

# КАТАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

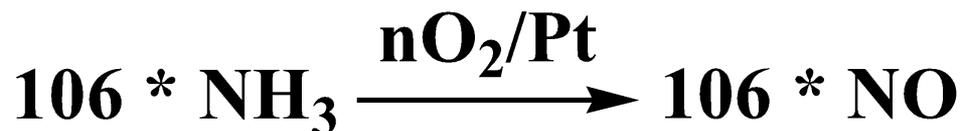
В настоящее время каталитические процессы широко используются в органическом синтезе (реакции гидрирования, восстановления и т.д., которые проводят на никелевом катализаторе). В основном органическом и нефтехимическом синтезе широко используются каталитические методы: гидроформилирование, гидроксикарбоксилирование, полимеризация, диспропорционирование (метатезис), окисление, синтезы на основе CO и H<sub>2</sub> 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 катализы.

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.

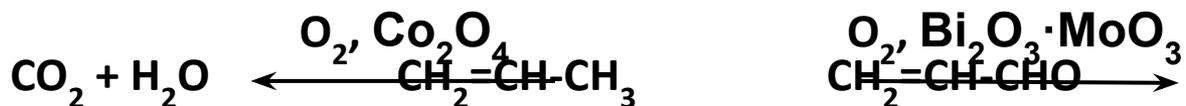
Если промотор добавляется к катализатору в больших количествах (десятки %) или он сам по себе каталитически активен, то такой катализатор является **смешанным**.

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.

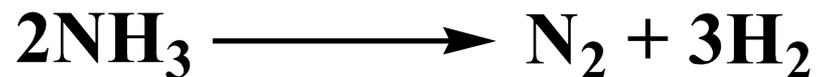
Если возможно протекание нескольких реакций одновременно, то Кат не обязательно ускоряет термодинамически выгодную реакцию. Например, пропилен в присутствии смешанного катализатора  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3$  окисляется до акролеина, а в присутствии  $\text{Co}_2\text{O}_4$  окисляется 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



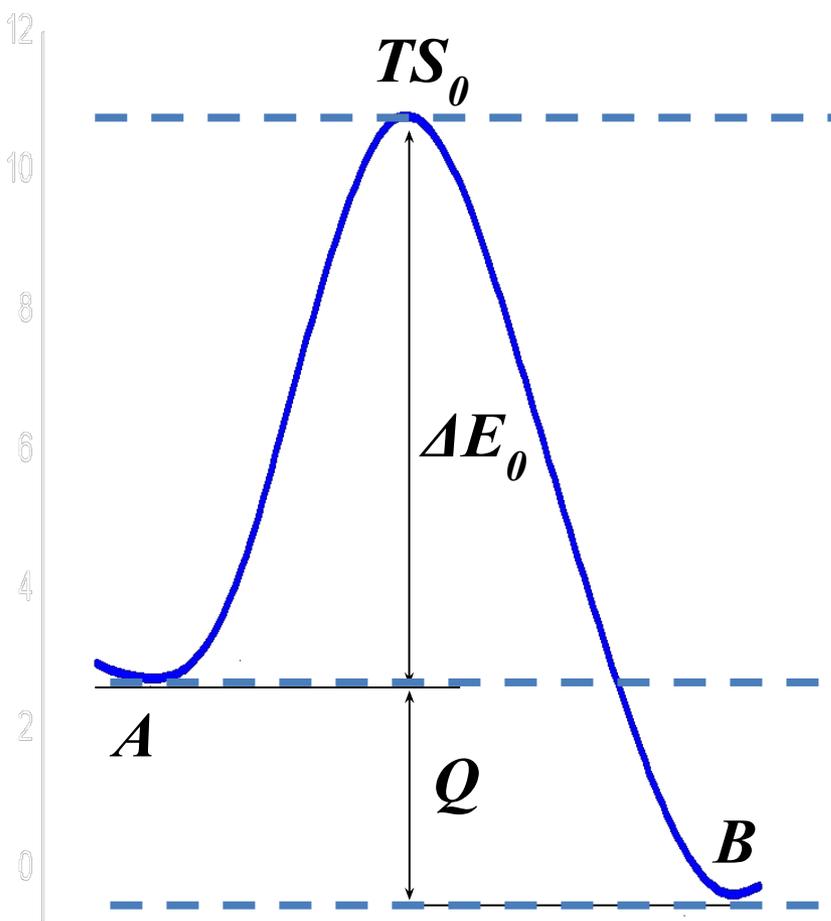
равна 300, а катализируемой (Pt) 150 кДж/моль.

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.

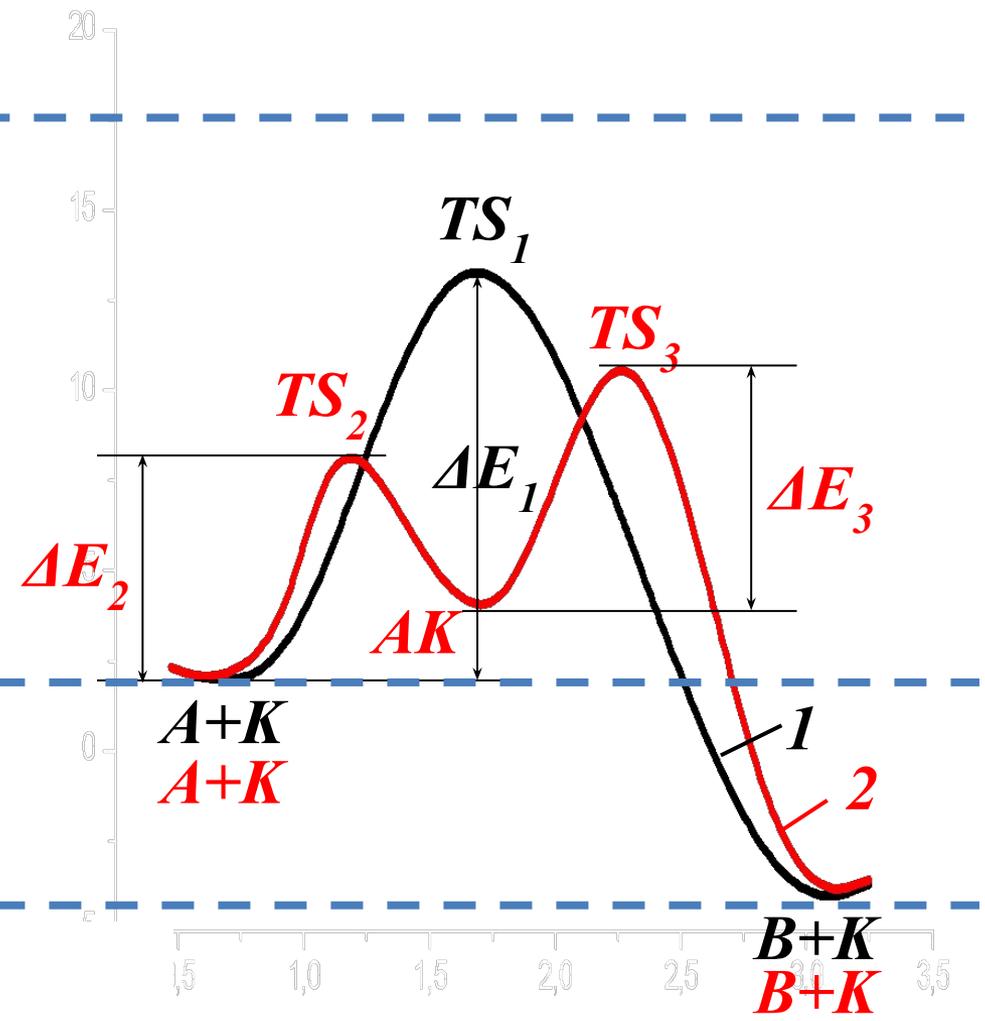
## МЕХАНИЗМ КАТАЛИЗА

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  $\Delta E_0$  (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.*



