

Я.А. Дорфман

КАТАЛИЗАТОРЫ
И МЕХАНИЗМЫ
ГИДРИРОВАНИЯ
И ОКИСЛЕНИЯ

АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОГО КАТАЛИЗА И ЭЛЕКТРОХИМИИ

Я. А. ДОРФМАН

КАТАЛИЗАТОРЫ
И МЕХАНИЗМЫ
ГИДРИРОВАНИЯ
И ОКИСЛЕНИЯ



Издательство «НАУКА» Казахской ССР
АЛМА-АТА · 1984

Дорфман Я. А. Катализаторы и механизмы гидрирования и окисления. — Алма-Ата: Наука, 1984. — 352 с.

Монография посвящена оптимальным катализаторам окисления и гидрирования органических и неорганических соединений. Обсуждаются механизмы гидрирования, полного и неполного окисления серо- и фосфорсодержащих соединений, оксидов углерода, азота, серы, метана, этана и пропана, спиртов, этилена, пропилена и бутиленов, ацетиленов, бензола и нафталина, алкилбензола и алкилнафталинов, восстановления кислорода и азота в присутствии металлов и их оксидов.

Для доказательства элементарных процессов широко привлекаются кинетические, физические, физико-химические и квантово-химические методы.

Книга рассчитана на химиков научно-исследовательских учреждений и заводских лабораторий.

Библиогр. 149 назв. Ил. 115. Табл. 16.

Ответственный редактор
академик АН КазССР
Д. В. СОКОЛЬСКИЙ

Рецензенты
член-корреспондент АН КазССР Г. Д. ЗАКУМБАЕВА
доктор химических наук Е. А. МАМБЕТҚАЗИЕВ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Работа посвящена гетерогенным процессам окисления, окислительного дегидрирования, окислительного аммонолиза, дегидрирования, изомеризации, гидрогенолиза и гидрирования в газовой и жидкой фазах на металлах и оксидах. Описаны наиболее важные типы органических и неорганических реакций, объединенные координационным подходом к катализу. Рассматриваются оптимальные условия и координационные механизмы реакций, широко применяющихся на практике.

Каталитические свойства веществ характеризуются с помощью химических, физико-химических и физических методов. При обсуждении механизмов привлекаются сведения, полученные при исследовании каталитического процесса и его отдельных этапов. Для оценки энергетических барьеров синхронных стадий применяются правила симметрии, π -эквивалентов, фрагментов, наименьшего движения, орбитального («мягкого») и зарядного («жесткого») связывания.

Правила симметрии, нашедшие широкое применение в органической химии, т. е. химии углерода и водорода, еще мало применяются в катализе. В каталитической химии в отличие от органической часто встречаются случаи невыполнения принципа сохранения симметрии. Это обусловлено тем, что в элементарных актах каталитических процессов участвуют d -элементы и гетероатомы O, S, P, N, Hal с неподеленной парой. Поэтому при качественном анализе энергии переходного состояния простой реакции сопоставляются симметрия, энергия и геометрия как связывающих и разрыхляющих орбиталей, так и несвязывающих уровней реагентов и катализаторов.

Каталитический процесс обычно протекает через образование и превращение или радикальных, или нерадикальных промежуточных частиц. Радикалы возникают в результате одноэлектронных переходов, а нерадикалы образуются при двухэлектронных переносах. Двух- и одноэлектронные переходы подчиняются правилам орбитального и зарядного

связывания. Энергия стабилизации переходного состояния радикальных и нерадикальных реакций зависит от энергии реагирующих орбиталей. Чем ближе по энергии взаимодействующие орбитали, тем больше энергия стабилизации активированного комплекса и выше скорость процесса.

Одноэлектронные переходы отличаются от двухэлектронных переносов тем, что не подчиняются правилам симметрии. Если реакции нерадикалов подчиняются принципу сохранения симметрии, то реакции радикалов ограничены принципом сохранения спина. По этому принципу реакция радикала (O_2) с нерадикалом (C_2R_4) всегда приводит к образованию продукта с неспаренным электроном. Поскольку радикалы обладают повышенной энергией, то такие реакции затруднены, так как часто идут с поглощением тепла. Несмотря на эндотермичность стадии продолжения и разветвления цепей радикальные реакции протекают быстро благодаря высокой реакционной способности радикалов, не подчиняющихся правилам симметрии. Неспаренный электрон реагирует как с занятой, так и со свободной орбиталью субстрата.

В данной работе обсуждаются только нерадикальные механизмы каталитических процессов, так как характер двухэлектронных стадий в отличие от одноэлектронных зависит от симметрии граничных орбиталей катализатора. Двухэлектронное допущение помогает выявить оптимальную электронную структуру катализатора.

Книга состоит из трех глав. В первой главе рассматриваются общие вопросы применения теории комплексообразования в гетерогенном катализе. Обсуждаются координационные свойства поверхностных атомов металлов, оксидов и нанесенных катализаторов. На конкретных примерах демонстрируются способы применения правил симметрии, π -эквивалентов, фрагментов, наименьшего движения, орбитального и зарядного связывания, а также основных положений кинетики и макрокинетики в жидкой и газовой фазах. Особое внимание уделяется механизмам активации молекул с простыми и кратными связями, а также реакциям координированных реагентов. Вторая глава посвящена процессам с участием водорода, представлены оптимальные условия, катализаторы, кинетика и механизмы реакций гидрирования, изомеризации, циклизации и гидрогенолиза органических и неорганических веществ. В третьей главе описываются оптимальные условия, катализаторы, кинетика и механизмы процессов селективного и глубокого окисления, окислительного дегидрирования и окислительного аммонолиза органических и неорганических молекул.

Автор не стремился к освещению всех аспектов каталитических реакций, приведенных в качестве примеров, поэтому ссылки даны главным образом на обзорные работы.

Глава 1

ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ И КООРДИНАЦИЯ

Катализ относится к важнейшим явлениям природы. Значение катализа в химической технологии и биологии трудно переоценить. Уникальная способность катализаторов ускорять одну из множества термодинамически возможных реакций стала надежным средством управления химическими превращениями.

Однако до сих пор довольно трудно найти оптимальный катализатор для нужной реакции. Поиск катализатора осложняется тем, что каталитический цикл включает ряд разнотипных реакций, в которых участвуют различные по природе промежуточные соединения. Катализатор должен одинаково ускорять все промежуточные этапы каталитического цикла, поэтому только одно или два вещества периодической системы обладают оптимальными характеристиками в определенном процессе. По существу, каждая реакция имеет свой катализатор, а каждый катализатор проводит реакцию по своему механизму [1—5].

Типичные черты механизма действия большинства катализаторов данной реакции удается продемонстрировать, если рассмотреть поведение со сферической s -симметрией (s^0 , d^0 , d^5 , d^{10})- и несферической d -симметрией (d^{1-4} , d^{6-9})-металлов и оксидов.

Приведенные четыре группы катализаторов, с одной стороны, существенно различаются по механизму действия, с другой — характерные черты каждой из этих групп можно использовать при анализе поведения многочисленных смешанных катализаторов, содержащих d - и s -металлы и оксиды [5].

При подборе контактов необходимо оценивать не только их каталитическую активность, но и коррозионную устойчивость в реакционной среде, так как оптимальный катализатор должен быть активным, селективным и стабильным.

Термодинамика, кинетика и механизм

Выбор катализатора удобно производить путем моделирования каталитического процесса с помощью кинетических, кибернетических, химических, физических, физико-химических, корреляционных и квантово-механических методов, которые нуждаются в эмпирических сведениях о действующих каталитических системах. Подбор катализаторов базируется на строгом количественном изучении однотипных каталитических превращений и на предположении о консерватизме промежуточных стадий в таких процессах.

При определении оптимальных условий каталитического синтеза необходимо исходить из принципов кибернетики химико-технологических процессов. Химическая кибернетика, опираясь на метод математического моделирования каталитических процессов, стала основой системного анализа химических производств, их оптимальной организации, функционирования и управления ими [4].

Каталитическая реакция представляет собой совокупность элементарных стадий, в течение которых формируются и претерпевают превращения промежуточные соединения. Правомочность предполагаемого механизма доказывается физико-химическими методами исследования промежуточных веществ и элементарных актов [6—30]. Этими приемами удается независимым путем синтезировать предполагаемые промежуточные вещества, проанализировать их строение и реакционную способность в условиях катализа. Химическая модель в отличие от кинетической включает реальные промежуточные соединения и их термодинамические, активационные, кинетические и структурные характеристики, полученные, однако, вне реагирующей системы.

Базой корреляционного моделирования каталитического превращения служит соотношение линейности свободных энергий $\Delta F^* = \beta \Delta F$, где ΔF^* , ΔF — соответственно свободная энергия активации и реакции, β — постоянная. Принцип линейности свободных энергий предполагает линейную корреляцию логарифма константы скорости (или константы равновесия) одной реакции с соответствующими константами другой [2, 12].

Применение квантово-механического метода моделирования и теоретическое определение абсолютных констант равновесия и скорости реакции на основании сведений о молекулярной структуре реагентов, продуктов и переходного состояния затруднены необходимостью вычисления разницы между полной энергией изолированных молекул и полной энергией переходного состояния, осложненного, в свою очередь, выявлением

структурных параметров последнего. Найденные модели дают возможность глубже понять природу каталитических явлений и способствуют постановке новых целенаправленных экспериментов [8].

Орбитальное исследование механизма каталитической реакции не нуждается в эмпирических сведениях о реагирующей системе. Механизм конструируется таким образом, чтобы на каждой стадии выполнялись требования переноса спаренных электронов, симметрии, наименьшего движения, орбитального и зарядного связывания. Совокупность стадий и промежуточных соединений, в которых выполняются перечисленные правила, представляет собой вероятный механизм процесса в присутствии данного катализатора [5].

Кинетическое исследование является одним из основных методов выяснения механизма каталитического процесса. Важнейшим достоинством кинетической модели является то, что она демонстрирует реальные свойства реагирующей каталитической системы, оперирует предполагаемыми элементарными актами и промежуточными соединениями [3, 7]. Кинетическая модель реакции является следствием ее механизма. Однако один и тот же механизм можно описать разными кинетическими моделями. Форма и характер кинетических моделей зависят от соотношения скоростей стадий, которые меняют вид кинетического уравнения. С другой стороны, одной и той же кинетической модели по тем же причинам отвечают разные механизмы. Поэтому для выяснения механизма применяют комплексные исследования. Сопоставляются разные предполагаемые механизмы и отбрасываются неадекватные эксперименту.

Т е р м о д и н а м и к а

Каждый простейший шаг каталитического пути преодолевает определенный энергетический барьер, зависящий от энергии переходного состояния. Активированный комплекс является промежуточным состоянием, а не промежуточным веществом, и он не может быть обнаружен выделением его из реагирующей системы. Активированный комплекс — это такое промежуточное состояние реагирующей системы, конфигурация которого отвечает запасу энергии, нужному для перехода реагентов в элементарном акте в продукты. По теории переходного состояния скорость элементарной стадии ($k_{эф}$) определяется формулой

$$\ln k_{эф} = \ln k/h + \ln \kappa + \ln T - \Delta H^\ddagger / RT + \Delta S^\ddagger / R.$$

Уравнение включает две группы параметров: параметры, не зависящие от реакции (k — константа Больцмана, равная

$1,4 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹, h — константа Планка, составляющая $6,3 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура), и параметры, зависящие от реакции (κ — трансмиссионный множитель, учитывающий способность активированного комплекса разлагаться на исходные вещества, а не превращаться в продукты реакции, ΔH — энтальпия активации, кДж/моль, ΔS^\ddagger — энтропия активации, кДж/моль·град). У адиабатических реакций κ близок к единице, у неадиабатических — значительно ниже [3].

Для мономолекулярных реакций теория активированного комплекса предсказывает, что предэкспоненциальный множитель k_0 в формуле Аррениуса $k_{\text{эф}} = \ln k_0 - E/4,57T$ (где E — теплота активации) равен $10^{13} - 10^{14} \text{с}^{-1}$. Так, подставляя в

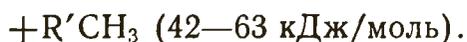
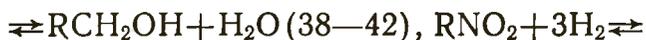
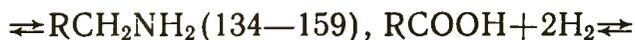
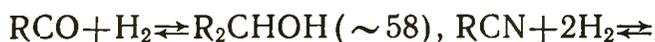
уравнение $k_0 = \kappa k T e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} / h$ значение $\kappa = 1$, $k/h = 2,08 \times 10^{10} \text{град}^{-1}$, $T = 500 \text{К}$, $e = 2,72$ и принимая $\Delta S^\ddagger = 19,21$ Дж/моль·град, получаем $k_0 = 7,7 \cdot 10^{13} \text{с}^{-1}$. Если ΔS^\ddagger больше 19,21 Дж/моль·град, то возрастает и величина k_0 . Это может быть связано с тем, что при формировании активированного комплекса мономолекулярной реакции происходит размыкание циклического интермедиата или увеличение объема. Наоборот, если при переходе от исходных веществ к переходному состоянию возникает циклическая структура и уменьшается объем, то энтропия существенно меньше 19,21 Дж/моль·град и величина k_0 будет намного меньше, чем $10^{13} - 10^{14} \text{с}^{-1}$ [11].

Энергия переходного состояния всех стадий каталитического процесса зависит от природы катализатора. Задача теории катализа заключается в теоретическом определении энергий активированных комплексов всех элементарных актов в присутствии разных элементов и их соединений. Оптимальный катализатор осуществляет все звенья каталитической цепи с минимальными энергетическими затратами [5].

Протеканию химических реакций противодействуют беспорядочное тепловое движение и неблагоприятные координационные характеристики атомов и молекул. Химическая термодинамика учитывает два фактора, определяющие реакционную способность компонентов и термодинамическую стабильность молекулы (ΔF): энергию стабилизации (ΔH), являющуюся результатом образования связей между атомами, и энергию дестабилизации (ΔS), являющуюся следствием того, что атомы, принужденные к упорядочению в рамках молекулярной структуры, теряют свою свободу передвижения и т. д. Величина ΔF , равная разности свободных энергий образования атомов и молекул при данной температуре (T), вычисляется по уравнению Гиббса $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$, где ΔH — измене-

ние энтальпии, кДж/моль, ΔS — изменение энтропии, кДж/моль·град, характеризующие процесс диссоциации.

Если величина ΔF отрицательна, то предполагаемое превращение осуществляется с уменьшением свободной энергии. В этом случае у анализируемой реакции термодинамических запретов нет. Реакция должна протекать самопроизвольно, если отсутствуют орбитальные (кинетические) запреты. Если ΔF оказалась положительной величиной, то для осуществления процесса необходимо затратить внешнюю энергию. Такие реакции идут самопроизвольно, когда величина ΔS положительна, а ΔF сравнительно невелика, по крайней мере меньше 300—400 кДж/моль. В таких обстоятельствах положительный эффект оказывает нагревание. При повышении температуры возрастает отрицательная составляющая уравнения Гиббса ($T\Delta S$) и изменение свободной энергии (ΔF) становится отрицательным. Если при этом не возникают орбитальные запреты, то процесс будет происходить самопроизвольно. Хорошей иллюстрацией роли термодинамических запретов являются реакции гидрирования и дегидрирования. Ниже приведены тепловые эффекты основных реакций гидрирования для газовых состояний веществ. Очевидно, что для процессов дегидрирования, обратных соответствующим реакциям гидрирования, тепловые эффекты (ΔH_{298}^0) имеют те же абсолютные величины, но противоположные по знаку [31]:



Все реакции гидрирования являются экзотермическими ($-\Delta H$), а дегидрирование, следовательно, всегда протекает с поглощением тепла (ΔH). Наибольший тепловой эффект присоединения одной молекулы H_2 у алкинов. Для аренов он меньше, чем для алкенов. При гидрировании карбонильных соединений тепловой эффект ниже, чем для олефинов. При этом гидрирование альдегидов более экзотермично, чем гидри-

рование кетонов. Тепловые эффекты гидрирования нитрилов и карбонильных соединений близки. Гидрогенолиз сопровождается небольшим выделением тепла.

Очевидно, что вследствие экзотермичности гидрирования равновесие будет смещаться в его сторону при пониженных температурах, а для эндотермических реакций дегидрирования, наоборот, благоприятна высокая температура. С увеличением молекулярной массы парафина равновесие становится более благоприятным для дегидрирования. Наличие фенильных заместителей и разветвление углеродной цепи тоже способствует дегидрированию. Дегидрирование с получением сопряженных диенов и особенно алкинов термодинамически наименее выгодно. Наиболее легко дегидрируются шестичленные нафтенy в устойчивые ароматические соединения. Относительно благоприятны термодинамические отношения для дегидрирования спиртов и аминов.

Ряд реакционной способности разных классов органических соединений по отношению к гидрированию, построенный при учете лишь термодинамических факторов, имеет следующий вид: $RC\equiv CR > R_2C=CR_2 > R-C\equiv N > C_6H_6 > R_2CO$. При дегидрировании с образованием этих же функциональных групп или связей последовательность будет обратной. Реакции гидрирования спиртов до углеводов и нитросоединений до аминов практически необратимы при всех допустимых температурах.

Дегидрирование в отличие от гидрирования проводят при относительно высокой температуре (200—500°). Оно во многом зависит от термодинамических особенностей реакции. Дегидрирование спиртов и аминов, которые более склонны к этой реакции, осуществляют при 200—400°C. Получение алкенов, диенов, арилолефинов путем дегидрирования соответствующего сырья осуществляют при 500—650°C. Повышению степени конверсии дегидрирования в отличие от гидрирования благоприятствует низкое давление, поэтому при дегидрировании реакционную массу часто разбавляют инертным газом или паром.

Гидрирование из термодинамических соображений следует проводить, наоборот, при возможно более низкой температуре, повышенном давлении и избытке H_2 по сравнению со стехиометрическим. Реакция гидрирования тормозится волновыми запретами и для достижения приемлемой скорости, несмотря на отрицательные значения ΔH , проводится при 100—400°C в зависимости от активности катализатора и реакционной способности сырья. По способности к каталитическому гидрированию разные классы соединений располагаются в следующие ряды: $R_2C=CR_2 > RC\equiv CR > C_6H_5R$; $RCH=O > R_2C=O >$

$>RC\equiv N >RCOOH$ [1, 31]. Ввиду обратимости реакции дегидрирования-гидрирования обе реакции катализируются одинаковыми веществами.

Макрокинетика

При кинетическом моделировании выделяются три основные группы элементарных стадий: 1) диффузионные стадии, по которым происходит изменение концентрации компонентов реакции у поверхности катализатора и в порах за счет перехода реагентов из одной фазы в другую и транспорта их внутри реакционной зоны; 2) адсорбционно-десорбционные стадии, в результате которых осуществляются формирование и разложение поверхностных соединений; 3) стадии поверхностных реакций, по которым адсорбированные компоненты реагируют друг с другом с образованием поверхностных промежуточных соединений и продуктов реакции [3].

При анализе кинетических закономерностей жидкофазных каталитических процессов необходимо учитывать эффекты, связанные с транспортом исходных веществ (полупродуктов и продуктов реакции) из газа в жидкую фазу, из потока к гранулам катализатора и внутри гранул. В ходе переноса возникают и температурные градиенты. Влияние этих факторов становится заметным и даже решающим, когда скорость процесса переноса оказывается сравнимой со скоростью химической реакции или меньше ее.

Изучение быстрых реакций, особенно в системе газ — жидкость, необходимо проводить при минимальной толщине слоя молекулярной диффузии и максимальной зоне турбулентного переноса. Турбулентный режим создается при достаточно больших значениях Re , от которого зависит коэффициент массопередачи $\kappa_D \sim Re^{0.6}$. Величина $Re = n\rho/\eta$, где n — скорость перемешивания, ρ — плотность, η — вязкость.

Для определения макрокинетического режима применяются такие признаки. В области растворения скорость реакции (W) зависит от скорости газового потока (интенсивности перемешивания). Она не зависит от химической природы катализатора, его количества и размера зерен. Теплота активации не превышает 8—12 кДж/моль. Скорость реакции описывается уравнением $W = \kappa_D \cdot S_{ж} \cdot C_{H_2}$, где $S_{ж}$ — межфазовая поверхность газ — жидкость, C_{H_2} — растворимость H_2 .

Во внешней диффузионной области скорость реакции зависит от количества катализатора, размера зерен, интенсивности перемешивания (скорости газового потока). Она не зависит от природы катализатора, радиуса пор и пористости. Теплота активации составляет 8—12 кДж/моль. Скорость реак-

ции следует формуле $W = \kappa_D C_{H_2} C_R S_K$, где S_K — межфазовая поверхность жидкость — катализатор, C_R — концентрация непердельного вещества.

Во внутренней диффузионной области скорость превращения зависит от количества катализатора, размера зерен и радиуса пор. Она не зависит от скорости газового потока (интенсивности перемешивания). В таких ситуациях скорость процесса охватывается соотношением типа

$$W = \frac{3a^{0.5}}{r_K} \cdot k^{0.5} \cdot \kappa_D^{0.5} \cdot C_{H_2}^m \cdot C_R^m \cdot e^{0.5E/RT},$$

где r_K — радиус зерен; k — константа скорости, отнесенная к 1 см^2 катализатора; C_R — концентрация непердельной молекулы; $m = \frac{1}{2}(m' + 1)$, $a = 2/(m' + 1)$, m' — порядок реакции в кинетической области. При $m' = 0$, $m = 0,5$, т. е. при возрастании концентрации (давления) H_2 , скорость реакции с увеличением C_{H_2} стремится к пределу.

Во внешней кинетической области скорость реакции зависит от химической природы катализатора, его количества и размера зерен. Она не зависит от интенсивности перемешивания, радиуса пор и пористости.

Во внутренней кинетической области скорость процесса зависит от химической природы катализатора, его количества и величины поверхности. Она не зависит от интенсивности перемешивания, пористости, радиуса пор и размера зерен. Удельная скорость (отнесенная к единице общей поверхности) не зависит от дисперсности, пористости и размера пор контакта.

Кинетика и механизм

Рассмотрим возможные каталитические пути гидрирования олефина до алкена (табл. 1).

В таблице демонстрируются 8 различных способов (маршрутов) участия катализатора в процессе гидрирования алкена (номера маршрутов обозначены римскими цифрами, а номера стадий — арабскими). В приведенном базисе маршрутов гидрогенизации олефинов выделяются четыре группы элементарных стадий. По реакциям 1—3, 12, 18 формируются гидридные и олефиновые (4) промежуточные соединения. Серия актов 5—8, 20 ведет к образованию смешанных гидридо-олефиновых промежуточных веществ. Этапы 11, 15, 19 показывают, как гидридо-олефиновые аддукты переходят в алкильные интермедиаы. Заключительная группа реакций 10, 12—17 приводит к появлению продукта реакции и регенерации катализатора.

