содержащих метан. Вполне понятно, что было бы очень важно добиться превращения метана в синтетическое моторное топливо для автомобильных моторов. Эта задача оказалась разрешимой с помощью катализаторов. Процесс превращения природного газа в моторное топливо состоит из двух основных этапов: природный газ сжигают и получают смесь оксида углерода  $\text{CO}$  и водорода. В этой смеси на одну молекулу оксида углерода ( $\text{II}$ ) приходится две молекулы водорода. Затем полученную смесь газов пропускают над катализатором при  $300\text{—}350^{\circ}\text{C}$  и  $3 \cdot 10^6 \text{ н/м}^2$ . Катализатором является железо с примесью поташа. При этой реакции получается довольно хороший бензин и образуются углеводороды, относящиеся к классу олефинов, имеющих большое значение в производстве полимеров.

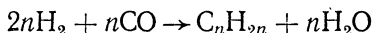
Исследование продуктов реакции между водородом и оксидом углерода  $\text{CO}$ , выполненное в последующие годы

методом меченых атомов, помогло выяснить природу отдельных стадий каталитического процесса. Нельзя сказать, что все детали механизма реакции в настоящее время известны, но установлено, что водород может взаимодействовать с оксидом углерода (II) по трем основным путям:

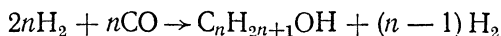
1. Образование насыщенных углеводородов:



2. Образование олефинов:



3. Образование спиртов:



Выход того или иного продукта зависит от условий реакции и от катализатора. Низкие температуры способствуют синтезу спиртов, высокие — углеводородов. Вторичные реакции между оксидом углерода (II), водородом и спиртом приводят к увеличению длины углеводородной цепи в молекуле спирта. Кроме того, сказывается влияние процессов перестройки молекул (изомеризация) и отчасти крекинга, также прстекающих во время работы катализатора.

Р. Андерсон, Фельдман и Г. Сторч опубликовали сводку данных о продуктах, получающихся при использовании различных катализаторов. Выдержка из этой сводки дана в таблице.

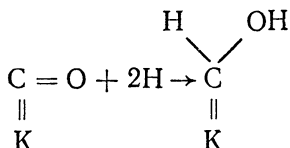
Синтезы по Фишеру—Тропшу

Катализатор	Активатор	Условия (темп., давление)	Продукты
Железо	Cu, MgO, CaO	200—270°C	Олефины, 10% спиртов
	TiO <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10—30 · 10 <sup>5</sup> н/м <sup>2</sup>	
Кобальт	ThO <sub>2</sub> , MgO	250—450°C 10 · 10 <sup>4</sup> н/м <sup>2</sup>	Метан
Никель	ThO <sub>2</sub> , MgO	170—210°C	В основном парафиновые углеводороды Газообразные и жидкие парафиновые углеводороды
	K <sub>2</sub> O, MnO	1—15 · 10 <sup>5</sup> н/м <sup>2</sup>	
	ThO <sub>2</sub> , MgO	170—200°C 10 · 10 <sup>4</sup> н/м <sup>2</sup>	
Рутений		170—200°C 10—100 · 10 <sup>4</sup> н/м <sup>2</sup>	Преимущественно высокомолекулярные твердые парафины

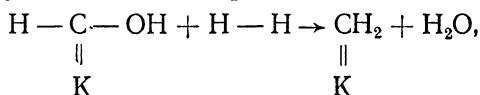


Для получения углеводородов целесообразно применять в качестве катализаторов кобальт и никель, для синтеза олефинов удобны железные катализаторы.

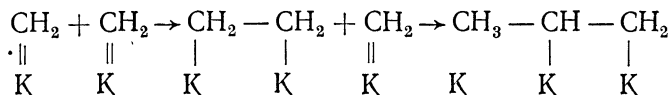
Механизм действия катализаторов синтеза углеводородов был предметом длительных споров. Одна из возможных схем предусматривает промежуточное образование на поверхности катализатора радикала  $\text{НСОН}$ , связанного с атомом катализатора. Процесс начинается с реакции между адсорбированным оксидом углерода  $\text{СО}$  и водородом:



Радикалы  $\text{НСОН}$  (по Я. Т. Эйдусу), реагируя с водородом, образуют метиленовые радикалы:



а метиленовые радикалы, закрепленные на поверхности катализатора (например, никеля), соединяются друг с другом; в результате получается углеводородная цепеобразная молекула:



Вполне возможно также и промежуточное образование спиртов, молекулы которых, реагируя с радикалом  $\text{НСОН}$ , наращивают цепочку. При пониженных температурах особенно на железных катализаторах действительно удается выделить из конечных продуктов большой процент спиртов.