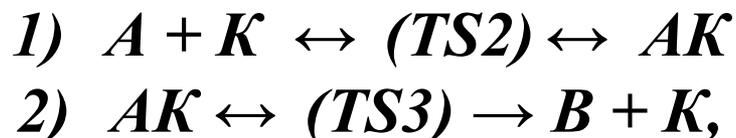
*Рис. 2. Реакции  $A \rightarrow B$  в присутствии Кат:  
 1 – одностадийный механизм,  
 2 – стадийный механизм*

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 ( $\Delta E_2$ , **TS2**), разделяющего начальное состояния системы и  $AK$ , вторая - ( $\Delta E_3$ , **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

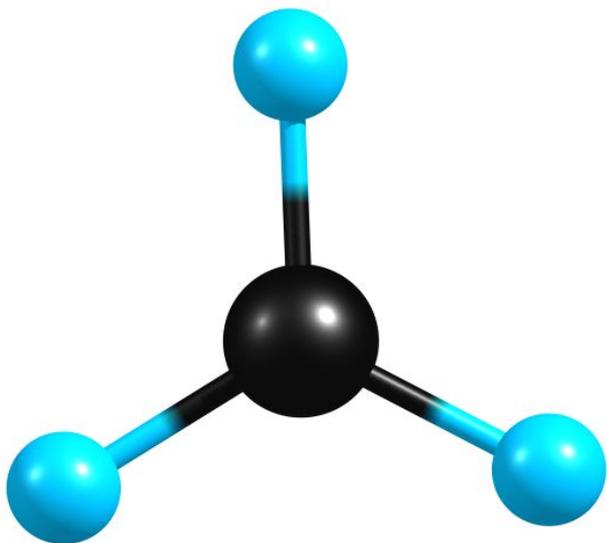
В настоящее время катализ в присутствии кислот и оснований широко используется в многотоннажном органическом синтезе и нефтепереработке. Это алкилирование олефинами и изомеризация парафиновых и ароматических углеводородов, полимеризация непредельных соединений, галогенирование, гидролиз, сульфирование,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

В качестве кислотных катализаторов в воде и водно-органических растворителях используют протонные кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{PhSO}_3\text{H}$ , и др.), в неводных растворителях апротонные кислоты ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$  и др.) или сверхкислоты ( $\text{HF-SbF}_5$ ,  $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5$  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**.

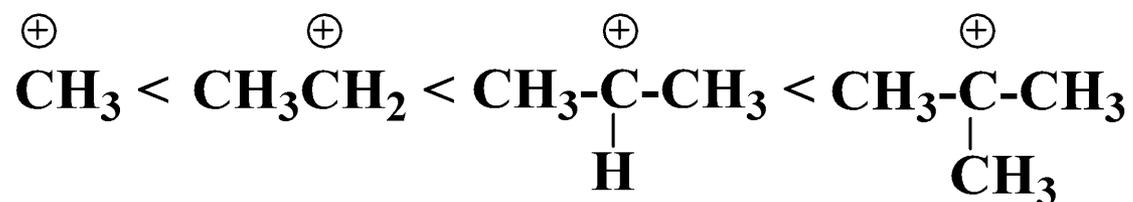
**Карбокатионы** - это органические ионы с положительным зарядом, локализованным на атоме углерода с четным числом электронов. Положительный заряд карбокатионного центра может быть делокализован в результате взаимодействия с окружающими структурными фрагментами.



Карбокатион  $\text{CH}_3^+$  по конфигурации плоский, положительно заряженный атом углерода находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, а свободная  $p$ -орбиталь расположена перпендикулярно плоской структуре реакционного центра.

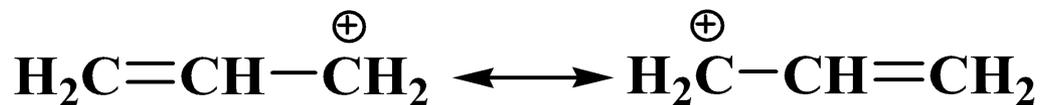
Стабилизация алифатических карбокатионов осуществляется за счет индуктивного эффекта и эффекта сверхсопряжения (гиперконъюгации) и увеличивается в ряду карбокатионов:

первичный < вторичный < третичный < четвертичный

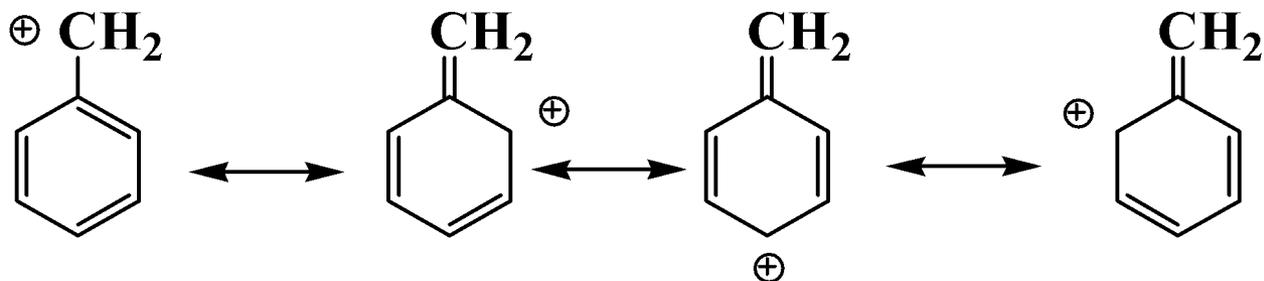


При этом с ростом стабильности уменьшается реакционная способность карбокатионов в ряду: первичный > вторичный > третичный.

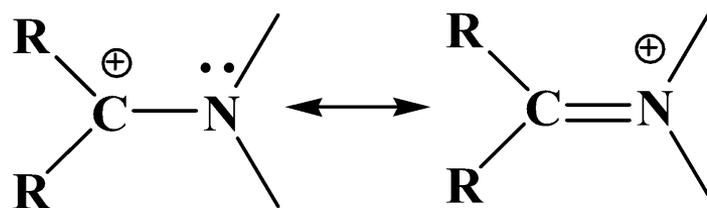
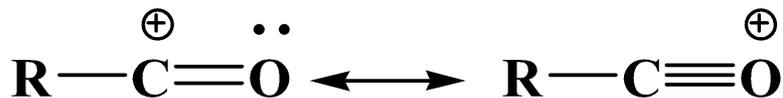
В случае сопряженных соединений основным фактором, определяющим стабильность карбокатионов, является делокализация положительного заряда за счет эффекта сопряжения:



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 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), однако в суперкислых средах многие из них могут сохраняться длительное время. При этом с понижением температуры устойчивость карбокатионов растет.

**Образование** карбокатионов осуществляется следующим образом:

1. Гетеролитическое расщепление  $\sigma$ -связи.

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



*Ионоген*

*Тесная  
ионная пара*

*Разделенная  
ионная пара*

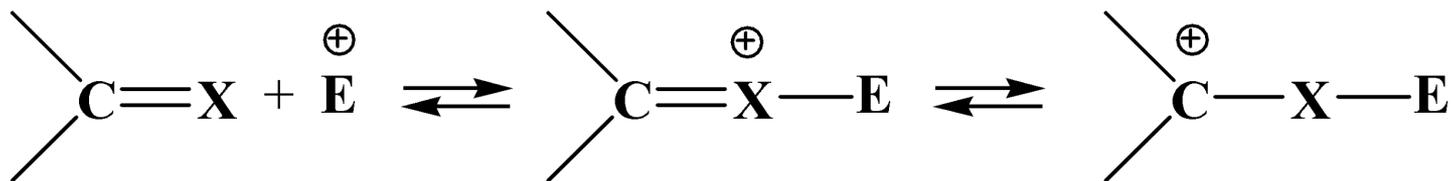
*Свободно  
сольватированные  
ионы*

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

Растворители с достаточно высокой диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  (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.