Таблица 1. Механизмы гидрогенизации

№ стадий	Стадия	Номер маршрутов и стехиометрическое число стадий							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	$H_2 + 2M = 2MH$	1	0	0	0	0	0	0	0
2	$H_2 + M = M(H_2)$	0	1	0	0	0	0	0	0
3	$H_2 + M = MH^- + H^+$	0	0	1	0	0	0	0	0
4	$R + M = MR$	0	0	0	1	0	1	1	0
5	$H_2 + MR = MR(H_2)$	0	0	0	1	0	0	0	0
6	$R + MH^- = MR(H)^-$	0	0	1	0	0	0	0	0
7	$H_2 + MR = MR(H)_2$	0	0	0	0	0	1	0	0
8	$R + MH = MR(H)$	1	0	0	0	0	0	0	1
9	$R + M(H_2) = MR(H_2)$	0	1	0	0	0	0	0	0
10	$MR(H_2) = M + RH_2$	0	1	0	1	0	0	0	0
11	$MR(H) = M(RH)$	1	0	0	0	0	0	0	1
12	$M(RH) + H_2 = MH + RH_2$	0	0	0	0	0	0	0	1
13	$M(RH) + MH = 2M + RH_2$	1	0	0	0	0	0	0	0
14	$M(RH)^- + H^+ = M + RH_2$	0	0	1	0	0	0	0	0
15	$MR(H)_2 = MRH(H)$	0	0	0	0	1	1	0	0
16	$MRH(H) = M + RH_2$	0	0	0	0	1	1	0	0
17	$MR + H_2 = M + RH_2$	0	0	0	0	0	0	1	0
18	$H_2 + M = M(H)_2$	0	0	0	0	1	0	0	0
19	$MR(H)^- = M(RH)^-$	0	0	1	0	0	0	0	0
20	$R + M(H)_2 = MR(H)_2$	0	0	0	0	1	0	0	0

Справа приведены наборы стехиометрических чисел каждого из 8 маршрутов процесса. Стехиометрическое число указывает, сколько раз данная стадия повторяется в каталитическом цикле. Если стехиометрическое число равно нулю, то данная стадия не участвует в рассматриваемом направлении. Если стехиометрическое число равно 1, 2 и т. д., то данная элементарная реакция при однократном превращении исходных веществ в продукты повторяется 1, 2 и т. д. раз. Стехиометрическое число может быть и отрицательным, если рассматриваемая стадия протекает по анализируемому маршруту в обратном направлении [3]. Под механизмом процесса понимается совокупность элементарных стадий и промежуточных соединений. Механизм зависит от природы катализатора и условий процесса. Промежуточное вещество представляет собой соединение, участвующее в элементарной стадии. Оно может иметь как стехиометрический, так и нестехиометрический состав. Промежуточные вещества не могут быть выделены вместе с исходными реагентами реакции или его продуктами. В итоговом уравнении промежуточные соединения отсутствуют. Они реагируют до окончания однократного превращения, так как через образование и превращение промежуточных аддуктов происходит синтез продуктов реакции.

Согласно теореме Гориути [3], максимальное число независимых маршрутов N_M равно разности между общим количеством элементарных стадий N_S и числом независимых промежуточных соединений N_P : $N_M = N_S - N_P$. Так, представленный выше базис маршрутов гидрирования олефинов состоит из 20 стадий и 12 промежуточных соединений (MH , $M(H_2)$, MRH^- , $MR(H)^-$, MH^- , H^+ , MR , $MR(H_2)$, $MR(H)$, $MR(H)_2$, $M(RH)$, $MRH(H)$). Подставляя эти значения в уравнение Гориути, получаем $N_M = 8$.

Элементарным актом является простейшая реакция, требующая преодоления не более чем одного энергетического барьера. Каждый элементарный этап каталитического цикла протекает через активированный комплекс. Конфигурация переходного состояния является идентичной для элементарного акта в прямом и обратном направлениях. В элементарных реакциях промежуточные соединения не формируются. Элементарными реакциями являются образование и превращение поверхностных соединений, миграция хемосорбированных на катализаторе частиц. Миграция поверхностных атомов и молекул считается обычной реакцией, в результате которой происходит разрыв одной и образование другой хемосорбционной связи [3].

Процесс, протекающий в прямом направлении через определенную последовательность элементарных стадий и промежуточных соединений, в обратном направлении реализуется через аналогичную последовательность обращенных стадий. При разработке каждой элементарной стадии необходимо учитывать способы реализации в прямом и обратном направлениях, в неравновесной и равновесной областях. При обращении процесса стадии сохраняют свои свойства: быстрые реакции остаются быстрыми, равновесные — равновесными, неравновесные — неравновесными, медленные — медленными. При этом скорость медленных стадий в обращенном процессе меньше, чем в прямом. Природа промежуточных соединений в прямом и обратном процессах также одинакова. При обращении процесса остается неизменной совокупность образующихся промежуточных соединений. Каталитическое превращение в прямом и обратном направлениях осуществляется на одних и тех же поверхностных атомах. Если процесс включает стадии миграции промежуточных соединений на смешанном катализаторе с одних атомов на другие, то при обращении реакции должна происходить миграция в обратном направлении.

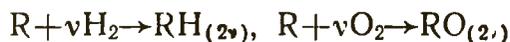
В стационарном режиме, при постоянной концентрации промежуточных соединений, разности скоростей различных последовательных элементарных стадий в прямом и обратном направлениях приблизительно одинаковы. В равновесном со-

стоянии во всех стадиях соотношение скоростей их в прямом и обратном направлениях одно и то же. Химическое равновесие процесса означает достижение равновесия в каждой стадии. Процесс становится неравновесным, если хотя бы одна из стадий неравновесна. Если один из промежуточных актов необратим, то весь процесс в целом также необратим. В стационарных условиях скорости неравновесных и равновесных стадий равны. Равновесные стадии называются быстрыми, так как они быстро протекают в прямом и обратном направлениях. Неравновесные стадии именуется медленными вследствие того, что они в прямом направлении идут быстрее, чем в обратном. Если каталитический цикл включает одну медленную стадию и одну или несколько быстрых, то медленная стадия называется лимитирующей, так как она фактически определяет скорость суммарного процесса [3].

Алгебраическая сумма скоростей образования и разложения каждого из промежуточных веществ с коэффициентами, учитывающими стехиометрию их превращений, равна нулю. Система таких алгебраических уравнений позволяет выразить неизвестные концентрации (активности) промежуточных веществ через известные текущие концентрации (активности) компонентов.

Перед проведением кинетических опытов предварительно находят условия, обеспечивающие кинетический режим. С этой целью проводят комплексное исследование, в процессе которого варьируются химическая природа катализатора, промоторов, ингибиторов, растворителя и реактантов, температура, количество катализатора, пористость, размер пор и радиус пор, величина поверхности, способ приготовления катализатора, интенсивность перемешивания, растворимость реактантов.

В кинетической области часто процессы гидрирования и окисления на гетерогенных катализаторах

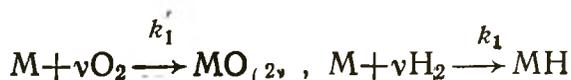


описываются уравнениями типа

$$\frac{W}{S_K} = V = \frac{k_1 C_{H_2} \cdot k_2 C_R}{k_1 C_{H_2} + \nu k_2 C_R}, \quad \frac{W'}{S_K} = V' = \frac{k'_1 P_{O_2} \cdot k'_2 P_R}{k'_1 P_{O_2} + \nu k'_2 P_R},$$

где W' и W — скорость газофазного окисления и жидкофазного гидрирования вещества R кислородом и водородом соответственно; P_{O_2} , P_R , C_{H_2} и C_R — парциальные давления O_2 и субстрата, концентрация H_2 и R в растворе; ν — стехиометрический коэффициент, показывающий, сколько молекул O_2 (H_2) расходуется на окисление (гидрирование) одной молекулы R ;

S_x — поверхность катализатора. Уравнения такого вида указывают, что происходит последовательное раздельное взаимодействие кислорода (водорода) с катализатором (M)



и реакции субстрата с окисленной (гидридной) поверхностью катализатора

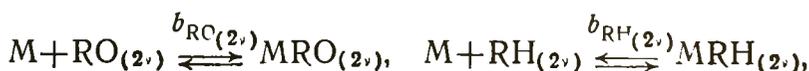


где k_1' , k_1 — соответственно константы скорости образования поверхностных оксидов и гидридов; k_2' , k_2 — соответственно константы скорости реакции поверхностных оксидов и гидридов с субстратом R.

Для проверки применимости уравнений раздельного механизма целесообразно их линеаризировать следующим образом:

$$\frac{P_{O_2}}{v'} = \frac{\nu}{k_1'} + \frac{1}{k_2'} \frac{P_{O_2}}{P_R}, \quad \frac{C_{H_2}}{v} = \frac{\nu}{k_1} + \frac{1}{k_2} \frac{C_{H_2}}{C_R}.$$

Тангенсы углов наклона прямых в координатах $\frac{P_{O_2}}{v'} - \frac{P_{O_2}}{P_R}$ и $\frac{C_{H_2}}{v} - \frac{C_{H_2}}{C_R}$ равны $1/k_2'$ и $1/k_2$ соответственно. Отрезки, отсекаемые на оси ординат, равны ν/k_1' и ν/k_1 соответственно. Если продукты реакции тормозят процесс за счет адсорбции



то уравнения скоростей окисления и гидрирования приобретают вид

$$v' = \frac{k_1' P_{O_2} k_2' P_R}{k_1' P_{O_2} + \nu k_2' P_R (1 + b_{RC(2\nu)} P_{RC(2\nu)})};$$

$$v = \frac{k_1 C_{H_2} k_2 C_R}{k_1 C_{H_2} + \nu k_2 C_R (1 + b_{RH(2\nu)} P_{RH(2\nu)})},$$

где $P_{RC(2\nu)}$ и $C_{RH(2\nu)}$ — парциальное давление $RO_{(2\nu)}$ и концентрация $RH_{(2\nu)}$ в растворе.

Для проверки кинетической модели необходимо независи-

мым способом определить k'_1 , k'_2 , k_1 и k_2 , энтропию и энтальпию стадий окисления и восстановления катализатора.

В присутствии оптимального катализатора энергетические и кинетические характеристики всех стадий близки:

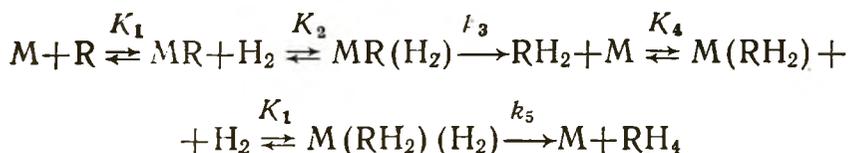
$$k'_1 \sim k'_2, \Delta F_1 \sim \Delta F_2 \sim \frac{1}{2} \Delta F_{RC(2.)}, \Delta F_1 \sim \Delta F_2 \sim \frac{1}{2} \Delta F_{RH(2.)},$$

где ΔF_1^* , ΔF_1 — соответственно свободные энергии образования поверхностных оксидов и гидридов; ΔF_2^* , ΔF_2 — соответственно свободные энергии реакции поверхностных оксидов и гидридов с субстратом R ; $\Delta F_{RC(2.)}$, $\Delta F_{RH(2.)}$ — соответственно свободные энергии окисления и гидрирования R . Оптимальные условия достигаются, если катализатор обеспечивает низкие энергии активации всех без исключения элементарных актов каталитического цикла, так как

$$\Delta F_1^* = \beta_1 \Delta F_1, \Delta F_1^* = \beta_1 \Delta F_1, \Delta F_2^* = \beta_2 \Delta F_2, \Delta F_2^* = \beta_2 \Delta F_2,$$

где ΔF_1^* , ΔF_1 , ΔF_2^* , ΔF_2 — соответственно свободные энергии активации образования поверхностных оксидов и гидридов, а также их реакций с субстратом R .

При слитном механизме гидрирования диенов (ацетиленов) до моноенов и алкенов



уравнение для селективности имеет вид

$$\frac{V_{RH_2}}{V_{RH_4}} = \frac{k_3 K_2 C_R}{k_5 K_4 C_{RH_2}} - 1.$$

Выше были проанализированы два типа механизмов гидрогенизации — слитный и отдельный. Механизм реакции зависит от природы катализатора, растворителя и условий процесса [2, 11, 14].

1149123

Влияние растворителя

Приведенные кинетические уравнения можно использовать для классификации растворителей. По характеру влияния на параметры уравнения растворители целесообразно разделить на три типа [14]: 1) растворители, влияющие на сольватацию

реактантов. Варьирование состава растворителя отражается главным образом на величинах сольватации реактантов (C_{H_2} , C_R) и продукта реакции ($C_{RH(2)}$), а константы скорости k_1 и k_2 при замене растворителя остаются практически постоянными; 2) растворители, влияющие на сольватацию катализатора. Эта группа растворителей воздействует на процесс, модифицируя катализатор. При варьировании состава жидкой фазы изменяются в основном константы скорости (k_1 , k_2), а сольватирующая способность растворителя по отношению к реактантам и продуктам (C_{H_2} , C_R , $C_{RH(2)}$) остается неизменной; 3) растворители, влияющие на сольватацию и катализатора, и реактантов. Замена растворителя сопровождается изменением всех параметров кинетического уравнения.

Необходимо отметить, что в многофазных системах параметры кинетического уравнения C_{H_2} , C_R , k_1 , k_2 относятся к жидкой фазе, смачивающей (флотирующей) катализатор. Фаза, не смачивающая катализатор, практически не влияет на указанные величины. При оценке роли растворителя в несмешивающихся системах необходимо учитывать всаливающую и высаливающую эффективность фазы, смачивающей контакт. Если плохо растворяющийся реактант (или продукт) смачивает (флотирует) катализатор, то факторы C_{H_2} , C_R , k_1 , k_2 характеризуют процесс гидрирования в растворе неопределенного соединения (или продукта).

К растворителям первого типа относятся водно-спиртовые растворы со средней концентрацией спирта 20—90%. Систему спирт — вода, в которой содержание спирта выше 90%, следует отнести ко второму типу растворителей, так как при малых количествах H_2O свойства поверхности катализаторов становятся иными из-за вытеснения адсорбированных молекул H_2O спиртом. К первому типу растворителей следует отнести растворы, содержащие поверхностно-неактивные соли ($NaCl$, KCl , $LiCl$).

К растворителям второго типа относятся системы, содержащие поверхностно-активные катионы (Cd^{2+} , Tl^+ , Hg^{2+}), анионы (I^- , CNS^- , CN^-). Указанные соли воздействуют на каталитическую систему при незначительных концентрациях в растворе.

Поверхностно-активные соединения целесообразно разделить на две группы: нуклеофилы и электрофилы. Кислотными свойствами по отношению к металлам обладают катионы, алкины, диены, хиноны, ароматические нитросоединения, а основными свойствами — анионы I^- , CN^- , OH^- , амины, оксидные носители, основность которых зависит от природы катиона.

Поскольку металлические катализаторы гидрогенизации

(Pt, Pd, Rh, Ni) отличаются орбитальными свойствами, то орбитальные ионы и молекулы (C_2R_2 , I^- , CN^- , SR_2 , Cd^{2+} , Hg^{2+}) являются поверхностно-активными, а заряженные молекулы и ионы (Na^+ , F^- , CH_4) — поверхностно-неактивными [14]

Кинетико потенциометрический метод

На практике донорную и акцепторную эффективность адсорбатов удобно определять потенциометрическим методом. Согласно А. А. Фрумкину [1], электродный потенциал (φ) металла, функционирующего как водородный электрод, т. е. ионизацией которого можно пренебречь, определяется уравнением $\varphi = -1/F(\mu_{H^-} - \mu_{H^+}) + const$, где F — постоянная, μ_{H^-} , μ_{H^+} — химические потенциалы адсорбированных атомарного водорода и иона водорода. Адсорбция нуклеофилов в атмосфере H_2 способствует смещению потенциала в катодную сторону, вызванному протеканием реакции $H^+ + e^- \rightarrow H_{адс}$, а адсорбция электрофилов приводит к сдвигу потенциала в анодном направлении, связанному с ионизацией адсорбированного водорода по уравнению $H_{адс} - e^- \rightarrow H^+$.

Непредельные соединения, поглощающие адсорбированный водород, смещают потенциал в анодном направлении. Так как смещение потенциала $\Delta\varphi$ катализатора в реагирующей системе характеризует соотношение между константами скоростей реакции H_2 с катализатором и адсорбированного водорода с непредельной молекулой, то скорость (V) и энергия активации (E) суммарного процесса гидрогенизации в зависимости от смещения потенциала ($\Delta\varphi$) проходит через максимум [1]

$$\lg V = A + A' \Delta\varphi \text{ и } E = B + B' \Delta\varphi,$$

где A , B , A' и B' — постоянные. По величине смещения потенциала катализатора в ходе процесса можно найти лимитирующую стадию. Малое смещение потенциала (10—100 мВ) свидетельствует о том, что катализатор покрыт водородом и гидрирование лимитируется реакцией адсорбированного водорода с непредельной молекулой. Большое смещение потенциала (200—300 мВ) указывает на то, что поверхность покрыта непредельными молекулами и процесс лимитируется реакцией катализатора с H_2 . По первому механизму гидрируются алкены, а по второму — алкины.

Сведения о лимитирующей стадии дают основание для прогнозирования оптимального состава катализатора, растворителя и условий процесса. При слабом смещении потенциала следует промотировать катализатор металлами, специфически активирующими субстрат, при значительном смещении потенциала — металлами, активирующими H_2 . Если после оконча-

ния опыта потенциал катализатора не возвращается в исходное состояние, то следует применять растворители, сольватирующие продукт реакции и препятствующие адсорбции его на поверхности контакта [1].

На основании сведений о H_2/R , H/R на поверхности катализатора, заряде и реакционной способности $H_{2адс}$, $H_{адс}$ и $R_{адс}$, полученных кинетико-потенциометрическим методом, Д. В. Сокольский [1] предложил теорию каталитической гидrogenизации, заключающуюся в следующем:

1. Неадсорбирующиеся, неполярные и не смещающие потенциал катализатора ненасыщенные вещества (бензол, экранированные олефины, циклопропан и др.) на металлах с высокой работой выхода электрона (Pt, Ph, Ru—Pd) в водно-спиртовой среде гидрируются адсорбированным H_2 по «ударному» механизму без предварительной активации. Порядок реакции по H_2 и R первый. Энергия активации составляет 16—20 кДж/моль. Рост рН влияет отрицательно, и при рН 7 катализаторы не гидрируют. Поверхность катализатора покрыта H_2 - и H-атомами. Положительная поляризация $H_{2адс}$ стимулирует, а отрицательная ингибирует гидrogenизацию. Смещение потенциала равно нулю.

2. Плохо адсорбирующиеся, слабополярные и умеренно смещающие потенциал катализатора непредельные молекулы (незамещенные олефины, экранированные алкины, карбонильные соединения с акцепторными заместителями и т. д.) на металлах со средней работой выхода (Ni, Pt—Ru, Ni—Pt, Pd—Ru) гидрируются H-атомами. Суммарный порядок по H_2 и R близок к единице. При варьировании C_R и C_{H_2} порядки реакции по H_2 и R изменяются антибатно. Зависимость скорости реакции от рН имеет два максимума в кислой и щелочной областях. В гидrogenизации активны отрицательно и положительно поляризованные H-атомы. На поверхности катализатора находятся H-атомы и $R_{адс}$. Энергия активации 25—36 кДж/моль. Смещение потенциала меньше 0,2 В.

3. Хорошо адсорбирующиеся, полярные и сильно смещающие потенциал катализатора соединения (незамещенные алкины, алкины с акцепторными заместителями и др.) гидрируются на металлах с высокой работой выхода (Pd, Pt—Pd, Rh—Pt, Pd—Ru) H-атомами. Энергия активации составляет 45—54 кДж/моль. Скорость реакции антибатна рН. Суммарный порядок по H_2 и R близок к 0,5. На поверхности катализатора находятся только $R_{адс}$. Смещение потенциала 0,3—0,4В.

4. Непредельные окислители (штробензол, хинон и др.) на металлах с высокой и низкой работой выхода (Pt, Pt—Pd, Ni—MoO₃, Ni—Cr₂O₃) гидрируются по окислительно-восста-

новительному механизму. H_2 и субстрат непосредственно не реагируют. Ненасыщенные вещества окисляют поверхностные атомы металла, а H_2 восстанавливает поверхностные оксиды. Суммарный порядок по H_2 и R около 0,5. Смещение потенциала 0,5—0,6 В. Энергия активации 4—8 кДж/моль. Скорость реакции не зависит от рН.

5. Характер влияния C_{H_2} на скорость гидрогенизации в области 1—12 МПа зависит от природы субстрата. Чем лучше адсорбируется и сильнее смещает потенциал ненасыщенное соединение, тем при меньшем C_{H_2} наступает нулевой порядок по H_2 .

6. Плохо адсорбирующиеся и слабо смещающие потенциал катализатора вещества гидрируются непрочно связанным водородом, а хорошо адсорбирующиеся и сильно смещающие потенциал молекулы насыщаются прочно связанным водородом.

7. Селективность процесса гидрирования смесей и полинепредельных веществ увеличивается при снижении C_{H_2} и количества слабосвязанного водорода, повышении нуклеофильности и рН среды и носителя.

Адсорбция и координация

В работе каталитические свойства металлов и их оксидов рассматриваются с позиций координационного катализа [14]. Надежно установлено, что специфические эффекты твердого тела, связанные с наличием большого коллектива ядер и электронов (коллективные свойства), практически не оказывают влияния на характер взаимодействия реагента и локального активного центра на поверхности катализатора [16].

В последнее время этот подход широко применяется при моделировании гетерогенных каталитических процессов. Вклад поверхностного атома металла в зонную структуру металла весьма невелик, т. е. все электроны локализованы на орбиталях, связывающих его с атомом (атомами) адсорбата, участвующего в образовании поверхностного соединения, и с соседними непосредственно с ним связанными атомами металла [20].

Металлы, оксиды и комплексы металлов ведут себя аналогично в процессах гидрирования и окисления. Относительные ряды прочности связи различных лигандов в комплексах соответствуют рядам прочности хемосорбции на том же металле [30]. Частота колебаний и энергия связи металл—водород почти не зависят от того, находится ли атом металла на поверхности или входит в состав комплекса с одним атомом металла [16]. Адсорбция муравьиной кислоты на металлах

приводит к образованию структур, ИК-спектры которых подобны спектрам соответствующих формиатов металлов [2]. В гомогенных карбонильных комплексах прочность связи CO с металлом близка к прочности связи CO, хемосорбированного на соответствующих металлах [20]. То же относится к хемосорбции олефинов и к гомогенным комплексам олефинов [30]. Соединения, имеющие в своем составе атомы со свободной парой электронов I, Sb, Se, O, S, N, As, P, Te, являются ядами как для гомогенных, так и для гетерогенных каталитических процессов

Теплота образования нитридов коррелирует с теплотами формирования соответствующих оксидов [11]. Теплота адсорбции O_2 , N_2 , C_2H_4 , NH_3 и H_2 на металле при малых степенях покрытия коррелирует с теплотами образования высшего оксида металла в расчете на 1 атом металла [12].

