

ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ, ускорение химической реакции в присутствии катализатора, который находится в одной фазе с исходными реагентами (субстратами) в газовой фазе или растворе.

При гомогенном катализе, как и при гетерогенном катализе, катализатор в реакции не расходуется, однако является ее необходимым участником; без катализатора реакция протекает гораздо медленнее или не идет вовсе.

Гомогенные каталитические процессы в газовой фазе встречаются относительно редко, так как лишь немногие вещества, обладающие каталитическими свойствами, могут быть переведены в газообразное состояние при условиях, когда не разрушались бы молекулы реагирующих веществ.

Жидкофазные гомогенные каталитические процессы осуществляют обычно в реакторах с различного рода перемешивающими устройствами.

Классификация гомогенно-каталитических реакций

По *фазовому состоянию* гомогенные каталитические процессы делят на:

- жидкофазные (в растворах) и
- газофазные.

По *механизму катализа* различают:

- ионные,
- радикальные
- молекулярные каталитические реакции.

По *типу взаимодействия между реагирующими веществами и катализатором* на:

- кислотнo-основное
- окислительно-восстановительное

ГОМОГЕННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.

имеют ряд **преимуществ** перед традиционными гетерогенными:

- высокую общую активность и
- низкие температуры
- высокую селективность
- все химически индивидуальные частицы катализатора являются активными центрами и могут принимать участие в каталитическом процессе, образуя промежуточные соединения с реагентами.

Однако они имеют и ряд существенных **недостатков**. Прежде всего, как правило, они

- не технологичны. Осуществление таких процессов требует введения в технологический процесс сложной стадии отделения катализатора от реагентов и продуктов, что увеличивает трудоемкость, металлоемкость и затрудняет создание непрерывного процесса.
- Большие трудности возникают при регенерации, например, металлокомплексных катализаторов, тогда как регенерация традиционных гетерогенных катализаторов обычно сводится к выжиганию смолообразных продуктов в токе воздуха.
- Кроме того, гомогенные металлокомплексные катализаторы не могут быть применены для реакций, которые по требованиям термодинамики должны проводиться при высоких температурах.

Верхняя температурная граница применения гомогенных катализаторов определяется прежде всего **температурой кипения растворителей и температурой разрушения комплексов.**

Примеры промышленных гомогенных процессов

1. Полимеризация алкенов на катализаторах Циглера–Натты:



2. Окисление алкенов (Вакер-процесс):



3. Гидроформилирование (оксосинтез):



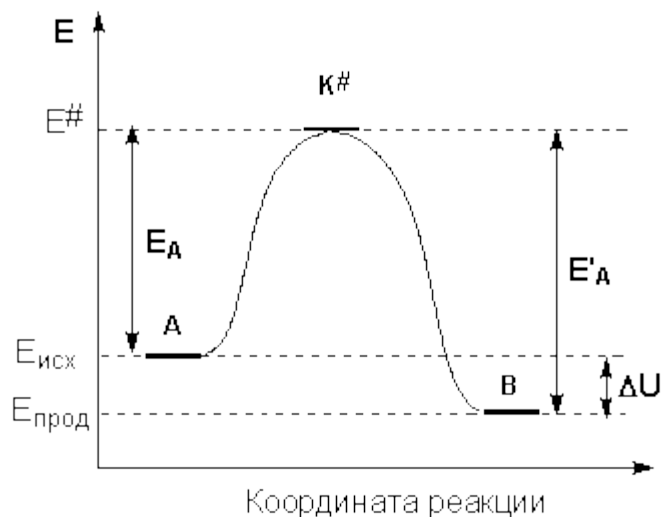
Скорость гомогенного каталитического процесса

зависит от ряда факторов:

- концентрации реагирующих веществ,
- концентрации катализатора,
- температуры,
- давления,
- интенсивности перемешивания.

