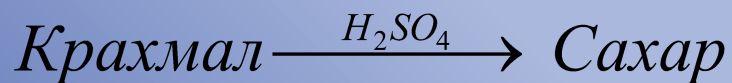


# ЛЕКЦИЯ 3. Катализ кислотами и основаниями

Катализ кислотами имеет самые глубокие исторические корни.

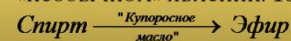
Впервые на примере реакции Кирхгофа дано объяснение ускорения реакции кислотой исходя из химических принципов (1812 г.).



## ЛЕКЦИЯ 1. Исторические корни катализа.



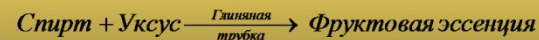
1480 год – Первая документированная дата о «необычном» явлении. 1552 год:



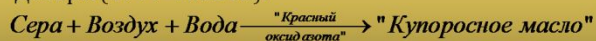
1669 год – Иоганн Иоахим Бехер (1635 – 1685 гг.):



1759 год – Карл-Вильгельм Шееле (1742–1786 гг.):



1793 – Никола Клеман (1779–1841 гг.) и Шарль Дезорм (1777–1862 гг.):



Катализ в нефтепереработке

3

Катализ в нефтепереработке

3



Сера + воздух + вода  $\xrightarrow{\text{оксид азота, катализатор}}$  «Клиновое масло»

Киселев (1833–1895 гг.):

1863 – Никола Киселев (1833–1895 гг.) и Пьер Сабатье

## ЛЕКЦИЯ 3. Классификация

### Гомогенные

минеральные кислоты, щелочи, органические кислоты и основания, галогениды металлов и неметаллов, гетерополикарбонаты и суперкислоты в растворах

### Гетерогенные

алюмосиликаты, цеолиты, минеральные кислоты и основания на носителях, оксиды металлов, ионообменные смолы, твердые гетерополикарбонаты и суперкислоты

## ЛЕКЦИЯ 3. Определение кислоты и основания

### по Бренстеду

- **Кислота** – вещество, способное выступать донором протона.
- **Основание** – вещество, способное выступать акцептором протона.



AH и B – сопряженные кислота и основание

### по Льюису

- **Кислота** – вещество, способное выступать акцептором пары электронов.
- **Основание** – вещество, способное выступать донором пары электронов.



A – кислота  
B – основание

## ЛЕКЦИЯ 3. Определение кислотности

а) *Сила* протонной кислоты:

$$K_a = \frac{[H^+] \times [A^-]}{[AH]}$$

б) *Кислотность разбавленных* протонных кислот:

$$pH = -\lg a_H \approx -\lg [H^+]$$

в) *Кислотность концентрированных* растворов кислот:

$$H_0 = -\lg \left( a_{H^+} \frac{f_B}{f_{BH^+}} \right) = pK_{BH} - \lg [BH]/[B]$$

### Шкала кислотности

Кислоты		Основания		
Суперкислоты	Обычные кислоты	Обычные основания	Супероснования	
-12		7	26	

**NB:** При гомогенном катализе активным центром в большинстве случаев является **протон**.

## ЛЕКЦИЯ 3. Свойства протона

- ❖ Сверхмалый размер и масса;
- ❖ Способность образовывать водородные связи.

### Следствия:

1. Возможен перенос по туннельному механизму;
2. Аномально высокая подвижность (до  $10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с), обеспечивающая скорость присоединения до  $10^{11}$  л/моль·сек);
3. Отсутствие стерических затруднений для переноса.