Рассмотрение таких аналогий подтверждает вывод [14] об одинаковых причинах адсорбционной и каталитической активности переходных металлов и их соединений. Очевидно, образование комплексов реагентов с отдельными атомами поверхности металла или его оксида является типичным элементарным актом каталитических процессов, как и в случае гомогенных реакций. Так как теплота адсорбции газа на металле коррелирует с теплотой образования его соединения, то можно допустить, что связи, образующиеся в результате адсорбции реагентов на поверхности металла, подобны связям, образующимся между металлом и реагентами при формировании трехмерного «объемного» соединения, включающего эти две частицы. В настоящее время адсорбцию представляют как процесс, включающий создание двумерного «поверхностного» соединения.

Металлы и сплавы

Принципиальные данные о роли локальных свойств металлов в адсорбции и катализе получены при исследовании сплавов металлов VIII группы с металлами группы IB периодической системы. Вид зависимости адсорбционной и каталитической активности определяется природой реагентов и реакции.

Если адсорбат координируется с одним атомом металла, то разбавление активного металла (Pt, Ni) неактивным (Cu, Au) приводит обычно к линейному уменьшению адсорбционной активности при увеличении концентрации неактивного металла. Когда адсорбат формирует координационные связи с несколькими атомами металла, то наблюдается нелинейное падение адсорбционной способности при изменении состава сплава. Чем больше атомов металла координируются с одной молекулой адсорбата, тем при меньших концентрациях неак-

тивного металла происходит резкое падение адсорбционной активности сплава. На практике встречаются молекулы, координирующиеся с одним, двумя и тремя атомами металла.

Подобные закономерности обнаружены при исследовании зависимости каталитической активности от состава сплава. Скорость реакций гидрирования, изомеризации и диспропорционирования олефинов, протекающих на одноатомном активном центре, в расчете на один атом активного металла не изменяется при разбавлении. Удельная скорость реакций гидрогенолиза углеводородов, компоненты которых координируются с несколькими атомами металлов, резко падает с разбавлением активного компонента неактивным [16].

При изучении адсорбционных и каталитических свойств сплавов обнаружено, что поверхностный слой обогащается компонентом, имеющим более низкую поверхностную свободную энергию (соответственно более низкую теплоту сублимации). Так, поверхность Ni—Cu-сплава обогащена Cu. В широком диапазоне концентрации Ni на поверхности сплава Ni—Cu содержится Ni в несколько раз меньше, чем в объеме.

Хемосорбция какого-либо вещества способствует обогащению поверхности металлом, образующим с адсорбатом более прочную связь. Например, Ag—Pd-сплав в атмосфере CO обогащается палладием — элементом, прочно адсорбирующим оксид углерода. В атмосфере кислорода тот же сплав обогащается, наоборот, серебром.

О к с и д ы

Оксиды переходных металлов редко бывают стехиометрическими и обычно содержат избыток или дефицит электронов. Как правило, оксиды высших валентностей склонны к частичному восстановлению, что способствует накоплению стехиометрического избытка металла в решетке и *n*-проводимости. Оксиды низких степеней окисления склонны к некоторому окислению, что приводит к появлению стехиометрического избытка кислорода и *p*-проводимости. Оксиды переходных элементов в начале больших периодов имеют *n*-проводимость, в конце, как правило, — *p*-проводимость.

В оксидах металлов наблюдаются одинарные и двойные связи металл — кислород. Так, в оксиде молибдена два атома кислорода соединены связью, близкой к двойной (0,167 и 0,173 нм), два атома — связью, близкой к одинарной (0,233 и 0,225 нм), и два атома связаны более слабо. В основе структуры лежит молибден-кислородный тетраэдр, связанный более

слабыми связями с другими цепочками: $—O—[MoO_2]—O—$. Двойные связи металл — кислород появляются в процессе термической дегидратации оксида металла. Легирующие примеси влияют на соотношение окисленных и восстановленных форм в оксидах переходных металлов. Так, MgO стабилизирует CrO_3 , а TiO_2 повышает концентрацию Cr_2O_3 в катализаторах на основе оксидов хрома.

На поверхности оксидных систем всех типов координационное число атома переходного металла меньше, чем внутри кристалла. На поверхности всегда имеются катионы с недостатком одного из лигандов. Поверхностные кислородные вакансии необходимы для удовлетворения требования электронной нейтральности каждого кристалла [20].

Особые свойства поверхности заключаются также и в том, что окислительно-восстановительные процессы и структурные перестройки на ней происходят легче, чем в объеме.

Согласно современным представлениям, оксиды металлов ускоряют реакции, подобно гомогенным катализаторам. Так, автор [20] нашел, что реакции окисления органических и неорганических соединений кислородом протекают по отдельному механизму при высоких температурах через две стадии: 1) реакция между оксидом и субстратом, в которой субстрат окисляется, а оксид восстанавливается, и 2) реакция восстановленного оксида с O_2 , регенерирующая его первоначальное состояние. Непосредственно ответственным за окисление считается ион O^{2-} на поверхности оксидного катализатора. Г. К. Боресков с соотр. [2] установили, что при низких температурах имеет место слитный механизм. Молекула O_2 в координационной сфере оксида металла реагирует непосредственно с субстратом.

Раздельный и слитный механизмы различаются кинетическими характеристиками, величинами энергии и энтропии активации.

Нанесенные катализаторы

Свойства нанесенных металлических катализаторов и металлов заметно различаются [6, 17]. Нанесенные катализаторы чаще всего готовят пропиткой пористого носителя (Al_2O_3 , SiO_2) определенным объемом раствора соли. Последующая прокатка приводит к превращению соли металла в оксид металла. Для восстановления оксида металла до металла обычно применяют водород. При выпаривании растворитель удаляется из пор носителя до насыщения раствора солью металла, поэтому размер кристаллитов зависит от количества соли, присутствующей в поре. Число и размер кристаллитов на носителе определяются, как правило, концентрацией раствора

соли металла, количеством и размером пор, условиями прокаливания и восстановления.

От размера кристаллита зависят количество поверхностных атомов и их координационное число. Атомы, расположенные на вершинах кристаллита, имеют координационное число 4, атомы на ребрах — 6 или 7, а атомы на гранях — 8 или 9. При увеличении размера кристаллитов от 5,5 до 50 Å среднее координационное число увеличивается от 4 до 8,64 (приближаясь в пределе к 9). Поверхностные атомы с низким координационным числом адсорбируют атомы более прочно, чем атомы с более высоким координационным числом. Малые кристаллы (~ 10 Å) плавятся при температуре, равной половине температуры плавления металла [16].

Характер зависимости удельной каталитической активности нанесенных катализаторов от размера кристаллита определяется природой реакции. Если реагенты при активации формируют координационные связи с одним атомом металла, то удельная каталитическая активность не зависит от степени дисперсности металла. Структурно нечувствительны обычно реакции с участием С—Н-связей (гидрирование, дегидрирование) [16].

Реакции с участием С—С-связей и реакции окисления органических соединений являются структурно-чувствительными. Удельная каталитическая активность нанесенной платины в реакции гидрогенолиза углеводов понижается на два порядка при увеличении размеров кристаллитов.

Координационная связь

Комплексом называют всякую сложную группу, которая существует в растворе как одно целое, отличающееся по свойствам от компонентов [9, 18]. Комплексообразование — наиболее общее свойство всех элементов периодической системы [32—33].

Комплексообразователями (акцепторами электронной пары) могут быть все элементы. Атомы или группы атомов, окружающие центральный атом, называют лигандами (доноры электронной пары). В качестве лигандов выступают атомы (F, H, O, N, C, S, Se и др.), молекулы (C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , N_2 , O_2 , CO, NO, NH_3 , H_2O , SO_2 , PH_3 , RCN и др.) и анионы (C_2H^- , $C_2H_3^-$, $C_2H_5^-$, OH^- , NH_2^- , CN^- , NO_2^- , RS^- и др.).

Строение комплексов

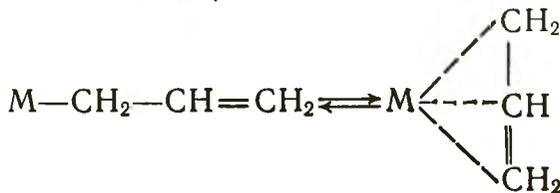
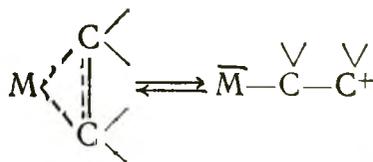
Связь между партнерами комплекса может быть одинарной (M—L), двойной (M=L), тройной (M≡L) и четверной (M≡≡L). Простая связь формируется, когда между донором и

акцептором имеет место лишь сигма-связь (σ -связь). Последняя осуществляется при перекрывании s -, p - и d -орбиталей вдоль линии соединения атомов. Такая связь возникает между кислотами (H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , BF_3) и основаниями (F^- , H_2O , NH_3 , CH_3^- , H^-) Льюиса. σ -Лиганды — это доноры с одной или несколькими неподеленными парами электронов, локализованными на одном донорном атоме. Они при взаимодействии с металлами формируют σ -комплексы. Простые связи формируют σ -лиганды, имеющие одну или несколько неподеленных пар, но не имеющие энергетически доступных вакантных орбиталей. Одинарные связи создают σ -акцепторы, обладающие низколежащими вакантными орбиталями, но не имеющие энергетически доступных заполненных орбиталей.

Двойная связь формируется, когда между акцептором и донором возникают σ - и π -связи. Такие связи создают лиганды, имеющие одну или несколько неподеленных пар и энергетически доступные вакантные π -орбитали. π -Связи возникают при перекрывании электронных облаков по обе стороны от линии соединения атомов. Двойные связи образуют d -металлы. Такая связь имеет место в комплексах $X_2M=C(OR)R$, $[X_4W=NC_2Cl_5]_2$, $X_4W=S$, $M=CO$, $M=NO$.

Тройная связь между донором и акцептором обычно состоит из одной σ - и двух π -связей ($X_5Re\equiv N$, $X_3Os\equiv N$, $X_5W\equiv C(C_6H_5)$, $X_3Ta\equiv C(Bu^+)$). Четверная связь обнаружена в кластерах между атомами координированных металлов $[X_4Re\equiv ReX_4]^{2-}$. Последняя связь состоит из одной σ -, двух π - и одной δ -связи. δ -Связь — результат перекрывания всех четырех лепестков d -электронных облаков обоих партнеров.

Ненасыщенные молекулы углеводородов координируются при помощи σ - и π -орбиталей и образуют η^n -связи. В π -лигандах донорные пары делокализованы на двух или более центрах. Величина n характеризует количество атомов углерода, образующих координационные связи с металлом. Алкилы, арилы, алкены, алкины и другие непредельные лиганды координируются при посредстве одного (η^1 -координация) или нескольких (η^n -координация) атомов углерода [21].



Характерным свойством комплексов является взаимный переход $\eta' \rightleftharpoons \eta''$. Так, в η^2 -олефиновых комплексах в формировании связи металла с лигандом участвуют орбитали металла и орбитали углеродсодержащего лиганда, охватывающие два центра. Поэтому связь металл—лиганд складывается из σ -связи, образуемой акцепторной орбиталью лиганда σ -симметрии, и связи, получающейся за счет взаимодействия d -орбиталей металла с π^* -разрыхляющей молекулярной орбиталью олефина. Благодаря этой второй компоненте электронная плотность переходит от металла к лиганду. Вклад η^1 - или η^2 -координации зависит от доли донорно-акцепторного и дативного переносов электронной плотности в суммарную связь. η^2 -Координация является предпочтительной, когда металл имеет низкий заряд и окружен электронодонорными лигандами. η^1 -Координация имеет место в тех случаях, когда металл обладает высоким зарядом и связан с электроноотрицательными группами. В катализе кроме η^1 -, η^2 - и η^3 -координации встречаются η^5 -циклопентадиенильные комплексы и η^6 -ареновые соединения.

Характер координации комплексообразователя с лигандом зависит от заселения, симметрии, энергии и расположения взаимодействующих орбиталей.

Например, в d^{10} -, d^5 -, s^2 - и p^6 -комплексах электроны равномерно распределены по всем пяти d - или трем p -орбиталям, что приводит к сферически симметричному (или полностью симметричному) распределению d -, p - и s -электронов вокруг атома металла. Для комплексов металлов со сферически симметричным металлическим центром возможно практически любое координационное число (от 2 до 12), зависящее от стерических и электронных факторов.

В противоположность сферическим ионам низкоспиновые d^5 -ионы металлов предпочтительно образуют октаэдрические структуры (Oh). Тенденция к образованию октаэдрической структуры связана с тем, что в Oh -поле лигандов достигается устойчивая конфигурация $(t_{2g})^6$. Обычно низкоспиновые d^6 -комплексы кинетически инертны.

Для низкоспиновых комплексов с конфигурацией d^8 характерна тенденция к образованию плоскоквадратных комплексов. Вклады донорно-акцепторного и дативного переносов электронов между комплексообразователем и лигандом зависят от симметрии и энергии ВЗМО и НСМО партнеров. Из условий симметрии вытекает, что s -металлы могут участвовать лишь в σ -связывании, d -металлы — как в σ -, так и в π -связывании. Вклад дативного переноса электронов практически равен нулю, если взаимодействуют доноры и акцепторы, у которых энергии ns -, np - и nd -орбиталей сильно различаются.

ся. Партнеры, у которых ВЗМО и НСМО заметно различаются по энергии, формируют лишь σ -связи.

Напротив, вклад дативного переноса электронов возрастает при сближении по энергии ВЗМО и НСМО, а также ns -, np - и nd -орбиталей комплексообразователя и лигандов.

Для оценки способности координационных соединений к комплексообразованию представляют интерес правила 16 и 18 электронов. π -Комплексы переходных металлов устойчивы в тех случаях, когда общее число валентных электронов комплекса равно 18. Под общим числом валентных электронов для нейтрального комплекса понимают сумму всех валентных электронов металла плюс по одному электрону от каждого ковалентно связанного лиганда плюс по два электрона от каждого лиганда, связанного неподеленной парой, и плюс n -электронов от каждого η^n -связанного лиганда. У ионных комплексов учитывается еще и общий заряд комплекса.

Плоскоквадратные π -комплексы переходных металлов устойчивы, когда общее число валентных электронов равно 16. Правила 18 и 16 электронов проявляются в том, что октаэдрические π -комплексы присоединяют лиганды до тех пор, пока общее число валентных электронов меньше 18, а плоскоквадратные π -комплексы обнаруживают отчетливую тенденцию повышать свою устойчивость путем координации лигандов, которые доводят общее число валентных электронов до 16.

Прочность комплексов

Прочность (энтальпия) координационной связи зависит от энергий электростатического и ковалентного взаимодействий между компонентами в комплексе. Энергии ковалентного и электростатического взаимодействий противоположным образом зависят от разницы между энергиями реагирующих партнеров. Если энергия ковалентного взаимодействия увеличивается при уменьшении разницы между энергиями донора и акцептора, то энергия электростатического сочетания, наоборот, падает при снижении разницы между энергиями нуклеофила и электрофила. Дело в том, что электрон обладает свойствами частицы и волны. При электростатическом взаимодействии он проявляет свойства частицы, а при ковалентном — волны.

Перенос электронов при ковалентном взаимодействии происходит от высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) донора на низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО) акцептора. Энергию ВЗМО характеризует потенциал ионизации, а об энергии НСМО говорит сродство к электрону.

Из антибатной зависимости энергии электростатического и ковалентного взаимодействий от разницы между энергиями

ВЗМО донора и НСМО акцептора вытекает важное правило, характеризующее зависимость прочности координационной связи от природы партнеров: прочные соединения возникают, когда реагируют зарядные акцепторы с зарядными донорами или орбитальные нуклеофилы с орбитальными электрофилами. При зарядном взаимодействии перенос электронов между донором и акцептором не происходит из-за сильного различия энергии ВЗМО и НСМО партнеров. Связь возникает благодаря электростатическим силам: диполь — диполь, диполь — индуцированный диполь, ион — диполь и др. Поэтому энергия связи возрастает при увеличении разницы в электроотрицательности (потенциала ионизации и окислительно-восстановительного потенциала) комплексообразователя и лиганда.

При орбитальном взаимодействии связь возникает за счет переноса заряда 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.

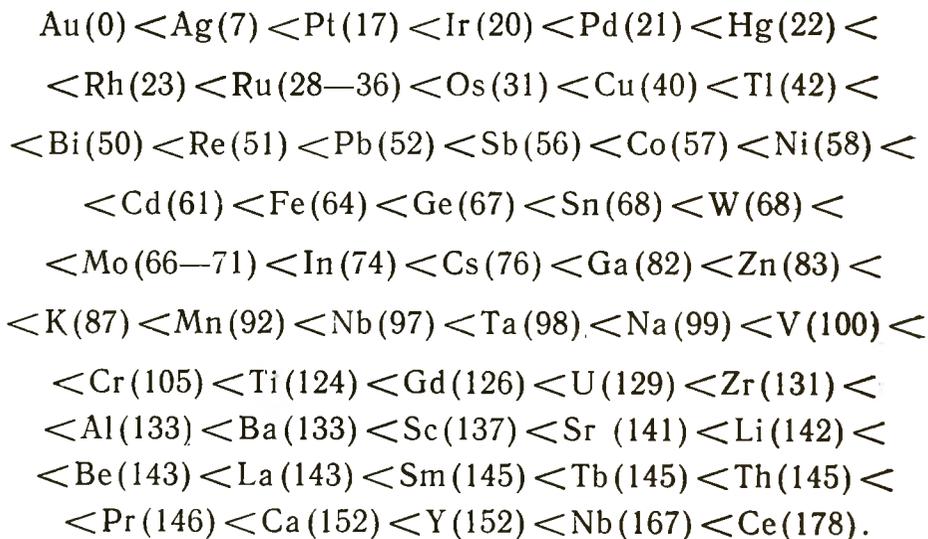
В соответствии с этим правилом комплексообразователи и лиганды можно разделить на две большие группы: зарядные акцепторы и доноры; орбитальные кислоты и основания. Зарядные («жесткие») комплексообразователи лучше координируются с зарядными («жесткими») лигандами, а орбитальные («мягкие») акцепторы предпочитают сочетаться с орбитальными («мягкими») донорами.

Впервые это правило экспериментально обнаружил Пирсон [25]. Зарядные электрофилы типа Li^+ , Be^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} образуют наиболее прочные комплексы с лигандами, донорные атомы которых являются первыми элементами V, VI, VII групп периодической системы элементов. Устойчивость комплексов зарядных металлов падает в рядах: $\text{F} \gg \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$; $\text{O} \gg \text{S} > \text{Se} > \text{Te}$; $\text{N} \gg \text{P} > \text{As} > \text{Sb} > \text{Bi}$. Для металлокомплексообразователей орбитального типа Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Rh^+ , Ir^+ , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Tl^{3+} порядок устойчивости комплексов меняется: $\text{F} \ll \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$; $\text{O} \ll \text{S} < \text{Se} < \text{Te}$; $\text{N} \ll \text{P} < \text{As} < \text{Sb} < \text{Bi}$. Зарядные донорные атомы характеризуются наибольшими значениями электроотрицательности, а орбитальные — меньшими. Так, электроотрицательность донорных атомов падает в ряду: $\text{F} > \text{O} > \text{Cl} > \text{N} > \text{Br} > \text{I}$, S , Se , $\text{C} > \text{P}$, As , Sb , Sn от 4,0 до 1,8.

Эмпирические количественные критерии степени зарядности оснований и кислот находят путем сопоставления констант равновесия реакций разных лигандов с орбитальной и зарядной кислотами CH_3Hg^+ и H^+ и разных комплексообразователей с зарядным и орбитальным основаниями OH^- и Cl^- [34].

По величине $\Delta pK = pK_{\text{H}^+} - pK_{\text{CH}_3\text{Hg}^+}$ лиганды располагаются в ряд: $\text{OH}^- (6,3) < \text{NH}_3 (1,8) < \text{F}^- (1,7) < \text{Ac}^- (0,8) < < \text{Pu} (0,5) < \text{H}_2\text{O} (0,0) < \text{CN}^- (-4,9) < \text{S}^{2-} (-8,4) < \text{Cl}^- (9,3) < < \text{Br}^- (-13,7) < \text{I}^- (-18,7)$. По значению $\Delta pK = 2pK_{\text{OH}^-} - pK_{\text{Cl}^-} - 2$ комплексообразователи находятся в таком порядке: $\text{H} (9,0) < \text{Ir}^{4+} (4,9) < \text{Cr}^{3+} (3,8) < \text{Cu}^{2+} (1,0) < \text{Fe}^{2+} (0,6) < \text{Ni}^{2+} (0,2) < \text{Zn}^{2+} (0,2) < \text{Cd}^{2+} (-1,0) < \text{CH}_3\text{Hg}^+ (-2,8) < \text{Ag}^+ (-3,5) < \text{Hg}^{2+} (-4,0)$. В скобках приведены соответствующие значения ΔpK . В указанных рядах слева направо увеличивается степень орбитальности («мягкости») и падает показатель зарядности («жесткости») кислот и оснований [34].

Поскольку кислород является зарядным элементом, то по величине стандартной теплоты образования низших оксидов металлов ($-\Delta H_{298}^0$, 298 ккал/г·атом кислорода) можно выделить элементы, склонные к орбитальному и зарядному взаимодействию. Прочные оксиды формируют зарядные, непрочные — орбитальные элементы:



В представленном ряду орбитальные параметры металлов падают, а зарядные — возрастают.

Приведенные экспериментальные данные показывают, что правило орбитального и зарядного связывания хорошо согласуется с опытом. Причем при варьировании орбитальных (зарядных) параметров устойчивость комплексов изменяется на несколько порядков, а теплоты образования — на десятки килокалорий на моль.

Для практических целей представляет интерес табл. 2 орбитальных и зарядных кислот и оснований, составленная опытным путем Пирсоном [25].