Синтез спиртов, имеющих большое промышленное значение, представляет самостоятельную и важную задачу. Для получения спиртов с успехом применяли катализаторы оксиды. Особенно активными оказались оксиды цинка, хрома, марганца. Для производства спиртов изостроения подходят катализаторы, содержащие оксид тория (IV) и акти-

вированные оксидом алюминия и карбонатом калия. Они работают при давлении  $10 \cdot 10^6$  н/м<sup>2</sup> и температуре 400°C.

Производство синтетических материалов и быстрое развитие химической промышленности привело к резкому увеличению спроса на метиловый спирт, поэтому получение его из природного газа стало одной из важнейших проблем химической технологии<sup>1</sup>. Советские ученые Б. Н. Долгов, А. Э. Карпов разработали рецептуру катализатора, содержащего на 8 молекул оксида цинка одну молекулу оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и одну молекулу оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Реакция идет при давлении около  $10 \cdot 10^6$  н/м<sup>2</sup> и температуре 350°C.

Перейдем теперь к рассмотрению тех катализаторов, которые позволяют превращать углеводороды друг в друга, перестраивать их молекулы. Начало исследований в этой области связано с целой серией замечательных работ советского ученого Н. Д. Зелинского и его многочисленных учеников. Н. Д. Зелинский исследовал большое число катализаторов, позволяющих изменять число атомов водорода в углеводородах и перестраивать весь «каркас» органической молекулы.

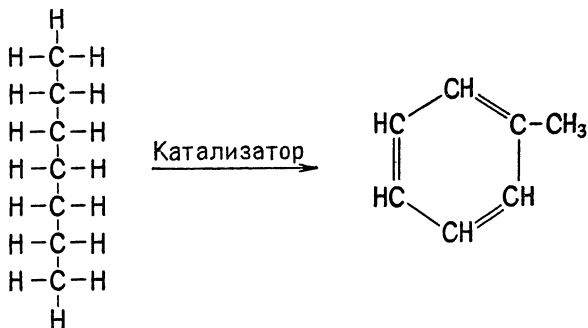
Оказалось, что металлы, расположенные в VIII группе периодической системы Д. И. Менделеева, — платина, палладий, осмий, рутений, родий, никель — являются активными катализаторами, с помощью которых легко удается осуществлять присоединение (или отнятие) атомов водорода к молекуле углеводорода. Они будут особенно активны, если их получить в виде тонкого порошка, нанесенного на какой-либо инертный материал: оксид кремния (IV), асбест, уголь. Так, если пропустить пары циклогексана над раскаленным катализатором (никель или платина), то, как мы уже знаем, молекула циклогексана теряет по 6 атомов водорода каждая, и вместо циклогексана получается другой углеводород — бензол. Если несколько понизить температуру катализатора, то можно провести обратную реакцию, т. е. из водорода и бензола получить циклогексан.

Советским ученым Б. А. Казанскому, А. Ф. Платэ, Б. Л. Молдавскому, Г. Д. Камушер и другим удалось с помощью катализаторов превратить углеводороды, имеющие молекулы в форме открытой длинной цепи, в углеводоро-

---

<sup>1</sup> Применявшийся ранее в технике процесс получения метилового спирта из древесины требует затраты приблизительно 1 м<sup>3</sup> березовой древесины на 1 кг спирта, что экономически невыгодно.

ды с циклическим строением. Практическая важность этого открытия заключается в том, что ароматические углеводороды являются одним из самых ценных компонентов моторного топлива для автомобильных и авиационных двигателей. Бензин, содержащий ароматические углеводороды, допускает высокую степень сжатия смеси топлива в цилиндрах и, таким образом, улучшает работу двигателя и повышает его экономичность. На схеме показано превращение гептана в толуол:



Процесс такой перестройки углеродного каркаса носит название *процесса ароматизации*. В настоящее время он составляет предмет интенсивного изучения и применяется в больших производственных масштабах.

Толуол ценен не только как составная часть моторного топлива, но и как сырье для получения многих лекарственных веществ, а также красок и взрывчатых веществ.

Ароматизацию обычно проводят при повышенном давлении, причем технологические условия производства зависят от состава исходных нефтепродуктов. Если эти продукты содержат углеводороды, молекулы которых имеют циклическое строение, то реакция сводится к отнятию от этих молекул некоторого количества водорода. Если же сырье содержит углеводороды с открытой цепью (парафиновый углеводород), то применяют давление значительно меньшее, чем в предыдущих случаях, и действие катализаторов заключается в замыкании циклов, в результате чего образуются ароматические соединения.

