

КАТАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

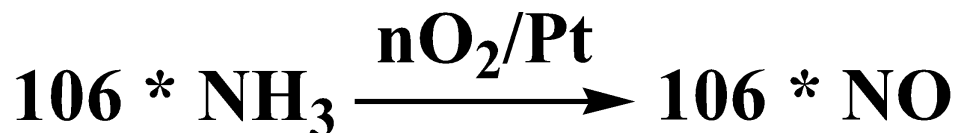
В настоящее время каталитические процессы широко используются в органическом синтезе (реакции гидрирования, восстановления и т.д., которые проводят на никелевом катализаторе). В основном органическом и нефтехимическом синтезе широко используются каталитические методы: гидроформилирование, гидроксикарбоксилирование, полимеризация, диспропорционирование (метатезис), окисление, синтезы на основе CO и H₂ и др. Считается, что до 80% современных технологических процессов – каталитические.

Катализ – изменение скорости химической реакции при воздействии веществ (**катализаторов**) (Кат), которые участвуют в реакции, но не входят в состав готовых продуктов.

Катализатор не находится в стехиометрическом соотношении с продуктами и реагентами, он регенерируется после каждого цикла превращений.

В зависимости от того, ускоряет Кат реакцию или замедляет, различают **положительный** и **отрицательный катализ**. Причем термин **катализатор** относят к веществам, ускоряющим реакцию, а вещества, замедляющие ее, называют **ингибиторами**. В том случае, когда действие на реакцию оказывают промежуточные или конечные продукты, такой процесс называется **автокаталитическим**.

Характерно, что небольшие количества Кат ускоряют превращения больших количеств реагирующих веществ. Так на одной части Pt-Кат способны окислиться 106 частей аммиака).



Различают: гомогенный и гетерогенный катализ.

При **гомогенном катализе** Кат и реагирующие вещества находятся в одной фазе. При **гетерогенном** – Кат образует самостоятельную фазу, отделенную границей раздела от фазы, в которой находятся реагирующие вещества.

Гетерогенно-гомогенный катализ: реакция начинается на поверхности твердого Кат, а затем продолжается в объеме.

Межфазный катализ – катализ на границе двух несмешивающихся жидкостей. При этом роль Кат состоит в переносе реагентов между фазами.

Микрогетерогенный катализ - катализ коллоидными частицами в жидкой фазе (мицеллы ПАВ).

Исключительную роль в процессах, протекающих в живых организмах, играет ферментативный катализ, обусловленный действием ферментов.

Эффективность Кат часто характеризуют «числом оборотов», а именно числом молей реагентов n , превращенных одним молем Кат в секунду.

Катализаторы	n (моль реаг.)/(моль кат.·с)
Нуклеофильные	$10^{-7} \div 10^{-2}$
Металлокомплексные	$1 \div 10^4$
Ферменты	$10^2 \div 10^5$

Важным компонентом промышленных Кат являются **активаторы** (**промоторы**) - вещества, добавление которых к Кат в малых количествах увеличивает его активность, селективность, устойчивость.

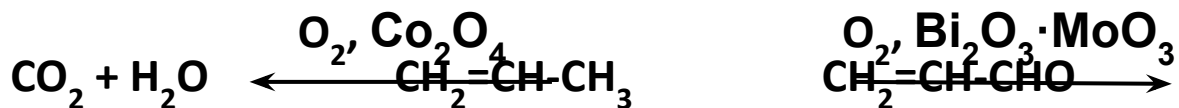
Если промотор добавляется к катализатору в больших количествах (десятки %) или он сам по себе каталитически активен, то такой катализатор является **смешанным**.

Вещества, воздействие которых приводит к уменьшению активности Кат, называются **каталитическими ядами** (ингибиторами).

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТАЛИЗА

Все каталитические процессы – самопроизвольные реакции, протекающие в направлении убыли энергии Гиббса. **При этом Кат не смещает положения равновесия химической реакции**, но ускоряет как прямую, так и обратную реакции. В этом случае положение равновесия достигается быстрее, чем в случае некаталитической реакции.

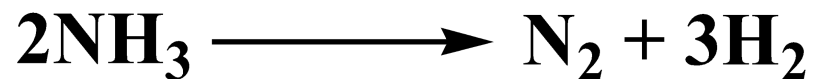
Если возможно протекание нескольких реакций одновременно, то Кат не обязательно ускоряет термодинамически выгодную реакцию. Например, пропилен в присутствии смешанного катализатора $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3$ окисляется до акролеина, а в присутствии Co_2O_4 окисляется полностью.



Мерой селективности (избирательности) действия Кат является отношение скорости реакции, ведущей к накоплению i -го продукта, к суммарной скорости превращения исходных веществ во всех возможных реакциях j :

$$\text{селективность} = \frac{v_i}{\sum_{j=1}^n v_j}$$

Энергия активации каталитической реакции значительно меньше, чем той же реакции без катализатора. Например, энергия активации некатализируемой реакции



равна 300, а катализируемой (Pt) 150 кДж/моль.

Уменьшение энергии активации объясняется тем, что при катализе реакция протекает по иному механизму, который складывается из элементарных стадий с меньшими энергиями активации, чем некаталитическая реакция.

МЕХАНИЗМ КАТАЛИЗА

Рассмотрим реакцию $A \rightarrow B$ протекающую без катализатора и в присутствии катализатора К. Пусть некаталитическая реакция протекает через переходное состояние TS_0 (AB^\ddagger) и характеризуется энергией активации ΔE_0 (рис. 1).

В присутствии Кат эта реакция может протекать как **одностадийный**, так и **стадийный процесс** (рис. 2)

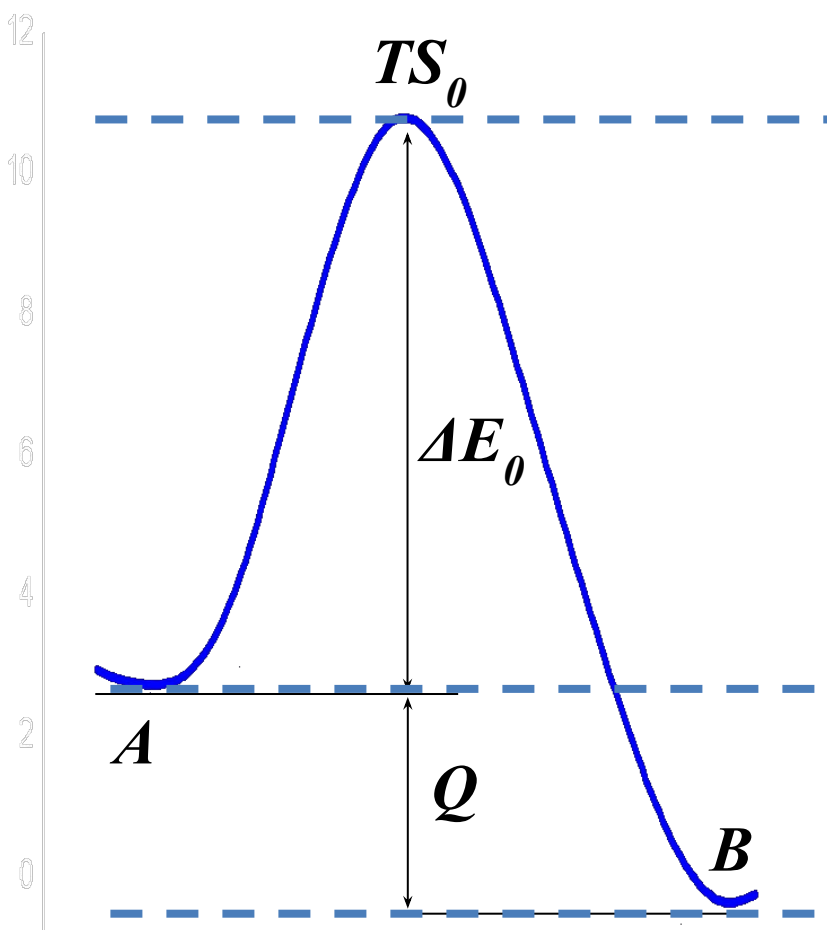
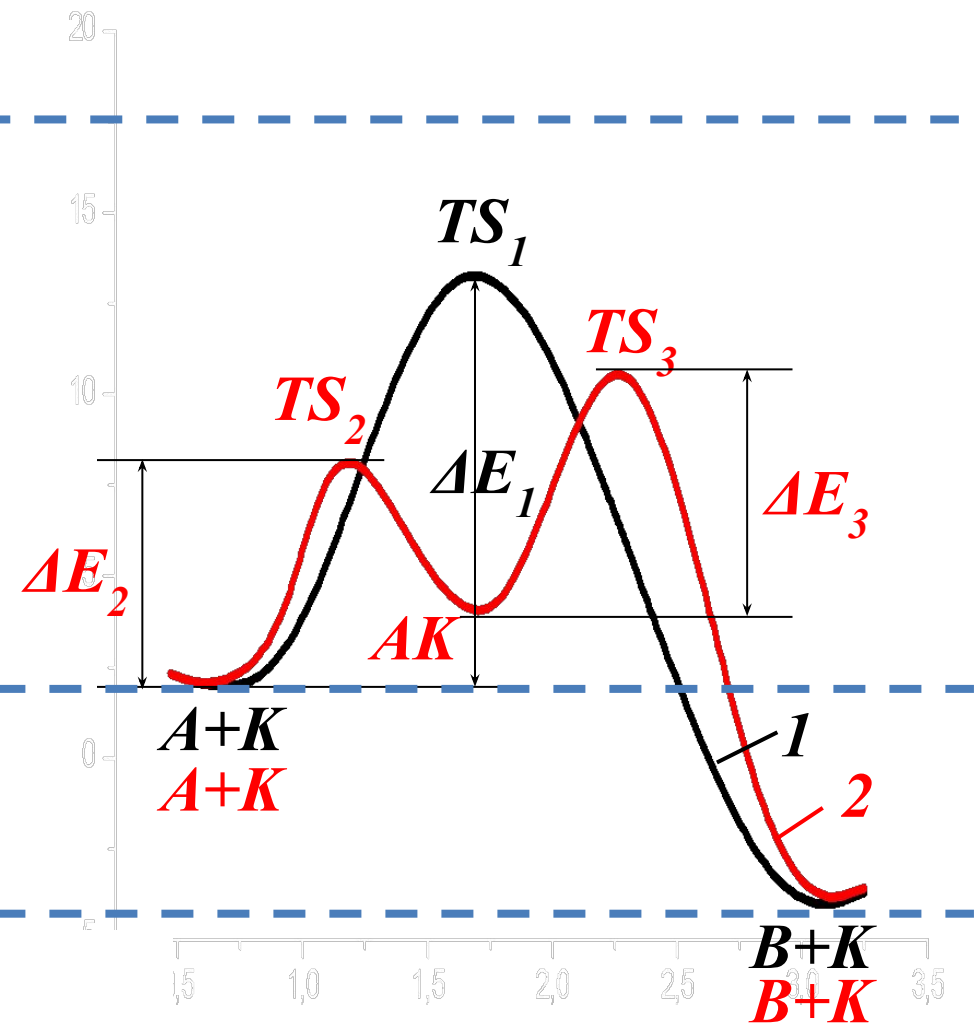


Рис. 1. Реакции $A \rightarrow B$ без Кат.