Выше были продемонстрированы опытные данные об ор-

Таблица 2. Эмпирическая классификация Пирсона зарядных («жестких») и орбитальных («мягких») доноров (оснований) и акцепторов (кислот)

Зарядные	Промежуточные	Орбитальные
Доноры (основания)		
H ₂ O, OH ⁻ , F ⁻ , CH ₃ CO ₂ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , CO ₃ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻ , ROH, RO ⁻ , R ₂ O, NH ₃ , RNH ₂ , N ₂ H ₄	C ₆ H ₅ NH ₂ , C ₅ H ₅ N, N ₃ ⁻ , Br ⁻ , NO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , N ₂ —	R ₂ S, RSH, RS ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , R ₃ P, R ₃ As, (RO) ₃ P, C ₂ H ₄ , C ₆ H ₆ , CN ⁻ , RCN, CO, H ⁻ , R ⁻
Акцепторы (кислоты)		
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Mn ²⁺ Al ³⁺ , Sc ³⁺ , Ga ³⁺ , In ³⁺ , La ³⁺ N ³⁺ , Cl ⁺ , Gd ³⁺ , Lu ³⁺ , Cr ³⁺ , Co ³⁺ , Fe ³⁺ , CH ₃ Sn ³⁺ , As ³⁺ , Si ⁴⁺ , Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Th ⁴⁺ , U ⁴⁺ Pu ⁴⁺ , Ce ⁴⁺ , Hf ⁴⁺ , WO ⁴⁺ , VO ₂ ²⁺ Mo ³⁺ , Be(CH ₃) ₂ , BF ₃ , B(OR) ₃ Al(CH ₃) ₃ , AlCl ₃ , AlH ₃ , RPO ₂ ⁺ , ROPO ₂ ⁺ , RSO ₂ ⁺ , ROSO ₂ ⁺ , SO ₂ I ⁺ , I ⁵⁺ , Cl ⁷⁺ , Cr ⁶⁺ , RCO ⁺ , CO ₂ , NC ⁺ , HX (молекулы с водо- родной связью)	Fe ³⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ Sn ²⁺ , Sb ²⁺ Bi ³⁺ , Rh ³⁺ Ir ³⁺ , B(CH ₃) ₃ SO ₂ , NO ⁺ , Ru ²⁺ Os ²⁺ , R ₃ C ⁺ C ₆ H ₅ ⁺ , GaH ₃	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Tl ⁺ , Hg ⁺ , Pd ²⁺ Cd ²⁺ , Pt ²⁺ , Hg ²⁺ , CH ₃ Hg ⁺ , Co(CN) ₅ , Pt ⁴⁺ , Te ⁴⁺ , Ti ³⁺ , Ti(CH ₃) ₃ , BH ₃ Ga(CH ₃) ₃ , GaCl ₃ , GaI ₃ , InCl ₃ RS ⁺ , RSe ⁺ , RTe ⁺ , I ⁺ , Br ⁺ , HO ⁺ , RO ⁺ , I ₂ , Br ₂ , ICN и др. Тринитробензол и др., хлоранил, хиноны и др., тетрацианэтилен и др. O, Cl, Br, I, N, RO ⁺ , RO _x ⁺ M ⁰ (атомы металлов), тяжелые металлы, CH ₂ карбены

битальных и зарядных свойствах практически всех элементов периодической системы, типичных молекул и ионов.

σ- и π-Связи

При рассмотрении механизмов каталитических процессов часто возникает необходимость теоретической оценки склон-

ности реагентов и катализаторов к орбитальному и зарядному взаимодействию. При прогнозировании степени «жесткости» и «мягкости» комплексообразователей и лигандов следует принимать во внимание не только энергию, но и симметрию ВЗМО и НСМО партнеров, в частности их склонность к σ - и π -взаимодействию [34]. При априорной оценке этих параметров необходимо учитывать, что электрон обладает свойствами частицы и волны. Из условий симметрии следует вывод, что электроны s -орбиталей могут участвовать лишь в σ -связывании, p -электроны — уже в σ - и π -связывании, а d -электроны — как в σ - и π -, так и в δ -связывании. У ненасыщенных молекул в создании π -связи активную роль играют разрыхляющие орбитали кратных связей.

С увеличением размеров атомных орбиталей полнота их взаимного перекрывания снижается: для s -орбиталей — от водорода к цезию и т. д.; для p -орбиталей — от хлора к йоду, от азота к сурьме. Из этого следует, что электронная плотность между ядрами атомов с увеличением их размера уменьшается и прочность σ -связи должна падать. Перекрывание зависит от формы реагирующих орбиталей и снижается в ряду $s^2 \rightarrow s^0$, $p_\sigma^2 \rightarrow p_\sigma^0$, $p_\pi^2 \rightarrow p_\pi^0$, $d_\pi^2 \rightarrow d_\pi^0$. Однако при наличии у атомов свободных и занятых p_π - и d_π -орбиталей, а у молекул — свободных π^* -разрыхляющих орбиталей возникают дополнительные π -связи. По характеру σ - и π -взаимодействия лиганды подразделяются на следующие группы: n -доноры с неподеленной парой электронов (NH_3 , NR_3 , NCS^-); σ -доноры со связанной парой электронов ($\text{R}_3\text{C}-\text{H}$, $\text{R}_3\text{C}-\text{CR}_3$, $\text{H}-\text{H}$); σ - и π -доноры (F^- , OH^- , H_2O , ROH , R_2O); σ - и π -доноры со слабыми π -акцепторными свойствами (Cl^- , Br^- , I^- , SH^- , SCN^-); σ -доноры и π -акцепторы (CN^- , CO , NO , PR_3 , NO_2^-); π -доноры и π -акцепторы (C_6H_6 , C_2H_4 , C_2H_2).

Прочность σ -связи усиливается при уменьшении радиуса партнеров и увеличении разности между их электроотрицательностью. Напротив, вклад π -связей возрастает с повышением размера реагентов и снижением разности между их электроотрицательностью.

π -Связь формируется тремя способами: 1) путем перенесения пары p_π^2 - или d_π^2 -электронов донора на пустые d_π^0 или p_π^0 -орбитали акцептора; 2) посредством перехода пары d_π^2 -электронов акцептора на незаселенные p_π^0 - или d_π^0 -орбитали лиганда и 3) делокализацией d_π^2 -электронов электрофила на вакантные π^* -разрыхляющие орбитали непредельной молекулы.

Первый тип взаимодействия ($d_\pi^0 \leftarrow p_\pi^2$) реализуется, когда донором являются кислород-, серо- и галогенсодержащие соединения, обладающие занятыми p_π -орбиталями. Второй тип

связи ($d_{\pi}^2 \rightarrow p_{\pi}^0$ и $d_{\pi}^2 \rightarrow d_{\pi}^0$) возникает в тех случаях, когда донором являются соединения, содержащие легкие элементы второго, третьего и последующего периода с пустыми p_{π} - и d_{π} -орбиталями. Третий тип связи ($d_{\pi}^2 \rightarrow \pi^{*0}$) характерен для π -комплексов. К π -лигандам относятся разнообразные производные этилена, диенов, ацетилена, бензола и других ациклических и циклических ненасыщенных соединений. К π -комплексам относят также π -циклопентадиенильные и π -аллильные комплексы металлов.

В общем случае при создании химической связи атом предоставляет партнеру либо σ -связь, либо свободную атомную орбиталь (донорно-акцепторная связь σ -, n - или p -типа), либо орбиталь с одним электроном (ковалентная связь σ -типа), либо атомную орбиталь с парой электронов (дативная связь π -типа). Поэтому при характеристике атомов часто употребляются понятия σ -донор, n -донор, σ -акцептор, π -донор, π -акцептор.

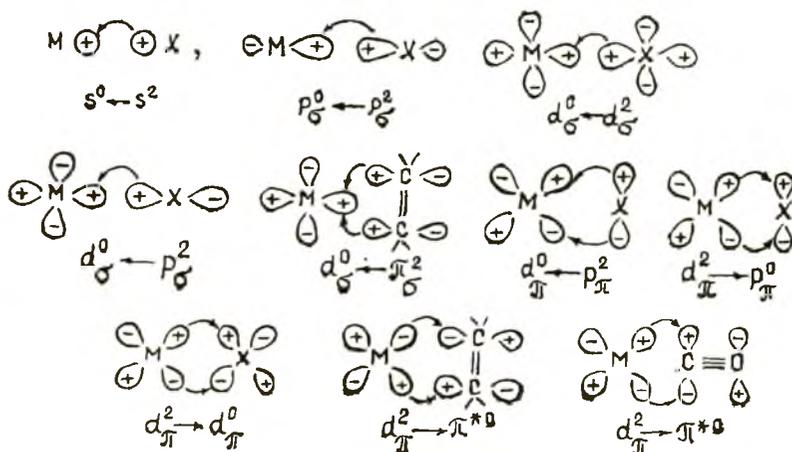


Схема 1. Образование σ - и π -связей

На схеме 1 показан характер перекрывания орбиталей при образовании σ - и π -связей.

Изложенное выше свидетельствует о необходимости при априорной оценке зарядных и орбитальных свойств реагентов учитывать наличие у партнеров орбиталей, близких по симметрии, энергии и геометрии, требующихся для π -связывания [14].

Склонность к σ -связыванию катиона можно определить по простой формуле $I_{\pi\pi} = I_{\Sigma}/q$, а анионов — по соотношению $I_{\pi\pi} = q/r^2$, где $I_{\pi\pi}$ — поляризуемый потенциал по Б. В. Некрасову [33]; I_{Σ} — сумма ионизационных потенциалов, отвечающих образованию данного иона с зарядом q из соответ-

ствующего нейтрального атома; r — радиус атома. Удобно пользоваться относительными величинами — относительными поляризуемыми потенциалами. Они определяются отношением поляризуемого потенциала акцептора к поляризуемому потенциалу протона 13,6 эВ. $I_{\text{пп}}$ отражает зависимость прочности σ -связи от ионизационного потенциала, заряда и радиуса.

Способность к π -взаимодействию при наличии соответствующих орбиталей у партнеров можно установить по величине поляризуемости. Поляризуемость ($I_{\text{п}}$) находят из значений молекулярной рефракции ($R_{\text{м}}$, см³/моль): $R_{\text{м}} = (\rho^2 - 1) \times M_{\text{в}} / (\rho^2 + 1) D_{\text{п}}$, а $I_{\text{п}} = R_{\text{м}} / 2,5210^{24}$ см³, где ρ — показатель преломления; $M_{\text{в}}$ — молекулярный вес; $D_{\text{п}}$ — плотность. По принципу аддитивности найденное значение $R_{\text{м}}$ разбивается на рефракцию отдельных, образующих молекулу атомов или фрагментов. $I_{\text{п}}$ отражает зависимость вклада π -связывания от подвижности орбиталей p_{π} -, d_{π} - и π_{π} -симметрии, ответственных за π -донорный и π -акцепторный перенос электронов.

Приведенные рассуждения открывают возможность априорной оценки зарядного и орбитального вклада при образовании между комплексообразователем и лигандом.

Прочные соединения возникают в том случае, если партнеры обладают одинаковой способностью к образованию дативной ($d_{\pi}^2 \rightarrow p_{\pi}^0$, $d_{\pi}^2 \rightarrow d_{\pi}^0$, $d_{\pi}^2 \rightarrow \pi^{*0}$)-связи, т. е. когда акцептор и донор не формируют π -акцепторных связей и когда нуклеофил и электрофил предпочитают π -дативное связывание. В смешанных ситуациях создаются промежуточные по прочности связи между металлом и лигандом. Непрочная связь образуется, когда нуклеофил предпочитает π -дативное связывание, а электрофил не способен к π -акцепторному взаимодействию, и наоборот, когда донор не может осуществить π -дативное сочетание, а акцептор нуждается в дативном переходе электронов.

π -Дативный перенос электронов может произойти, если у партнеров граничные орбитали близки по энергии и обладают d_{π} -, p_{π} - и π^* -симметрией.

π -Акцепторная делокализация электронов не может реализоваться, если у комплексообразователя и лиганда граничные орбитали существенно отличаются по энергии и не обладают подходящей симметрией.

В табл. 3 приведены зарядные и орбитальные сведения о некоторых катионах, анионах и молекулах.

Группу орбитальных реагентов составляют нуклеофилы и электрофилы с ярко выраженной склонностью к π -взаимодействию, обусловленной наличием подвижных d -электронов, π -связывающих и π^* -разрыхляющих орбиталей. В промежу-

Таблица 3. Реагенты, склонные к орбитально («мягкому») и зарядному («жесткому») взаимодействию [14]

Тип связывания	Ряды π-(а) и σ-(б) активности ионов и молекул
Орбитальный	<p>а) $Ni^{2+}(0,24) < Co^{2+}(0,28) < Zn^{2+}(0,28) < Cu^{+}(0,43) < Fe^{2+}(0,46) < Cu^{2+}(0,48) < Cd^{2+}(1,05) < Hg^{2+}(1,38) < NO(1,76) < CO(1,84) < Au^{+}(2,07) < HCl(2,69) < S(3,021) < CN^{-}(3,31) < Cl^{-}(3,48) < HBr(3,65) < Pb^{2+}(3,69) < H_2S(3,79) < Tl^{+}(4,21) < Se(4,29) < C_2H_4(4,27) < Br^{-}(4,83) < SH^{-}(4,98) < HI(5,49) < Te(5,79) < C_2H_2(6,24) < CNS^{-}(6,50) < I^{-}(7,23) < SR_2(\sim 8,0) < S^{2-}(8,26) < H^{-}(14,7)$</p> <p>б) $I^{-}(0,12) < Br^{-}(0,15) < Cl^{-}(0,17) < Te^{2-}(0,26) < Se^{2-}(0,31) < S^{2-}(0,36) < Ag^{+}(0,57) < Cu^{+}(0,57) < Au^{+}(0,68) < I^{+}(0,77) < Sn^{2+}(0,81) < Pb^{2+}(0,83) < Mn^{2+}(0,85) < Br^{+}(0,87) < Fe^{2+}(0,89) < Co^{2+}(0,92) < Cd^{2+}(0,95) < Ni^{2+}(0,95) < Cl^{+}(0,96) < Pt^{2+}(1,01) < Zn^{2+}(1,01) < Pd^{2+}(1,03) < Cu^{2+}(1,03) < Hg^{2+}(1,07) < In^{3+}(1,31) < Fe^{3+}(1,34) < Co^{3+}(1,43) < Tl^{3+}(1,38) < Rh^{3+}(1,40)$</p>
Промежуточный	<p>а) $Be^{2+}(0,005) < Mg^{2+}(0,10) < Cd^{2+}(0,55) < O(0,79) < F^{-}(0,95) < Sr^{2+}(1,02) < ClO_4^{-}(1,30) < NO_3^{-}(1,40) < SO_4^{2-}(1,42) < H_2O(1,45) < RO^{-}(\sim 1,46) < OH^{-}(1,83) < Ba^{2+}(1,85) < Be(1,91) < Mg(5,48) < Ca(10,2) < Sr(13,2)$</p> <p>б) $F^{-}(0,32) < Ba^{2+}(0,56) < F(0,64) < Sr^{2+}(0,61) < O^{2-}(0,65) < Cd^{2+}(0,66) < Mg^{2+}(0,83) < Be^{2+}(1,01) < Sc^{3+}(1,08) < Al^{3+}(1,31) < Zr^{4+}(1,42) < Cl^{3+}(1,88) < Cl^{5+}(2,91)$</p>
Зарядный	<p>а) $Li^{+}(0,03) < Na^{+}(0,10) < H^{+}(0,40) < K^{+}(0,89) < Rb^{+}(1,49) < NH_4^{+}(1,61) < NH_3(2,18) < Cs^{+}(2,55) < CH_4(2,61) < BH_4(3,94) < C_2H_6(4,53) < Li(5,0) < NR_3(8,50) < Na(9,05) < K(17,20) < Rb(21,10) < Cs(26,10)$</p> <p>б) $Cs^{+}(0,26) < Rb^{+}(0,31) < K^{+}(0,31) < Na^{+}(0,38) < Li^{+}(0,40) < H^{+}(1,00)$</p>

точную группу включены вещества, слабо проявляющие способность к формированию π-связей. Зарядную группу представляют доноры и акцепторы, образующие только σ-связи. Они не создают π-связей из-за значительных различий энергии *ns*-, *np*- и *nd*-орбиталей [34].

Принимая во внимание склонность веществ к образованию только π-связей, можно сделать вывод, что при переходе от орбитальной группы к зарядной резко возрастают зарядные и ослабевают орбитальные свойства доноров и акцепторов. Для относительной оценки зарядных и орбитальных свойств нуклеофилов и электрофилов внутри каждой группы в рядах а) в скобках приведены значения поляризуемости, а в б) — относительные поляризующие потенциалы. Следовательно,

ряды а) характеризуют способность веществ к π -, а ряды б) — к σ -взаимодействию.

Априори полученные данные о зарядных и орбитальных свойствах реагентов (табл. 3) неплохо совпадают с эмпирическими результатами Пирсона (см. табл. 2). Прочные соединения возникают, если реагируют доноры и акцепторы, расположенные близко друг от друга внутри одной группы. Склонность реагентов к взаимодействию падает по мере увеличения различия I_{π} или $I_{\pi\pi}$ партнеров и при участии в процессе реактантов из разных групп.

* * *

Термодинамическая прочность координационной связи зависит от орбитальных и зарядных свойств реагентов. При отнесении данной реакции к группе зарядных или орбитальных взаимодействий необходимо оценивать характер реагентов с использованием всех нижеприведенных тестов. Образование связей происходит за счет электронов, поэтому надо учитывать корпускулярно-волновой дуализм электрона. Так как он обладает свойствами частицы и волны, то следует принимать во внимание зарядные и волновые параметры реагентов.

Акцепторные зарядные свойства усиливаются с уменьшением окислительно-восстановительного потенциала, радиуса, поляризуемости, электроотрицательности, склонности к формированию π -связей и увеличением заряда и поляризующего потенциала.

Донорные зарядные параметры возрастают с повышением окислительно-восстановительного потенциала, электроотрицательности и снижением способности к созданию π -связей.

Электрофильные орбитальные факторы усиливаются с увеличением радиуса, окислительно-восстановительного потенциала, поляризуемости, электроотрицательности, склонности к формированию π -связей и уменьшением поляризующего потенциала.

Нуклеофильные орбитальные свойства возрастают с уменьшением окислительно-восстановительного потенциала, электроотрицательности и повышением поляризуемости и способности к созданию π -связей.

В периодической системе зарядные параметры непериодических и переходных элементов в периодах проходят через минимум и снижаются сверху вниз по группам.

Орбитальные параметры непериодических и переходных элементов в периодах проходят через максимум и возрастают сверху вниз по группам.

Правило зарядного связывания предсказывает, что прочные соединения будут возникать из акцепторов, отличающих-

ся низким окислительно-восстановительным потенциалом, небольшим радиусом, слабой поляризуемостью, малой электроотрицательностью, высоким зарядом, усиленным поляризующим потенциалом, не образующих π -связей из-за высокой энергии промотирования, и доноров, имеющих высокий окислительно-восстановительный потенциал, значительную электроотрицательность и также не создающих из-за большой энергии промотирования π -связей.

Правило орбитального связывания предполагает, что прочные вещества будут получаться из электрофилов, имеющих большие радиусы и окислительно-восстановительные потенциалы, хорошую поляризуемость, сильную электроотрицательность, низкий поляризующий потенциал, образующих π -связи, и нуклеофилов, отличающихся пониженным окислительно-восстановительным потенциалом, повышенной поляризуемостью, низкой электроотрицательностью, создающих π -связи.

Орбитальные правила

Химическая термодинамика позволяет понять причины протекания химических процессов и предсказать принципиальную возможность осуществления химической реакции в данных условиях. Однако часто термодинамически возможные нецепные превращения реализуются довольно медленно. Нерадикальные химические процессы с заметной скоростью осуществляются в том случае, если выполняются не только законы термодинамики, но и орбитальные правила общей теории возмущений: переноса спаренных электронов, симметрии, наименьшего движения, орбитального зарядного связывания.

Нормальное равновесное состояние реагента, подчиненное правилам Гунда, неудобно для осуществления реакции присоединения к нему других частиц. Симметрия расположения орбитальных и спиновых векторов в свободном атоме часто не отвечает той, которая должна устанавливаться после образования химических связей в молекуле. Партнеры перед реакцией под воздействием энергии извне переходят в подходящее для эффективного перекрывания ВЗМО и НСМО электронное состояние. Ответственная за реакцию атомная орбиталь для перехода в валентное состояние комбинируется с другими атомными орбиталями иной симметрии. В результате комбинирования различных орбиталей (s , p , d) возникают новые орбитали промежуточной формы. Величина энергии возбуждения (промотирования) валентного состояния всегда положительна. Она входит в величину измеряемого на опыте теплового эффекта, так как в продуктах атомы остаются в промотированном состоянии.

Если для протекания реакции следует изменить лишь третье или четвертое квантовые числа, то достаточно относительно небольшой энергии. При изменении первых двух квантовых чисел требуется большая энергия. Гибридизация осуществляется при возбуждении атома с затратами энергии, которая должна окупиться при образовании химической связи с другим атомом. Гибридные орбитали формируются в том случае, если они могут обеспечить более эффективное по сравнению с исходными атомными орбиталями перекрывание с атомной орбиталью партнера.

Энергия промотирования и энергия активации неоднозначны, последняя не сказывается на тепловом эффекте реакции. Энергии активации и промотирования всегда положительны. Поэтому чем больше энергия промотирования, тем выше энергия активации. Энергия активации в отличие от энергии промотирования не изменяет электронное состояние реагента. Например, реакция $\text{Hg} + \text{Cl} \rightarrow \text{HgCl}$ нуждается, а реакция $\text{HgCl} + \text{Cl} \rightarrow \text{HgCl}_2$ не нуждается в энергии промотирования. В первом случае перед началом реакции меняется строение $s^2p^0 \rightarrow s^1p^1$

При помощи теории возмущений можно приблизительно оценить степень отличия в электронном строении реагирующих атомов одной или разных молекул и энергию промотирования удобной для обоих партнеров электронной конфигурации. Чем ближе исходное состояние реагентов к валентному состоянию в продукте, тем выше энергия стабилизации (ΔH) при приближении партнеров. Отсюда вытекает, что чем значительнее энергия стабилизации, тем ниже энергия промотирования и энергия активации элементарной реакции.

По Клопману [26], изменение полной энергии (ΔH) при образовании частичной донорно-акцепторной связи между атомом A акцептора A' и атомом D донора D' в растворителе с эффективной диэлектрической константой ϵ равно

$$\Delta H = -\frac{q_A q_D}{R_{AD} \epsilon} + \gamma \sum_j \sum_i \frac{(\lambda_D^j \lambda_A^i \Delta \beta_{AD})^2}{I_{Oz(D)} - I_{Oz(A)}},$$

где q_A и q_D — полные заряды атомов A и D в изолированных молекулах; R_{AD} — расстояние между атомами D и A , для которых вычисляется энергия взаимодействия; λ_D^j — коэффициенты атомных орбиталей атома D в различных молекулярных орбиталях j молекулы D' ; λ_A^i — коэффициенты атомных орбиталей атома A в различных молекулярных орбиталях молекулы A' ; $\Delta \beta_{AD}$ — изменение резонансного интеграла при взаимодействии орбиталей атомов D и A на расстоянии R_{AD} ; $I_{Oz(D)}$ и $I_{Oz(A)}$ — величины, характеризующие энергии раз-

личных молекулярных орбиталей j и i в изолированных молекулах D и A в этой же самой среде, которая используется для проведения реакции. Левая часть формулы учитывает, что электрон обладает свойствами частицы, а правая — волны.