Для того чтобы превратить углеводороды, содержащиеся в тяжелых нефтепродуктах (например, в мазуте), в легкие, очевидно, надо разделить длинную молекулу на от-

дельные короткие. Процесс этот — каталитический крекинг — является в настоящее время одним из распространенных способов переработки нефтепродуктов.

Если написать формулу какого-либо углеводорода с большим числом атомов углерода, а затем разделить черточками эту цепь на несколько отрезков, то сразу станет ясно, что в полученных частицах останутся свободные валентности. Для насыщения этих валентностей надо иметь водород. Фактически в реакциях источником водорода является сам углеводород. Некоторое количество углеводорода разлагается полностью, углерод остается в свободном виде, а водород присоединяется в местах разрыва цепи. Отсюда ясно, что крекинг должен сопровождаться выделением углерода.

Ранние работы Н. Д. Зелинского, Н. М. Кижнера и М. Б. Туровой-Поляк были посвящены интересным каталитическим свойствам хлорида алюминия. Эта соль при растворении в воде практически полностью разлагается на основные соли и хлороводород, однако в сухом состоянии она вполне устойчива и проявляет разнообразные каталитические свойства. Хлорид алюминия соединяется с углеводородами, образуя многочисленные довольно сложные соединения. Эти соединения непрочны, и в результате их распада получают углеводороды, сильно отличающиеся по своему строению от исходных. Нет возможности перечислить все реакции превращения углеводородов, которые катализируются хлоридом алюминия. Но использование его как катализатора крекинга заслуживает особого внимания.

При введении хлорида алюминия в сухом виде в нагретое минеральное масло или мазут начинается интенсивная реакция, причем получают легкие углеводороды, похожие на те, которые образуют бензин. В тяжелые годы экономической разрухи, когда наша страна была отрезана от нефтеносных районов и остро нуждалась в авиационном моторном топливе, Н. Д. Зелинский наладил производство бензина из тяжелых низкосортных нефтепродуктов, применив хлорид алюминия в качестве катализатора.

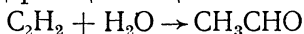
Хлорид алюминия обладает и некоторыми недостатками. Так, в частности, его очень трудно регенерировать, что, конечно, удорожает производство. Поэтому были предприняты поиски других, более дешевых катализаторов для процесса каталитического крекинга.

В настоящее время превращение нефтяного сырья в бензин осуществляется обычно с помощью катализаторов, которые по своему составу являются алюмосиликатами. Они получают в результате соединения оксида кремния (IV) и гидроксида алюминия. Можно использовать для получения таких катализаторов и алюмосиликаты, встречающиеся в природе, например монтмориллонитовые глины. Активность катализатора зависит от относительного количества оксида кремния и оксида алюминия. Как было выяснено работами Г. М. Панченкова и К. В. Топчиевой, особенно активен катализатор, формулу которого схематически можно записать так:  $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Активность его можно повысить с помощью оксида циркония. Такие катализаторы вызывают разрыв длинных цепеобразных молекул углеводорода сразу в нескольких местах. Кроме того, при этом образуется значительное количество ценных ароматических углеводородов. Алюмосиликатные катализаторы не только способствуют разрыву молекулы, но и осуществляют процесс водородного обмена. В результате перехода атома водорода от углерода к катализатору и обратно водород перераспределяется между частями разрывающейся молекулы.

Регенерация алюмосиликатных катализаторов не представляет принципиальной трудности. Достаточно обработать катализатор горячим воздухом, для того чтобы активность полностью восстановилась. Время работы катализатора составляет всего около 10 мин, после этого требуется регенерация. Поэтому пришлось сконструировать заводские установки для каталитического крекинга таким образом, чтобы можно было механическим путем вводить катализатор в реакционную камеру, а затем выводить его из камеры для регенерации. Движение катализатора достигается в одном из способов с помощью сильного потока горячих паров обрабатываемого нефтепродукта. Таким образом, в реакционной камере катализатор действует, находясь во взвешенном состоянии. Реакция совершается за время движения пылевидных частиц катализатора внутри реактора снизу вверх. Затем с помощью специального сепаратора отделяют катализатор от продуктов крекинга и направляют его в регенератор. При другом методе катализатор движется сверху вниз, т. е. навстречу парам нефтепродукта, а затем посредством ковшевого элеватора переводится в регенератор. В этом случае катализа-

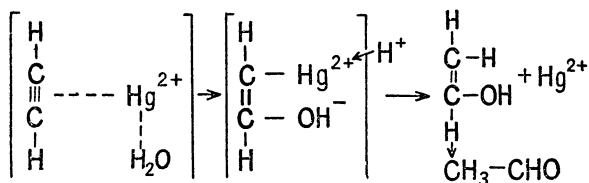
тор обычно имеет вид шариков с диаметром около 5 мм, обладающих такой механической прочностью, что на одном катализаторе можно провести реакцию до 90 000 раз.