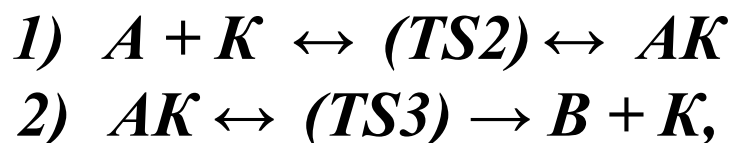
*Рис. 2. Реакции $A \rightarrow B$ в присутствии Кат:
 1 – одностадийный механизм,
 2 – стадийный механизм*

Одностадийные процессы катализа (ассоциативные, слитные) протекают по схеме:



В этом случае Кат (K) не образует устойчивых промежуточных соединений с реагентами, но входит в активированный комплекс **TS1** (AK^\ddagger). Реакция проходит с преодолением одного активационного барьера, разделяющего начальное и конечное состояния системы, т.е. как и некаталитическая реакция, но с меньшим значением энергии активации ($\Delta E_1 < \Delta E_0$) (рис.2, кривая 1).

При стадийном механизме катализа реакция $A \rightarrow B$ заменяется совокупностью стадий:



где AK устойчивое промежуточное соединение реагента A и катализатора K . Первая стадия протекает с преодолением активационного барьера (ΔE_2 , **TS2**), разделяющего начальное состояния системы и AK , вторая - (ΔE_3 , **TS3**) характеризует превращение AK в продукт B (рис.2, кривая 2). 7

Энергии активации обеих стадий меньше, чем в случае реакции без Кат.

$$(\Delta E_2, \Delta E_3 < \Delta E_0)$$

Таким образом, независимо от механизма катализа (стадийного или слитного) каталитическая реакция протекает всегда с более низкой энергией активации по сравнению с некаталитической реакцией.

Катализ – избирательное ускорение одного из термодинамически возможных направлений реакции в присутствии веществ (катализаторов), многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с субстратами и восстанавливающих свой химический состав после каждого цикла промежуточных взаимодействий.

В органическом синтезе широкое применение нашли как гомогенные (гомогенный катализ), так и гетерогенные Кат (гетерогенный катализ).

ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

При гомогенном катализе Кат и реагирующие вещества находятся в одной фазе.

Гомогенный катализ можно разделить на:

- кислотно-основной;
- металлокомплексный;
- окислительно-восстановительный;
- гомогенный газофазный;
- ферментативный.

ГОМОГЕННЫЙ КИСЛОТНЫЙ И ОСНОВНОЙ КАТАЛИЗ

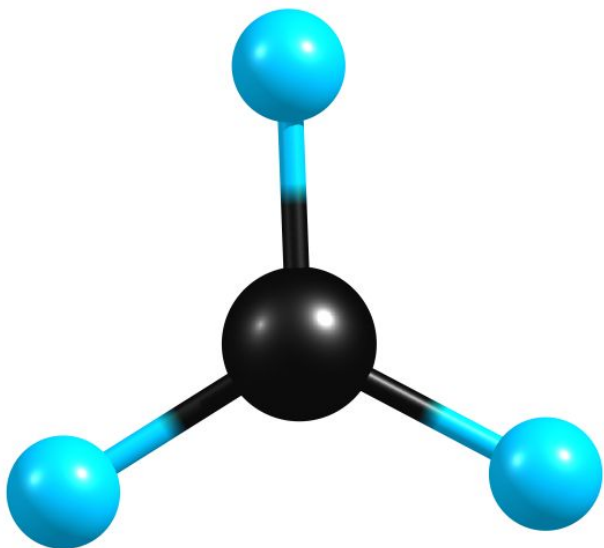
В настоящее время катализ в присутствии кислот и оснований широко используется в многотоннажном органическом синтезе и нефтепереработке. Это алкилирование олефинами и изомеризация парафиновых и ароматических углеводородов, полимеризация непредельных соединений, галогенирование, гидролиз, сульфирование, нитрование и т.д.

В качестве кислотных катализаторов в воде и водно-органических растворителях используют протонные кислоты (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , PhSO_3H , и др.), в неводных растворителях апротонные кислоты (AlCl_3 , FeCl_3 , BF_3 и др.) или сверхкислоты (HF-SbF_5 , $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5$ и др.).

В основном катализе в водных, водно-органических и органических средах в качестве катализаторов используются оксиды и гидроксиды щелочных металлов, амины (как правило третичные, пиридин, имидазол), а также галогенид-, карбонат- и фосфат-анионы.

В реакциях, катализируемых кислотами и основаниями, основными промежуточными частицами являются **карбокатионы** и **карбоанионы**.

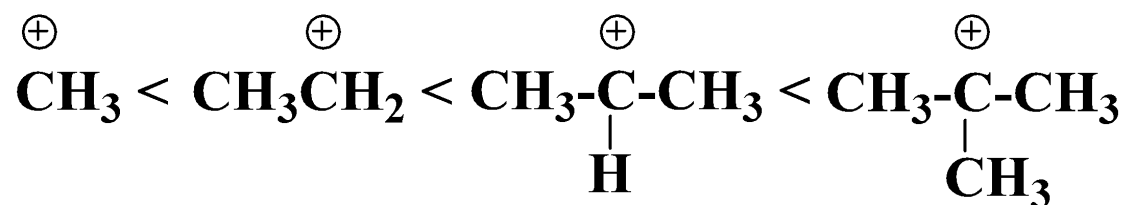
Карбокатионы - это органические ионы с положительным зарядом, локализованным на атоме углерода с четным числом электронов. Положительный заряд карбокатионного центра может быть делокализован в результате взаимодействия с окружающими структурными фрагментами.



Карбокатион CH_3^+ по конфигурации плоский, положительно заряженный атом углерода находится в состоянии sp^2 -гибридизации, а свободная p -орбиталь расположена перпендикулярно плоской структуре реакционного центра.

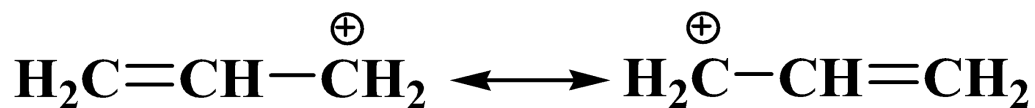
Стабилизация алифатических карбокатионов осуществляется за счет индуктивного эффекта и эффекта сверхсопряжения (гиперконъюгации) и увеличивается в ряду карбокатионов:

первичный < вторичный < третичный < четвертичный

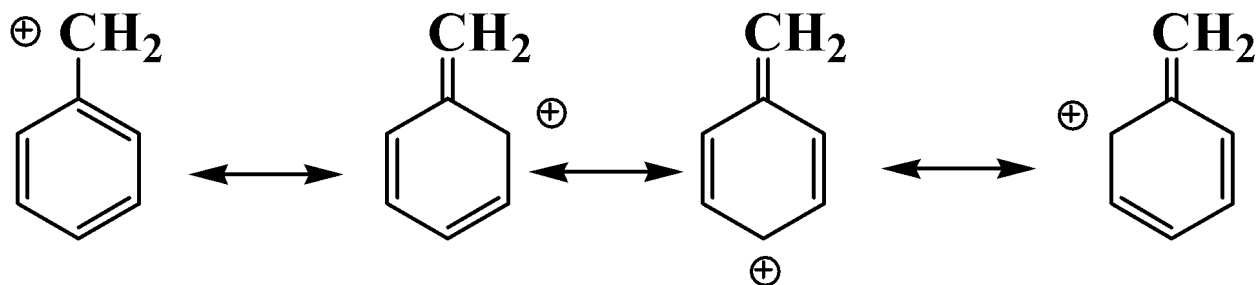


При этом с ростом стабильности уменьшается реакционная способность карбокатионов в ряду: первичный > вторичный > третичный.

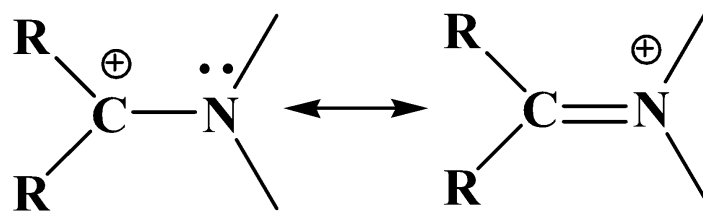
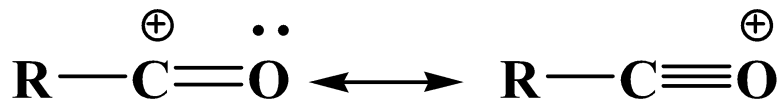
В случае сопряженных соединений основным фактором, определяющим стабильность карбокатионов, является делокализация положительного заряда за счет эффекта сопряжения:



аллил-катион



бензил-катион



Стабильность арилметильных катионов растет в ряду:



В этом же ряду уменьшается их реакционная способность. При наличии в *орто*- и *пара*-положениях ЭД заместителей устойчивость арилметильных катионов повышается.

На устойчивость карбокатионов оказывают влияние также среда и температура. В частности, алкильные катионы не устойчивы в растворах сильных кислот (H_2SO_4), однако в суперкислых средах многие из них могут сохраняться длительное время. При этом с понижением температуры устойчивость карбокатионов растет.

Образование карбкатионов осуществляется следующим образом:

1. Гетеролитическое расщепление σ -связи.

Карбкатионы образуются главным образом в полярных растворителях, так как в этом случае затраты энергии, необходимые для гетеролитического разрыва связи, компенсируется сольватацией ионов:



Ионоген

*Тесная
ионная пара*

*Разделенная
ионная пара*

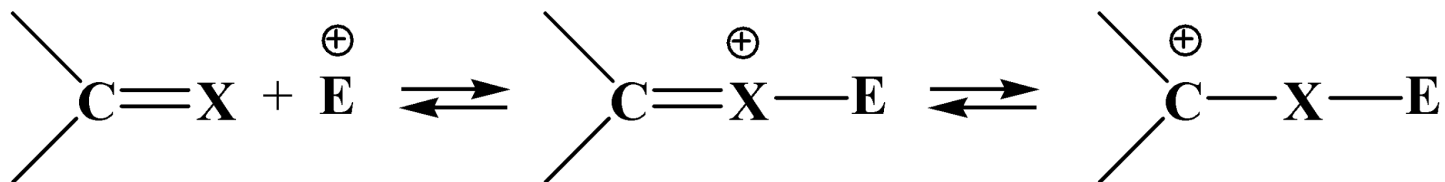
*Свободно
сольватированные
ионы*

Ионной парой называют два разноименно заряженных иона с общей сольватной оболочкой.