Рассмотрим поочередно все факторы стабилизации и дестабилизации переходного состояния. Напомним, что чем больше энергия стабилизации ΔH , тем ниже потенциальный барьер элементарной реакции. В формуле Клопмана величина γ дискретна и принимает значения 0, 1, 2. Значения γ зависят от числа электронов на граничных орбиталях одинаковой симметрии A и D . Так, $\gamma=2$, если высшая занятая орбиталь атома D подобна по симметрии низшей вакантной орбитали атома A , т. е. общее число реагирующих электронов равно 2 (донорно-акцепторная связь).

Кроме того, параметр γ принимает максимальное значение, равное 2, и тогда, когда контролирующие орбитали имеют по одному электрону, а суммарное количество работающих электронов равно 2. Фактор γ достигает минимальной величины, равной нулю, если общее число электронов на реагирующих орбиталях одинаковой симметрии составляет 0 или 4.

Среднюю, равную 1, величину γ приобретает, когда суммарное число электронов на действующих орбиталях равно 3 или 1.

Энергия стабилизации ΔH при частичном донорно-акцепторном взаимодействии зависит также от соответствующего резонансного интеграла $\Delta\beta_{AD}$, который является функцией перекрывания между лопастями взаимодействующих орбиталей. Перекрывание $\Delta\beta_{AD}$ зависит от расположения лопастей реагирующих орбиталей. Степень перекрывания велика, если реагирующие орбитали имеют в одних и тех же областях пространства достаточно большие значения λ_D^j и λ_A^i .

На схеме 2 приведены варианты расположения атомных s -, p -, d - и молекулярных π -орбиталей, препятствующие эффективному перекрыванию и образованию молекулярных орбиталей. Способы образования молекулярных орбиталей из атомных орбиталей становятся понятными при использовании наглядных изображений в виде граничных поверхностей. На схемах изображается квадрат волновой функции, но изменение знака относится к самой волновой функции. Поверхность вместе со знаком очерчивает область единовременного пребывания электрона. Например, если электрон находится в области, обозначенной плюсом, то его нет в районе, отмеченном минусом.

Взаимодействие перечисленных на диаграмме орбиталей приводит к нулевому перекрыванию, так как положительные или отрицательные части орбитали одного атома перекрывают

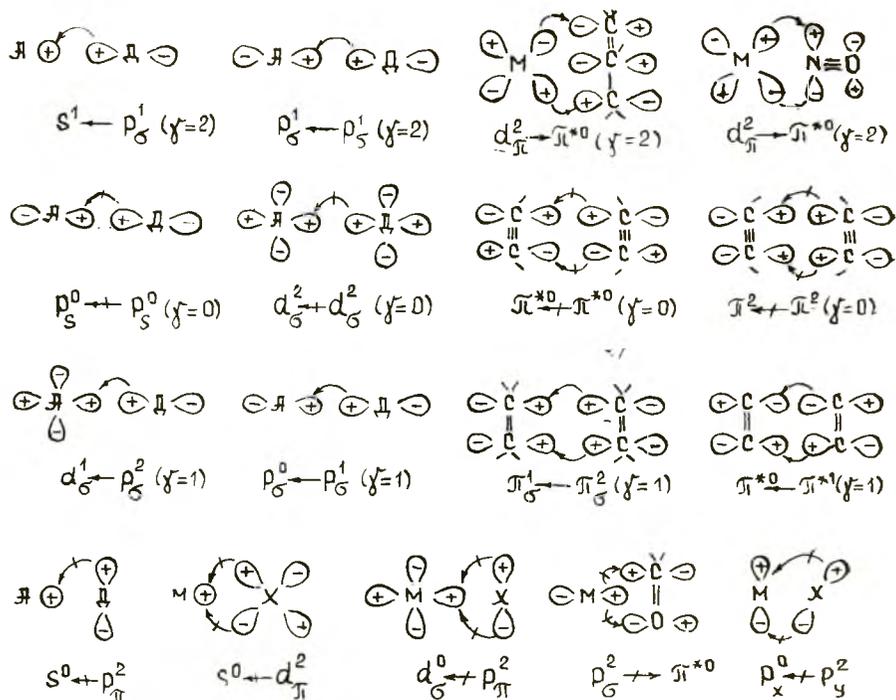


Схема 2. Заселенность, геометрия и симметрия ВЗМО и НСМО

одновременно равные доли отрицательного и положительного пространства орбитали партнера ($s^0 \leftrightarrow -p_x^2$, $s^0 \leftrightarrow -d_x^2$, $p_x^2 \leftrightarrow -\pi^{*0}$). Перекрывание равно нулю и тогда, когда положительные области взаимодействующих орбиталей находятся относительно далеко друг от друга ($p_x^0 \leftrightarrow -p_y^2$).

Значительный вклад в энергию стабилизации (ΔH) при частичном донорно-акцепторном взаимодействии вносит знаменатель ($I_{O\sigma(A)} - I_{O\sigma(D)}$) уравнения Клопмана. Орбитальная электроотрицательность является мерой энергии отрыва полупары электронов из занятой орбитали донора ($I_{O\sigma(D)}$) и притяжения полупары электронов пустой орбиталью акцептора ($I_{O\sigma(A)}$). Если знаменатель второго члена уравнения Клопмана близок к нулю ($I_{O\sigma(D)} \sim I_{O\sigma(A)}$), то второй член становится намного больше первого слагаемого и энергия стабилизации ΔH зависит главным образом от симметрии, заселенности, геометрии взаимодействующих орбиталей. Вклад второго члена формулы Клопмана в энергию стабилизации мал, когда орбитальные электроотрицательности партнеров существенно различаются ($I_{O\sigma(D)} \gg I_{O\sigma(A)}$). В этом случае второй член формулы Клопмана из-за резкого увеличения знаменателя становится намного меньше первого члена.

По существу, формула Клопмана является теоретическим

обоснованием теории «мягких» и «жестких» кислот и оснований Пирсона (правила орбитального и зарядного взаимодействия).

Орбитальное взаимодействие имеет место при $I_{Oz(D)} \sim I_{Oz(A)}$, а зарядное — когда $I_{Oz(D)} \gg I_{Oz(A)}$.

Согласно теории возмущений, при квантово-химическом анализе реакционной способности реагирующих молекул A' и D' полезно прежде всего исследовать характер их граничных молекулярных орбиталей, высших занятых и низших свободных (ВЗМО и НСМО), поскольку многие химические превращения идут в направлении максимального перекрывания граничных орбиталей. Причина этого кроется в том, что граничные электроны легче других делокализуются и тем самым более других способствуют стабилизации активированных комплексов, образующихся при взаимодействии исходных молекул A' и D' .

Предположив первостепенную роль граничных молекулярных орбиталей и проанализировав их характер, легко установить, насколько разрешена или запрещена та или иная элементарная стадия какого-либо химического процесса. Чтобы реакционный путь был разрешен, граничные молекулярные орбитали A' и D' должны иметь похожую симметрию, т. е. суммарный интеграл их перекрывания должен быть положительным. Величины орбитальных энергий $I_{Oz(D)}$ и $I_{Oz(A)}$ также характеризуют меру запрета данной элементарной стадии.

Метод возмущений является основой орбитальных правил (переноса спаренных электронов, симметрии, наименьшего движения, орбитального и зарядного связывания) построения гетеролитического элементарного акта. Правило переноса спаренных электронов основывается на том, что энергия стабилизации принимает максимальное значение, если фактор $\gamma = 2$, т. е. когда от занятой орбитали донора на свободную орбиталь акцептора той же симметрии в переходном состоянии переходят спаренные электроны.

Правило симметрии базируется на том положении теории возмущений, что активированный комплекс создается за счет донорно-акцепторного связывания ВЗМО донора и НСМО акцептора одной симметрии. Согласно теории возмущений, хорошее перекрывание взаимодействующих орбиталей проявляется в том случае, если коэффициенты реагирующих атомных орбиталей имеют в одних и тех же областях пространства достаточно большие значения. Необходимость удобного пространственного расположения коррелирует с принципом наименьшего движения, по которому реакции препятствует избыточное напряжение в длинах связей или валентных углах

на пути к продуктам и избыточное сближение ядер по координате реакции.

Правила орбитального и зарядного связывания вытекают из анализа характера зависимости энергии стабилизации от разницы между $I_{0\varepsilon(D)}$ и $I_{0\varepsilon(A)}$. Высокая энергия стабилизации возникает в двух случаях: либо когда энергии взаимодействующих орбиталей близки, либо если они существенно различаются. Взаимодействие реагентов с большим различием в энергии подчиняется правилу зарядного, а с близкой энергией — орбитального связывания. Овладение этими простыми правилами имеет существенное значение для эффективного применения координационных представлений в катализе. С этой целью проанализируем все понятия, тесты и правила теории.

Г р а н и ч н ы е о р б и т а л и

Для пользования указанными правилами необходимы сведения о заселении, симметрии, энергии и геометрии высших занятых атомных орбиталей (ВЗАО), низших свободных атомных орбиталей (НСАО), высших занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО) и низших свободных молекулярных орбиталей (НСМО). Узловую структуру ВЗАО и НСАО можно легко установить, исходя из числа электронов (заряда ядра), пользуясь принципами Паули, Гунда и правилом В. И. Клечковского [32].

Последовательность расположения атомных орбиталей в нейтральном атоме находится по формуле В. И. Клечковского $N_{Ao} = 1,5n + L$, где n — главное, а L — азимутальное квантовые числа. В нейтральном атоме орбитали по увеличению энергии электронов располагаются в такой последовательности: $1s < 2s < 2p \ll 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d \sim 4f < 6p < 7s$ и т. д. Принцип Паули состоит в том, что в атоме не бывает двух электронов, описываемых набором одинаковых квантовых чисел. Правило Гунда гласит, что в пределах одного подслоя электроны стремятся расположиться по одному на свободных атомных орбиталях, ориентируя свои спины параллельно.

Для оценки эффекта воздействия на электронную структуру металлического катализатора акцепторных лигандов (адатомов) проанализируем влияние катионизации на топологию ВЗАО и НСАО. У катионов s - и p -элементов топологию ВЗАО и НСАО найти не сложно, так как у них орбитали ns -, np - и nd - существенно различаются по энергии. Без затруднений устанавливается конфигурация ВЗАО и НСАО для s^2 -, p^6 -, d^5 - и d^{10} -, так как s^2 -, p^6 -, d^5 -, и d^{10} -уровни имеют сферическую симметрию. Электроны равномерно распределены по всем пя-

ти d - или трех p -орбиталям, что приводит к сферически симметричному (или полностью симметричному) распределению.

Несколько сложнее выявить симметрию ВЗАО и НСАО у $d^{<10}$ -переходных элементов. Из-за близости ns -, $(n-1)d$ - и np -орбиталей узловая структура граничных орбиталей катиона M^{m+} зависит не только от заряда ядра, но и от числа электронов. При увеличении заряда катиона $(n-1)d$ -орбитали смещаются вниз сильнее, чем ns -. По данным [23], катионизация, с одной стороны, существенно расширяет число d -катионов. После отрыва внешних $4s$ -электронов катионы K^+ и Ca^{2+} переходят в категорию d -катионов, и третий период периодической системы включает уже не 8, а 18 элементов (от Al до Zn). Четвертый период имеет также 18 элементов (от Ga до Cd); пятый — уже 32 элемента (от Zn до Hg).

С другой стороны, катионизация d -элементов способствует приближению электронной структуры к водородоподобному состоянию. Снятие внешних электронов влечет за собой общее сжатие электронной оболочки и стимулирует сближение $(n-1)s$ -, $(n-1)p$ -, $(n-1)d$ -уровней. Удаление внешних s - и d -электронов повышает s -характер граничных орбиталей у $d^{<5}$ -элементов, а элиминирование верхних s - и p -электронов увеличивает d -вклад рабочих уровней непериодических элементов.

При качественном применении правил симметрии можно принять, что s^0 -, d^0 -, d^5 - и d^{10} -катионы имеют близкое сферическое распределение электронов и подобную s -конфигурацию. Остальные d^{1-4} -, d^{6-9} -катионы имеют несферическое расположение электронной плотности и характеризуются d -топологией граничных орбиталей.

Симметрию, энергию, заселение и расположение ВЗМО и НСМО можно качественно установить путем линейной комбинации валентных атомных орбиталей, суммирования валентных электронов и последовательного заполнения электронами молекулярных орбиталей при помощи принципов Паули и Гунда. При этом принимается во внимание, что из каждой двух атомных орбиталей возникают две молекулярные орбитали — разрыхляющая (σ^* или π^*) и связывающая (σ или π). Связывающая (σ или π) отличается от разрыхляющей (σ^* или π^*) тем, что у первой в межатомном пространстве знаки волновых функций атомных орбиталей совпадают, а у второй нет.

При распределении молекулярных орбиталей по энергии необходимо учитывать, что σ -связи связывают сильнее, чем π -связи, а связывающие орбитали связывают крепче, чем разрыхляющие разрыхляют. В σ -связях электроны локализируются между реагирующими атомами, а в π -связях взаимодействующие электроны находятся вне оси связи.

σ -Орбитали обладают аксиальной симметрией, а у π -орбиталей ось симметрии направлена перпендикулярно оси связи. Кратность связи составляет половину разности между числом связывающих и количеством разрыхляющих электронов. Молекулярные орбитали, как и атомные, заполняются электронами в порядке возрастания энергии: $\sigma_s(1s) < \sigma_s^*(1s) < \sigma_s(2s) < \sigma_s^*(2s) < \sigma_p(2Px) < \pi_p(2Py) \sim \pi_p(2Pz) < \pi_p^*(2Py) \sim \pi_p^*(2Pz) < \sigma_p^*(2Px)$.

Орбитальная симметрия

По теории возмущений реагирующие орбитали реагентов, т. е. ВЗМО донора и НСМО акцептора, должны обладать одинаковой симметрией по отношению к вращениям и отражениям. Правило симметрии учитывает, что электрон обладает свойствами не только частицы, но и волны. Если одна из действующих орбиталей симметрична, а другая антисимметрична относительно этих операций симметрии, результирующее перекрывание равно нулю независимо от расстояния между орбиталями. Первоначальная симметрия должна сохраняться при переходе активированного состояния в конечные продукты. Волновые функции реагентов в процессе элементарной стадии обычно сохраняют свою топологическую структуру. Главным условием сохранения орбитальной симметрии является характер изменения знака волновой функции внутри реагирующих орбиталей и в процессе их сближения. Узловые поверхности делят атомные орбитали на две части (фазы) — положительную и отрицательную и мешают перекрыванию реагирующих орбиталей.

В элементарном акте, когда атомы меняют свои положения, энергия некоторых орбиталей повышается, а других понижается. Это зависит от того, имеют или не имеют орбитали узлы для сближающихся или удаляющихся атомов. Отсутствие узла между двумя атомами (коэффициенты одного и того же знака) означает, что энергия снижается по мере сближения атомов вследствие лучшего перекрывания и связывания, однако этот эффект обычно слабее, чем при увеличении энергии за счет узла. Энергетический барьер, обусловленный орбитальной симметрией, является следствием того, что электроны попадают на орбиталь, разделенную узловой поверхностью, энергия которой очень быстро возрастает благодаря тесному сближению атомов. Выше на схеме приведено несколько типичных случаев выполнения и невыполнения правил симметрии.

На орбитальной схеме 3 показана работа ВЗМО доноров и НСМО акцепторов в синхронных реакциях диенового синтеза,

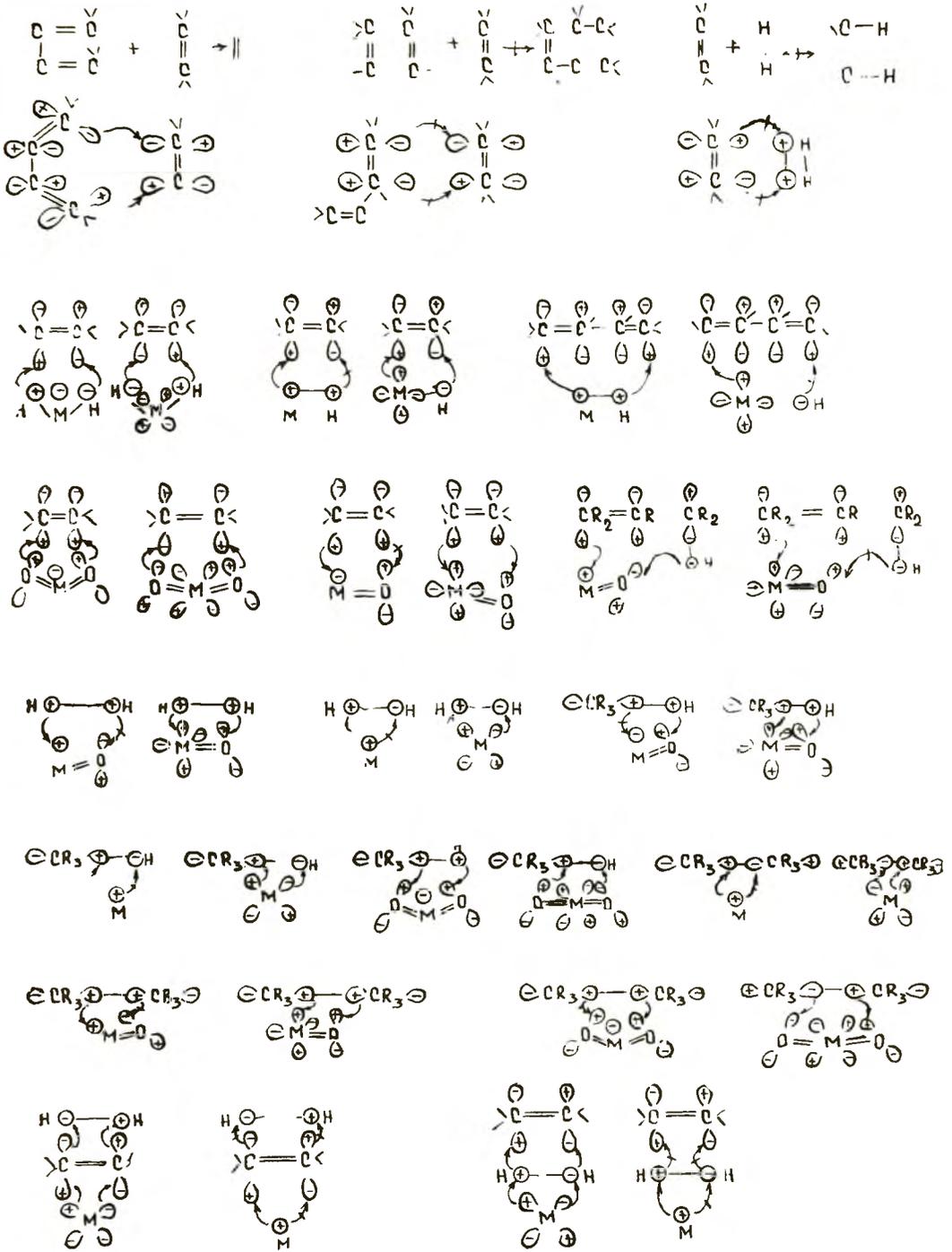


Схема 3. Правило орбитальной симметрии

циклизации и гидрирования олефинов. Реакционные фрагменты не содержат сильных заместителей (донорных, акцепторных). Для орбитального исследования реакции необходимы сведения об энергиях и узловых структурах ВЗМО и НСМО. Качественные данные о топологии граничных орбиталей молекул легко можно получить посредством линейной комбинации валентных атомных орбиталей, суммирования валентных электронов и последовательного заполнения электронами молекулярных орбиталей с применением принципов Паули и Гунда. Количественные сведения о ВЗМО и НСМО получают методом Хюккеля.

Волновые рисунки, несмотря на отсутствие цифровых данных, с достаточной точностью показывают, почему диеновая молекула в *цис*-конформации реагирует с моноеном, а в *транс*-конформации нет. В самом деле, ВЗМО сопряженного диена совпадает по симметрии с НСМО диенофила. Однако ВЗМО олефинового фрагмента диена не совпадает по симметрии с НСМО алкена. Такой же вывод следует из сравнения граничных волновых функций алкена и молекулы H_2 .

Теория возмущений оказала существенную помощь при изучении многих реакций. Рассмотрим, какие орбитали реагентов (неподеленные n^2 - и свободные n^0 , σ^2 -связывающие и σ^{*0} -разрыхляющие, π^2 -связывающие и π^{*0} -разрыхляющие) сопоставляются в типичных процессах. Выявлены три типа доноров. У n^2 -доноров наиболее высокой в энергетическом отношении орбиталью является n^2 -неподеленная пара электронов гетероатома ($-O-$, $-S-$, $-N-$, $-X$, где X — галоген), у σ^2 -доноров — пара электронов σ^2 -связи (R_3C-H , R_3C-CR_3 , $H-H$), у π^2 -доноров — π^2 -электроны ($R_2C=CR_2$, $RC\equiv CR$, C_6H_6).

По характеру акцептирующих орбиталей акцепторы также разделяются на три типа. Наиболее низкой молекулярной орбиталью для n^0 -акцепторов является свободная n^0 -орбиталь атома металла (галогениды металлов, металлоорганические соединения), для σ^{*0} -акцепторов — вакантная σ^{*0} -орбиталь (I_2 , ICl , Vg_2), для π^{*0} -электрофилов — пустая π^{*0} -орбиталь (ароматические и ненасыщенные соединения с электроноакцепторными заместителями).

Делокализация неподеленных электронов донора на вакантную орбиталь акцептора ($n^2 \rightarrow n^0$) приводит к образованию σ -комплексов, координационных соединений, нейтральных молекул. Переход неподеленной пары электронов нуклеофила на свободную π^{*0} -разрыхляющую орбиталь электрофила ($n^2 \rightarrow \pi^{*0}$) имеет место в реакциях замещения в ненасыщенных системах и нуклеофильном ароматическом замещении. Взаимодействие несвязывающей пары электронов донора и пустых

σ^{*0} -разрыхляющих орбиталей акцептора ($n^2 \rightarrow \sigma^{*0}$) сопровождается процессы нуклеофильного алифатического замещения и образования молекулярных комплексов типа I_3^- , XeF_2 .