В заключение упомянем еще об одном интересном виде катализатора, который позволил перебросить мост между углеводородами и кислородными органическими соединениями. Следует подчеркнуть, что углеводороды довольно трудно превратить в другие виды органических соединений. Многие углеводороды мало активны, а некоторые, окисляясь при высоких температурах, дают смесь различных веществ, из которых трудно выделить то, что требуется. В 1881 г. М. Г. Кучеров открыл реакцию, которая носит его имя. Суть ее заключается в превращении газа ацетилен в кислородсодержащее вещество — ацетальдегид:



В качестве катализатора М. Г. Кучеров использовал соли ртути.

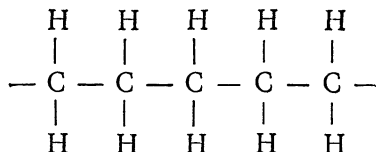
Теоретическое исследование реакции Кучерова и до сих пор нельзя считать законченным. Предполагается, что ацетилен образует с ионами ртути, входящими в состав солей  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  и т. д., комплекс за счет  $\pi$ -электронов ацетилена, причем в состав комплекса, по-видимому, входит и молекула воды:



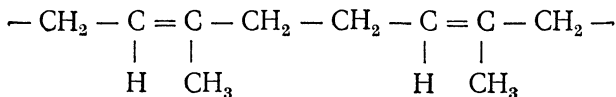
Эта реакция является крайне важной, так как ацетилен — вещество дешевое и требует для своего производства только известь, уголь и воду, а ацетальдегид легко может быть превращен в очень ценные вещества. Из него получают уксусную кислоту и этиловый спирт, а также дивинил, нужный для промышленности каучука, и многие другие важные продукты. Впоследствии оказалось, что соли ртути могут катализировать не только реакцию между ацетиленом и водой, но и реакцию между ацетиленом и уксусной кислотой с образованием винилацетата, который в свою очередь является сырьем для производства органического стекла.

## СИНТЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И КАТАЛИЗАТОРЫ

Принцип создания синтетических материалов заключается в том, что из отдельных небольших молекул посредством химических реакций получают длинные цепеобразные молекулы, имеющие периодическое строение. Это выражение означает, что если проследить, как расположены атомы вдоль всей молекулы, то можно заметить, что одни и те же сочетания атомов повторяются через одинаковые интервалы. Например, строение полиэтилена, хорошо известной пластической массы, может быть выражено следующей схемой:



Молекула натурального каучука более сложна, но она тоже обнаруживает все признаки периодического строения:



Эти длинные, периодически построенные молекулы образуют полимеры. Добавляя к таким веществам различные «наполнители», например древесные опилки, сажу, хлопковые очесы, а также краски и особые вещества, повышающие пластичность, получают синтетические материалы — пластмассы.

С точки зрения химика, вопрос об изготовлении полимера сводится к двум задачам: во-первых, необходимо приготовить исходный материал (мономеры), во-вторых, найти средство, с помощью которого можно соединить короткие молекулы в длинную цепочку. Обе задачи можно решить с помощью катализаторов.

Сырьем для изготовления полимеров и синтетических материалов являются продукты переработки нефти и нефтяных газов, продукты коксобензольной промышленности, известь, вода, аммиак. О роли катализаторов в переработке нефти и в получении углеводородов уже упоминалось (стр. 114). Удалось применить катализаторы и для

решения второй, более трудной задачи — сцепления молекул мономера в длинную молекулу полимера.

Для того чтобы молекула приобрела способность к химической реакции, она должна получить определенный избыток энергии. Мы уже знаем, что эта энергия может быть во многих случаях представлена как избыток движения молекулы. Однако существуют такие процессы, в которых химическая активность молекул резко повышается, но скорость движения молекул, непосредственно связанная с температурой, остается неизменной. Так, если газ этилен подвергнуть облучению светом с малой длиной волны, то молекулы этилена приобретают значительную активность и начинают соединяться друг с другом; получается продукт полимеризации — полиэтилен. Активация молекул была вызвана тем, что они поглотили энергию, которую несли с собой электромагнитные колебания, — свет. Тот же самый результат — активацию молекул различных углеводородов — можно наблюдать при действии на углеводороды металлического натрия. Наконец, аналогично влияет в ряде случаев прибавление пероксида водорода, особенно, если он содержит примесь солей железа.