Растворители с достаточно высокой диэлектрической проницаемостью ϵ (например, вода) способны снизить сильное электростатическое взаимодействие между ионами с разноименными зарядами до такой степени, чтобы ионные пары смогли диссоциировать на свободно сольватированные ионы.

В малополярных растворителях образуются разделенные растворителем (одна или более молекул растворителя) ионные пары, а не полностью диссоциированные частицы.

2. Присоединение электрофила к ненасыщенной функциональной группе.

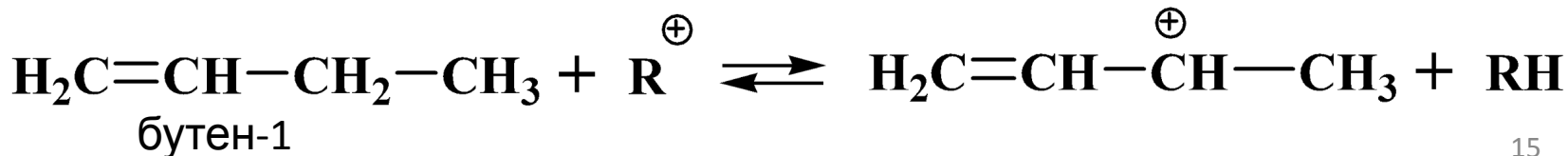
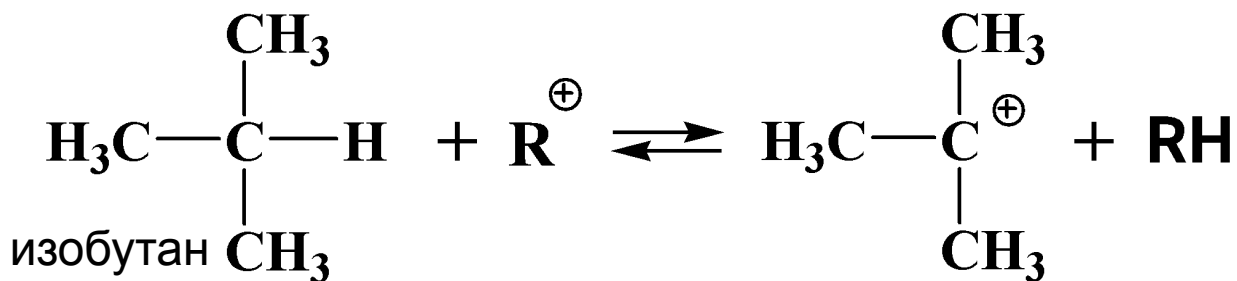


где $\text{X} = \text{O}, \text{NR}', \text{S}, \text{C}$

Протекание реакции зависит от силы электрофила, наличия заместителей, стабилизирующих карбокатион, и диэлектрической проницаемости среды.

Карбокатионы могут участвовать в различных реакциях, например,

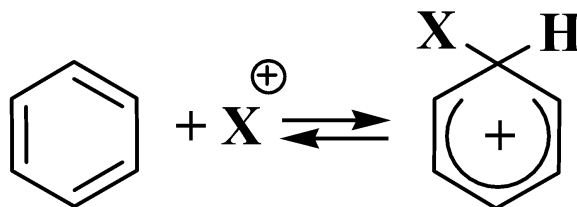
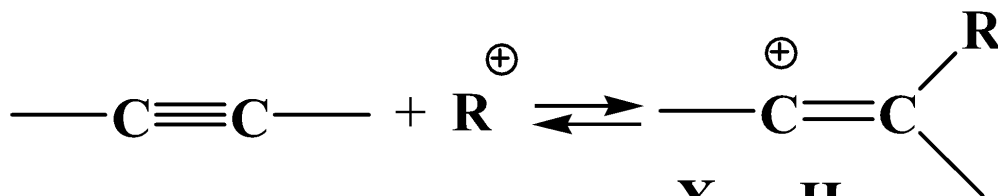
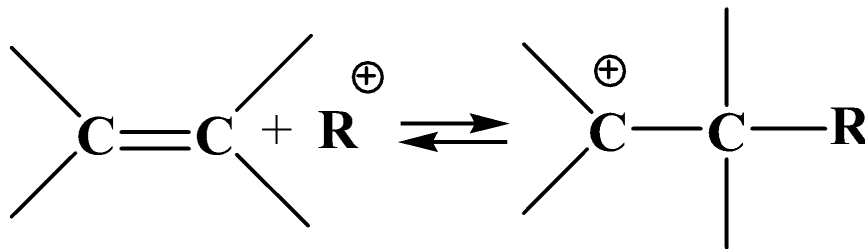
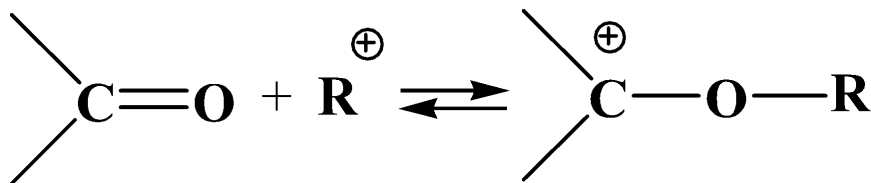
1. Отрыв гидрид-иона от молекулы алкана или олефина. Реакция протекает по C—H-связи с преимущественным образованием наиболее устойчивого карбокатиона.



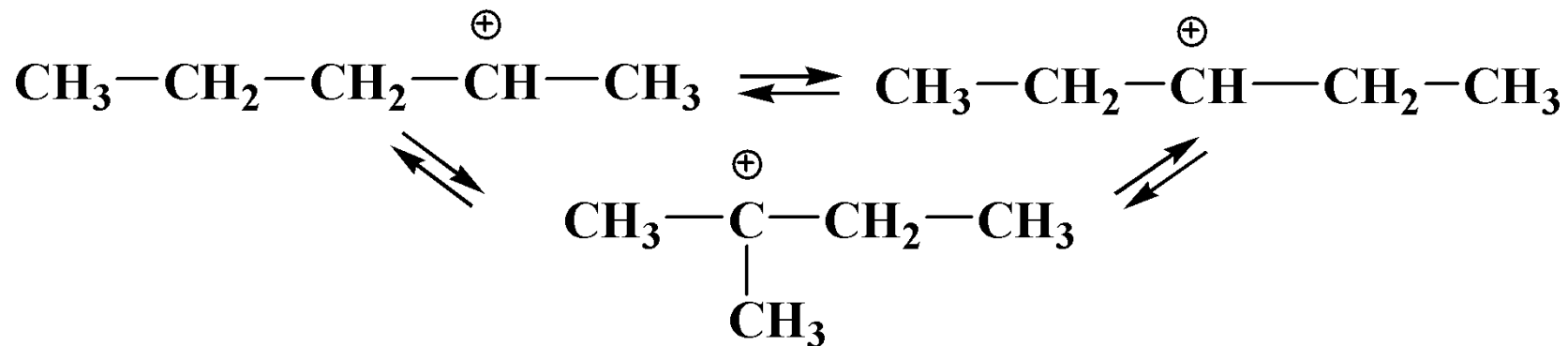
Активность карбокатионов в реакции отрыва гидрид-иона молекулы углеводорода изменяется в ряду:



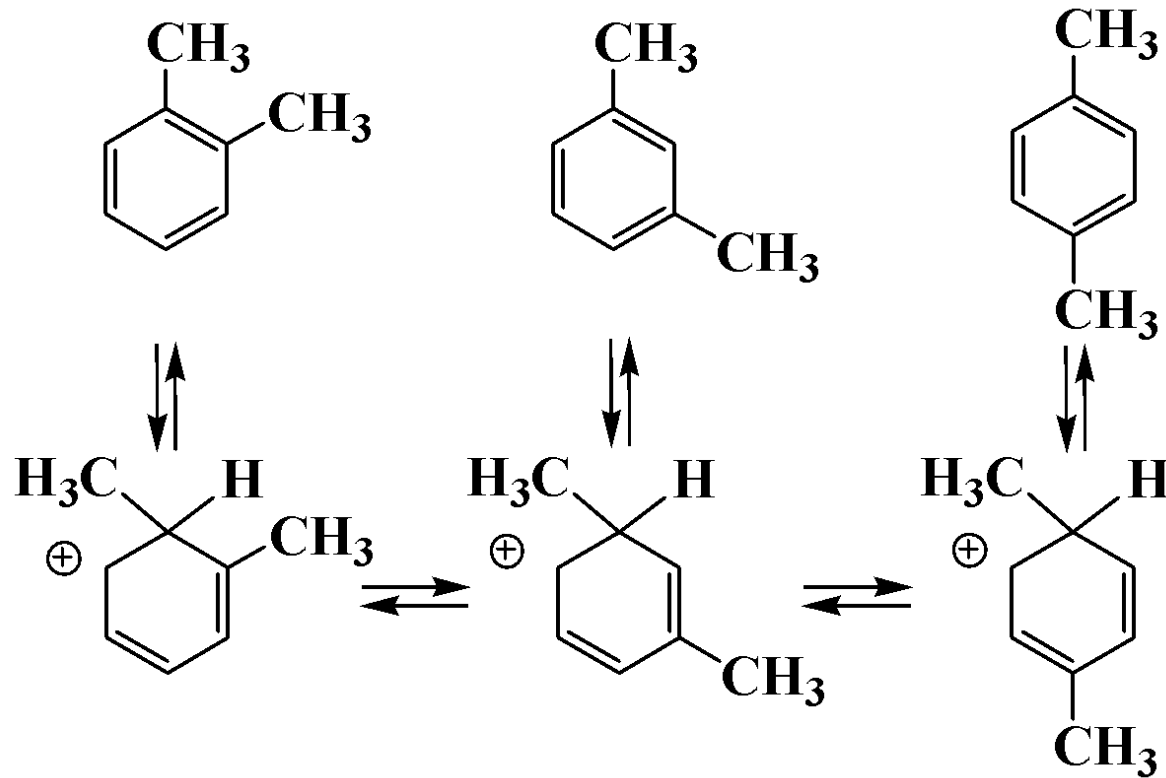
2. Присоединение карбокатионов по ненасыщенной связи и ароматическому кольцу:



3. Изомеризация карбокатионов без изменения и с изменением углеродного скелета. Причем изомеризация без изменения углеродного скелета путем миграции гидрид-иона по цепи протекает наиболее легко. Однако с повышением температуры вклад скелетной изомеризации растет.

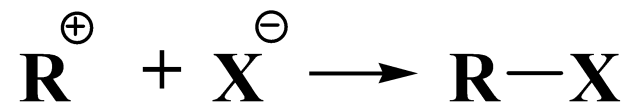


Изомеризация ксилолов



При этом в смеси образуется около 50 % наиболее термодинамически стабильного продукта *мета*-ксилола.