Заполнение незанятых π^{*0} -антисвязывающих орбиталей акцептора π^2 -связывающей парой донора ($\pi^2 \rightarrow \pi^{*0}$) происходит при образовании молекулярных соединений типа пикратов, а также в процессе циклоприсоединения типа Дильса—Альдера. Переход $\sigma^2 \rightarrow n^0$ является ответственным за образование π -комплексов и неклассических карбониевых ионов. Транспорт π^2 -связывающих электронов донора на вакантную орбиталь акцептора ($\pi^2 \rightarrow n^0$) характерен для реакций электрофильного ароматического замещения и при образовании π -комплексов. Во внутримолекулярных перегруппировках, например, карбониевых ионов превалирует взаимодействие σ^2 -связывающих электронов нуклеофила и незанятых π^{*0} -разрыхляющих орбиталей акцептора ($\sigma^2 \rightarrow \pi^{*0}$). Широко распространенная гиперконъюгация является результатом делокализации связывающих σ^2 -электронов на свободные σ^{*0} -разрыхляющие орбитали ($\sigma^2 \rightarrow \sigma^{*0}$) [27].

Наименьшее движение

По теории возмущений взаимодействующие орбитали должны располагаться недалеко друг от друга. Обе взаимодействующие орбитали обязаны иметь в одних и тех же областях пространства достаточно большие значения. Энергетический барьер элементарной реакции тем ниже, чем меньше при формировании переходного состояния двигаются ядра и слабее нарушается исходное электронное состояние. Для непосредственного акта переноса электронов требуется время, много меньшее ($\sim 10^{-15}$ с) того, в течение которого ядра могут изменить свое положение ($> 10^{-13}$ с). Это означает, что ядра остаются как бы фиксированными в одном положении в процессе переноса электронов.

Путь наименьшего движения для элементарной реакции — это тот, на протяжении которого создается и сохраняется наибольшее число элементов симметрии, обнаруживаемых в конечных продуктах. Молекулы реагентов приближаются друг к другу наиболее симметричным путем, ведущим к продукту. Путь наименьшего движения должен быть проверен следующими тестами, указывающими на низкую энергию активации: 1) корреляцией орбиталей, ведущей к продуктам в невозбужденных состояниях; 2) совпадением узловых структур разрушающихся и возникающих связей; 3) наличием у реагентов низколежащих возбужденных состояний правильной симметрии; 4) хорошим перекрыванием ВЗМО и НСМО реа-

гентов или фрагментов одной молекулы; 5) отсутствием напряжения в длинах связей или валентных углах на пути к продуктам.

Синхронная реакция димеризации двух молекул олефина с образованием циклобутана запрещена по симметрии ВЗМО и НСМО алкенов. Это видно из отсутствия соответствия между реагирующими орбиталями. Другой путь, обеспечивающий соответствие двух пар орбиталей, требует нарушения принципа наименьшего движения. Жесткие геометрические требования препятствуют реализации второго пути, несмотря на отсутствие запрета по симметрии (схема 4).

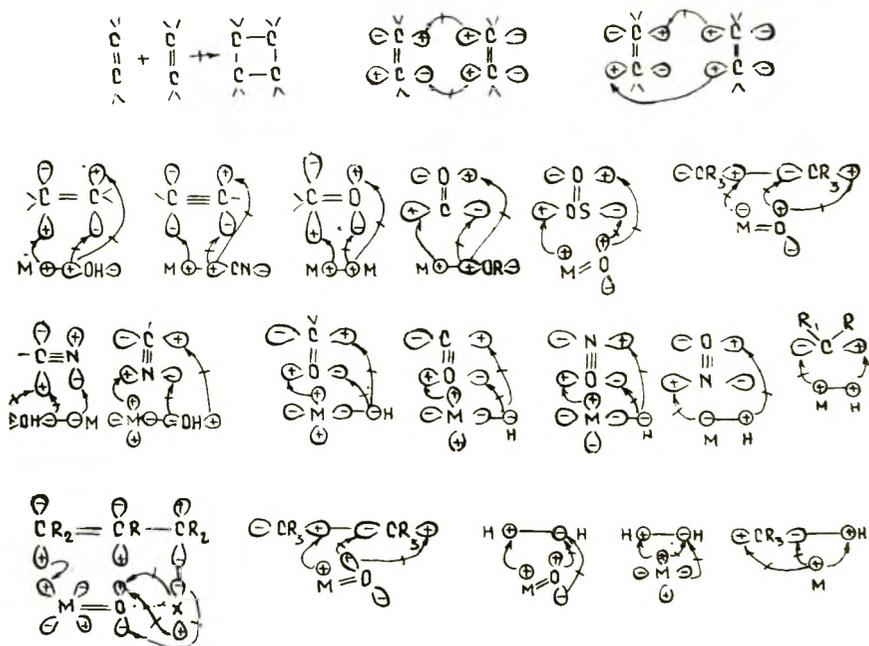


Схема 4. Правило наименьшего движения

Качественную оценку геометрического соответствия реагирующих орбиталей часто удается произвести при помощи тестов теории отталкивания валентных электронных пар [25]. По этой теории пространственное распределение химических связей вокруг поливалентных атомов зависит прежде всего от общего числа электронов в валентной оболочке, причем неподеленные электронные пары должны приниматься во внимание наряду со связывающими (простыми и кратными). Если на валентной оболочке атома имеется несколько несвязывающих пар, то они заполняют наиболее удаленные друг от друга места.

Перенос спаренных электронов

Из формулы Клопмана следует, что максимальная энергия стабилизации переходного состояния достигается при $\gamma=2$, т. е. когда при формировании переходного состояния происходит перенос спаренных электронов с ВЗМО донора на НСМО акцептора.

На схеме 5 показаны относительные уровни связывающих σ^2 , π^2 и несвязывающей n^2 -орбиталей и их взаимодействие с σ^{*0} , π^{*0} и n^0 -уровнями. Следует обратить внимание на тот факт, что энергия заполненных уровней в молекуле падает в ряду $n^2 > \pi^2 > \sigma^2$, а свободных — в обратном направлении: $\sigma^{*0} > \pi^{*0} > n^0$. Характер переноса спаренных электронов зависит от симметрии и энергии реагирующих орбиталей. При переходе спаренных электронов ВЗМО донора обязана совпадать по топологии с НСМО акцептора. Взаимодействие неспаренного электрона не имеет строгих ограничений по симметрии. Он взаимодействует как с занятой, так и со свободной орбиталью. Энергия стабилизации переходного состояния зависит лишь от энергии реагирующих орбиталей. Чем ближе по энергии взаимодействующие орбитали, тем больше энергия стабилизации активированного комплекса.

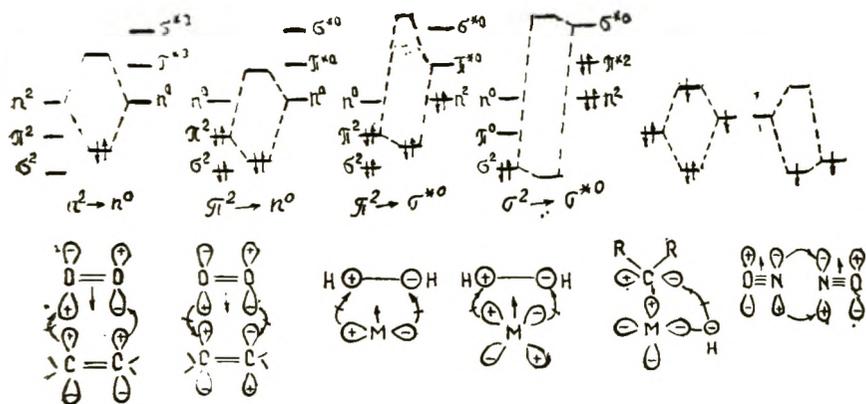


Схема 5. Правило переноса спаренных электронов

Как видно из схемы 5, любой путь из приведенных способствует изменению энергии. Если разделение между двумя орбиталями — занятой одним электроном и либо пустой, либо дважды занятой — одинаково, то оба эти взаимодействия равноценны. Однако если энергия неспаренного электрона отличается от энергий граничных занятой и свободной орбиталей субстрата на разную величину, то радикал образует переходный комплекс с орбиталью, наиболее близкой ему по энергии.

Орбитальное и зарядное связывание

В основе корреляционного метода моделирования элементарных реакций лежит соотношение линейности свободных энергий: $\Delta F^* = \beta \Delta F$, где $\Delta F^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$, $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$, ΔF , ΔF^* , ΔH , ΔH^* , ΔS , ΔS^* — соответственно свободная энергия, энтальпия и энтропия реакции и активации, β — постоянная.

Обычно константу скорости соотносят с различными параметрами, такими, как энергия связи, энергия сольватации, потенциал ионизации, окислительно-восстановительный потенциал, поляризуемость, константа равновесия, энергия промотирования валентного состояния.

Активационный параметр реакции ΔF^* отличается от термодинамического параметра реакции ΔF тем, что он всегда положительный, а знак ΔF зависит от природы реагентов.

При относительной оценке ΔF^* часто пользуются постулатом Хэммонда (правилом непересечения) [25]. По мере возрастания экзотермичности процесса уменьшается ΔF^* , а строение активированного комплекса все более приближается к строению исходных соединений. Усиление эндотермичности процесса, напротив, приводит к увеличению ΔF^* , а переходное состояние по строению приближается к продуктам.

Приведенное выше уравнение линейности свободных энергий постулирует одинаковый порядок нуклеофильности для всех реакций, что в действительности не имеет места. Порядок реакционной способности одних и тех же реагентов обычно противоположный по отношению к зарядным и орбитальным центрам. Так, скорость реакций нуклеофилов с карбонильным атомом углерода (зарядный акцептор) падает более чем на 7 порядков в ряду $\text{OH}^- \gg \text{NC}^- \gg \text{HS}^- \gg \text{F}^- \gg \text{Cl}^- \gg \text{Br}^- \gg \text{I}^-$, а в реакции с пероксидным атомом кислорода (орбитальный электрофил) этот ряд изменяется так: $\text{HS}^- \gg \text{I}^- \gg \text{NC}^- \gg \text{Br}^- \gg \text{Cl}^- \gg \text{OH}^- \gg \text{F}^-$. Диапазон изменения реакционной способности во втором ряду также составляет 8 порядков.

Высокая скорость реакций наблюдается в двух случаях, когда реагируют зарядные акцепторы с зарядными донорами или орбитальные электрофилы с орбитальными нуклеофилами. Низкая скорость реакции имеет место, когда зарядные доноры взаимодействуют с орбитальными акцепторами или орбитальные нуклеофилы — с зарядными электрофилами.

Для априорного предсказания скорости реакции необходимо предварительно оценить способность ионов и молекул к зарядному или орбитальному связыванию. Такие сведения приведены в табл. 2 и 3. В ряде случаев склонность реагентов к орбитальному или зарядному связыванию можно предсказать

по величине орбитальной электроотрицательности. Правило зарядного связывания основано на корпускулярных, а орбитального связывания — на волновых свойствах электрона. Клопман [26] предложил формулы для вычисления орбитальной электроотрицательности (в эВ) акцепторов ($I_{OЭ(A)}$) и доноров ($I_{OЭ(D)}$) на основании данных о потенциале ионизации $I_{\text{пи}}$, сродства к электрону $I_{CЭ}$ и эффективном ионном радиусе $R_{\text{ион}}$ (в Å):

$$I_{OЭ(A)} = -\frac{3I_{\text{пи}} + I_{CЭ}}{4} + \frac{14,4(q-0,5)X}{R_{\text{ион}} + 0,82} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right);$$

$$I_{OЭ(D)} = -\frac{I_{\text{пи}} - 3I_{CЭ}}{4} + \frac{14,4(q+0,5)}{R_{\text{ион}}} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right),$$

где q — заряд иона (отрицательный для оснований и положительный для кислот); ϵ — диэлектрическая постоянная растворителя (принята равной 80 для H_2O); X — параметр, учитывающий изменение величины при окислении или восстановлении, при $q \geq 1$ $X = q - (q-1)\sqrt{0,7}$.

Первый член в формулах для $I_{OЭ(A)}$ или $I_{OЭ(D)}$ отражает орбитальную электроотрицательность в газовой фазе, второй член позволяет учесть роль растворителя. Величина $I_{OЭ(D)}$ характеризует занятую орбиталь и равна энергии, необходимой для удаления с нее одного электрона (половины пары). Значение $I_{OЭ(A)}$ относится к пустой орбитали и равно энергии, которая необходима для заселения орбитали одним электроном (половиной пары).

Орбитальная электроотрицательность в отличие от атомной или молекулярной электроотрицательности является функцией заселенности орбитали. Электроотрицательность доноров и акцепторов (атома или молекулы) I_{ϑ} по Малликену [24] определяется одной формулой: $I_{\vartheta} = (I_{\text{пи}} + I_{CЭ})/2$. Для примера в табл. 4 приведены значения $I_{OЭ(A)}$ и $I_{OЭ(D)}$, найденные Клопманом [26].

Формулы Клопмана при априорной оценке склонности реагентов (доноров, акцепторов) к зарядному и орбитальному сочетанию учитывают их потенциал ионизации, сродство к электрону, радиус, заряд, диэлектрическую постоянную среды и не принимают во внимание склонность к созданию σ - и π -связей. Из-за неучета способности катионов и анионов к π - и σ -взаимодействию расчеты Клопмана не полностью совпадают с данными табл. 2 и 3. Так, зарядные катионы H^+ , Li^+ , Na^+ оказались рядом с орбитальными Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} .

Отметим, что энергетический барьер элементарной стадии можно априори предсказать, пользуясь орбитальными правилами (переноса спаренных электронов, симметрии, наименьшего движения, зарядного и орбитального связывания).

π-Эквиваленты

Для применения орбитальных правил необходимы сведения о симметрии граничных (ВЗАО, ВЗМО, НСАО, НСМО) орбиталей реагентов и катализаторов. При выявлении узловой структуры одно-, многокомпонентных функций следует пользоваться методом π-эквивалентов [26]. Подход заключается в воспроизведении в реагирующих фрагментах катализаторов и реагентов узловых свойств Н-атома, этилена, аллила

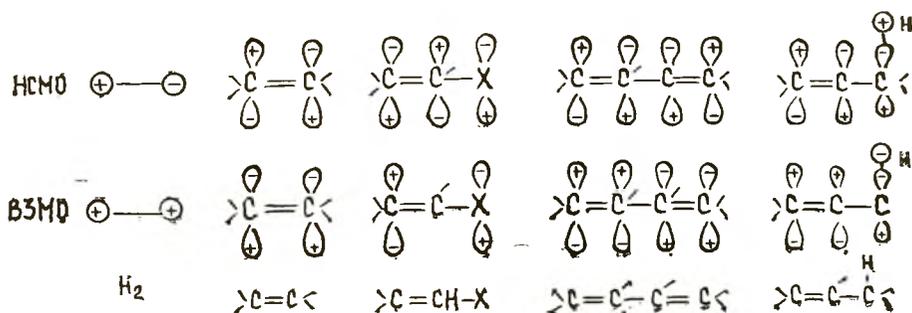


Схема 6. ВЗМО и НСМО этиленового, аллильного и бутадиенового π-эквивалентов

и бутадиена, структуры которых хорошо изучены. При качественном анализе можно не учитывать гибридизацию и считать, что все одноатомные системы (атомы, катионы, анионы) имеют *s*-, *p*- и *d*-конфигурации, а все многоатомные молекулы

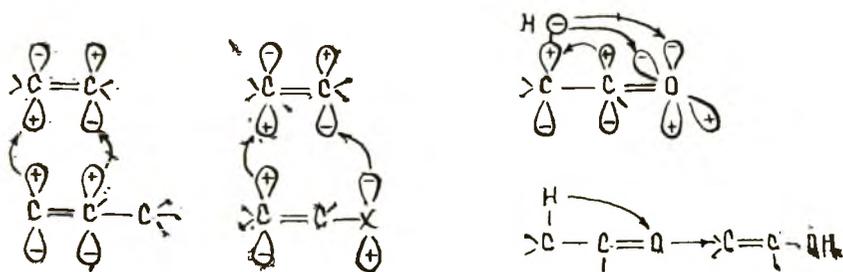


Схема 7. p-Орбиталь и π-эквиваленты

и комплексы (органические и неорганические, неопределенные и простые) характеризуются лишь π-этиленовой, π-аллильной и π-бутадиеновой структурами (схема 6).

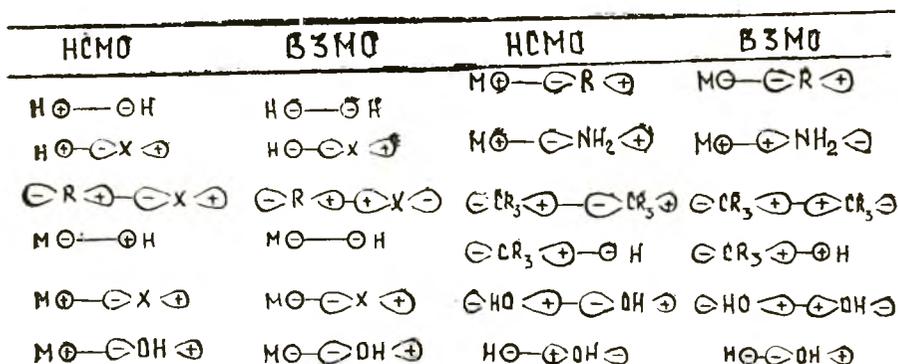


Схема 8. Этиленовые π -эквиваленты простых связей

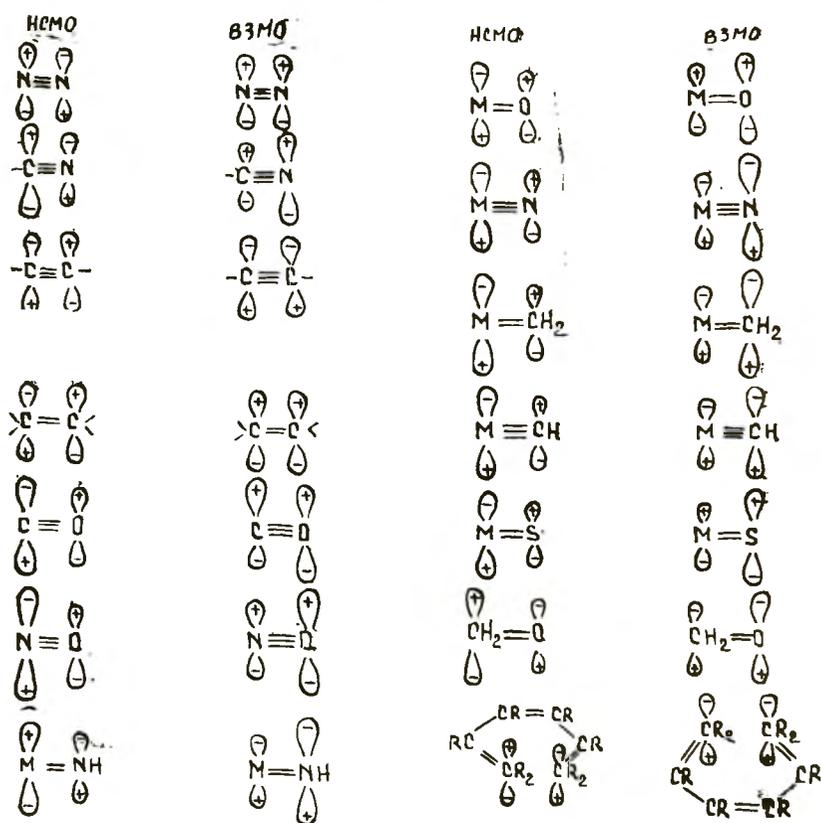


Схема 9. Этиленовые π -эквиваленты кратных связей

Сферическую s -симметрию имеют s^{0-2} -орбитали, а также пустые d^0 -, полузаполненные d^5 - и полностью заполненные d^{10} -орбитали, а d -симметрию — d^{2-4} и d^{6-9} -атомы и катионы. π -Этиленовой конфигурацией характеризуются этилен, s -монооксид, s -моногидрид, катионы которых имеют s -симметрию,

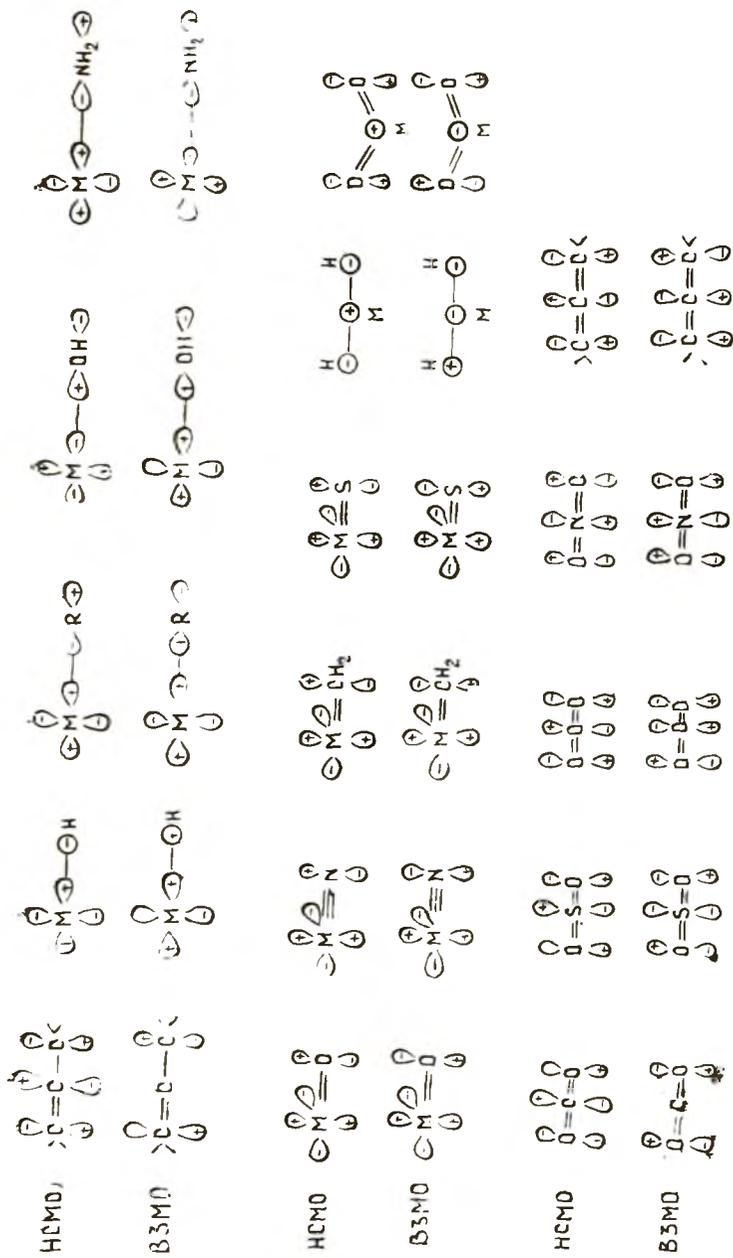


Схема 10. Аллильные л-эквиваленты

H_2 , связь $C-N$ и т. д. π -Аллильную симметрию показывают π -аллил, d -монооксид и d -моногидрид, катионы которых характеризуются d -симметрией, s -диоксид и s -дигидрид, катионы которых имеют s -симметрию, карбонильная группа вместе с неподеленной парой кислорода и т. д. π -Бутадиеновую структуру дают бутадиен, d -диоксид и d -дигидрид, катионы которых имеют d -симметрию, системы, состоящие из π -связи $C=C$ и σ -связи $C-N$ и т. д. (схемы 7—11).