Казалось бы, нет ничего общего между факторами, вызывающими полимеризацию: свет, металлический натрий, пероксид водорода и ионы железа — все эти воздействия мало похожие друг на друга. Чтобы понять природу их действия, снова обратим внимание на то, что при образовании химических связей электроны соединяющихся атомов стремятся образовывать электронные пары. Если разорвать химическую связь так, чтобы у получившихся частиц осталось бы по одному электрону, не имеющему пары, то такие частицы будут проявлять большую химическую активность. Это объясняется тем, что частица, обладающая свободным электроном, «стремится» вступить в реакцию и присоединить недостающий электрон. Частицы, имеющие неспаренные электроны, — уже знакомые нам свободные радикалы. Для того чтобы соединить несколько молекул в длинную цепь, надо превратить эти молекулы в радикалы. Перечисленные выше факторы как раз и способны порождать свободные радикалы и возбуждать цепную реакцию.

Под влиянием света пара электронов одной из химических связей размыкается, и, ранее чем эта связь вновь возникнет, радикал может прореагировать со следующей молекулой и дать начало развитию цепи.



Атом натрия имеет уже в силу своей природы одиночный неспаренный электрон. Поэтому он может играть роль радикала и, присоединяясь к молекуле углерода, превращать ее тоже в радикал. Если провести реакцию натрия с углеводородом, имеющим двойную связь, то получится соединение со свободной валентностью, т. е. с неспаренным электроном. Пусть в качестве такого углеводорода взят бутадиен  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ . Тогда натрий, реагируя с ним, даст соединение  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Na}$ . Это соединение, в свою очередь взаимодействуя со следующей молекулой бутадиена, образует еще более длинную цепочку. Именно так идет процесс получения гигантских молекул, из которых состоит синтетический каучук.

Пероксид водорода при нагревании или освещении довольно легко разлагается, давая радикалы  $\text{OH}$ . Еще интенсивнее идет реакция образования радикалов  $\text{OH}$  при добавлении к пероксиду водорода ионов железа. При этом получается отрицательно заряженная частица  $\text{HO}^-$  и радикал  $\text{OH}$ :



Ионы железа являются катализаторами, ускоряющими распад пероксида водорода с образованием радикалов, которые возбуждают процесс удлинения молекул.

Катализатор может действовать и несколько иначе. Он может вызвать появление у молекулы мономера электрического заряда. Это происходит в результате перехода электрона от молекулы мономера к частице катализатора. Заряженная молекула мономера химически активна и, присоединяя другую молекулу мономера, сохраняет активность. В дальнейшем цепь продолжает расти до тех пор, пока по тем или иным причинам не будет нейтрализован избыточный заряд.

К числу катализаторов, действующих по такому способу (который называется ионным), относятся хлорид алюминия, хлорид олова, фторид бора. Действие многих из них проявляется лишь в присутствии небольших количеств воды или спирта.

С. В. Лебедев получил бутадиен из спирта с применением катализаторов, содержащих оксиды цинка и алюминия. С помощью металлического натрия ему удалось соединить молекулы бутадиена в длинные цепочки и создать синтетический каучук.

В настоящее время советская техника успешно осваивает более выгодный источник получения бутадиена: для добычи этого газа используются нефтяные газы и газы крекинга. В общих чертах процесс получения бутадиена из этого дешевого сырья можно представить себе следующим образом. В нефтяных газах содержится бутан. Пропуская его над катализатором, состоящим из оксидов хрома и алюминия, при  $600^{\circ}\text{C}$ , отнимают у бутана часть водорода, в результате получают бутилен. Те же катализаторы при  $650^{\circ}\text{C}$  вызывают превращение бутилена в бутадиен. Превращение бутадиена в синтетический каучук достигалось добавлением 1% металлического натрия. Современная техника применяет другие инициаторы, т. е. источники свободных радикалов, — пероксиды и т. д.

Первые партии каучука, полученные из бутадиена, обладали рядом недостатков. Важнейшим из них являлась способность каучука соединяться с кислородом воздуха. Каучук терял эластичность и делался хрупким. Улучшить качество каучука удалось с помощью веществ, которые часто называют отрицательными катализаторами. Анилин, хиолин и другие органические основания, будучи добавлены к каучуку, тормозят процесс его окисления.

Для придания каучуку большей прочности в него вводят серу. Атомы серы связывают углеродные цепи каучука в поперечном направлении. Этот процесс называется *вулканизацией*, он протекает медленно. Для его ускорения прибегают к помощи катализаторов. Некоторые из них (катехол), добавленные в каучук в количестве всего 0,25%, усиливают вулканизацию в 30 раз. Таким образом, весь технологический процесс получения синтетического каучука построен на применении катализаторов, различных по составу и характеру действия.