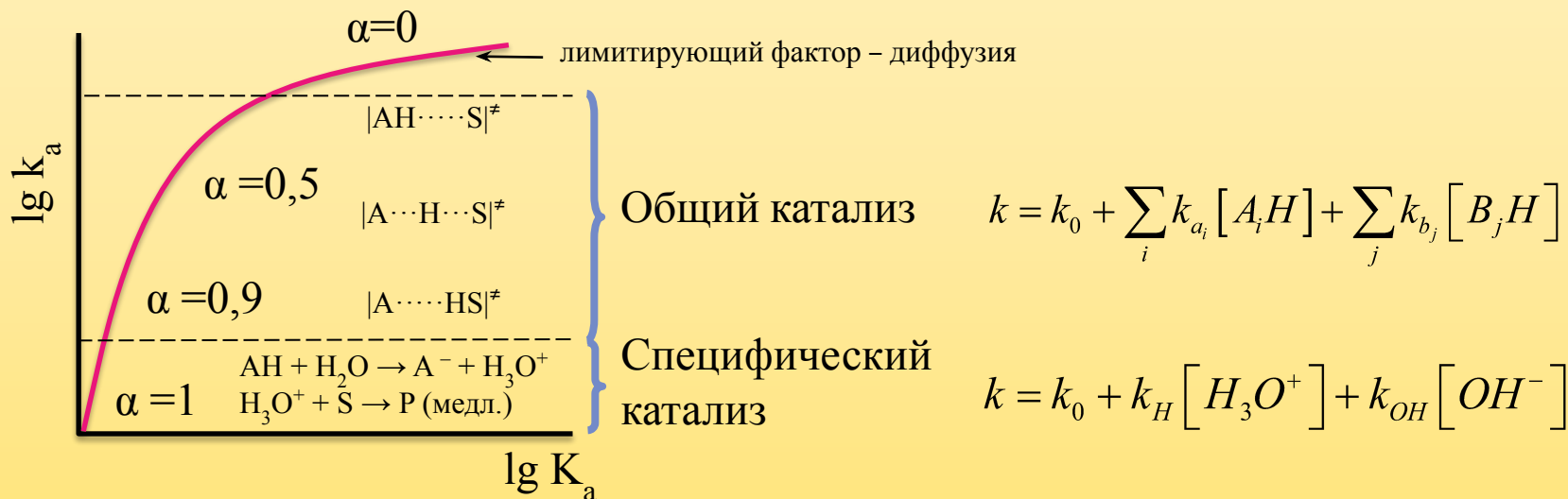
# ЛЕКЦИЯ 3. Принципы действия

Уравнение Бренстеда (эмпирическое правило):

– для общего кислотного катализа  $k_a = a \cdot K_a^\alpha \quad 0 < \alpha < 1$

– для общего основного катализа  $k_b = b \cdot K_b^\beta \quad 0 < \beta < 1$

Реальная зависимость:



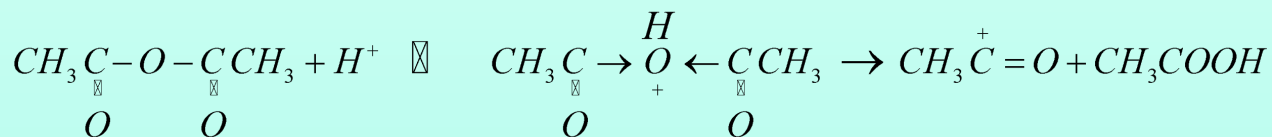
**NB:** есть случаи, когда  $\alpha < 0$  и  $\alpha > 1$ .

## ЛЕКЦИЯ 3. Механизм катализа

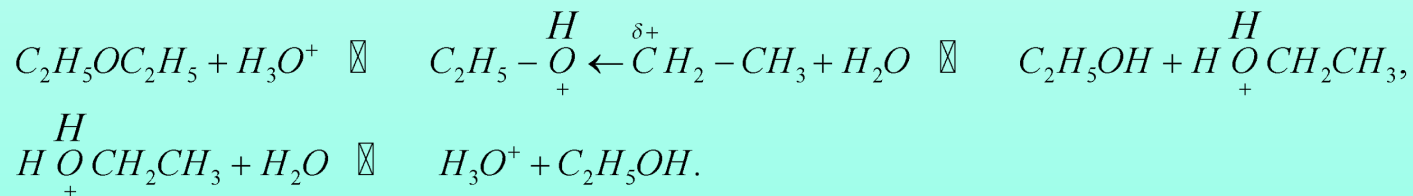


Протонирование реагента приводит к появлению положительного заряда и сильной поляризации соседних связей, что делает возможным или облегчает последующее превращение.