Зависимость скорости процесса от концентрации реагентов и катализатора определяется прежде всего ***соотношением скоростей элементарных стадий каталитического акта*** и условиями их равновесия.

Активные столкновения



Энергетическая диаграмма химической реакции.

$E_{исх}$ – средняя энергия частиц исходных веществ,

$E_{прод}$ – средняя энергия частиц продуктов реакции

- Очевидно, что взаимодействие частиц осуществляется при их столкновениях; однако число столкновений молекул очень велико и, если бы каждое столкновение приводило к химическому взаимодействию частиц, все реакции протекали бы практически мгновенно.
- [С. Аррениус](#) постулировал, что столкновения молекул будут эффективны (т.е. будут приводить к реакции) только в том случае, если сталкивающиеся молекулы обладают некоторым запасом энергии – энергией активации.

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ОБ ОБРАЗОВАНИИ НЕУСТОЙЧИВЫХ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАТАЛИЗАТОРА С РЕАГИРУЮЩИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

- является основным положением теории каталитических процессов. Для описания механизма протекания каталитических реакций в настоящее время используют две концепции.

Одна из них соответствует **слитной (одностадийной)** схеме катализа, другая – **стадийной (раздельной)** схеме катализа.

Согласно **слитной теории катализа**, некаталитическая реакция типа



В присутствии катализатора К проходит по схеме



здесь $(ABK)^{\ddagger}$ - активированный комплекс исходных веществ и катализатора.

Этот процесс в присутствии катализатора проходит в одну стадию и его скорость описывается кинетическим уравнением:

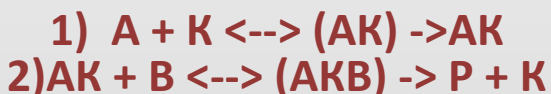
$$r = k \frac{CA \cdot CB}{CK}$$

В присутствии катализатора процесс идет с меньшей энергией активации.

Стадийная схема протекания КР

Чаще протекают каталитические реакции, осуществляемые по **стадийной схеме**.

В соответствии с этой схемой вещества-реагенты последовательно взаимодействуют, образуя на каждой стадии соответствующий активированный комплекс:



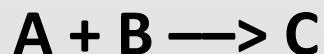
Согласно записанным уравнениям, промежуточное соединение АК может превратиться по обратной реакции с константой скорости k_{-1} в исходное вещество и катализатор или в продукты реакции P и катализатор по второй реакции (константа скорости k_2).

- Каталитические реакции протекают по слитной и стадийной схемам, обычно в разных температурных интервалах.
- По слитной схеме часто осуществляются **гомогенные** каталитические реакции при температурах 300...400K и ферментативные реакции.
- По стадийной схеме протекают, как правило **гетерогенные** каталитические реакции при температурах 600...800K.

Обе приведенные схемы отражают общую и характерную особенность механизма протекания каталитических реакций, а именно **цикличность**. В каталитических реакциях один и тот же активный центр или молекула катализатора может многократно (10³-10¹¹раз) вступать в химическое взаимодействие с молекулами реагента.

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПРИ ГОМОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

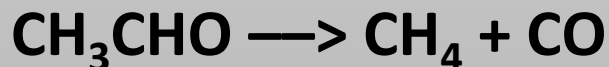
В случае гомогенно-каталитических процессов катализатор образует с реагентами промежуточные реакционноспособные продукты. Рассмотрим некоторую реакцию



В присутствии катализатора осуществляются две быстро протекающие стадии, в результате которых образуются частицы промежуточного соединения АК и затем (через активированный комплекс АВК[#]) конечный продукт реакции с регенерацией катализатора:

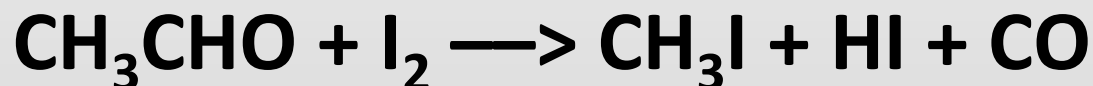


Примером такого процесса может служить реакция разложения ацетальдегида, энергия активации которой $E_A = 190$ кДж/моль:



ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПРИ ГОМОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

В присутствии паров йода этот процесс протекает в две стадии:



Уменьшение энергии активации этой реакции в присутствии катализатора составляет 54 кДж/моль; константа скорости реакции при этом увеличивается приблизительно в 10⁵ раз.