4. Взаимодействие карбокатионов с нуклеофилами:



где $\mathbf{X}^- = \mathbf{F}^-, \mathbf{Cl}^-, \mathbf{Br}^-, \mathbf{CN}^-, \mathbf{OH}^-, \mathbf{NH}_2^-$

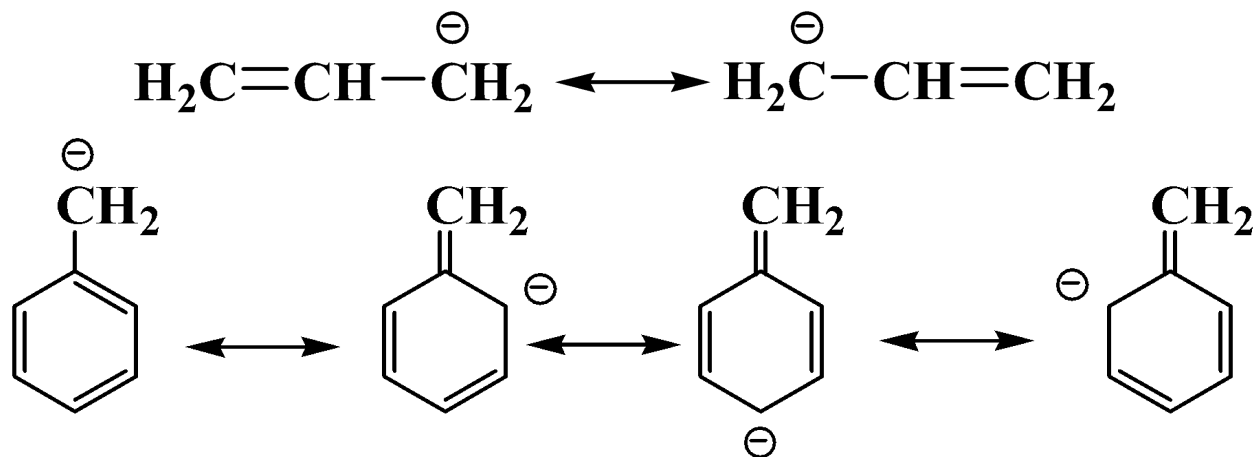


где $\mathbf{HX} = \mathbf{H}_2\mathbf{O}, \mathbf{RCOOH}, \mathbf{ROH}, \mathbf{RSH}, \mathbf{RNH}_2$

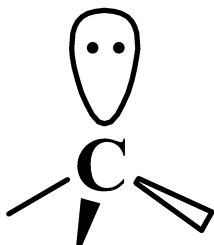
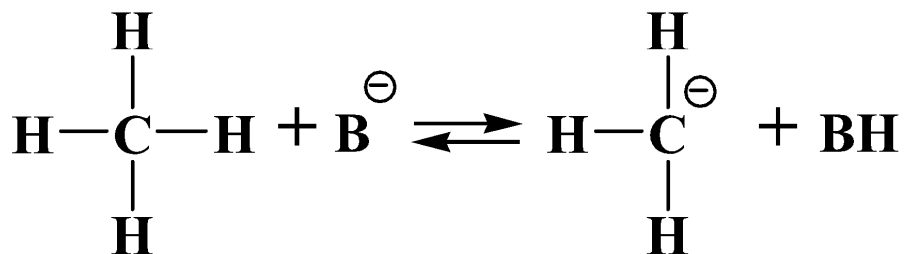
Карбанионы

В промышленном органическом синтезе также широко используются реакции, протекающие с участием карбанионов: нуклеофильное замещение, присоединение и конденсация по карбонильной группе, анионная димеризация и полимеризация и др.

Карбанионы - это отрицательно заряженные органические ионы с четным числом электронов, отрицательный заряд которых сконцентрирован на одном или нескольких углеродных атомах:



Алкиланионы представляют собой производные метиланиона, формально генерируемого в результате протолитической реакции.



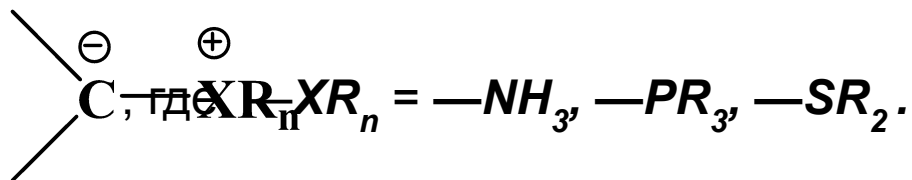
Карбанион имеет пирамидальное строение, причем свободная электронная пара занимает sp^3 -гибридную орбиталь углерода.

Ввиду малой электроотрицательности углерода для образования карбанионов необходимы фрагменты, стабилизирующие отрицательно заряженную частицу и вызывающие смещение равновесия протолитической реакции вправо.

Так, карбанионный центр в алифатических карбанионах стабилизируется ЭА заместителями.

В случае ароматических соединений стабилизация карбанионов происходит в результате делокализации неподеленной пары электронов с участием ароматической системы. ЭА заместители $-\text{NO}_2$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{COR}$, $-\text{CO}_2\text{R}$ и др. усиливают делокализацию.

Особую группу карбанионов образуют илиды - соединения, в которых рядом с карбанионным центром находится положительный ониевый центр:

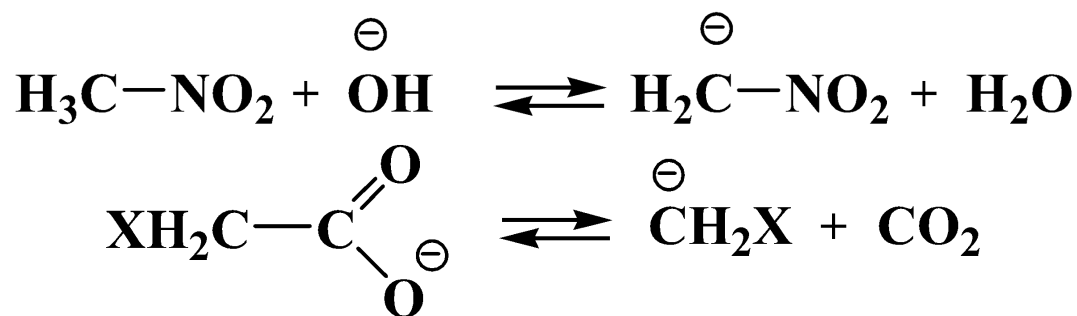


Соединения этой группы существенно отличаются по реакционной способности от углеводородных карбанионов.

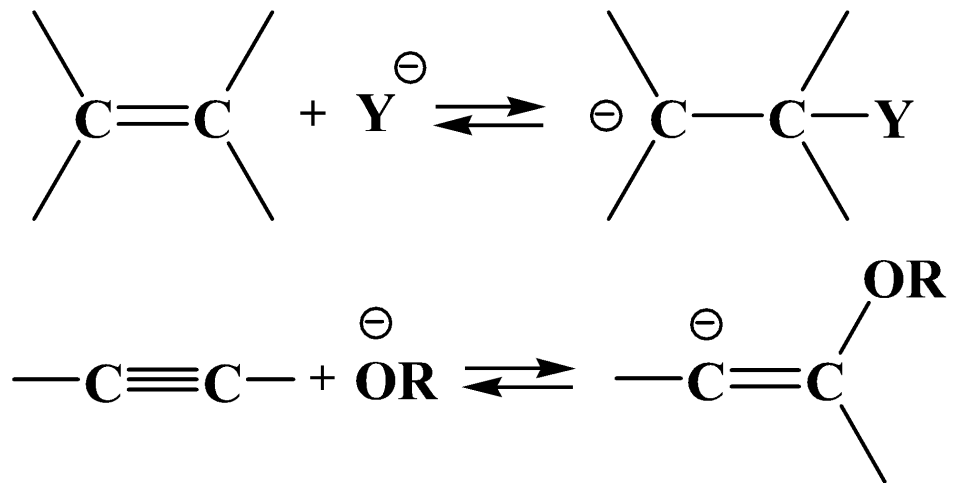
Карбанионы образуются в полярных растворителях и могут находиться в виде тесной ионной пары, сольваторазделенной ионной пары или в виде сольватированных ионов.

Известны два основных метода получения карбанионов:

1. Депротонирование С—Н-кислот под действием оснований или в результате декарбоксилирования.



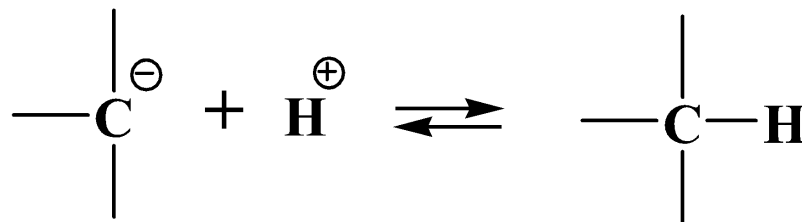
2. Присоединение нуклеофилов к кратной углерод-углеродной связи



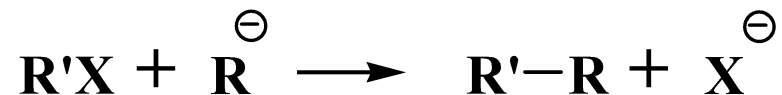
Наличие у ненасыщенной связи электроноакцепторных заместителей (---NO_2 , ---CCl_3 , ---CN , ---COR , ---COOR), стабилизирующих карбанионный центр, ускоряет реакции.

Реакций карбанионов

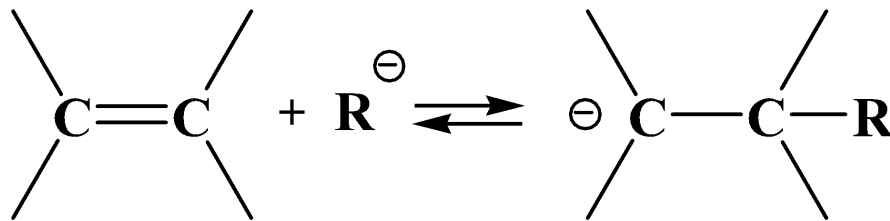
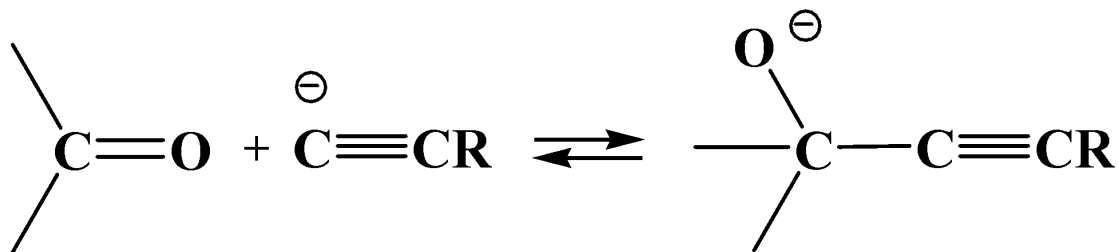
1. Протонирование карбанионов:



2. Замещение у насыщенного атома углерода (S_N1 , S_N2)



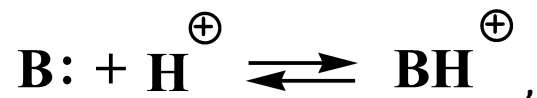
3. Нуклеофильное присоединение к ненасыщенным группам (полимеризация)



Функции кислотности Гаммета

В промышленности многие органические реакции проводится в концентрированных растворах сильных минеральных кислот или оснований в воде, в полярных органических растворителях или в смесях воды с органическими растворителями, в олеуме различных концентраций, смеси серной и хлорсульфоновой или фторсульфоновой кислот (в суперкислотах) и т. д. В этих случаях значения pK_a и pK_b не отражают в полной мере кислотные или основные свойства реакционной среды, так как pK_a и pK_b относятся к разбавленным растворам кислот и оснований в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью (вода).