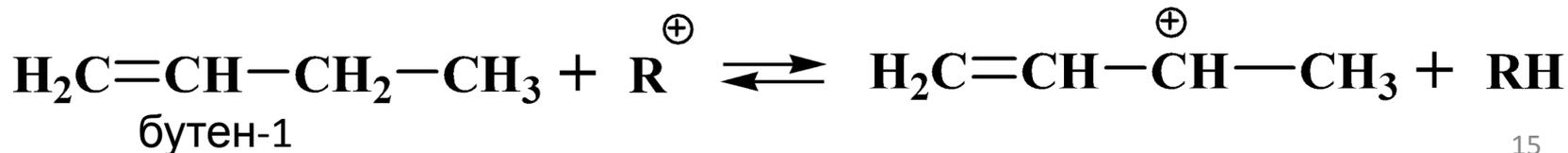
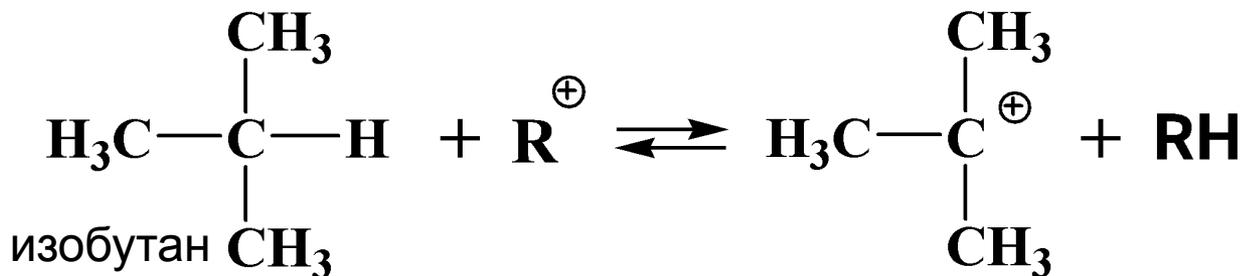


где  $\text{X} = \text{O}, \text{NR}', \text{S}, \text{C}$

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

Карбокатионы могут участвовать в различных реакциях, например,

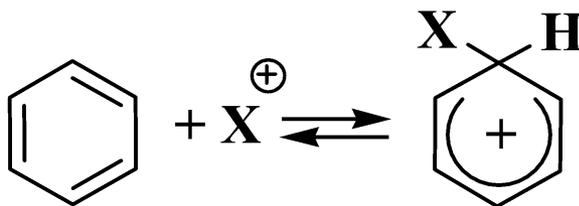
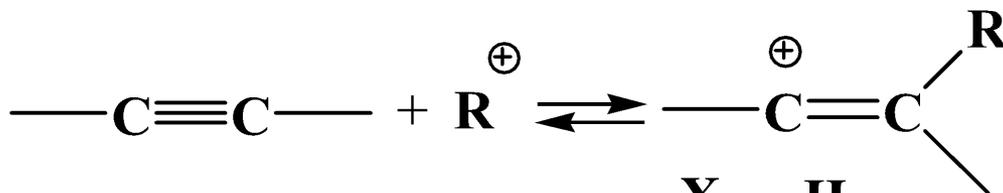
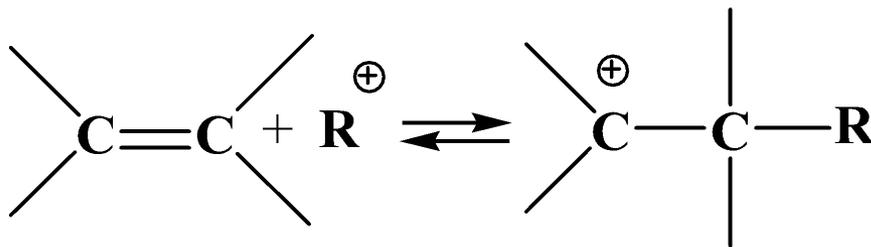
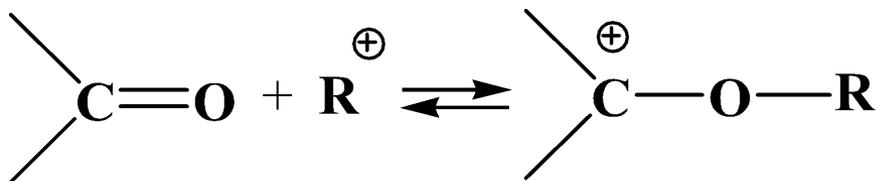
1. Отрыв гидрид-иона от молекулы алкана или олефина. Реакция протекает по C—H-связи с преимущественным образованием наиболее устойчивого карбокатиона.



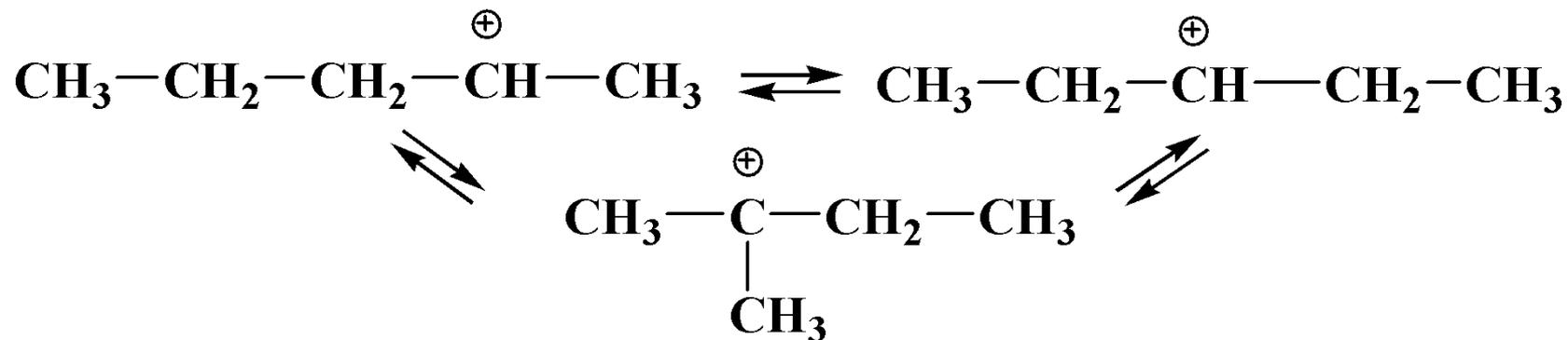
Активность карбокатионов в реакции отрыва гидрид-иона молекулы углеводорода изменяется в ряду:



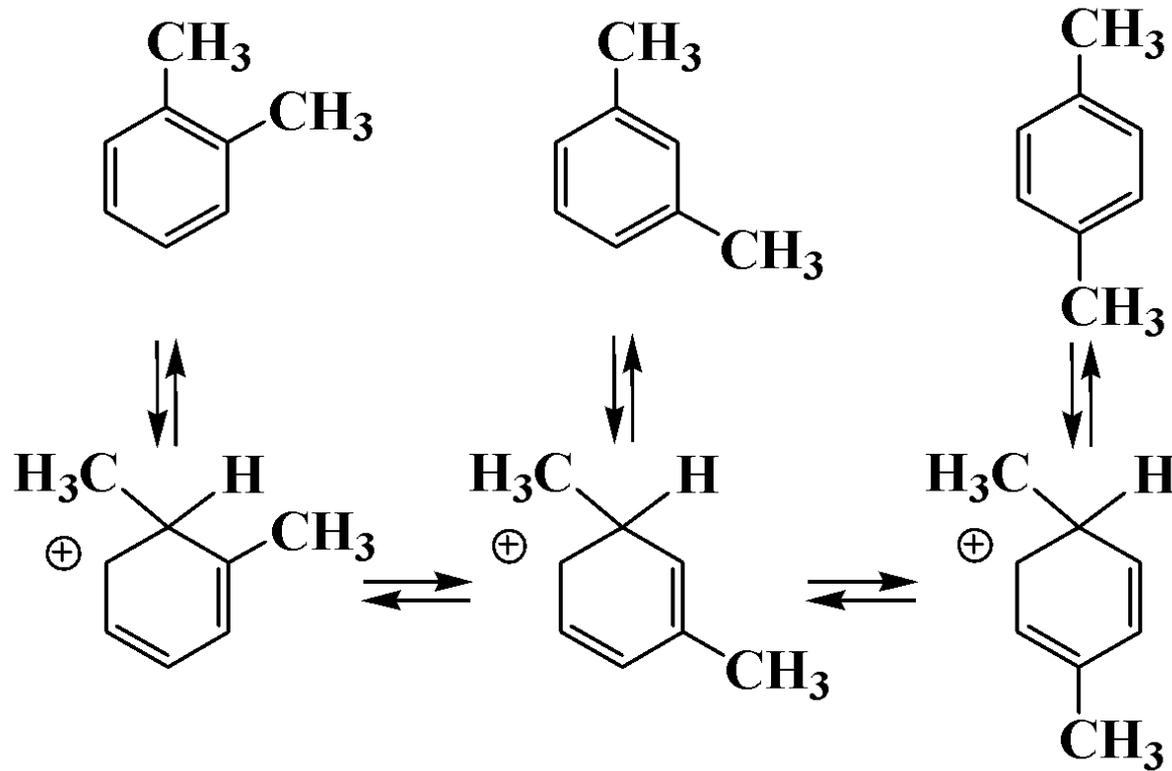
2. Присоединение карбокатионов по ненасыщенной связи и ароматическому кольцу:



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.

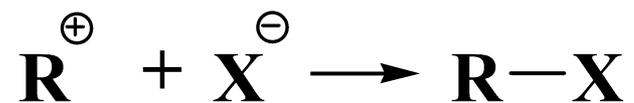


## Изомеризация ксилолов



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

4. Взаимодействие карбокатионов с нуклеофилами:



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

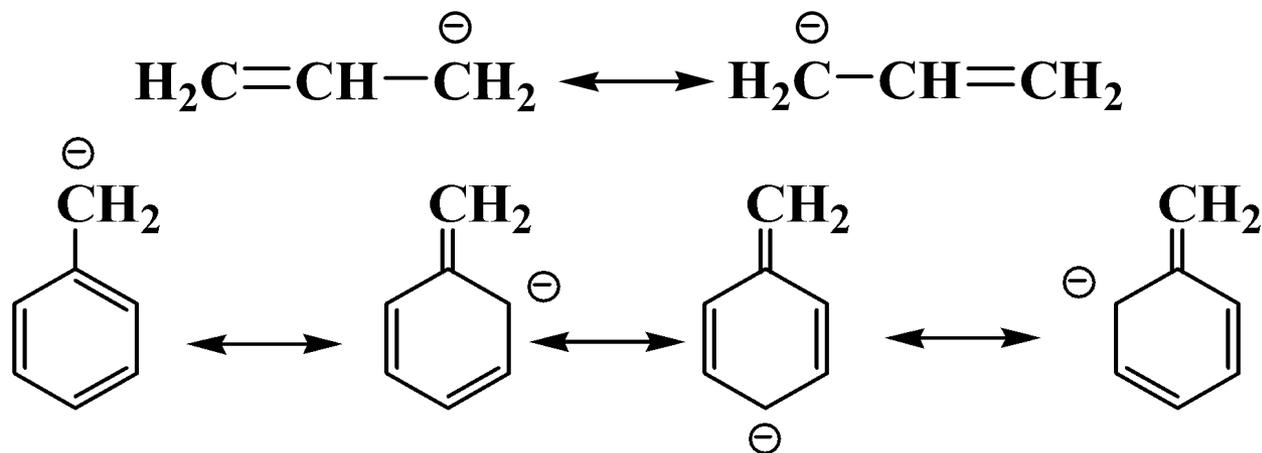


где  $\mathbf{HX} = \mathbf{H}_2\mathbf{O}, \mathbf{RCOOH}, \mathbf{ROH}, \mathbf{RSH}, \mathbf{RNH}_2$

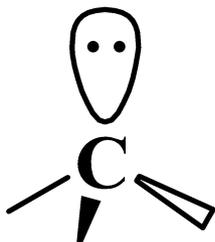
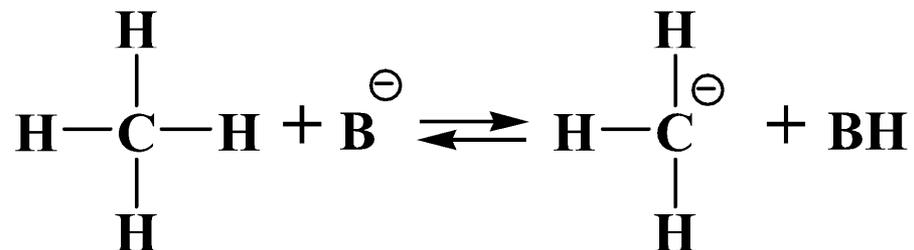
# Карбанионы

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.



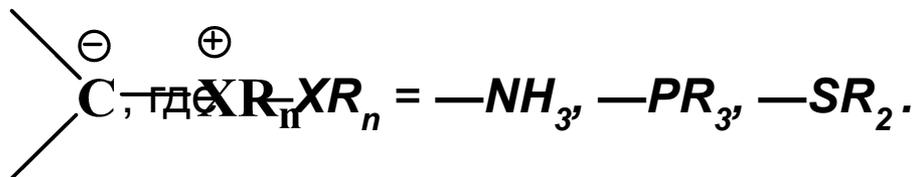
Карбанион имеет пирамидальное строение, причем свободная электронная пара занимает  $sp^3$ -гибридную орбиталь углерода.

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:

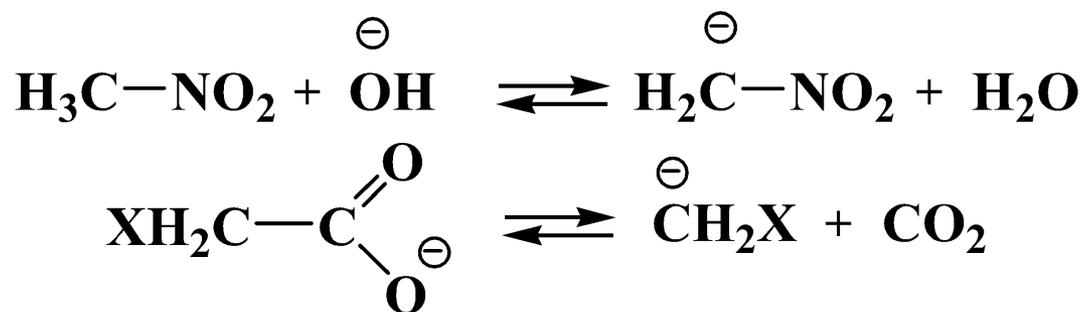


Соединения этой группы существенно отличаются по реакционной способности от углеводородных карбанионов.

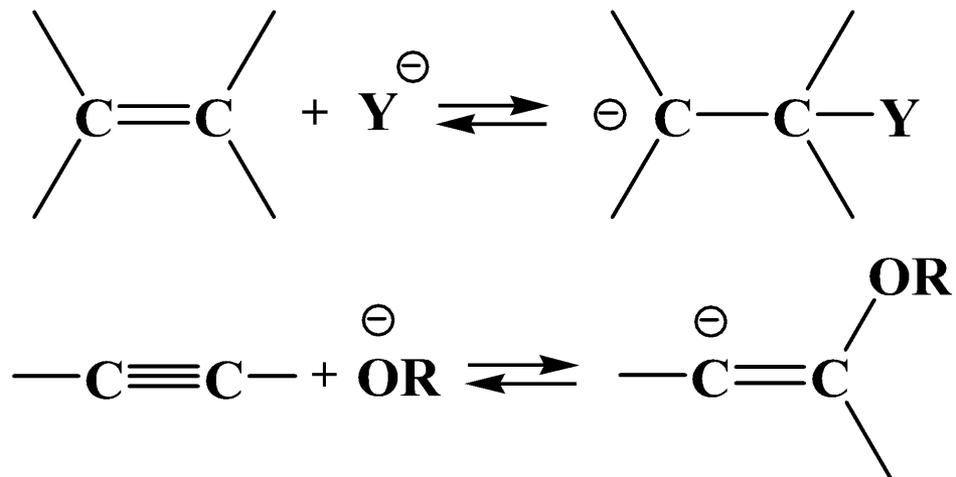
Карбанионы образуются в полярных растворителях и могут находиться в виде тесной ионной пары, сольваторазделенной ионной пары или в виде сольватированных ионов.