Кисотно-основной гомогенный катализ

Наиболее распространенным типом гомогенного катализа является кислотный катализ, при котором в роли катализатора выступают ионы водорода H^+ .

По Аррениусу, кислота – соединение, дающее при диссоциации в воде катионы H^+ , а основание – анионы OH^- .

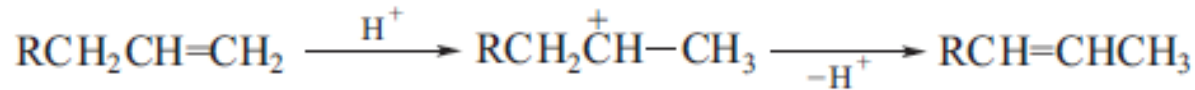
По Бренстеду, кислота – вещество, являющееся донором протона, а основание – акцептором протона.

По Льюису, кислота – это акцептор неподелённой пары электронов, а основание – вещество, являющееся донором неподелённой пары электронов, которая может быть использована для образования устойчивой электронной конфигурации другого атома.

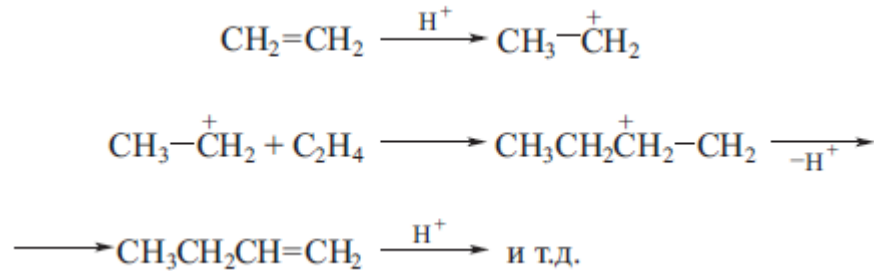
В качестве катализаторов этих процессов применяют протонные кислоты: H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , толуолсульфо кислоту и т.п. в водных или смешанных растворах; апротонные кислоты: $AlCl_3$, $SnCl_4$, BF_3 и др., а также сверхкислоты в неводных средах. В меньшей степени при катализе основаниями используются водные растворы щелочей, например KOH .

Примеры химических превращений, катализируемых кислотами Брэнстеда

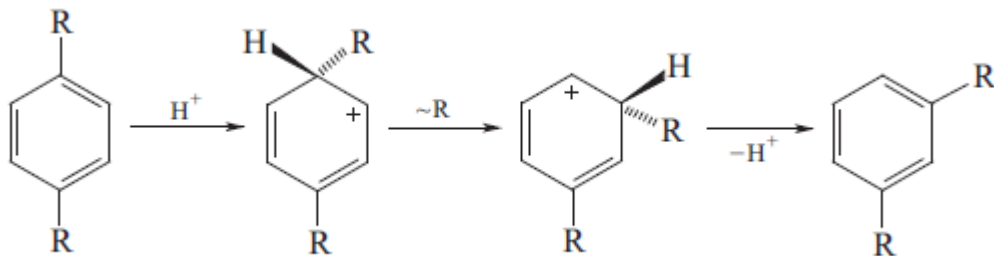
Перемещение двойной связи



Ионная полимеризация



Изомеризация



Примеры химических превращений, катализируемых кислотами Льюиса

В качестве катализаторов важнейших реакций основного и тонкого органического синтеза широко используются апротонные кислоты – электронейтральные молекулы галогенидов металлов и бора: ZnCl_2 , AlCl_3 и AlBr_3 , GaCl_3 и GaBr_3 , SnCl_4 , SbCl_5 , BF_3 и др.