Л. Гаммет и А. Дейруп (1932) предложили индикаторный метод. При введении индикатора в количестве, не нарушающем протолитического равновесия в реакционной системе, происходит обратимая реакция между индикатором (В:) и средой:



где H^+ - все источники протонов среды.

Тогда константа кислотности индикатора в растворе будет равна

$$K_A^{BH^+} = \frac{a_B a_{H^+}}{a_{BH^+}} = \frac{\gamma_B [B] a_{H^+}}{\gamma_{BH^+} [BH^+]},$$

где γ_B и γ_{BH^+} коэффициенты активности.

Кислотность среды по Гаммету:
$$h_0 = \frac{\gamma_B a_{H^+}}{\gamma_{BH^+}}$$

Кислотность среды h_0 будет являться кислотной характеристикой раствора только в том случае, если отношение коэффициентов активности индикатора равно отношению коэффициентов активности какой-либо группы протонированных оснований (CH^+) раствора (постулат Гаммета), т. е.

$$\frac{\gamma_B}{\gamma_{BH^+}} = \frac{\gamma_C}{\gamma_{CH^+}}$$

Имея набор структурно-подобных индикаторов, в качестве которых Гаммет использовал замещенные нитроанилины, можно определить кислотность среды в широком диапазоне ее изменения по формуле:

$$H_0 = pK_A^{BH^+} + \lg \frac{[B]}{[BH^+]},$$

где $H_0 = -\lg h_0$ – функция кислотности Гаммета.

Функция H_0 характеризует протонирующую силу кислоты в данной среде, т. е. долю основания (индикатора или любого другого соединения с подобной структурой реакционного центра), переводимого в сопряженную кислоту.

Шкала кислотности H_0 является ценным критерием сравнения не только основных органических соединений, но и силы самих кислот. Так, 100 %-я серная кислота ($H_0 = -11,94$) проявляет примерно в 10^{13} раз более кислотные свойства, чем ее 0,1 н. раствор. Среды, превосходящие по кислотности 100 %-ю серную, называются "суперкислотными средами". Так, хлорсульфоновая кислота $H_0 = -12,8$, фторсульфоновая кислота $H_0 = -15,07$, олеум (при содержании серного ангидрида 75 % мол.) $H_0 = -14,96$.

Теория жестких и мягких кислот и оснований

Было показано, что легкость протекания кислотно-основной реакции зависит как от силы кислоты и основания, так и от другого свойства, называемого **жесткостью или мягкостью кислоты или основания**, предложенного Р. Пирсоном. Так, для реакции:



выражение константы равновесия K по Пирсону можно представить:

$$\lg K = S_A S_B + \delta_A \delta_B$$

где S_A , S_B - соответственно сила кислоты A и основания B ; δ_A , δ_B - параметры, характеризующие **жесткость** или **мягкость кислоты** и **основания** (мера поляризуемости) и отражающие способность кислот и оснований удерживать электроны.

Жесткие кислоты - кислоты, в которых атом акцептора пары электронов имеет низшую вакантную орбиталь (НСМО) с низкой энергией, как правило, положительно заряжен, имеет небольшой размер, мало способен к поляризации и не обладает легко возбудимыми внешними электронами (например, H^+ , Li^+ , Na^+ , BF_3 , $AlCl_3$, доноры водородных связей HX).

Жесткие основания - основания, в которых атом донора пары электронов имеет высшие занятые орбитали (ВЗМО) с низкой энергией, высокую электроотрицательность и трудно окисляется (например, F^- , Cl^- , NO^- , RO^- , H_2O , ROH , R_2O , NH_3 , R_3N).

Мягкие кислоты - кислоты, в которых атом акцептора пары электронов имеет низшую вакантную орбиталь (НСМО) с высокой энергией, малый положительный заряд, большой размер и легко возбудимые внешние электроны (например, Hg^+ , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Cu^+ , 1,3,5-тринитробензол, тетрацианоэтилен).

Мягкие основания - основания, в которых атом донора пары электронов имеет высшие занятые орбитали (ВЗМО) с высокой энергией, обладает большой поляризуемостью, низкой электроотрицательностью и легко окисляется (например, H^- , I^- , R^- , RS^- , RSH , R_2S , алкены, C_6H_6).

Самая "жесткая" кислота - протон, самая "мягкая" – CH_3Hg^+ , наиболее "жесткие" основания – F^- и NO^- , наиболее «мягкие» H^- и I^- .

При взаимодействии "жесткой" кислоты с "жестким" основанием связь возникает благодаря электростатическим силам: диполь-диполь, диполь-индуцированный диполь, ион-диполь и др. Поэтому энергия связи возрастает при увеличении разницы в электроотрицательностях (или разницы в потенциалах ионизации).

При взаимодействии “мягких” кислот с “мягкими” основаниями связь возникает за счет переноса электронов с ВЗМО донора на НСМО акцептора. Если энергия ВЗМО нуклеофила намного ниже энергии НСМО электрофила, то перенос будет незначительным. Прочность связи быстро увеличивается с уменьшением разности энергетических уровней изолированных атомов.

Классификация кислот и оснований по Пирсону

Кислоты		
Жесткие	Промежуточные	Мягкие
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Th^{4+} , BF_3 , $AlCl_3$, CO_2 , AlH_3 , $HHal$, RCO^+	Fe^{2+} , Co^{2+} , N^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Bi^{3+} , Rh^{3+} , NO^+ , SO_2^+ , R_3C^+ , $C_6H_5^+$	CH_3Hg^+ , Hg^+ , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Ag^+ , R^+ , I^+ , Br^+ , RO^+ , I_2 , Br_2 , карбены, хиноны
Основания		
Жесткие	Промежуточные	Мягкие
F^- , Cl^- , HO^- , RO^- , H_2O , ROH , R_2O , NH_3 , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}	NO_2^- , SO_3^{2-} , Br^- , N_3^- , C_6H_5N	H^- , I^- , CN^- , CO , RS^- , R_3C^- , $C_6H_5^-$

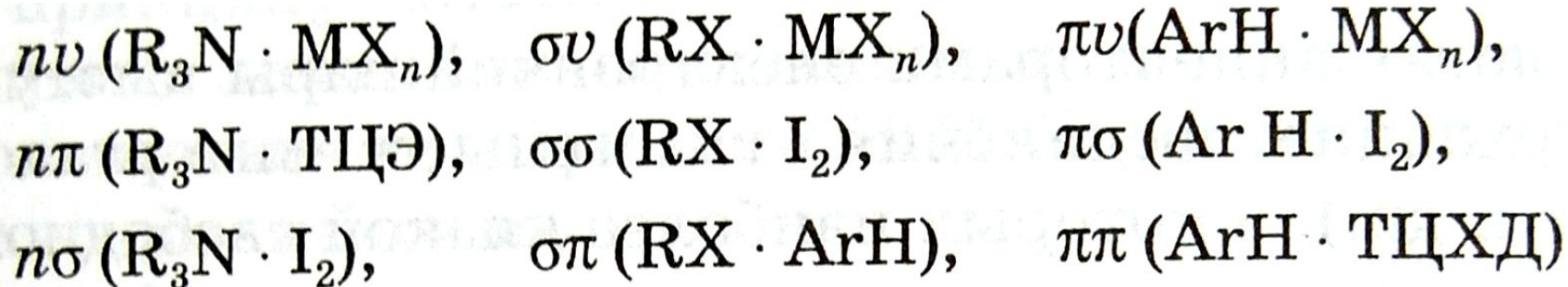
Согласно принципу ЖМКО, жесткие кислоты предпочтительно связываются с жесткими основаниями, а мягкие кислоты - с мягкими основаниями.

СОВРЕМЕННАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Основана на типе орбиталей, принимающих участие в образовании межмолекулярных донорно-акцепторных связей в кислотно-основном комплексе.

При таком подходе кислоты (акцепторы) разделяют на σ -, ν -(d -), и π -типы, а основания (доноры) - на n -, σ - и π -типы.

В образовании связи между кислотой и основанием принимает участие ВЗМО основания и НСМО кислоты, в результате чего можно получить девять типов донорно-акцепторных (кислотноосновных) комплексов:



где первыми в скобках указаны доноры, вторыми - акцепторы; ArH - ароматические углеводороды, R - алкил, M - металл, TЦЭ - тетрацианэтилен, TЦХД - тетрацианхинодиметан, X - галоген.

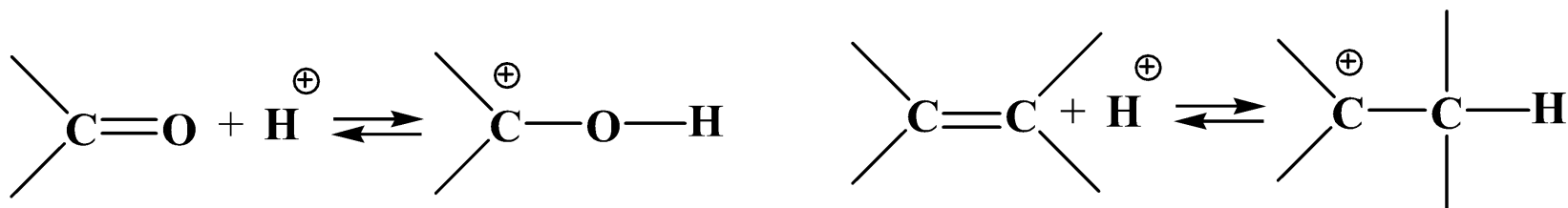
Кислотный катализ протонными кислотами

Связан с активацией реагента кислотой при протолитическом взаимодействии и последующим превращением активной частицы в моно- или бимолекулярной реакции в продукты с регенерацией катализатора. (Кат - H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , PhSO_3H , и др.),

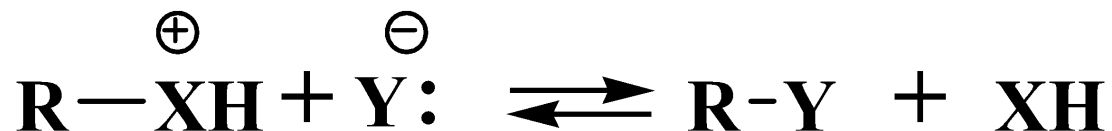
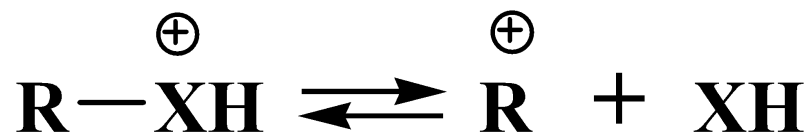
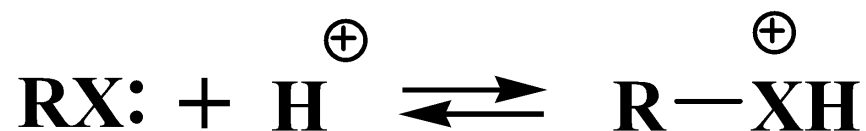
Реагенты:

1. Соединения, обладающие НПЭ:
 - кислородсодержащие (спирты, альдегиды, кетоны, эфиры, кислоты);
 - азот-, серу-, фосфорсодержащие соединения.
2. Соединения с ненасыщенными π-связями:
 - олефины, ацетилены, ароматические соединения.