Известны два основных метода получения карбанионов:

1. Депротонирование C—H-кислот под действием оснований или в результате декарбоксилирования.



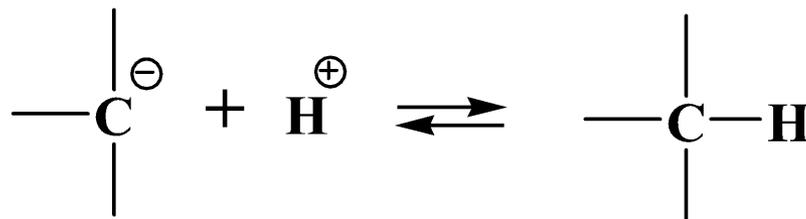
## 2. Присоединение нуклеофилов к кратной углерод-углеродной связи



Наличие у ненасыщенной связи электроноакцепторных заместителей ( $\text{---NO}_2$ ,  $\text{---CCl}_3$ ,  $\text{---CN}$ ,  $\text{---COR}$ ,  $\text{---COOR}$ ), стабилизирующих карбанионный центр, ускоряет реакции.

## Реакций карбанионов

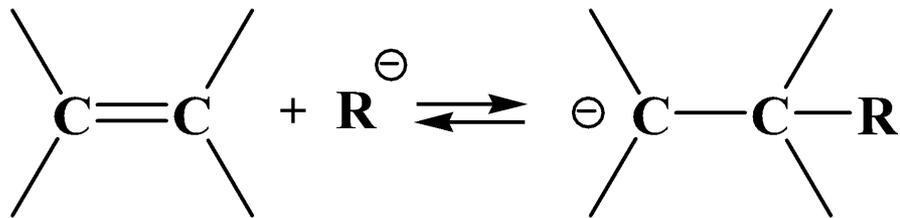
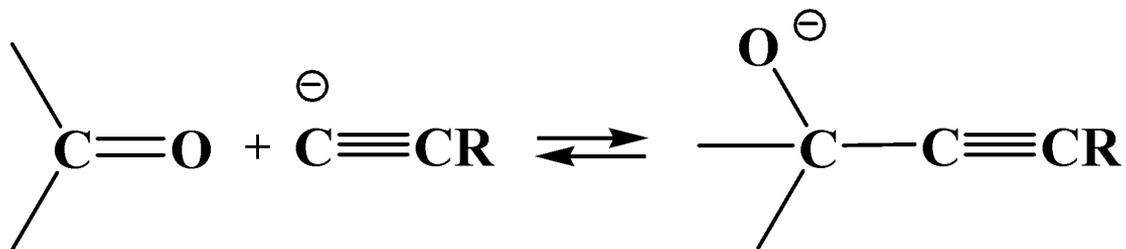
### 1. Протонирование карбанионов:



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

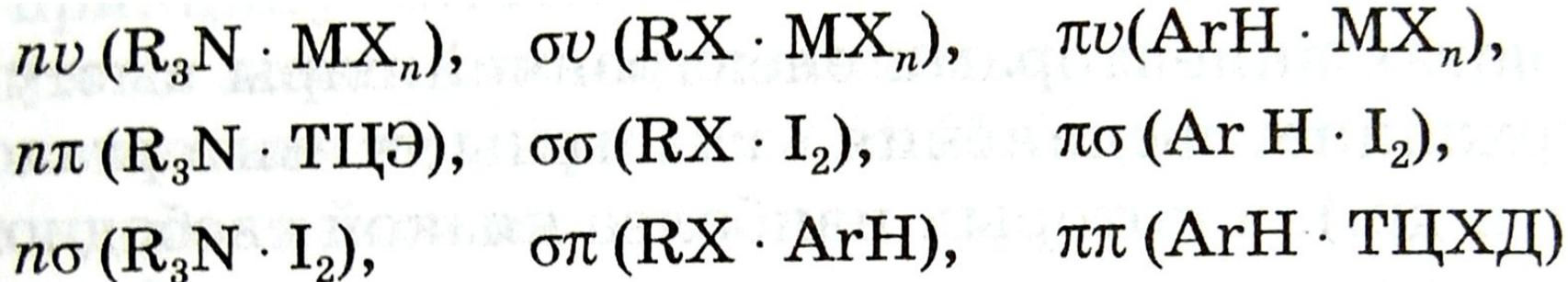
Согласно принципу ЖМКО, жесткие кислоты предпочтительно связываются с жесткими основаниями, а мягкие кислоты - с мягкими основаниями.

# 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  $\sigma$ -,  $\nu$ -( $d$ -), и  $\pi$ -типы, а основания (доноры) - на  $n$ -,  $\sigma$ - и  $\pi$ -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.

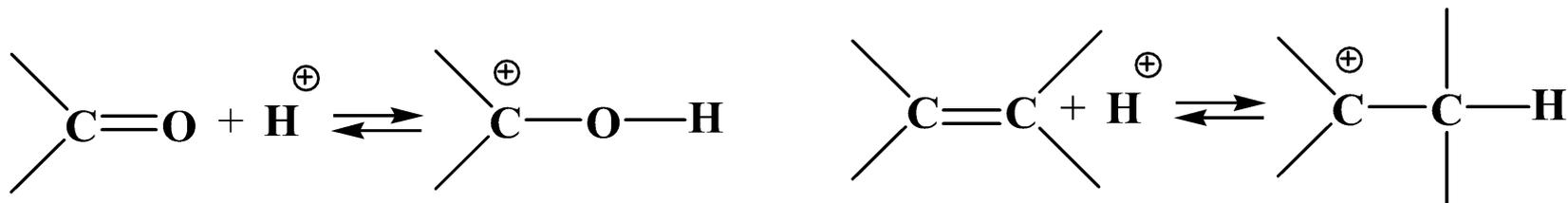
## Кислотный катализ протонными кислотами

Связан с активацией реагента кислотой при протолитическом взаимодействии и последующим превращением активной частицы в моно- или бимолекулярной реакции в продукты с регенерацией катализатора. (Кат -  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{PhSO}_3\text{H}$ , и др.),

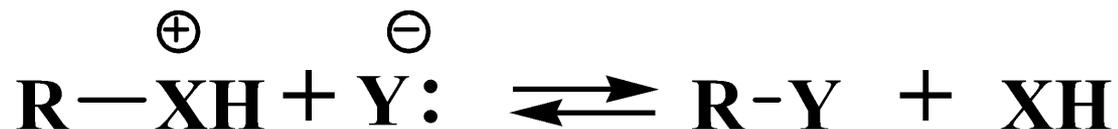
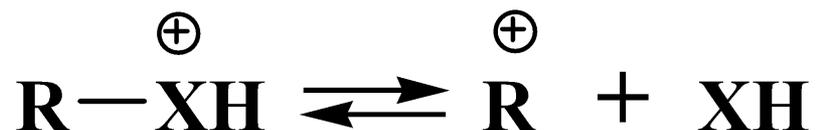
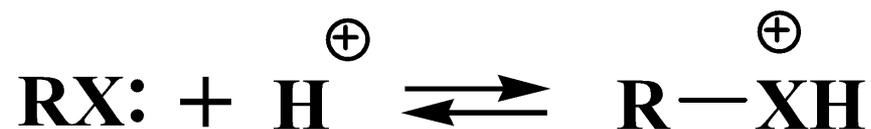
### Реагенты:

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

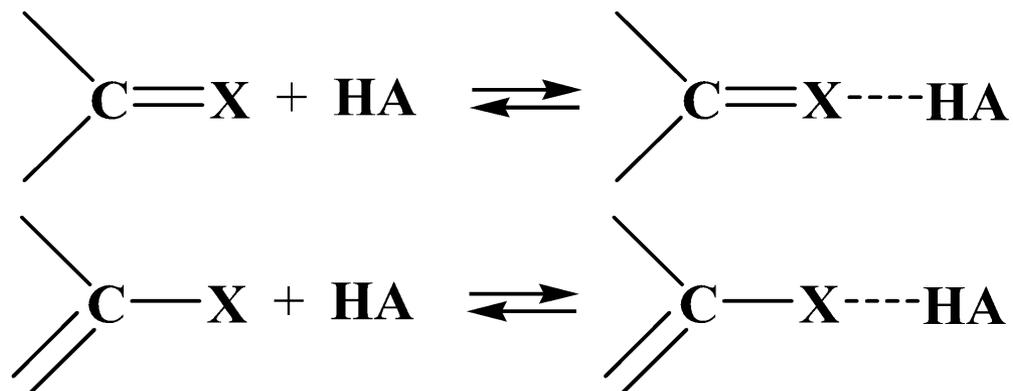
Протонирование приводит к увеличению положительного заряда на атоме углерода, т.е. повышению электрофильности реакционного центра в реакциях с нуклеофилами. Например:



Для насыщенной молекулы, имеющей НПЭ на гетероатоме **X:**, при протонировании происходит образование группы (**XH<sup>+</sup>**) 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:

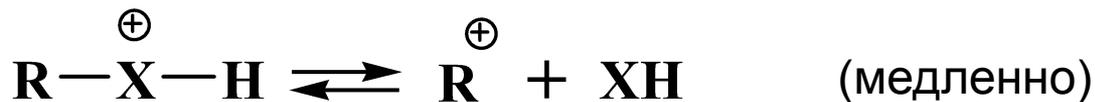


Комплексы с водородной связью менее активны в катализе, чем полностью протонированные реагенты.

Растворитель (SH) и его протонированная форма (SH<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, также могут принимать участие в активации реагента.

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

**Механизм A-1** заключается в мономолекулярном распаде протонированной молекулы реагента по  $\sigma$ -связи на лимитирующей стадии:



Затем карбокатион быстро реагирует с нуклеофилом NuH ( $\text{H}_2\text{O}$ , 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  $S_{\text{N}}1$ .

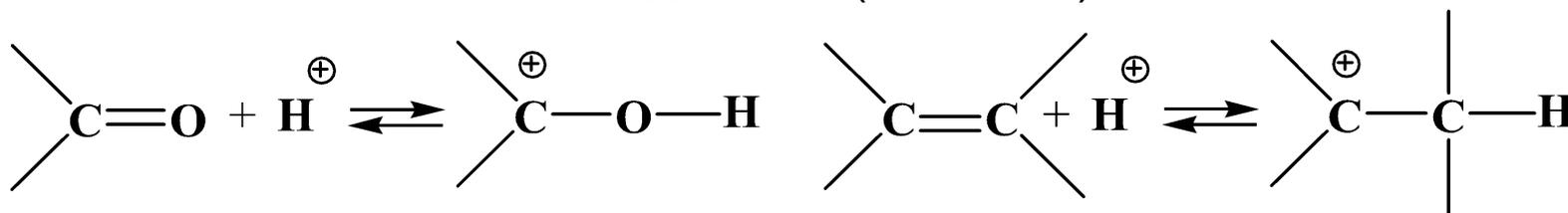
Примером реакции, протекающей по механизму  $A_{\text{Alk}}1$ , может служить дегидратация третичных спиртов, гидролиз простых эфиров с третичным атомом углерода, связанным с кислородом, гетеролитический распад полуацеталей, ацеталей (полукеталей, кеталей).

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

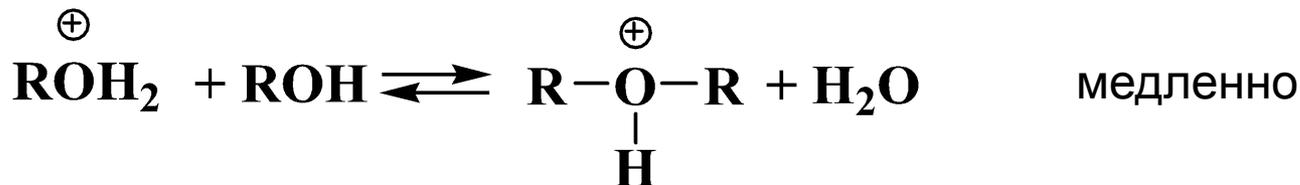
В этом случае активация реагента может протекать как по  $\sigma$ -связи, так и по  $\pi$ -связи ненасыщенного соединения (см. выше).



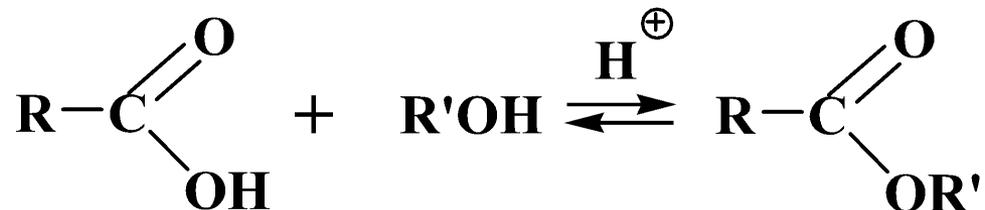
По механизму A-2 протекают реакции гидролиза простых и сложных эфиров, амидов кислот, алкилирование ароматических углеводородов и др.

Если лимитирующая стадия представляет собой бимолекулярное нуклеофильное замещение типа  $S_N2$  у  $sp^3$ -атома углерода, то такой кислотно-каталитический процесс обозначается как  $A_{AK}2$ . Если же центром электрофильности служит карбонильный углерод, связанный с электроотрицательной уходящей группой, используется обозначение  $A_{AC}2$  (бимолекулярное кислотно-каталитическое замещение у ацильной группы).

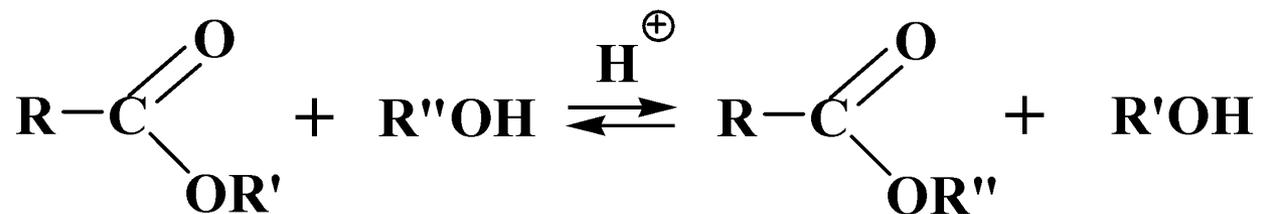
По механизму  $A_{Alk}2$  протекает, например, образование простых эфиров из спиртов:



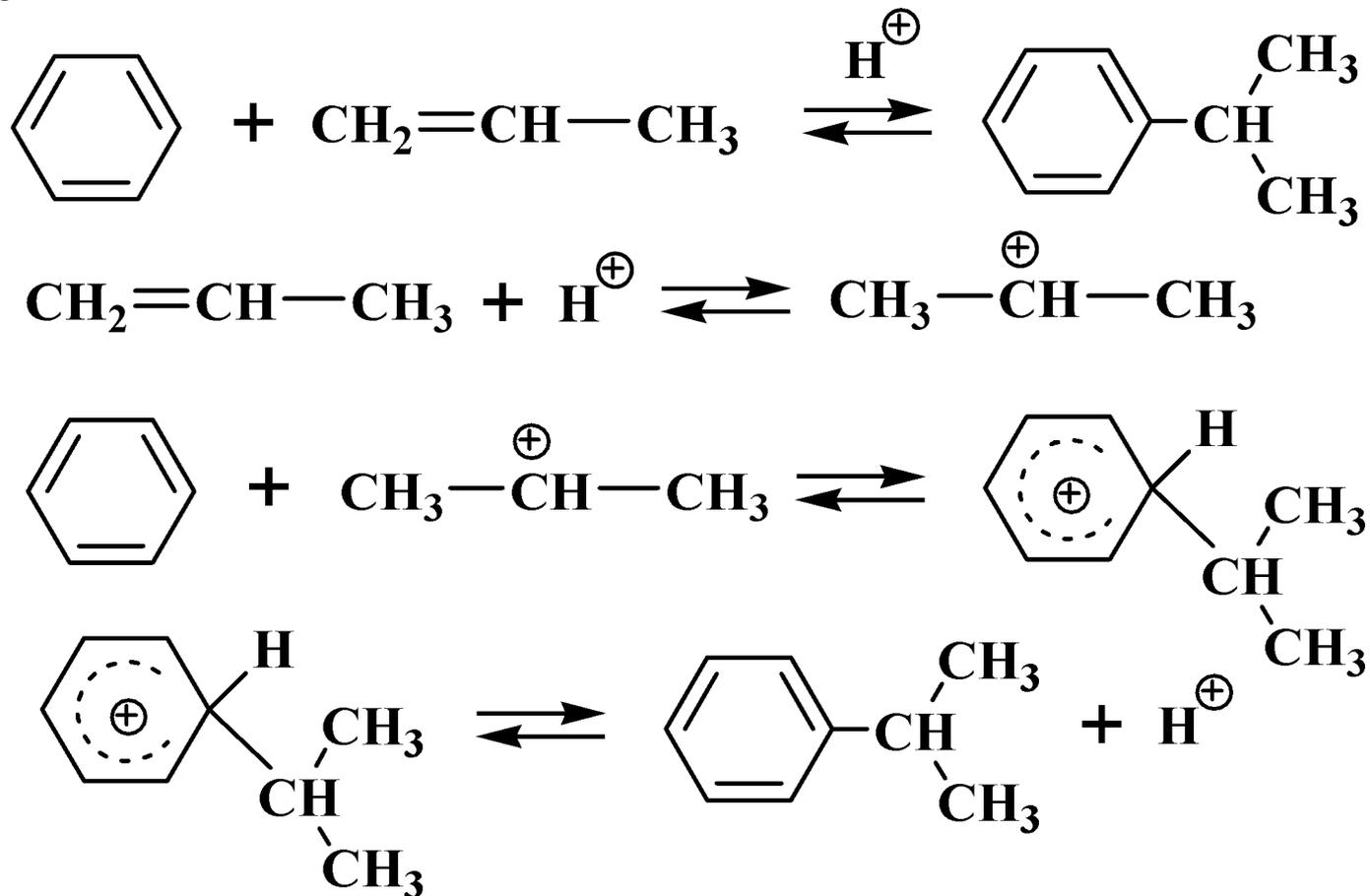
Кислотно-каталитическая реакция карбоновых кислот со спиртами, обратная гидролизу сложных эфиров, является одним из важнейших промышленных методов получения сложных эфиров и протекает, как правило, по механизму  $A_{Ac}2$  (см. **Гидролиз и образование сложных эфиров**)



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:



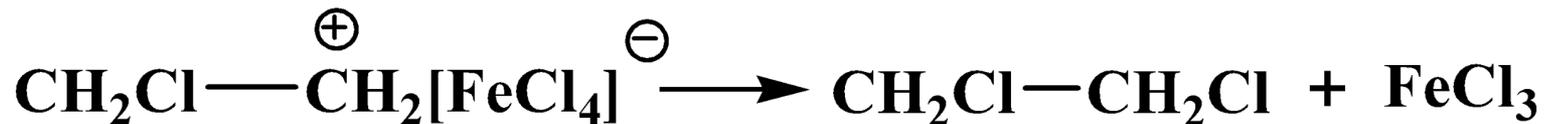
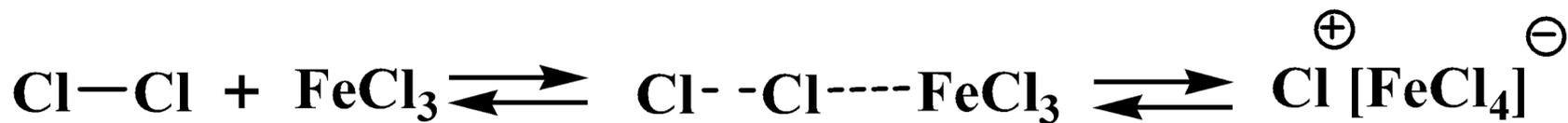
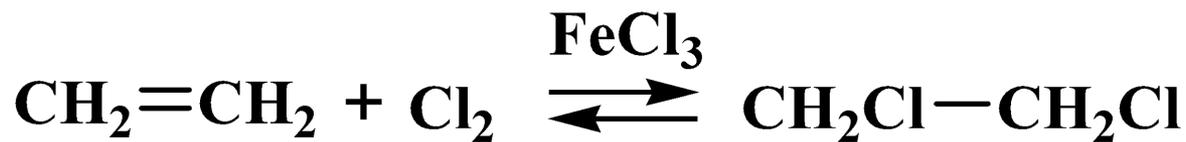
Механизм кислотного-каталитического алкилирования бензола олефинами, например, пропиленом можно представить следующей схемой:



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:  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  и др. Они активируют слабоосновные реагенты, такие как галогены, алкил- и ацилгалогениды и др. Например, каталитическое хлорирование этилена в присутствии  $\text{FeCl}_3$ .



# ОСНОВНОЙ КАТАЛИЗ

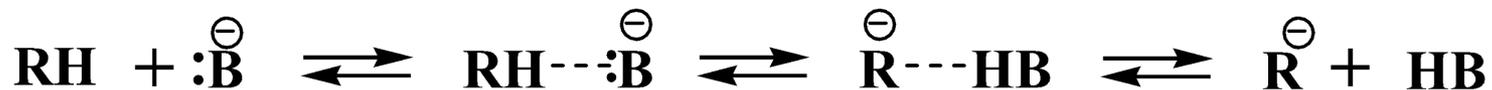
ОК - ускорение реакций в щелочной среде или в присутствии различных оснований. Катализ основаниями, не связанный с кислотно-основным равновесием, называется **нуклеофильным катализом**.

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

- нейтральные молекулы ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{R}_3\text{N}$ , пиридин, имидазол и его производные),

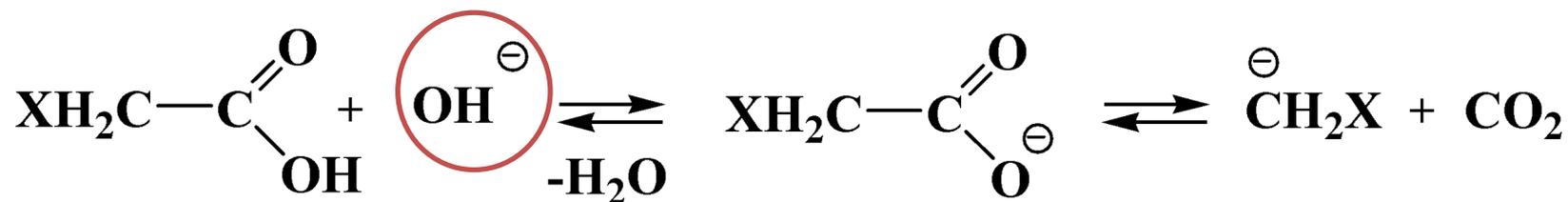
- анионы ( $\text{HO}^-$ ,  $\text{RO}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$  и др.).