Академик А. Е. Фаворский разработал способ получения каучука из ацетилен. Под влиянием твердого гидроксидка калия ацетилен соединяется с ацетоном. К полученному продукту присоединяют водород, отнимают воду и получают изопреп, дающий при полимеризации высококачественный каучук. Ацетон, необходимый для производства, также получается из ацетилен при реакции его с водой в присутствии катализаторов — оксидов металлов.

Кроме важнейших направлений использования катализаторов, которые мы подробно рассмотрели в предыдущих

главах, известно очень большое число производств, где катализаторы находят широкое применение. Рассмотрим некоторые из них.

В качестве примера каталитического действия мы уже называли влияние нагретой поверхности металла на различные реакции окисления. Нагревание платины, оксидов железа, оксидов хрома оказывает такое сильное влияние на реакцию окисления, что если эти вещества соприкасаются со смесью горючего газа (водород, оксид углерода СО) и кислорода, то горение развивается только на поверхности. Это явление называют *беспламенным горением*. Имеется большое число различных устройств, позволяющих практически использовать каталитический эффект нагретой поверхности.

Очень просто устроена горелка, в которой беспламенное горение совершается в порах активной массы. Горелка — конусообразный сосуд, закрытый сверху толстой пластинкой, сделанной из каталитически активного вещества. В толще этой пластинки просверлены узкие каналы, позволяющие газам медленно проходить внутри пластинки. Смесью горючих газов с кислородом или воздухом просачивается через пластинку, и реакция развивается внутри массы пористого катализатора. Пластинка при этом сильно разогревается и может служить источником теплоты в технике или в быту. Материал, из которого делают пластинку, представляет собой обычно шамотную массу, пропитанную растворами каталитически активных веществ и подвергнушуюся затем специальной обработке. К таким веществам, примесь которых повышает активность шамота, относятся никель, серебро, хром и др. Сам по себе шамот тоже обладает активностью в процессе беспламенного горения, но она проявляется лишь при очень высоких температурах.

Очень эффективен катализатор, состоящий из оксида хрома (III), полученного разложением дихромата аммония. Можно сконструировать различные приспособления, в которых будет использоваться способность оксида хрома катализировать окисление. Так, например, если это вещество поместить в железную трубку, то, вдувая воздух, смешанный с парами бензина, можно получить устройство, в котором будет поддерживаться высокая температура в течение длительного времени.

Беспламенные горелки разнообразных типов вполне могут быть применены для обогрева небольших поме-

щений, разогревания автомобильных моторов и т. д. Беспламенное горение применяется и в заводских условиях. Активные массы иногда наносят на поверхность тиглей, обогреваемых горячими газами, или размещают внутри труб крупных котлов; этим обеспечивается более экономичное использование топлива при эксплуатации котельных установок.

По существу тот же процесс ускорения реакции окисления лежит в основе другого технического применения катализаторов. На многих производствах в качестве газообразных продуктов отхода получается сероводород. Это очень ядовитый газ, и вполне понятно, что проблема его обезвреживания имеет большое санитарное значение. Кроме того, газ уносит с собой очень ценный продукт — серу. Для разложения сероводорода и извлечения из него серы были применены катализаторы. Достаточно активными оказались влажные оксиды железа. Они очень дешевы, и их применение не связано с какими-либо техническими трудностями. Влажный оксид железа (III) в виде кусков загружают в металлический сосуд, и газ, подлежащий очистке, медленно проходит через всю массу. Под влиянием оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  сероводород окисляется кислородом воздуха и превращается в воду и серу. Сера оседает на поверхности катализатора. С помощью специальных растворителей серу удаляют, и катализатор может продолжать свою работу. Таким путем была разрешена важная техническая задача — извлечение серы из газов, которые представляли собой неприятный отход производства.

Область практического применения наиболее сложных катализаторов — ферментов за последние годы значительно увеличилась в результате разработки методов иммобилизации (фиксирование молекулы природного катализатора на каком-либо носителе, например порошке стекла, силикагеле и т. п.). Выделенный из растительных или животных клеток фермент, активно действующий на определенную реакцию, закрепляется на зернах носителя и не теряется в процессе обработки субстрата.

Наборы различных иммобилизованных биокатализаторов способны осуществлять комплекс тонких и сложных химических превращений, для реализации которых в обычных заводских условиях потребовались бы специальные цехи и дорогостоящее оборудование.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### ОПЫТЫ, ИЛЛЮСТРИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ

**Опыт 1.** Смешать в небольшом фарфоровом тигле 4 г порошкообразной серы и 7 г порошкообразного железа. Разделить смесь на две порции, отсыпав часть ее в другой тигель. Если прикоснуться раскаленной проволокой к смеси в первом тигле, то начинается энергичная реакция соединения железа и серы: вся масса раскаливается, и по охлаждении получается новое вещество — сульфид железа. Следовательно, простого смешивания двух веществ недостаточно для реакции. Смесь пришлось нагреть, чтобы вызвать взаимодействие веществ.