Реакция Фриделя–Крафтса – алкилирование ароматических соединений алкилгалогенидами в присутствии безводных галогенидов алюминия



Окислительно-восстановительный гомогенный катализ

Окислительно-восстановительные реакции - это процессы, которые протекают с **изменением степеней окисления** атомов в реагирующих веществах

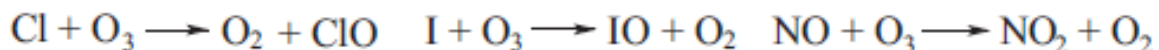
Разложение перекиси водорода



Нитрозный способ получения серной кислоты (газофазная реакция)



Разрушение озонового слоя



Металлокомплексный катализ

Ионы металлов имеют ряд преимуществ перед протоном.

Большой заряд ионов металлов позволяет им связываться не с одним, а с двумя и более донорными атомами молекул реагента и тем самым обеспечивать более высокую степень их поляризации.

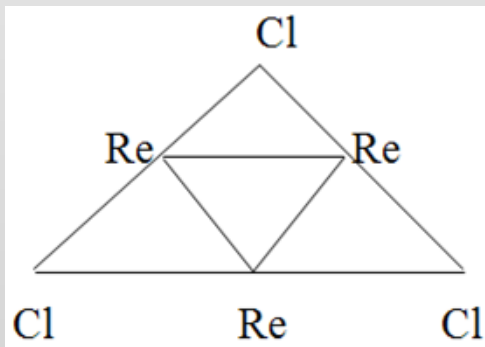
Основная группа таких металлов имеет частично заполненные d-орбитали. Лигандами могут быть как неорганические (галогены, CO), так и органические группы.

Лиганд	Металлокомплекс	Лиганд	Металлокомплекс
Водород	$\text{HRh}(\text{PPh}_3)_4$	Метил	$(\text{CH}_3)\text{CoX}_2\text{PPh}$
Кислород	$\text{O}_2 \cdot (\text{TPP}) \cdot \text{Ru}$	Алкен	$(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PtCl}_3$
Монооксид углерода	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	Диен	$(\text{C}_4\text{H}_6)\text{Fe}(\text{CO})_3$
Азот	$[(\text{NH}_3)_5\text{RuN}_2]\text{X}_2$	Арен	$(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$

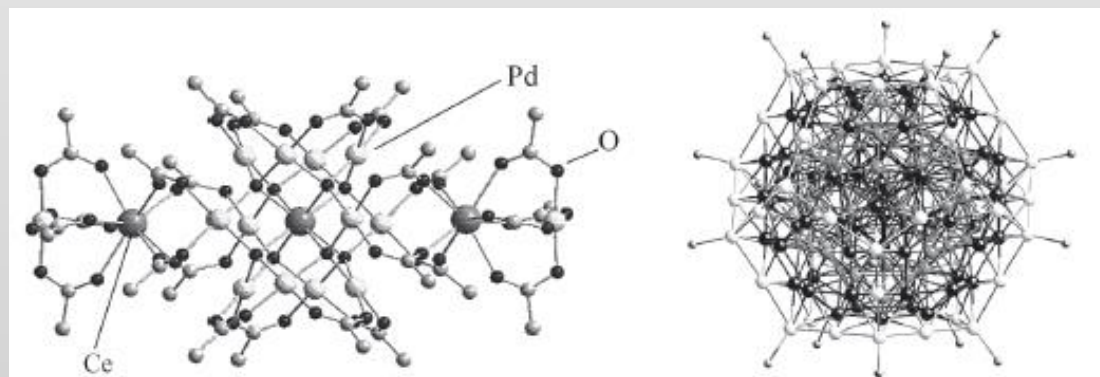
Здесь PPh_3 – трифенилфосфин, X – галогенид, TPP – тетрафенилпорфиринат железа, Ru – пиридин.