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

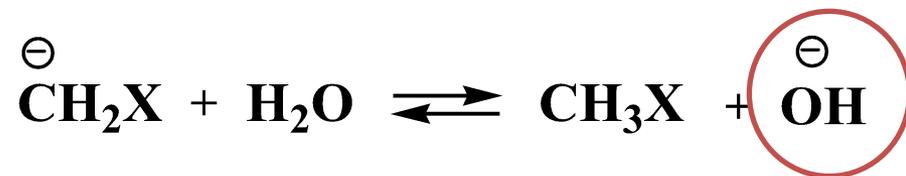


Последующее превращение активированного реагента может протекать либо по механизму В-1, либо по механизму В-2.

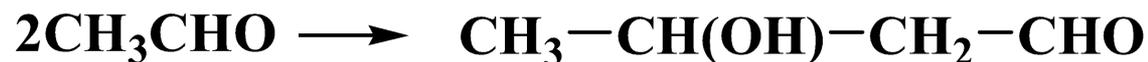
**Механизм. В-1** заключается в мономолекулярном распаде активированного реагента на лимитирующей стадии и регенерацией Кат.



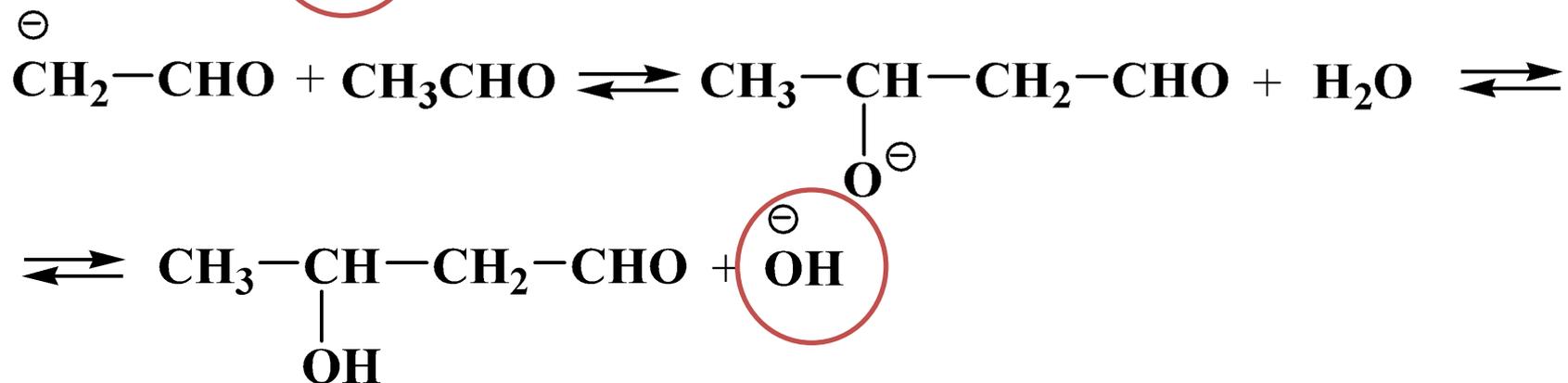
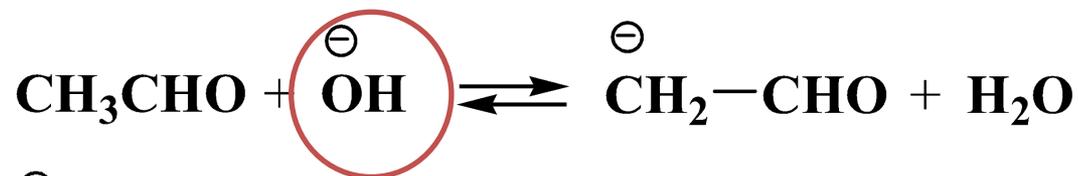
Регенерация Кат происходит по схеме:



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

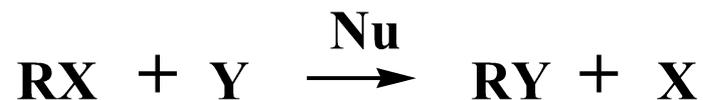


протекает по схеме:

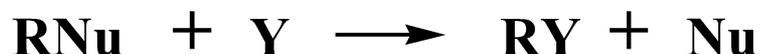


**Нуклеофильный катализ** – катализ основаниями, не связанный с кислотно-основным равновесием. Кат – ионы галогенов, оксианионы ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{RO}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и др.), амины, пиридин, имидазол.

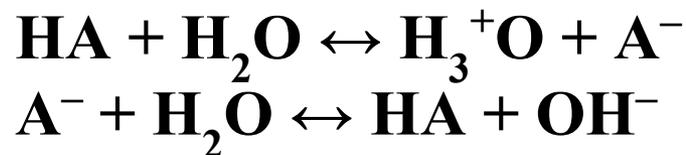
Нуклеофильные Кат ускоряют реакции замещения, присоединения и изомеризации. Например, реакция замещения



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:

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

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

где  $k_0$  - константа некаталитической реакции,

$k_{\text{H}^+}, k_{\text{OH}^-}, k_{\text{HA}}, k_{\text{A}^-}$  - 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  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}_3^+\text{O}$ . В этом случае  $k_{\text{H}^+}, k_{\text{OH}^-}$  велики, по сравнению с  $k_{\text{HA}}, k_{\text{A}^-}$

Тогда последнее уравнение примет вид:

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

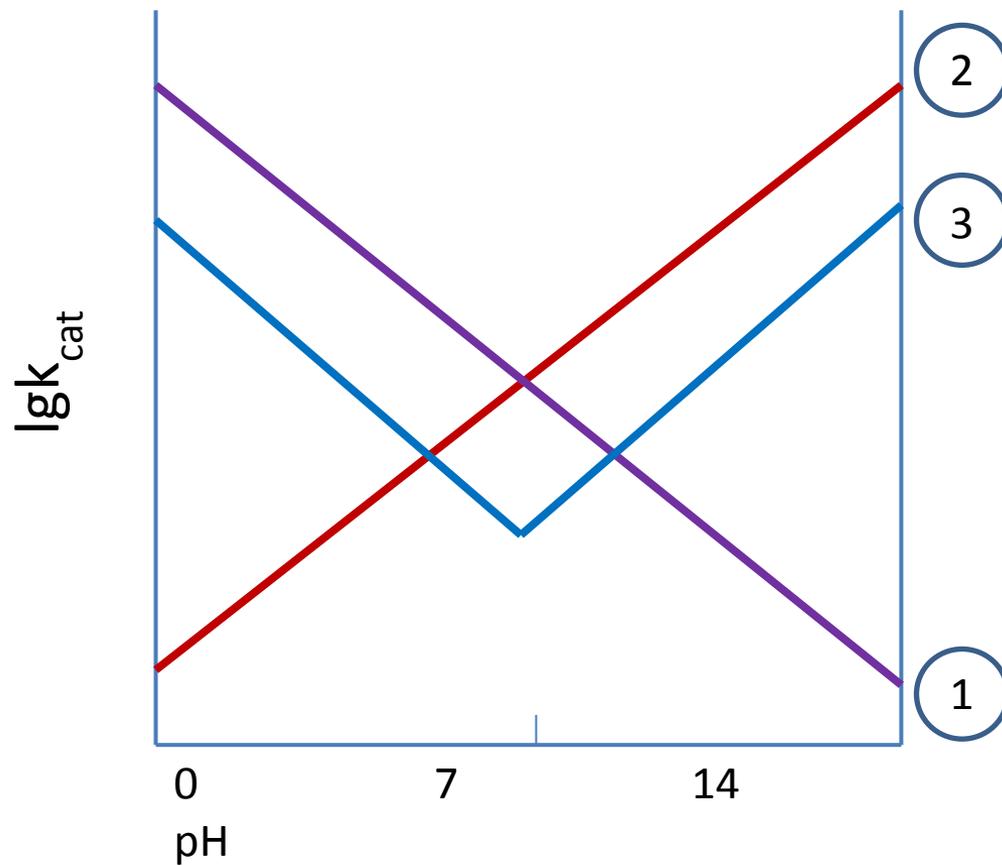
Различают реакции, которые катализируются только кислотой или только основанием:

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  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}_3^+\text{O}$  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](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

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