**Механизм А1:** непосредственный распад протонированной молекулы ( $\alpha > 0,8$ ).



**Механизм А2:** последующее взаимодействие протонированной молекулы ( $\alpha < 0,8$ ).



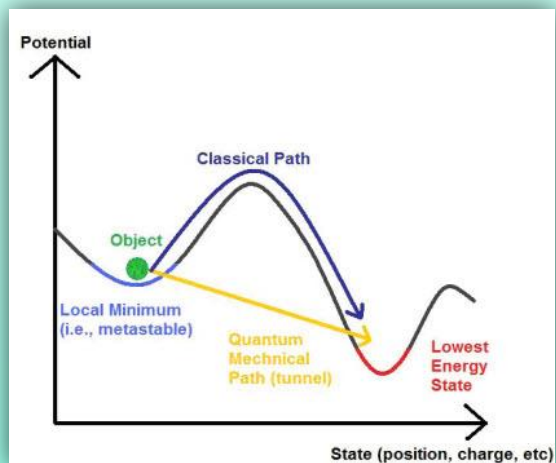
# ЛЕКЦИЯ 3. Механизм катализа

## Согласованный механизм



$$W \propto k[HA][B]$$

## Туннельный механизм



$$K_H / K_D > 8$$

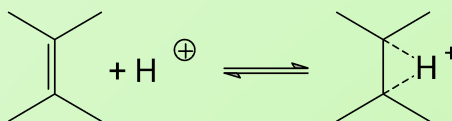
Сильная температурная зависимость

$$K_H / K_D$$

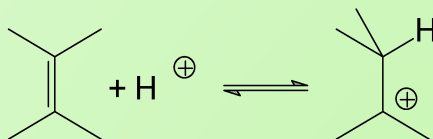


# ЛЕКЦИЯ 3. Ключевые стадии

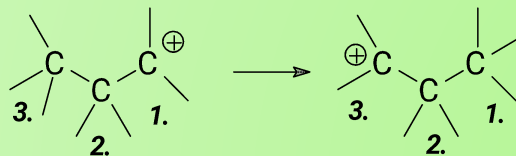
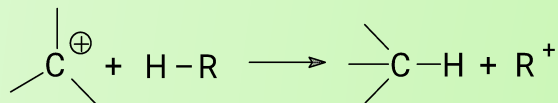
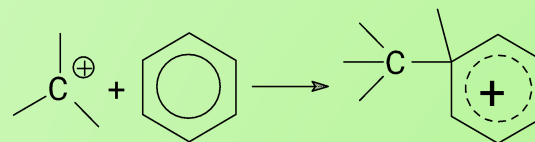
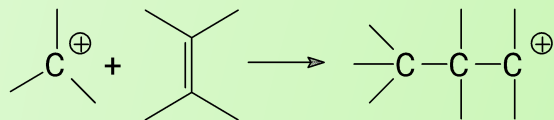
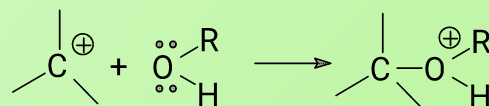
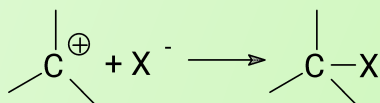
## ◆ π - КОМПЛЕКС



## ◆ карбениевый ион



Реакции карбениевого иона:



## ЛЕКЦИЯ 3. Катализ кислотами и основаниями Льюиса

**Кислоты:** Al(III); AlCl<sub>3</sub>; AlBr<sub>3</sub>; AlF<sub>3</sub>; ZnCl<sub>2</sub>; BF<sub>3</sub> и т.п.

**Основания:** F<sup>-</sup>; J<sup>-</sup>; R<sub>2</sub>O; R<sub>2</sub>S; R<sub>3</sub>N и т.п.

### Шкалы силы кислот и оснований Льюиса

- ❖ **Качественная** — Концепция жестких и мягких кислот и оснований (КЖМКО).
- ❖ **Количественная** — не существует единой шкалы силы апротонных кислот и оснований, аналогичной pK<sub>a</sub>, что ограничивает возможность предвидения каталитического действия. Существует метод количественной оценки по величине K<sub>равн</sub> процесса:

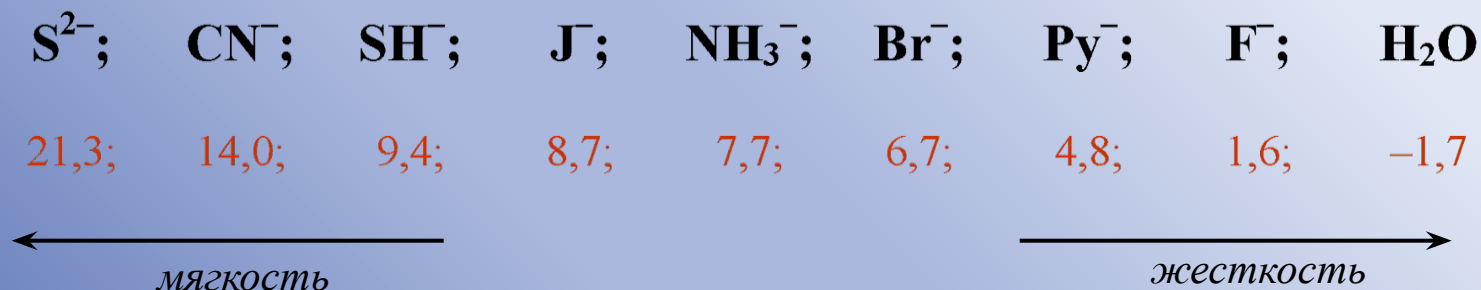


# ЛЕКЦИЯ 3. Катализ кислотами и основаниями Льюиса

## Концепция ЖМКО

Жесткие кислоты	Промежуточные	Мягкие кислоты
$H^+$ ; $Li^+$ ; $Na^+$ ; $Be^{2+}$ ; $Mg^{2+}$ ; $Al^{3+}$ ; $Sc^{3+}$ ; $Cr^{3+}$ ; $Ti^{4+}$ ; $Th^{4+}$	$Fe^{2+}$ ; $Co^{2+}$ ; $Ni^{2+}$ ; $Cu^{2+}$	$Cu^+$ ; $Ag^+$ ; $Au^+$ ; $Hg^+$ ; $Pd^{2+}$ ; $Pt^{2+}$ ; $Tl^{3+}$ ; атомы переходных металлов

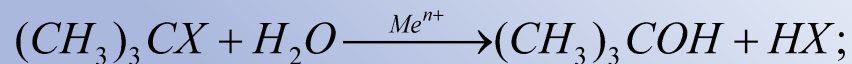
## Жесткость оснований по $CH_3Hg^+$ шкале



## ЛЕКЦИЯ 3. Катализ кислотами и основаниями Льюиса

Связь между активностью и силой льюисовских кислот и оснований.

- ❖ Имеются примеры соотношений типа Бренстеда между каталитической активностью и силой кислоты или основания, но они имеют менее общий характер, т.к. нет единой шкалы апротонных кислот и оснований;
- ❖ Для узких групп реакций найдены корреляции:



- ❖ Полное соответствие с концепцией ЖМКО.