В другой тигель прибавить несколько капель воды и размешать массу так, чтобы она приобрела тестообразную консистенцию. Через несколько минут обнаруживаются признаки реакции: масса разогревается, затем раскаливается, и в конце концов происходит реакция соединения, которую мы наблюдали и в первом тигле. Этот опыт показывает, что вода оказала то же действие на реакцию, что и повышение температуры. Можно доказать, что в конце процесса вода не изменила химического состава, т. е. играла роль катализатора.

**Опыт 2.** Смешать 2 г цинковой пыли с 2 г порошкообразной серы и, сделав в смеси небольшое углубление, ввести туда каплю воды (*осторожно!*). Через несколько минут произойдет ослепительная вспышка: сера соединяется с цинком, получается вещество белого цвета — сульфид цинка.

**Опыт 3.** Смешать в тигле порошок алюминия с мелко растертым иодом в весовом отношении 1 : 10. Введение в эту смесь капли воды вызывает бурную реакцию: появляются фиолетовые пары, затем пламя и вся масса раскаливается. (Опыт производить в вытяжном шкафу.) Алюминий соединяется с иодом под действием катализатора — воды.

В настоящее время доказано, что вода играет очень важную каталитическую роль во многих процессах горения, особенно в горении различных применяемых в технике газов.

В животных и растительных тканях также содержатся катализаторы. Некоторые из них энергично ускоряют такие реакции, которые в промышленности хорошо изучены и ускоряются гораздо более простыми по составу катализаторами. Например, пероксид

водорода легко разлагается на воду и кислород в присутствии оксида марганца  $MnO_2$ . Эта же реакция ускоряется биологическими катализаторами, которые входят в состав клеток организма. Для доказательства можно проделать следующий опыт.

**Опыт 4.** В два стакана налить по 50 мл 3-процентного раствора пероксида водорода. В один стакан бросить щепотку оксида марганца  $MnO_2$ , а в другой — небольшой кусочек сырого мяса. И в том и в другом стакане будет наблюдаться интенсивное разложение пероксида водорода, сопровождающееся выделением кислорода<sup>1</sup>. Следует обратить внимание на неустойчивость природных катализаторов (ферментов) к нагреванию. Если кусочек мяса сварить, то он потеряет способность разлагать пероксид водорода. Это объясняется тем, что природные катализаторы содержат белки, которые при нагревании изменяются — денатурируются.

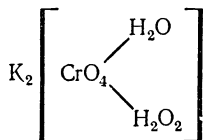
Знаменитый алхимик Джабир-ибн-Хаян впервые получил эфир из спирта, применив в качестве катализатора серную кислоту.

**Опыт 5.** В пробирку налить 2—3 мл спирта, добавить немного песка и 1—2 мл концентрированной серной кислоты (*осторожно!*). Закрыть пробирку пробкой с небольшой газоотводной трубкой и осторожно нагреть пробирку до слабого кипения жидкости. Пары эфира будут выделяться из трубки. Если их поджечь, то они загорятся синеватым пламенем.

**Опыт 6.** Небольшой клочок ваты пропитать спиртом, эфиром или ацетоном (можно взять также и бензин). Поместить вату на кусочек асбеста и засыпать сверху порошком оксида хрома  $CrO$ . Оксид хрома (II) лучше получить незадолго до опыта посредством разложения дихромата аммония. Если теперь поднести спичку к оксиду хрома (*осторожно!*), то можно заметить, как поверхность постепенно раскаливается вследствие того, что оксид хрома ускоряет реакцию окисления спирта кислородом воздуха.

**Опыт 7.** В стакан емкостью 200—300 мл налить насыщенный раствор хромата калия (катализатор) и подогреть жидкость до 50—60 °C. Поставив стакан на лист белой бумаги, осторожно прибавлять к хромату несколько капель пергидроля (30-процентный раствор пероксида водорода).

Раствор в стакане быстро темнеет и делается почти черным. Это связано с образованием непрочных промежуточных продуктов. Через 1—2 мин начнется бурное разложение промежуточного продукта с выделением кислорода. Кислород легко обнаружить с помощью тлеющей лучинки. По окончании реакции катализатор полностью восстанавливается и жидкость в стакане приобретает свойственный ей желтый цвет. Для опыта можно брать и дихромат калия. Промежуточный продукт, получающийся в этой реакции, довольно сложен. Схематически его можно представить следующей формулой:



<sup>1</sup> Аналогичный опыт можно проделать с кусочками картофеля, моркови или других овощей, содержащих фермент каталазу.