Металлокомплексный катализ

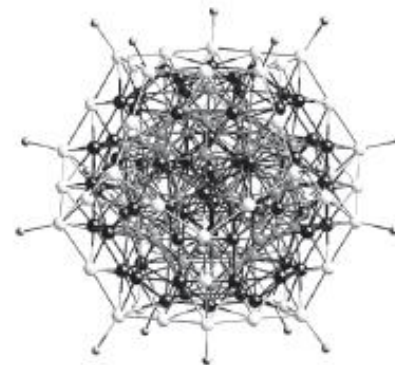
Примеры металлокомплексных катализаторов (кластеров)



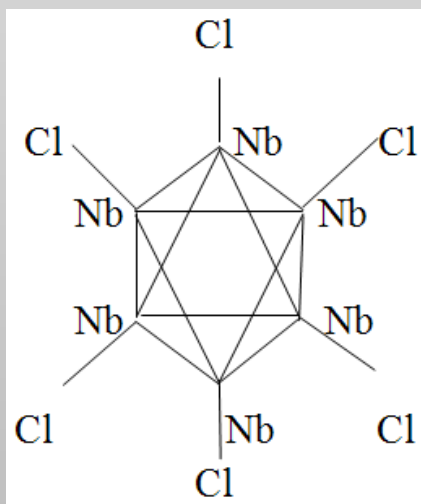
Структура комплекса Re_3Cl_3



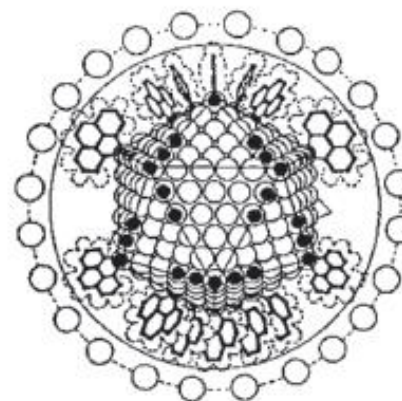
$\text{Pd}_{14}\text{Ce}_3\text{O}_8(\text{MeCOO})_{24}$



$\text{Pd}_{157}\text{Pt}_7(\text{CO})_{72}(\text{PPh}_3)_{20}$



Структура комплекса Nb_6Cl_6

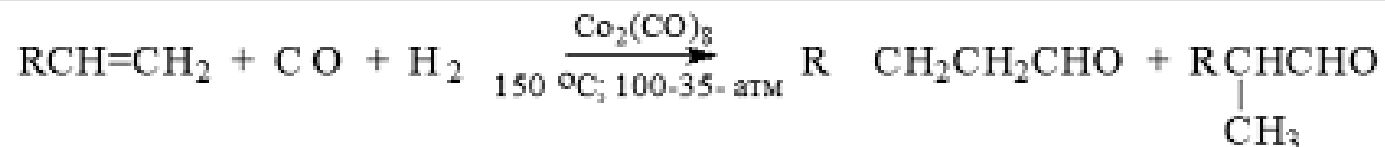


$\text{Pd}_{561}(\text{Phen})_{60}(\text{OAc})_{180}$

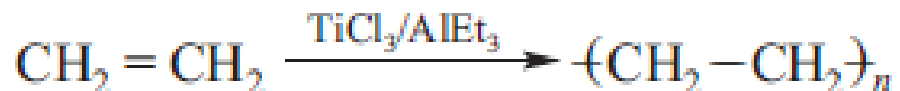
Металлокомплексный катализ

Промышленно-важные металлокомплексные каталитические процессы

Реакция гидроформилирования или оксосинтез



Полимеризация алкенов на катализаторах Циглера-Натта



Вакер-процесс