для R-F  $Zr^{4+}; Sc^{3+}$

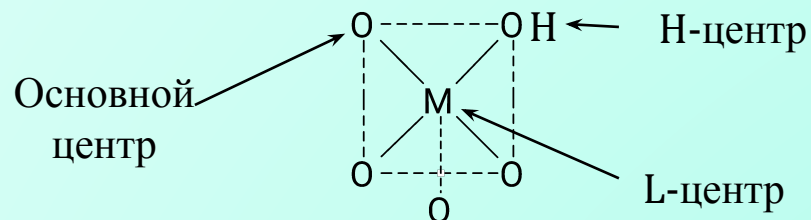
для R-Cl  $Tl^{3+}; Pd^{2+}$

для R-Br  $Ag^+$

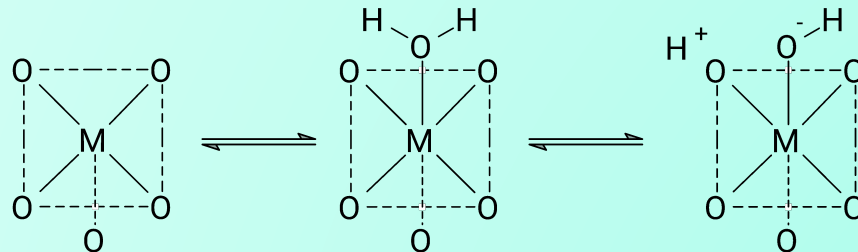
$|(CH_3)_3C^{d+} \cdots X^{d-} \cdots M^+|$

## ЛЕКЦИЯ 3. Гетерогенный катализ кислотами и основаниями

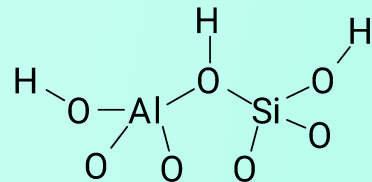
1. Одновременно содержатся кислотные и основные центры, как бренстедовские, так и льюисовские.



2. Важную роль в формировании АЦ играет вода.



3. Кислотные свойства смешанных оксидов неаддитивны.



## ЛЕКЦИЯ 3. Гетерогенный катализ кислотами и основаниями

### 4. Большие возможности изменения кислотно-основных свойств путем модифицирования.

*пример: Al – Si – O*

- ❖ *введение  $Cl^-$  или  $F^-$  в координационную сферу Al;*
- ❖ *деалюминирование — увеличивают силу кислотных центров;*
- ❖ *обработка раствором  $NH_4Cl$  с последующим прокаливанием — увеличивают число H-центров;*
- ❖ *повышением температуры термообработки увеличивают соотношение количеств L-/H-центров;*
- ❖ *специальное “отравление” центров для регулирования их силы (катионный обмен, адсорбция пиридина и т.п.).*

## ЛЕКЦИЯ 3. Гетерогенный катализ кислотами и основаниями

5. При определении количества и силы центров индикаторным методом надо учитывать возможность существенного влияния стерического эффекта
6. При катализе гораздо чаще встречается согласованный механизм, поэтому говорят о бифункциональном катализе (например, “Н-/-O” катализ; “Н-/-L” катализ и т.п.)
7. Зависимость скорости реакции от силы центров выражена менее четко, чем в случае гомогенного катализа:
  - ❖ *набор центров*
  - ❖ *в жестких условиях сильные центры быстро отравляются*
  - ❖ *большой вклад бифункционального катализа*

## ЛЕКЦИЯ 3. Закономерности гетерогенного КО катализа

### Минимальная сила протонных центров, необходимая для некоторых реакций



$H_0$	Реакция
$< +4$	Дегидратация спиртов
$< +1$	Цис-транс изомеризация
$< -6$	Миграция двойной связи
$< -12$	Скелетная изомеризация, крекинг алкилароматики
$< -16$	Крекинг алканов



# ЛЕКЦИЯ 3. Молекулярно ситовой эффект

ГЕНТАМ

The diagram illustrates the molecular sieve effect. On the left, a 3D ball-and-stick model of a zeolite framework is shown, with atoms represented by colored spheres (red, purple, black) and bonds as thin lines. To the right, a transmission electron microscope (TEM) image shows a single zeolite crystal with a characteristic six-lobed morphology. The image displays clear lattice fringes, indicating the crystalline nature of the material. A scale bar in the bottom right corner of the TEM image indicates a length of 50 nm. Above the TEM image, a chemical reaction scheme shows the cracking of a long-chain alkane (represented by a zigzag line) into two shorter-chain alkanes, with a plus sign between the products. The word 'ГЕНТАМ' is written vertically on the left side of the diagram.