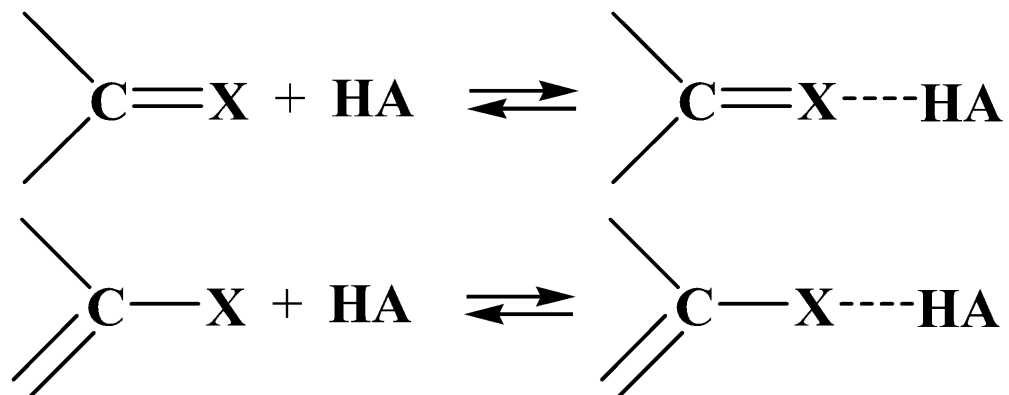
Протонирование приводит к увеличению положительного заряда на атоме углерода, т.е. повышению электрофильности реакционного центра в реакциях с нуклеофилами. Например:



Для насыщенной молекулы, имеющей НПЭ на гетероатоме **X:**, при протонировании происходит образование группы (**XH⁺**) с большей электроотрицательностью. Последняя способна отщепляться при моно- или бимолекулярной реакции с нуклеофилом:



Для слабых реагентов-оснований, слабых кислот-катализаторов в слабополярных растворителях кислотный катализ идет без полной передачи протона – с образованием комплексов с участием водородной связи:

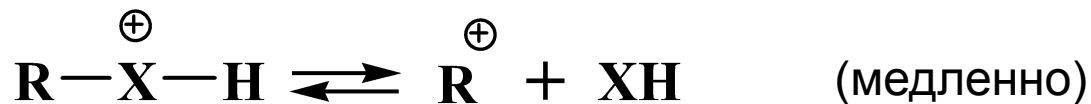


Комплексы с водородной связью менее активны в катализе, чем полностью протонированные реагенты.

Растворитель (SH) и его протонированная форма (SH₂)⁺, также могут принимать участие в активации реагента.

Кислотный катализ протонными кислотами возможен по двум механизмам: A-1 и A-2.

Механизм A-1 заключается в мономолекулярном распаде протонированной молекулы реагента по σ -связи на лимитирующей стадии:



Затем карбокатион быстро реагирует с нуклеофилом NuH (H_2O , ROH, RCOOH и др.)



Если уходящая группа $-\text{XH}$ примыкает к sp^3 -углероду (алкильная группа), реакция принадлежит к $A_{\text{Alk}}1$. Лимитирующая стадия таких реакций аналогична первой стадии реакции нуклеофильного замещения типа $S_{\text{N}}1$.

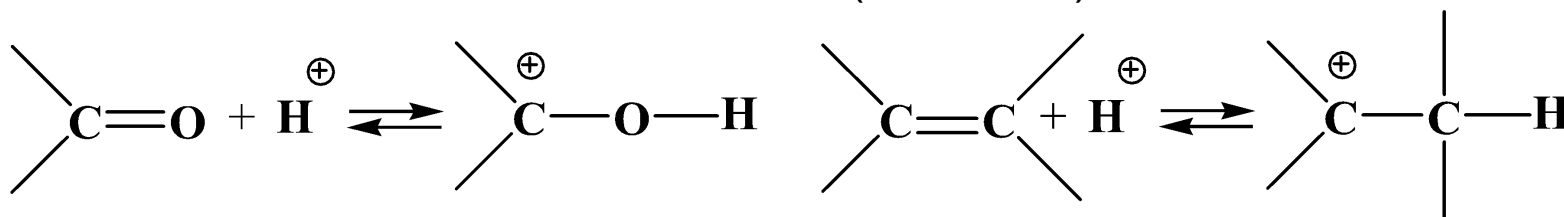
Примером реакции, протекающей по механизму $A_{\text{Alk}}1$, может служить дегидратация третичных спиртов, гидролиз простых эфиров с третичным атомом углерода, связанным с кислородом, гетеролитический распад полуацеталей, ацеталей (полукеталей, кеталей).

Ацетали и кетали - простые эфиры неустойчивых геминальных диолов, эфиры гидратированных альдегидов (ацетали) или кетонов общей формулы $\text{RR}'\text{C}(\text{OR}'')(\text{OR}''')$. У симметричных А. и к. $\text{R}'' = \text{R}'''$, у несимметричных, смешанных, $\text{R}'' \neq \text{R}'''$ разные. Соединения, у которых R'' или $\text{R}''' = \text{H}$, называются полуацеталами (полукеталами). [ХЭ]

По механизму A-1 протекает нитрование некоторых ароматических соединений азотной кислотой, катализируемое серной кислотой.

Механизм A-2 включает на лимитирующей стадии бимолекулярную реакцию активированного реагента со вторым реагентом-нуклеофилом с образованием продуктов реакции и регенерацией катализатора.

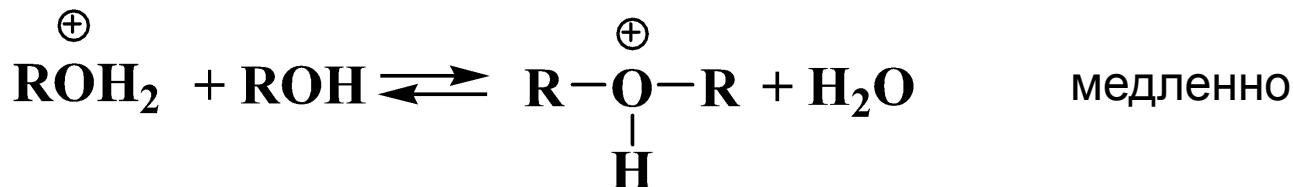
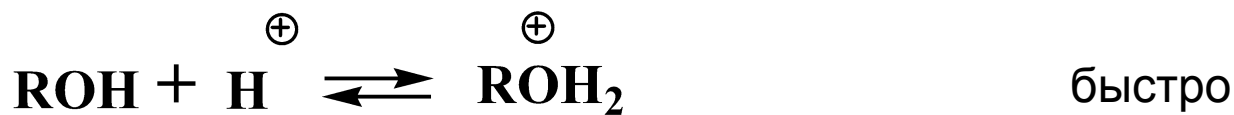
В этом случае активация реагента может протекать как по σ -связи, так и по π -связи ненасыщенного соединения (см. выше).



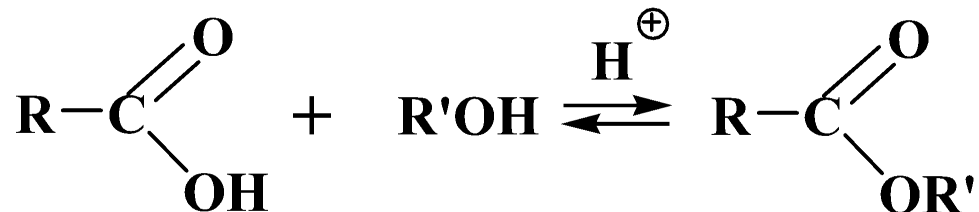
По механизму A-2 протекают реакции гидролиза простых и сложных эфиров, амидов кислот, алкилирование ароматических углеводородов и др.

Если лимитирующая стадия представляет собой бимолекулярное нуклеофильное замещение типа S_N2 у sp³-атома углерода, то такой кислотно-каталитический процесс обозначается как A_{АК}2. Если же центром электрофильности служит карбонильный углерод, связанный с электроотрицательной уходящей группой, используется обозначение A_{Ас}2 (бимолекулярное кислотно-каталитическое замещение у ацильной группы).

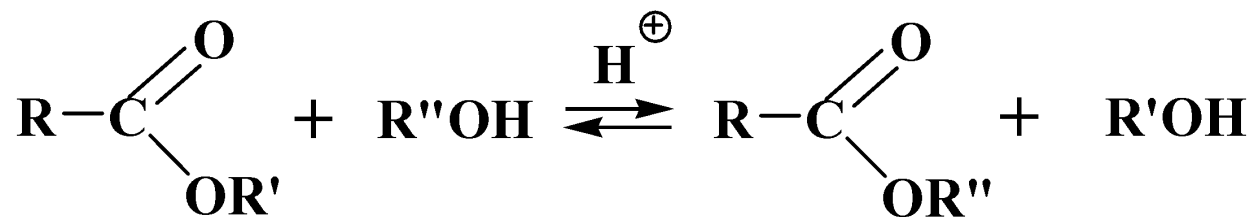
По механизму $A_{Alk}2$ протекает, например, образование простых эфиров из спиртов:



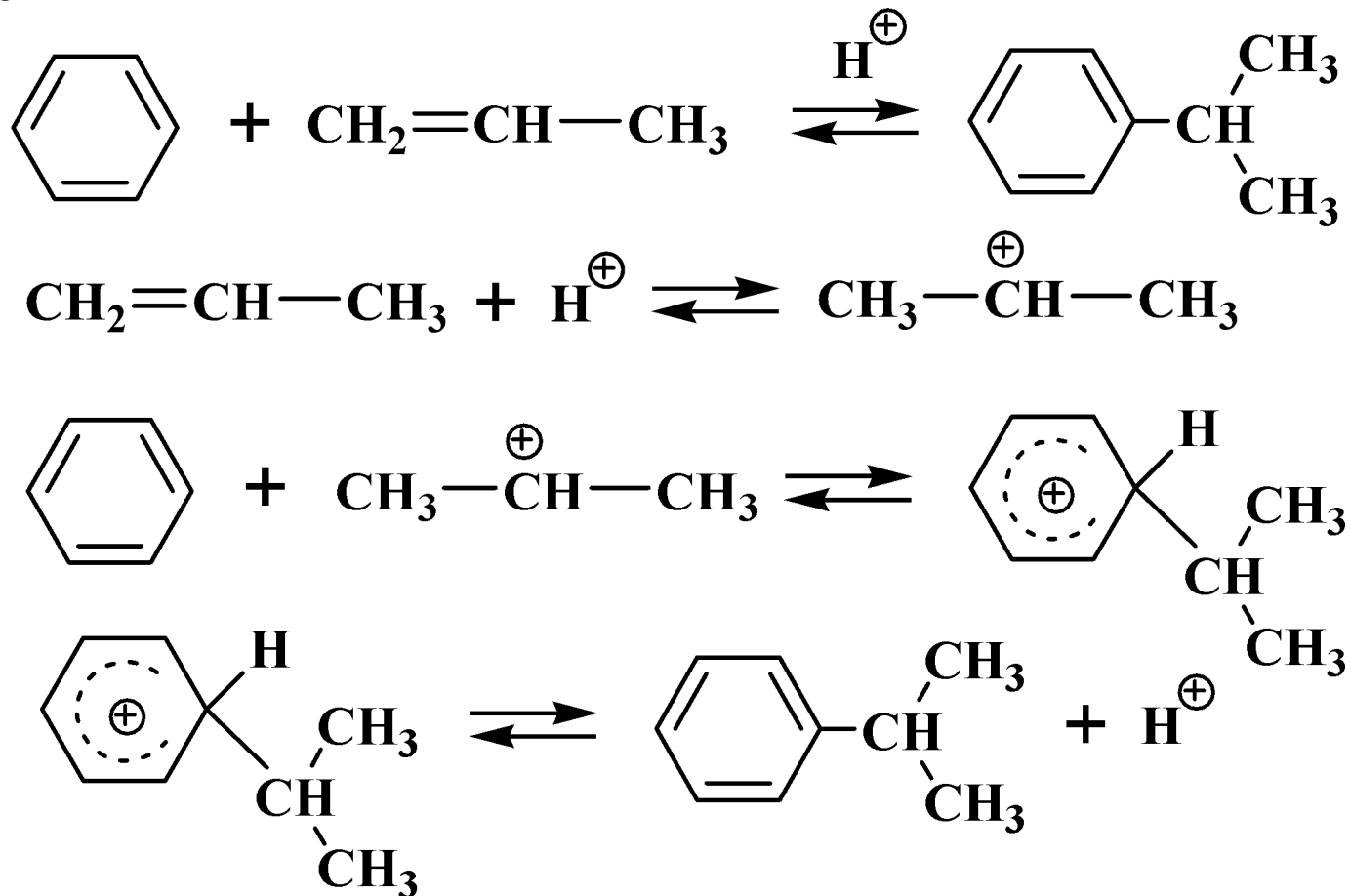
Кислотно-каталитическая реакция карбоновых кислот со спиртами, обратная гидролизу сложных эфиров, является одним из важнейших промышленных методов получения сложных эфиров и протекает, как правило, по механизму $A_{Ac}2$ (см. **Гидролиз и образование сложных эфиров**)



Если в схеме кислотного гидролиза сложных эфиров заменить воду каким-либо спиртом, отличным от образующегося в результате гидролиза, получается схема для кислотного-каталитической перэтерификации сложных эфиров:



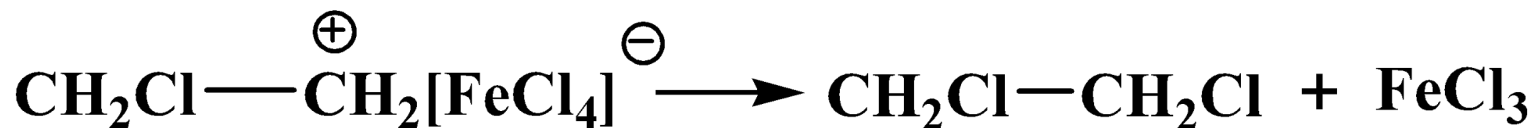
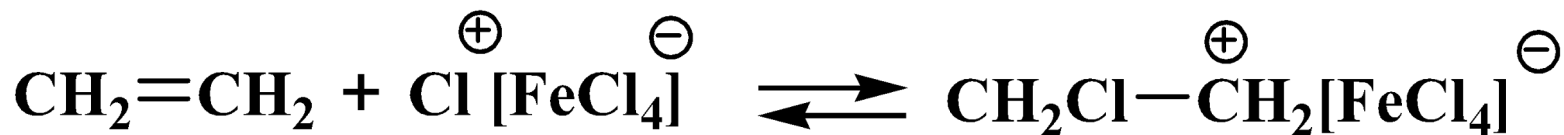
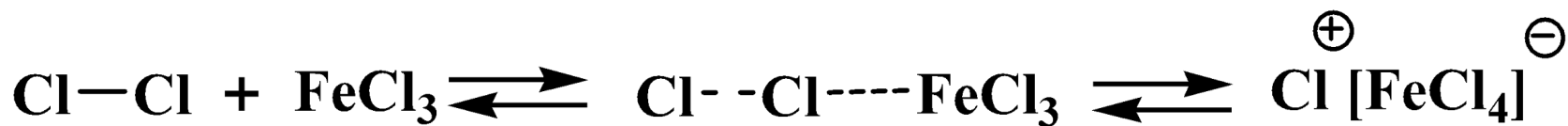
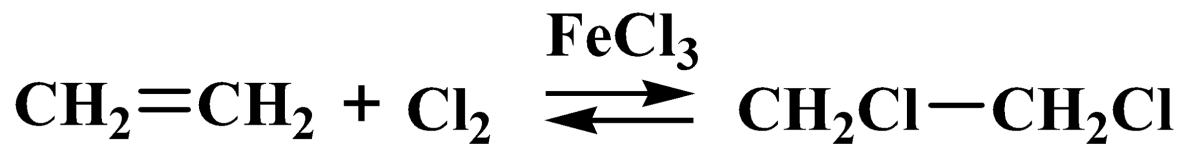
Механизм кислотного-каталитического алкилирования бензола олефинами, например, пропиленом можно представить следующей схемой:



Отщепление протона в растворе происходит какой-либо частицей, обладающей основными свойствами.

Электрофильный катализ или катализ апротонными кислотами

Заключается в активации реагента апротонной кислотой – кислотой Льюиса – с последующим превращением активированной частицы с участием нуклеофила в продукт реакции с регенерацией Кат. Электрофильные Кат – нейтральные молекулы или ионы – способные координировать свободную пару электронов реагента: AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 , BF_3 , Ag^+ , Hg^{2+} и др. Они активируют слабоосновные реагенты, такие как галогены, алкил- и ацилгалогениды и др. Например, каталитическое хлорирование этилена в присутствии FeCl_3 .



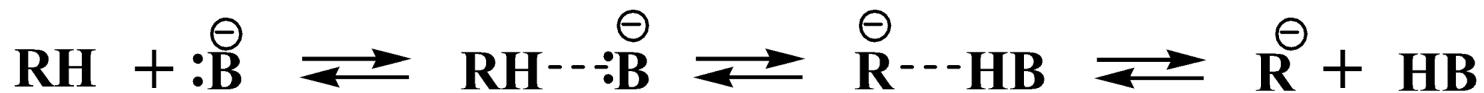
ОСНОВНОЙ КАТАЛИЗ

ОК - ускорение реакций в щелочной среде или в присутствии различных оснований. Катализ основаниями, не связанный с кислотно-основным равновесием, называется **нуклеофильным катализом**.

К основным катализаторам относятся вещества со свободными или лабильными парами электронов:

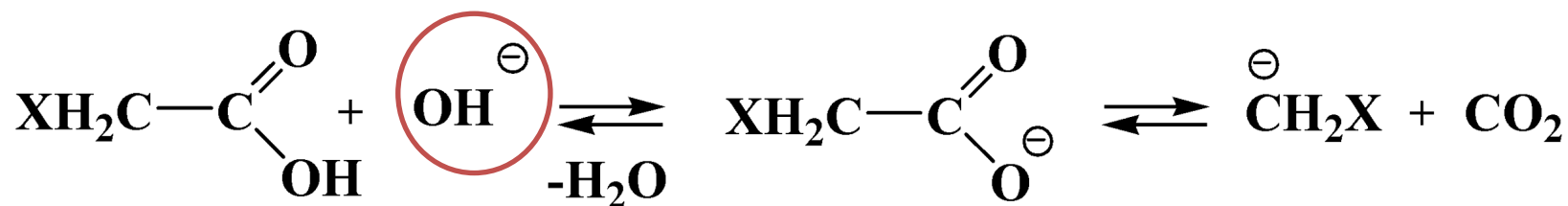
- нейтральные молекулы (H_2O , ROH , R_3N , пиридин, имидазол и его производные),
- анионы (HO^- , RO^- , NH_2^- и др.).

Активация реагента (появление сильного нуклеофильного центра) происходит в результате образования водородной связи или отрыва протона с образованием аниона.

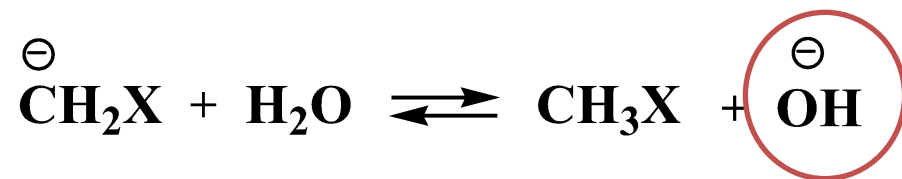


Последующее превращение активированного реагента может протекать либо по механизму В-1, либо по механизму В-2.

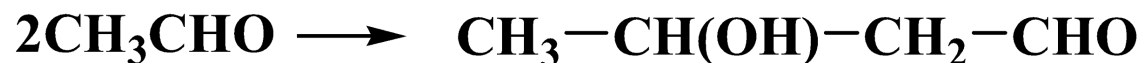
Механизм. В-1 заключается в мономолекулярном распаде активированного реагента на лимитирующей стадии и регенерацией Кат.