**Опыт 8.** Смешать в пробирке 1—2 мл спирта с таким же количеством концентрированной уксусной кислоты, добавить несколько капель концентрированной серной кислоты и осторожно нагреть раствор. Образуется сложный эфир  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ . Кислота является катализатором реакции. Вылить содержимое пробирки в стакан с холодной водой — чувствуется приятный запах уксусноэтилового эфира (туалетный уксус).

**Опыт 9.** Нагреть в пробирке немного свежеприготовленного крахмального клейстера с несколькими каплями соляной кислоты. Наблюдается разжижение клейстера вследствие гидролиза крахмала.

**Опыт 10.** В круглодонную колбу емкостью 300—400 мл налить 50—60 мл какого-либо смазочного масла (можно взять, например, автол), в горлышко колбы плотно вставить отрезок трубки, сделанной из жести, длиной 5—6 см. Масло осторожно подогреть до первых признаков кипения. Затем шпателем внести в колбу 5—10 г сухого хлорида алюминия. Сразу начинается интенсивная реакция, сопровождающаяся выделением белых паров. Пары бензина можно поджечь у конца жестяной трубки, причем горелку в этом случае следует погасить.

Этот же опыт можно поставить и таким образом, чтобы он дал возможность собрать небольшое количество жидкого бензина. В этом случае следует взять колбу емкостью 400—500 мл и соединить ее с холодильником и приемником.

**Опыт 11.** К 1-, 2-процентному раствору пирогаллола добавить равный объем 3-, 4-процентного раствора пероксида водорода. Изменение окраски (потемнение, указывающее на окисление пирогаллола) происходит очень медленно. К другой порции такой же смеси прибавить 5 мл настойки тертого хрена (можно взять обычный пищевой продукт). Потемнение развивается в течение нескольких секунд. Если предварительно прибавить к хрену сероводородной воды, фермент (пероксидаза) отравляется и не вызывает потемнения пирогаллола.

**Опыт 12.** В 3 небольших цилиндра налить: в один — 2-, 3-процентный раствор медного купороса, в другой — 10-, 15-процентный раствор аммиака и в третий — смесь этих двух растворов. Количество растворов роли не играет, удобно взять до 5—10 мл каждого. В третьем цилиндре образуется темно-синий раствор, содержащий комплексное соединение меди с аммиаком — аммиакат меди.

Во все три цилиндра добавить 10—15 мл 10-процентного раствора пероксида водорода. В то время как в первых двух цилиндрах признаки реакции еле заметны, в цилиндре, содержащем аммиакат меди, происходит бурная реакция разложения пероксида водорода. Аммиакат меди разлагает пероксид водорода почти в миллион раз быстрее, чем раствор медного купороса. Вместо аммиака можно брать и другие вещества, образующие комплексные соединения с медью. При этом легко убедиться, что некоторые из них, например комплексы с пиридином, обладают заметной активностью, а другие, например комплексы с аминокислотами, почти совершенно неактивны. Таким путем можно искать те сочетания металла и органических соединений, которые представляют практическую ценность как модели ферментов.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

*От автора*

2

*Глава 1*

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

3

*Глава 2*

ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

16

*Глава 3*

БИОЛОГИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

38

*Глава 4*

ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

68

*Глава 5*

КАТАЛИЗАТОРЫ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

97

*Приложение*

124



*ЛЕВ АЛЕКСАНДРОВИЧ НИКОЛАЕВ*

**КАТАЛИЗ В ПРИРОДЕ  
И ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

---

Редактор *Л. И. Соколова*  
Художник обложки *В. Ф. Громов*  
Художественный редактор *В. М. Прокофьев*  
Технический редактор *В. Ф. Коскина*  
Корректор *К. А. Иванова*



Сдано в набор 27/XI 1975 г.  
Подписано к печати 6/V 1976 г.  
84×108<sup>1</sup>/<sub>32</sub>. Бумага типографская № 3.  
Печ. л. 4,0. Усл.-печ. л. 6,72. Уч.-изд. л. 6,5.  
Тираж 60 тыс. экз. А05931. Заказ 2830.



Ордена Трудового Красного Знамени  
издательство «Просвещение»  
Государственного комитета  
Совета Министров РСФСР  
по делам издательств, полиграфии  
и книжной торговли.  
Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41.

Полиграфкомбинат им. Я. Коласа  
Государственного комитета  
по делам издательств, полиграфии  
и книжной торговли при Совете  
Министров БССР  
Минск, Красная, 23.  
Цена 17 коп.

17 к.