Правило симметрии выполняется, если контуры ВЗМО донора и НСМО акцептора совпадают. Сопоставление узловых структур этиленового, аллильного и бутадиенового π -эквивалентов показывает, что правило симметрии выполняется, если реагируют π -этиленовые функции с π -бутадиеновыми или π -аллильными системами. Барьер симметрии возникает, если реагируют между собой π -эквиваленты одного типа, а также при встрече π -аллильного и π -бутадиенового эквивалентов.

Реагирующие фрагменты

При анализе внутрисферных, внутримолекулярных и межмолекулярных реакций следует сопоставлять узловые структуры не всей молекулы, а лишь реагирующих фрагментов. Реакционные фрагменты — это части молекулы, комплекса, разделенные формирующимися в элементарной стадии связями (связью) или частичными связями. Промежуточный комплекс (соединение) разделяется с учетом электроотрицательности на два фрагмента — донорный и акцепторный. Затем сопоставляются симметрия, энергия и геометрия ВЗМО донорного и НСМО акцепторного фрагментов (схемы 12—14).

Например, β -гидридный сдвиг на s -металлах не реализуется, так как взаимодействуют НСМО связи $M-N$ и ВЗМО связи $C-N$, имеющие структуру этиленового π -эквивалента. На d -металлах встречается связь $C-M$, характеризующаяся π -аллильным контуром, и связь $C-N$, показывающая π -этиленовую функцию. Поэтому на d -металлах β -гидридный сдвиг происходит легче, чем на s -металлах. В переходном состоянии β -гидридного сдвига происходит перемещение аниона H^- , обладающего орбитальными свойствами. Поэтому β -элиминирование протекает быстро в металлоорганических комплексах d -элементов, предпочитающих орбитальное сочетание, и медленно в металлоорганических соединениях зарядных s -элементов. Прогноз хорошо согласуется с опытом. Так, важнейшим свойством металлоорганических соединений является то, что простые арил- и алкилпроизводные непереходных металлов кинетически более устойчивы, чем соединения переходных элементов. Устойчивая $M-C$ связь у d -катионов получается, ког-

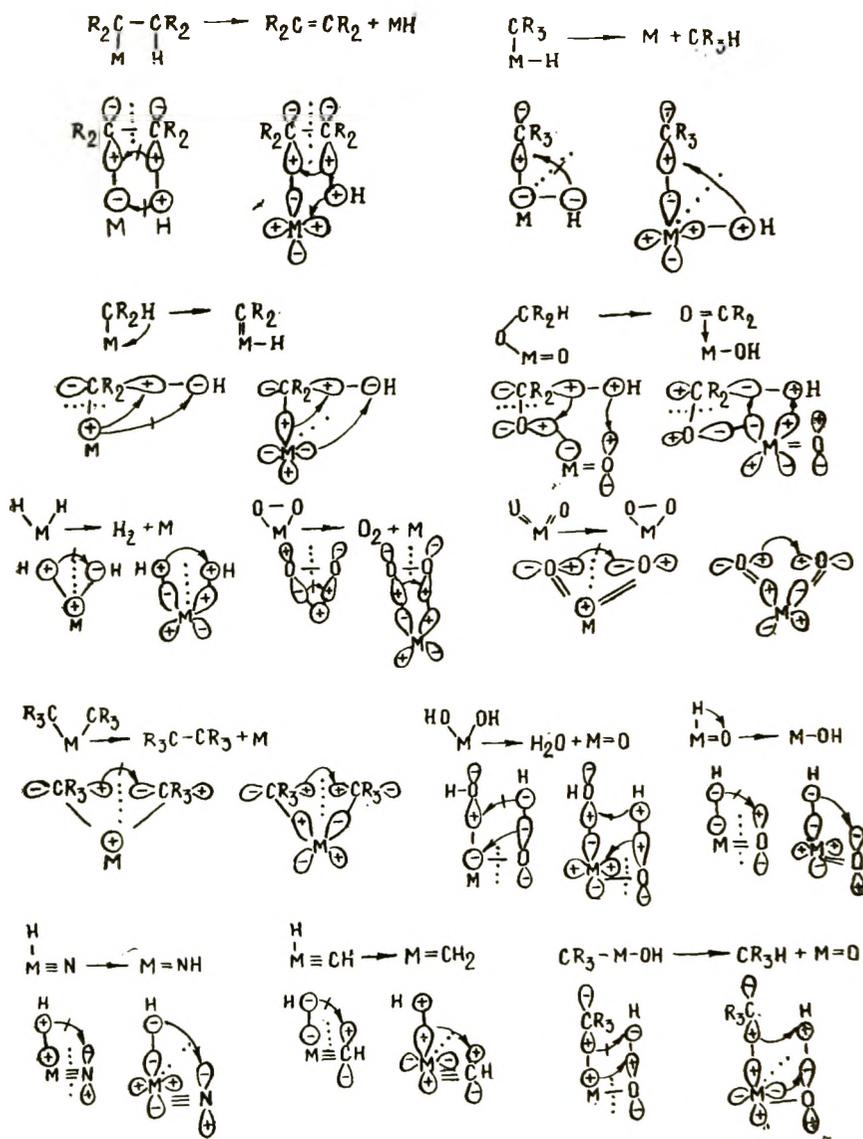


Схема 12. Реагирующие фрагменты

да органический лиганд не имеет Н-атомов в β -положении и когда у металла полностью заполнена координационная сфера.

Аналогичным образом исследуются и другие внутрисферные превращения. На d -металлах проще формируется карбен из алкильных комплексов, гомолиз оксигенильных и пероксидных комплексов, π -, σ -изомеризация и т. д. Однако олефин окисляется s -диоксидами проще, нежели d -диоксидами. На s -диоксидах субстрат является донором, а в d -диоксидах — акцептором.

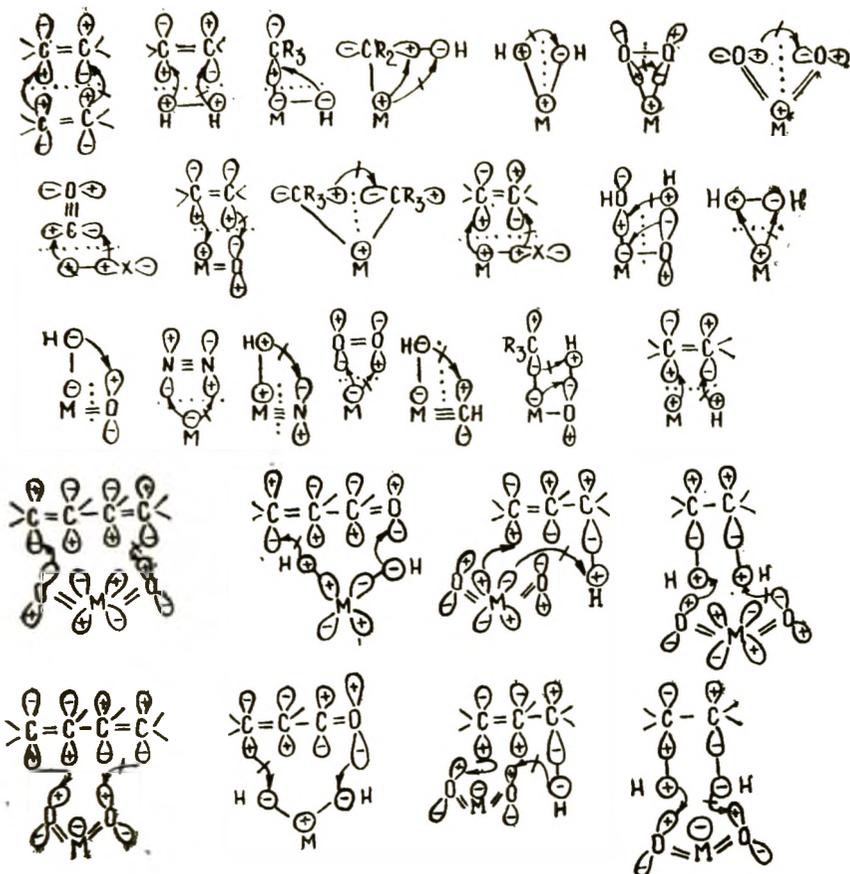
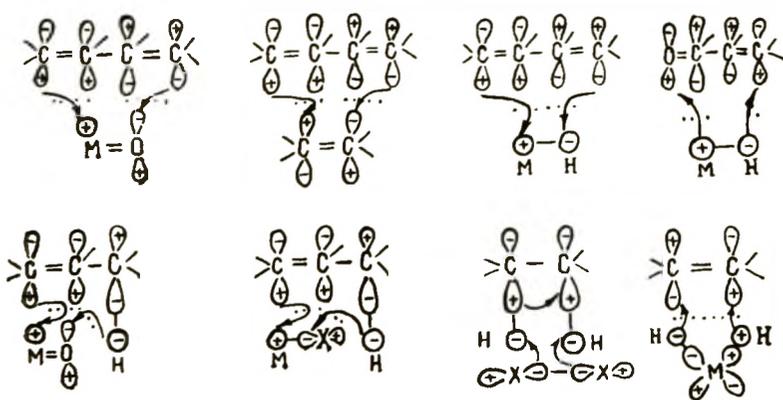


Схема 13. Запрещенные реакции между фрагментами



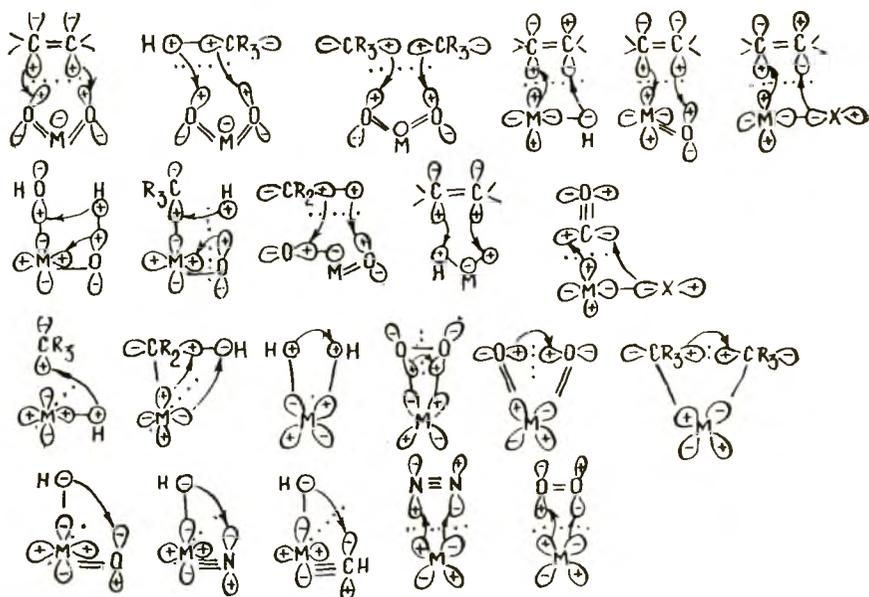


Схема 14. Разрешенные реакции между фрагментами

Активация простых молекул

Каталитическая реакция представляет собой совокупность элементарных стадий, в которых формируются и претерпевают дальнейшие превращения промежуточные соединения. Причем каждый катализатор проводит реакцию по своему механизму. Однако можно выделить типичные элементарные реакции, которые встречаются в ряде процессов. Например, реакции активации H_2 и O_2 лежат в основе всех процессов гидрирования и окисления. Под термином «активация» подразумевается повышение реакционной способности реагентов [36—38]. Стадия активации молекул H_2 , O_2 , N_2 , NO , CO , $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{C}$ -связей лимитирует многие каталитические процессы. При активации σ -доноров ($\text{H}-\text{H}$, $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{C}$, $\text{H}-\text{X}$, $\text{R}-\text{X}$, где $\text{X}=\text{OH}^-$, Hal , OR , NR_2 , OCOR , SR , CN) происходит разрыв простой связи и координация образующихся ионов на металле. Активация π -доноров (O_2 , N_2) также заканчивается диссоциацией на адсорбированные атомы, а активация π -доноров типа $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{O}$, $>\text{C}=\text{O}$, RNO_2 приводит лишь к ослаблению связей между атомами и изменению симметрии граничных орбиталей. Ниже основные черты механизмов активации простых и ненасыщенных молекул демонстрируются путем анализа поведения d - и s -металлов и оксидов.

Активация H_2

Стадия активации H_2 встречается в процессах гидрирования и др. Водород — относительно инертное соединение. Это свойство является следствием высокой энергии диссоциации (412 кДж/моль) и заполненной электронной оболочки молекулы. В результате этого возникают большие силы отталкивания при приближении H_2 на достаточно близкое расстояние к другой молекуле тоже с заполненными внутренними орбиталями.

Таблица 5. Активация H_2 путем комплексообразования

Молекула	H_2	H_2^+	H_2^-
Система ВЗМО и НСМО	$\sigma^{*0} \oplus - \ominus$ $\sigma^2 \oplus \uparrow \oplus$	$\sigma^{*0} \oplus - \ominus$ $\sigma^1 \oplus \uparrow \oplus$	$\sigma^{*1} \oplus \uparrow \ominus$ $\sigma^1 \oplus \uparrow \oplus$
порядок связи	1	0,5	0,5
Энергия связи, кДж/моль	414	248	75
Длина связи, Å	0,74	1,07	0,86
Силовая постоянная, 10^{-5} дин/см	5,1	1,4	—
Потенциал ионизации, эВ	15,4	—	—
Сродство к электрону, эВ	-0,7	—	—
Сродство к протону, кДж/моль	308	—	—

Анализ данных, приведенных в таблице, показывает, что связь между атомами H_2 можно ослабить как путем донорно-акцепторной координации с металлом ($M \leftarrow H_2^+$), которая снижает число электронов на связывающей σ -орбите, так и посредством дативного переноса электронов ($M \rightarrow H_2^-$), способствующего появлению электрона на σ^* -уровне [9, 14]. Согласно данным табл. 5, дативный перенос электронов на σ^{*0} -орбитали H_2 разрыхляет связь между атомами H_2 сильнее,

чем донорно-акцепторный переход связывающих электронов H_2 на свободные орбитали металла. Этот вывод согласуется с опытными данными.

Реакции H_2-D_2 и H_2-D_2O осуществляют сверхкислоты ($HF-SbF_5$) и простые основания (OH^- , KNH_2 , K).

Поскольку промотирование электронов на σ^{*0} -орбиталь является решающим фактором в активации молекулы H_2 , то металлы должны легче активировать ее, чем оксиды. Водород при активации окисляет активный центр, поэтому катионы (кислоты) слабее активируют H_2 , чем металлы (основания). Комплексы металлов в низких степенях окисления, способных повышать степень окисления и координационные числа, активируют H_2 по гомолитическому механизму: $IrX(CO)L_2 + H_2 \rightarrow (H)_2IrX(CO)L_2$, $Co_2(CO)_8 + H_2 \rightarrow 2HCo(CO)_4$, где L — фосфин, X — галоген [14, 18]. Молекула активируется посредством окислительного присоединения, так как заряд атома металла увеличивается ($Ir^{I} \rightarrow Ir^{III}$, $Co^0 \rightarrow Co^I$).

Изменение энергии реакции окислительного присоединения H_2 описывается формулой $\Delta H = 2\Delta H_{M-N} - \Delta H_{N-N} - H_p$, где ΔH_{M-N} — энергия связи $M-N$; ΔH — энергия диссоциации H_2 ; H_p — энергия промотирования в поле лигандов, связанная с переносом электронов на орбитали, удобные для реакции с H_2 . Поскольку ΔH_{N-N} постоянна, а ΔH_{M-N} изменяется в очень узких пределах (240—260 кДж/моль), то величина ΔH адсорбции H_2 зависит главным образом от H_p . Электроноакцепторные лиганды способствуют увеличению H_p и снижению теплоты адсорбции H_2 , а электронодонорные действуют в противоположном направлении. Энергия промотирования зависит и от природы металла, уменьшаясь при переходе к элементам нижних периодов, например в ряду $Co > Rh > Ir$.

По мере заполнения поверхности адсорбированным водородом, увеличивающим эффективный заряд атомов металла и энергию промотирования, снижается теплота адсорбции H_2 . Поэтому характер поляризации связи металл—водород по мере заполнения поверхности меняется от $M^{\delta+} \rightarrow H^{\delta-}$ до $M^{\delta-} \leftarrow H^{\delta+}$.

Адсорбированные атомы водорода относительно легко вытесняются анионами I^- , Vg^- , CN^- . Дипольный момент связи $M^{\delta+} \rightarrow H^{\delta-}$ равен 0,13 Д.

При орбитальном исследовании элементарной реакции сопоставляются заселенность, энергия, симметрия и геометрия ВЗМО катализатора (металла, оксида металла) и НСМО реагента (H_2).

При помощи орбитальных правил (переноса спаренных электронов, симметрии, наименьшего движения, орбитального

и зарядного связывания) можно легко найти элементы, плохо и легко реагирующие по реакции $M + H_2 \rightarrow M(H)_2$.

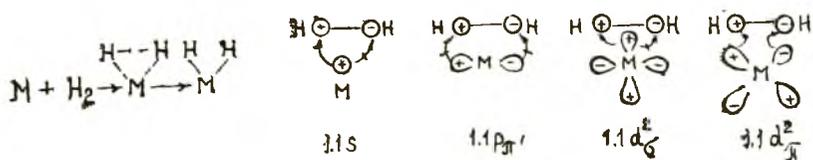


Схема 15. Активация H_2 металлами

На орбитальной схеме 15 показан характер участия s -, p - и d -элементов в реакции окислительного присоединения H_2 . Внизу под диаграммами указаны их номера. Первая цифра — номер главы, вторая — номер диаграммы в главе, знаки s^2 , p_{π}^1 , d_{σ}^2 и d_{π}^2 обозначают, что данная диаграмма характеризует поведение соответственно s^2 , p_{π}^1 , d_{σ}^2 и d_{π}^2 ВЗАО.

Предположим, что H_2 расщелняется на атомы благодаря переносу спаренных электронов ВЗАО металла на σ^{*0} -разрыхляющую орбиталь (НСМО) H_2 . Орбитальные диаграммы показывают, что лишь ВЗАО типа d_{π}^2 удовлетворяют указанным правилам. s -Элементы (1,1s) встречают высокий заслон по симметрии. Поведение p_{π}^1 -элементов не согласуется с правилом переноса спаренных электронов. Дело в том, что для разрыва H_2 на атомы нужно перенести от M на σ^{*0} -орбиталь H_2 два спаренных электрона. Для этого p_{π} -элемент должен иметь на ВЗАО спаренные электроны. Однако в соответствии с правилом Гунда у всех $p^{<6}$ -элементов ВЗАО заселены неспаренным электроном. Сдвоенные электроны появляются только при заполнении p -оболочки, т. е. у p^6 -элементов. В связи с тем, что при заселении всех p -орбиталей резко падает энергия электронной системы, а граничные орбитали становятся сферически симметричными, p^6 -центры не могут вступить в реакцию окислительного присоединения H_2 . Недаром p^6 -конфигурацию имеют все инертные элементы.

Реакция H_2 с d_{σ}^2 -элементами не удовлетворяет правилу наименьшего движения.

При помощи правила орбитального и зарядного связывания можно найти оптимальный катализатор из d_{π}^2 -элементов. При окислительном присоединении H_2 образуются поверхностные H -ионы. Ион H^- , согласно табл. 2, 4, является орбитальным реагентом. Поэтому он предпочитает координироваться с орбитальными металлами. Орбитальные свойства в периодической системе усиливаются слева направо и сверху вниз, поэтому элементы, находящиеся в правом нижнем углу перио-

дической системы (Pt, Pd, Rh), являются лучшими активаторами H_2 .

Оптимальный катализатор среди d -элементов можно также отыскать при помощи правила переноса спаренных электронов. Как уже указывалось, решающим фактором в активации H_2 является перенос спаренных электронов на σ^{*0} -орбиталь молекулы. У d -элементов ВЗАО в соответствии с правилом Гунда в основном состоянии содержит неспаренный электрон. Для заселения ВЗАО спаренными электронами нужна определенная энергия промотирования. d -Металлам в отличие от p -элементов для перехода из основного в возбужденное состояние нужна относительно небольшая энергия. Особенно низкая энергия промотирования у d -металлов, когда общее число электронов на d -оболочке больше числа d -орбиталей, т. е. выше 5 и меньше 10 ($d^{5 < 10}$). Полное заполнение d -оболочки приводит к падению энергии электронной системы и возникновению сферически симметричных граничных орбиталей. Отсюда следует, что лишь $d^{5 < 10}$ -элементы могут активировать H_2 в мягких условиях. $d^{< 5}$ - и d^{10} -Металлы должны активировать H_2 в жестких условиях.

Полученные данные хорошо коррелируются с квантово-химическими расчетами [16]. При приближении H_2 к Cu возникает высокий энергетический барьер, а при взаимодействии H_2 с Ni такой барьер отсутствует. Энергетический барьер всегда возникает, когда H_2 реагирует с s -орбиталями, и исчезает при взаимодействии H_2 с d -орбиталями. На Ni H_2 легко адсорбируется, а на Cu — только при высокой температуре.

Выводы теории неплохо согласуются с известными эмпирическими данными по реакциям элементов с H_2 . Так, гидриды щелочных и щелочно-земельных металлов получают гидрированием металлов при 300—750°C. В отличие от них гидриды элементов подгруппы IIIA (B, Al, Ga, In, Tl) не могут быть получены прямым синтезом из элементов. Они получают по обменным реакциям между гидридами щелочных или щелочно-земельных металлов и различными соединениями (преимущественно галогенидами) элементов IIIA группы. Диборан может быть получен также гидрированием соединений бора (галогенидов, боралкилов) [35].

Гидриды элементов IVA подгруппы (Si, Ge, Sn, Pb) получают взаимодействием магниевых сплавов этих элементов с водой, оксидов или хлоридов этих элементов с цинком, алюминием, амальгамой натрия, борогидридом натрия. Гидриды элементов VA подгруппы (P, As, Sb, Bi) синтезируют путем гидролиза элементарного фосфора или фосфидов, разложения арсенидов и фосфидов металлов кислотами, восстановления соединений мышьяка водородом, обменной реакции между

соединениями мышьяка и фосфора с другими гидридами и т. д. Прямой синтез PH_3 посредством гидрирования фосфора требует жестких условий (высокого давления и повышенной температуры). Синтез AsH_3 из H_2 и As даже в жестких условиях невозможен.

Гидриды VIA подгруппы (Se, Te) получают гидрированием Se при $350\text{--}400^\circ\text{C}$ над пемзой. Получение TeH_2 из Te и H_2 невозможно. TeH_2 обычно синтезируют посредством гидролитического разложения теллуридов металлов.