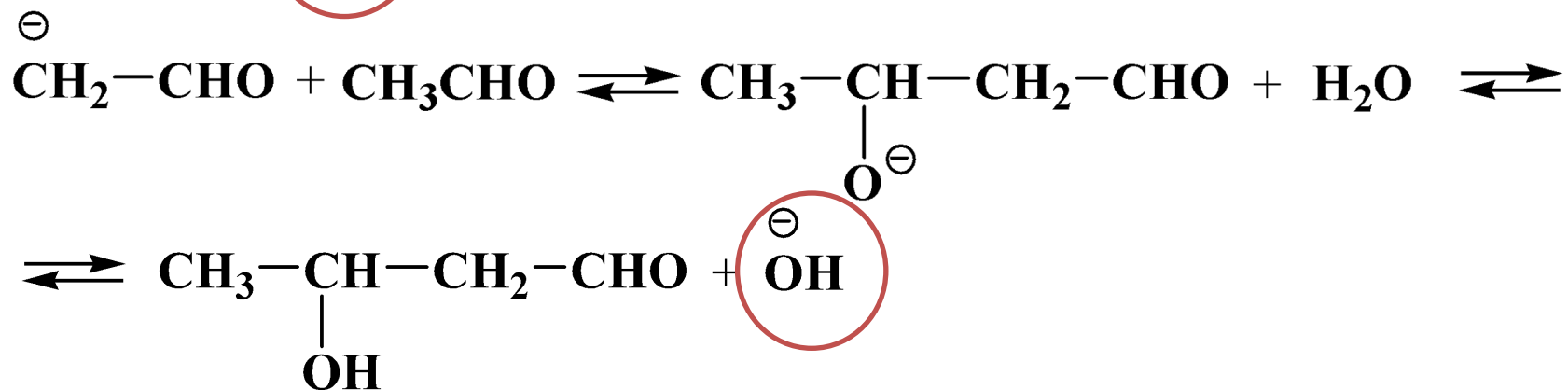
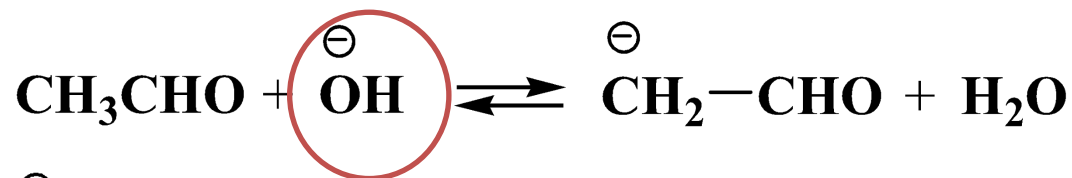
Регенерация Кат происходит по схеме:



По механизму В-2 протекают реакции гидролиза сложных эфиров, галогенангидридов, амидов, этерификация сложных эфиров, альдольная конденсация. Например, альдольная конденсация ацетальдегида

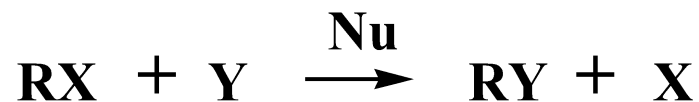


протекает по схеме:

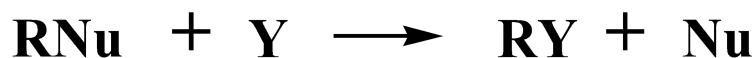
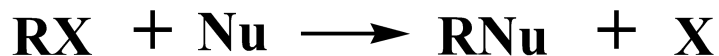


Нуклеофильный катализ – катализ основаниями, не связанный с кислотно-основным равновесием. Кат – ионы галогенов, оксианионы (OH^- , RO^- , HCO_3^- и др.), амины, пиридин, имидазол.

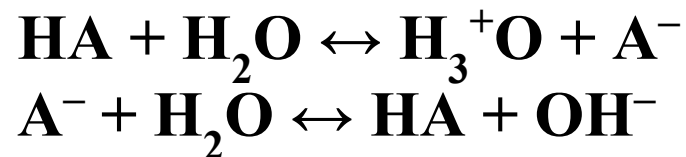
Нуклеофильные Кат ускоряют реакции замещения, присоединения и изомеризации. Например, реакция замещения



может быть представлена чередованием 2 реакций нуклеофильного замещения с участием Кат Nu:



В сильно полярных растворителях устанавливается кислотно-основное равновесие:



Скорость каталитической реакции превращения субстрата в данной среде равна:

$$v = k_{cat} [\textit{Substr}]$$

$$k_{cat} = k_0 + k_{H^+} [H_3^+O] + k_{OH^-} [OH^-] + k_{HA} [HA] + k_{A^-} [A^-]$$

где k_0 – константа некаталитической реакции,

$k_{H^+}, k_{OH^-}, k_{HA}, k_{A^-}$ – константы каталитических реакций с участием соответствующих частиц.

Различают специфический и общий кислотно-основной катализ (КОК).

Специфический КОК

Наблюдается, когда скорость реакции пропорциональна только концентрации иона OH^- и H_3^+O . В этом случае $k_{\text{H}^+}, k_{\text{OH}^-}$ велики, по сравнению с $k_{\text{HA}}, k_{\text{A}^-}$

Тогда последнее уравнение примет вид:

$$k_{cat} = k_0 + k_{\text{H}^+} [\text{H}_3^+\text{O}] + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-]$$

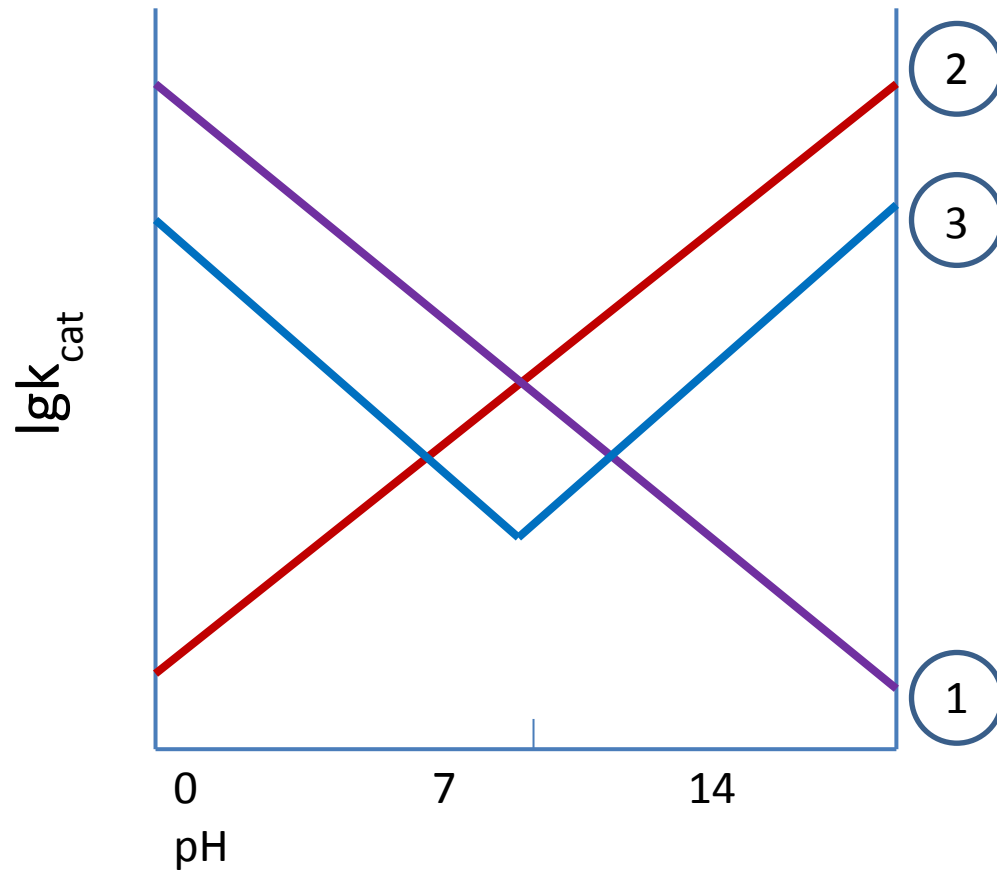
Различают реакции, которые катализируются только кислотой или только основанием:

1) специфический кислотный катализ

$$k_{cat} = k_0 + k_{\text{H}^+} [\text{H}_3^+\text{O}]$$

2) специфический основной катализ

$$k_{cat} = k_0 + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-]$$



- 1 - специфический кислотный катализ;
- 2 - специфический основной катализ;
- 3 - специфический кислотно-основной катализ.

Общий КОК

Осуществляется всеми кислотами и основаниями Бренстеда. Для определения этого катализа используют специфичные буферные смеси, где концентрации ионов OH^- и H_3^+O не влияют на скорость. В том случае, когда вклад некаталитической реакции в скорость процесса пренебрежимо мал, можно записать:

$$k_{cat} = k_0 + k_{HA} [HA] + k_{A^-} [A^-]$$

По аналогии со специфическим различают

- общий кислотный
- общий основной
- общий кислотно-основной катализ.

Недостатки гомогенного катализа:

- необходимость отделения Кат от реакционной массы;
- образование токсичных сточных вод;
- повышенный расход Кат на единицу продукции;
- коррозионное воздействие на аппаратуру;
- сложность регенерации.

В связи с этим стараются заменять гомогенный катализ гетерогенным, а также иммобилизовать гомогенные Кат на твердых носителях (полимеры, цеолиты и т.д.).



Разделы для самостоятельной проработки, 2013

Гомогенный металлокомплексный катализ.

Лит.

1. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1984. С. 180 – 213.

<http://www.twirpx.com/file/105004/>

2. Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. – СПб.: Химиздат, 2007. С. 503 – 630.
Гетерогенный катализ.

Лит.

1. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1984. С. 268 – 311.

2. Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. – СПб.: Химиздат, 2007. С. 632 - 732.

3. Бочкарев В.В. Теория химико-технологических процессов органического синтеза. Гетерофазные и гетерогенно-каталитические реакции. Учеб. пособие. Томск: изд. ТПУ, 2005. – 118 с.

http://portal.tpu.ru/SHARED/s/STASYA_LS/i_work/tcp/Tab1/educational_supplies.pdf

КЛАССИФИКАЦИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ ПО ПИРСОНУ

Кислоты		
Жесткие	Промежуточные	Мягкие
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Th^{4+} , BF_3 , $AlCl_3$, CO_2 , AlH_3 , $HHal$, RCO^+	Fe^{2+} , Co^{2+} , N^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Bi^{3+} , Rh^{3+} , NO^+ , SO_2^+ , R_3C^+ , $C_6H_5^+$	CH_3Hg^+ , Hg^+ , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Ag^+ , R^+ , I^+ , Br^+ , RO^+ , I_2 , Br_2 , карбены, хиноны
Основания		
Жесткие	Промежуточные	Мягкие
F^- , Cl^- , HO^- , RO^- , H_2O , ROH , R_2O , NH_3 , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}	NO_2^- , SO_3^{2-} , Br^- , N_3^- , C_6H_5N	H^- , I^- , CN^- , CO , RS^- , R_3C^- , $C_6H_5^-$

СОВРЕМЕННАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

$n\nu (R_3N \cdot MX_n)$,	$\sigma\nu (RX \cdot MX_n)$,	$\pi\nu (ArH \cdot MX_n)$,
$n\pi (R_3N \cdot TЦЭ)$,	$\sigma\sigma (RX \cdot I_2)$,	$\pi\sigma (ArH \cdot I_2)$,
$n\sigma (R_3N \cdot I_2)$,	$\sigma\pi (RX \cdot ArH)$,	$\pi\pi (ArH \cdot TЦХД)$