Результаты орбитального исследования реакции окислительного присоединения H_2 к металлам хорошо согласуются с опытными данными по гидрированию непредельных соединений [39—59]. Наибольшую удельную активность при гидрировании олефинов, ацетиленов, аренов в мягких условиях проявляют $4d^{>5}<10$ и $5d^{>5}<10$ -металлы (Pt, Pd, Rh). $d^{<5}$ - и $d^{10}s$ -Металлы (Re, Cu, Ag, Au, Zn, Cd и т. д.) проводят гидрогенизацию ненасыщенных молекул в жестких условиях. Промежуточной активностью обладают $3d^{>5}<10$ -металлы (Co, Fe).

Оксиды металлов, как и комплексы металлов в высоких степенях окисления, по энергетическим причинам не могут активировать H_2 путем гомолитического разрыва связи H—H (окислительного присоединения).

Комплексы металлов активируют H_2 посредством гетеролитического разрушения связи H—H : $\text{CuX}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCuX} + \text{HX}$, $\text{PtX}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HPtX} + \text{HX}$, $\text{RuX}_6^{3-} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HRuX}_5^{3-} + \text{HX}$, $2\text{Co}(\text{CN})_5^{3-} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}^{3-}$, где X — галоген [9, 14, 18, 20].

При орбитальном определении энергетического барьера элементарной стадии сопоставляются ВЗМО оксида и НСМО H_2 .

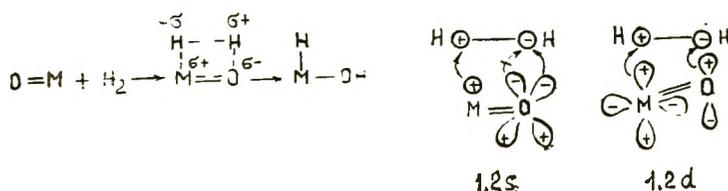


Схема 16. Активация H_2 оксидами

На орбитальной схеме 16 демонстрируются действия s -оксидов (1,2s) и d -оксидов (1,2d). Гетеролиз H_2 осуществляется через образование циклического переходного состояния. При согласованном распаде разрыв π -связи M=O сопряжен с разрывом σ -связи H—H и зависит от него, так как оба процесса происходят одновременно. Имеется лишь один энергетический

барьер с переходным состоянием, в котором π -связь $M=O$ и σ -связь H_2 частично разорваны, а σ -связи $M-H$ и $O-H$ частично образованы.

Обе связи могут разрываться одновременно и с одинаковой скоростью. Однако скорость разрыва этих связей может быть и различной, в особенности если реагент несимметричен. В этом случае в переходном состоянии π -связь $M=O$ и σ -связь $H-H$ будут ослаблены в разной степени. Тем не менее процесс рассматривается как согласованный, если разрыв π -связи $M=O$ сопряжен с разрывом σ -связи $H-H$ и обусловлен им.

При помощи орбитальных правил (переноса спаренных электронов, симметрии, наименьшего движения, орбитального и зарядного связывания) найдем оптимальную электронную конфигурацию оксида. Как видно из волновых рисунков ($1,2s$, $1,2d$), гетеролиз H_2 легче осуществляется на d -, нежели на s -оксидах. На d -оксидах действуют непосредственно σ^2 -связывающая орбиталь H_2 и π^{*0} -разрыхляющий уровень $M=O$. s -Оксиды от запрета по симметрии выручает заселенная n^2 -неподеленная орбиталь кислорода. В переходном состоянии она является донором, а σ^{*0} -разрыхляющая орбиталь H_2 и π^{*0} -антисвязывающий уровень $M=O$ вместе функционируют как акцептор электронов.

Кислород, как и другие гетероатомы (N, S), вносит в систему $M=O$ два n -несвязывающих электрона. Орбитали гетероатомов играют существенную роль в синхронных элементарных стадиях. n^2 -Неподеленная орбиталь кислорода совместно с незанятой π^{*0} -связью $M=O$ образует ВЗМО, характерную уже для трехцентровых фрагментов (схема 7). n^2 -Неподеленная орбиталь меняет симметрию ВЗМО и НСМО. Из приведенных орбитальных диаграмм следует, что реакция

олефинов с фрагментом типа $\begin{array}{c} \diagup \\ C=C' \\ \diagdown \end{array} - C \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array}$ запрещена, а с молекулой вида $\begin{array}{c} \diagup \\ C=C \\ \diagdown \end{array} - X$ разрешена по симметрии. Однако n^2 -неподеленная p -орбиталь кислорода расположена перпендикулярно $p\pi$ -плоскости. Реакции с участием n^2 -неподеленной пары гетероатома протекают с нарушением принципа наименьшего движения.

При гетеролизе H_2 расщепляется на гидрид-ион, присоединяющийся к металлу, и протон, взаимодействующий с кислородом. Гидрид-ион и протон сильно различаются зарядными (орбитальными) свойствами. Если гидрид-ион — типичный орбитальный ион, то протон — известный зарядный катион. Поэтому оптимальные условия достигаются в том случае, если группа $M=O$ содержит катион с орбитальными параметрами и кислородный анион с зарядными характеристиками. Орби-

тальные свойства переходных элементов увеличиваются слева направо по периодам и сверху вниз по группам периодической системы. Оксиды элементов в высокой степени окисления содержат зарядный катион и кислород с повышенными орбитальными параметрами. При снижении степени окисления оксида возрастают орбитальные свойства катиона и зарядные свойства кислорода. Элементы, расположенные в правой части периодической таблицы, создают оксиды, содержащие кислород с более высокими орбитальными свойствами, чем элементы левой половины периодической системы.

Правилу переноса спаренных электронов удовлетворяют оксиды d -металлов с низкой энергией спаривания электронов. Энергия спаривания электронов зависит от глубины расщепления d -орбиталей (Δ) в поле лигандов.

При сильном расщеплении d -орбиталей электроны парамагнитно заполняют нижние уровни и формируется низкоспиновый комплекс. При слабом разделении d -орбиталей электроны по одному заселяют все пять d -орбиталей. Лиганды, являющиеся π -акцепторами (CO , $\text{CN}^- \rightarrow \text{NO}_2^-$), характеризуются большим Δ ; лиганды, являющиеся π -донорами (SCN^- , $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{I}^-$), наоборот, проявляют малое Δ . σ -Доноры и σ - и π -доноры ($\text{NH}_3 \rightarrow \text{NCS}^- \rightarrow \text{OH}_2 \rightarrow \text{OH}^- \rightarrow \text{F}^-$) отличаются средними значениями Δ .

Если Δ велико, то энергия спаривания достигает максимума; если Δ мало, то спаривания не происходит. Поскольку кислород характеризуется средними значениями Δ , то энергия спаривания определяется в основном энергией и числом d -электронов. Энергия спаривания возрастает при переходе сверху вниз по группам и при увеличении числа d -электронов больше 5 ($d > 5$).

У элементов $4d$ - и $5d$ -периодов энергия спаривания в полтора-два раза больше, чем у $3d$ -элементов, так как последние имеют меньшую протяженность в пространстве.

Расщепление (Δ , D_q) в слабом поле зависит от числа d -электронов и заряда следующим образом: $\Delta = 0$ у d^0 -катионов (Ca^{2+} , Sc^{3+}), d^5 (Mn^{2+} , Fe^{3+} , Os^{3+}) и d^{10} (Cu^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Ga^{3+}); $\Delta = 4$ у d^1 (Ti^{3+} , U^{4+}) и d^6 (Fe^{2+} , Co^{3+} , Ir^{3+}); $\Delta = 8$ у d^2 (Ti^{2+} , V^{3+}) и d^7 (Co^{2+} , Ni^{3+} , Rh^{2+}); $\Delta = 12$ у d^3 (V^{2+} , Cr^{3+}) и d^8 (Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Au^{3+}); $\Delta = 6$ у d^4 (Cr^{2+} , Mn^{3+}) и d^9 (Cu^{2+} , Ag^{2+}). (Величина $D_q = 22$ кДж/моль.) Отсюда вытекает, что катионы d^0 -, d^5 - и d^{10} - отличаются сферическим распределением заряда (s -оксиды), а граничные орбитали d^5 - заселены неспаренными электронами.

Проведенное орбитальное исследование показывает, что гетеролиз H_2 должен протекать относительно легко на d -оксидах с низкой степенью окисления, содержащих d^3 - и d^7 -орбитали,

и трудно на *s*-оксидах с высокой степенью окисления. Этот вывод волнового анализа элементарного акта гетеролиза H_2 на оксидах хорошо согласуется с опытом. Так, каталитическая активность оксидов переходных металлов четвертого периода периодической системы в реакции H_2-D_2 -обмена изменяется следующим образом: $TiO_2 < V_2O_5 < V_2O_3 \ll Cr_2O_3 \gg MnO \sim \sim Fe_2O_3 \ll Co_3O_4 > NiO \gg CuO < Cu_2O < ZnO > Ga_2O_3 > GeO_2$.

В группу *s*-оксидов входят оксиды s^0 - (K^+ , Ca^{2+} и т. д.), d^0 - (Sc^{3+} , Ti^{4+} , V^{5+} , Cr^{6+} , Mn^{7+} и т. д.), d^5 - (Fe^{3+} , Mn^{2+} и т. д.), d^{10} - (Cu^+ и т. д.). Все они отличаются от *d*-оксидов сферическим распределением заряда. У $d^{>0<5}$ - и $d^{>5<10}$ -оксидов несферическое распределение заряда.

Внутри *s*-оксидов катионы существенно различаются орбитальными (зарядными) свойствами. Так, s^0 -оксиды проявляют зарядные, а d^{10} -оксиды — орбитальные свойства. Поэтому *s*-оксиды, как и *d*-оксиды, существенно различаются по каталитическим свойствам.

Каталитическая активность *d*-металлов значительно выше, чем у *d*-оксидов, главным образом потому, что на последних гомолиз H_2 не происходит по термодинамическим причинам, а в процессе гетеролиза H_2 образующийся гидрид-ион H^- отличается орбитальными свойствами и координируется с катионами, обладающими зарядными параметрами. Поскольку зарядные и орбитальные реагенты формируют непрочные связи, то реакция протекает медленно и в жестких условиях (при повышенной температуре).

Активация C—H

Стадия активации C—H-связи встречается в процессах дегидрирования и др. Молекула CH_4 подобна молекуле H_2 по энергии связи (404 и 412 кДж/моль). Обе молекулы неполярны. Тем не менее металлокомплексные катализаторы, активирующие H_2 , известны давно, а комплексы металлов, способные активировать парафины, найдены недавно [37, 62]. Для разрушения прочной σ -связи CH_3-H и преодоления стерических препятствий необходим металл, образующий прочные связи (значительно больше 200 кДж/моль) $M-C$ и $M-H$. R_3C-H -связь является σ -донором и образует пентакоординированные карбониевые ионы с H^+ (CH_5^+).

Орбитальные диаграммы реакции ($CH_4 + M \rightarrow CH_3MH$) окислительного присоединения CH_4 к металлу (1.3) такие же, как и для реакции окислительного присоединения H_2 к металлу (1.2) (схема 17).

Правила симметрии, наименьшего движения, переноса спаренных электронов при гомолизе CH_3-H -связи лучше осталь-

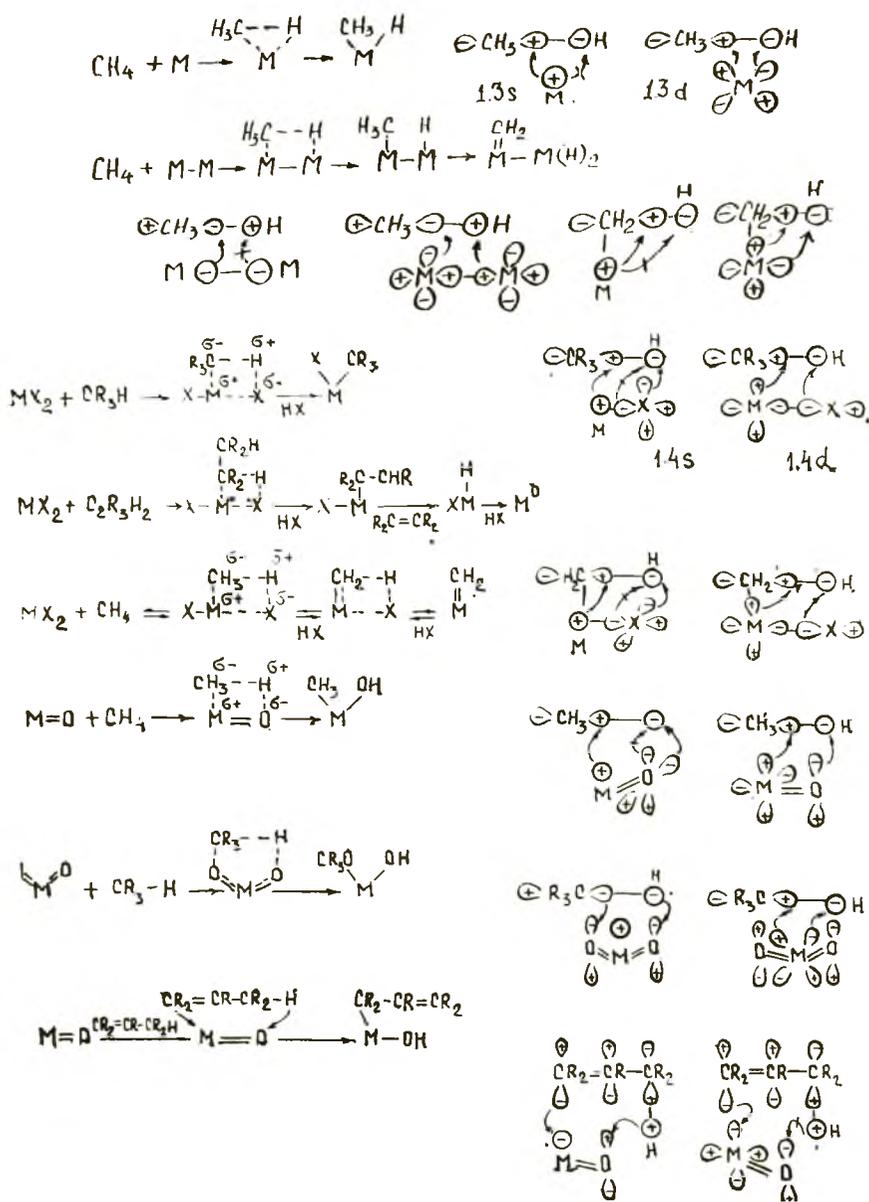


Схема 17. Активация С—Н-связи оксидами и комплексами

ных элементов периодической системы выполняются $d\pi >^5 <^{10}$ -металлами. Однако правила орбитального и зарядного связывания при гомолизе CH_4 и H_2 соблюдаются на разных металлах.

Дело в том, что при гомолизе H_2 образуются два орбитальных гидрид-иона (H^-), а гомолиз CH_4 приводит к формированию орбитального H^- и зарядного CH_3^- . Для образования

прочной связи с H^- необходимы орбитальные, а для CH_3^- — зарядные центры. Простые алкил- и арилпроизводные непереходных элементов кинетически более устойчивы, чем соединения переходных элементов.

Из-за склонности CR^- к зарядному сочетанию σ -металлоорганические соединения переходных металлов (орбитальных) получают с трудом, а зарядных элементов (катионов) — относительно легко [18]. Энергия простой связи $M-C$ зависит от природы металлов и лигандов и колеблется в пределах 360—120 кДж/моль. У непереходных металлов углерод заряжен отрицательно, у переходных заряд углерода меняется от $M^+ \rightarrow C^-$ до $M^- \leftarrow C^+$.

Химическая устойчивость металлоорганических соединений зависит от скорости переноса β -атомов водорода от органического лиганда к металлу $M-CH_2-CH_2-CR_3 \rightarrow M-H + CH=CH-CR_3$. В результате β -элиминирования металлоорганическое соединение разрушается с выделением гидроксида металла и непредельной молекулы. Реакция β -элиминирования особенно характерна для металлоорганических комплексов переходных (орбитальных) элементов, так как d -центры формируют с орбитальным ионом H^- более устойчивые комплексы, чем с зарядным ионом CR_3^- . Устойчивая связь $M-C$ у d -металлов получается, когда органический лиганд не имеет атомов водорода в β -положении и когда у металлов полностью заполнена координационная сфера.

Углерод создает с переходным металлом одинарную ($M-C$), двойную ($M=C$) и тройную ($M \equiv C$) связи [9, 18]: $(CO)_5Cr=C(OCH_3)(C_6H_5)$, $(CO)_5Mo=C(OR)R$, $(CO)_5W=C(Ph)_2$, $(CO)_4W \equiv C(Ph)$, $L_3Ta \equiv C Bu^+$ Карбен и карбин — это двухэлектронные ($=CR_2$) и трехэлектронные ($\equiv CR$) углеродные частицы, в которых атом углерода формирует с металлом соответственно две и три двухэлектронные связи. Длина связи падает при переходе $M-CR_3 > M=CR_2 > M \equiv CR$ от 2,1 до 1,76 Å. В карбеновых комплексах углерод находится в sp^2 -, а в карбинах — в sp -состояниях.

В синглетных карбенах два электрона расположены по одному на двух sp^2 -орбиталях, участвующих в образовании ковалентной связи с двумя фрагментами R . Оставшиеся два электрона находятся на третьей sp^2 -орбитали металла. Длина и энергия связи $M=CR_2$ и $M-CR_3$ близки. Однако связь $M-CR_3$ полярна с отрицательным зарядом на углеродном атоме, а связь $M=CR$ не полярна. Вторая связь в карбеновых комплексах формируется за счет занятой π -орбитали металла и пустой p_π -орбитали карбена. Поэтому карбины и карбены в отличие от алкилов являются орбитальными лигандами и

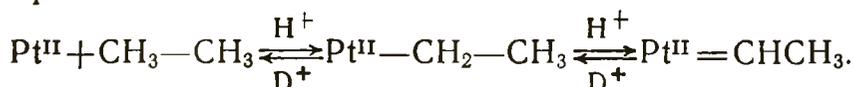
формируют устойчивые комплексы с орбитальными переходными металлами. Карбеновый лиганд (подобно CO) является нейтральным лигандом. Комплекс карбена с переходным металлом особенно стабилен, если карбеновый лиганд имеет гетероатом в α -положении к карбеноидному углероду. Карбеновый комплекс образуется по реакции $M-CH_3 \rightarrow HM=CH_2$. Эта реакция в отличие от гомолиза метана приводит к формированию двух орбитальных лигандов (H^- и $=CH_2$). Карбеновый лиганд в отличие от CR_3^- достаточно прочно связан с переходным металлом. Так, фосфин вытесняет карбонильную группу из комплексов и не затрагивает карбеновую систему.

При активации C—H-связи в отличие от H_2 все элементы встречают затруднения из-за нарушения тетрагональной структуры CH_4 .

Непереходные зарядные *s*- и *p*-элементы и переходные зарядные $d^{<5}$ -металлы способны обеспечить прочную связь $M-CR_3$, но не в состоянии осуществить гомолиз R_3C-H , так как их граничные орбитали не соответствуют требованиям орбитальных правил (наименьшего движения, симметрии, переноса спаренных электронов). Орбитальные переходные металлы ($4d^{>5}$ и $5d^{>5}$), напротив, при гомолизе R_3C-H не нарушают трех орбитальных правил (наименьшего движения, симметрии, переноса спаренных электронов), но не могут образовать прочную связь $M-CR_3$. Окислительное присоединение CH_4 — типичный пример, показывающий, что элементарная стадия имеет низкий энергетический барьер, если переходное состояние удовлетворяет четырем, а не трем правилам.

Результаты орбитального исследования реакции активации алканов хорошо согласуются с опытом по дегидрированию углеводородов. Так, платформинг ведут в жестких условиях ($400-500^\circ C$) на Pt/Al_2O_3 , рениформинг — на $Pt-Re/Al_2O_3$. Возможно, добавка Re обусловлена тем, что он более, чем Pt, склонен к зарядному сочетанию алканов. Дегидрогенизация, как и гидрогенизация, относится к структурно-нечувствительным реакциям, так как парафин активируется на одном атоме металла [16, 31]. При окислении CH_4 кислородом установлен следующий ряд активности металлов: $Ir > Pd > Pt > Rh \gg \gg Au > Ag$ [12].

Координационные свойства металлической поверхности такие, как у нульвалентных и низковалентных комплексов металлов, а оксидной — как у высоковалентных соединений. А. Е. Шилов с сотр. [62] обнаружил на Pt(II) реакцию множественного дейтерообмена насыщенных углеводородов с D_2O по карбеновой схеме



Активация углеводорода на Pt идет глубоко, вплоть до образования двойной связи платина—углерод. Из комплексов платины каталитической активностью обладают лишь соединения Pt(II). Координационные соединения Pt(0) и Pt(IV) не активируют парафин. Каталитическая активность соединений PtX_n^{2-n} мало зависит от ионной силы и кислотности среды и меняется в рядах $PtX_4^{2-} \ll PtX_3^- < PtX_2; Cl^- > Br^- \gg CN^-$. Скорость H—D-обмена увеличивается с ростом длины углеводородной цепи и резко снижается по мере замещения. Первичные C—H-связи активируются легче вторичных и третичных. Из сопоставления констант скорости H—D-обмена с σ^* -константами Тафта замещенных алканов и потенциалов ионизации парафинов можно предположить, что PtX_2 активирует парафин путем гетеролиза связи R_3C-H .

На орбитальных схемах (1.4) показано поведение s -комплексов (1.4s) и d -соединений (1.4d). Активация C—H осуществляется через формирование циклического активированного комплекса. В синхронной реакции разрыв σ -связи M—X сопряжен с разрывом связи C—H и зависит от него, так как оба процесса происходят одновременно или почти одновременно. Скорость разрыва бывает различной, если реагент несимметричен. В этом случае в активированном комплексе σ -связи M—X и C—H будут разорваны в разной степени. Тем не менее процесс рассматривается как согласованный, если разрыв σ -связи M—X сопряжен с разрывом связи C—H и обусловлен им.

В несимметричном согласованном процессе активированное состояние имеет некоторые черты, которые характерны для промежуточных соединений, участвующих в ступенчатых процессах: неодинаковая скорость образования новых связей M—CR₃ и X—H приводит к тому, что переходное состояние приобретает дипольный характер. При ступенчатом механизме связи M—X и C—H разрываются в две последовательные независимые элементарные стадии. В этом случае процесс активации C—H-связи включает элементарную стадию образования промежуточного соединения, в котором разорвана лишь M—X- или C—H-связь.

Промежуточные соединения подразделяются на полярные (цвиттерионы) и неполярные (бирадикалы). На Pt^{II}, по-видимому, активированный комплекс имеет полярный характер, так как реакции помогают соединения (электроноакцепторные), стабилизирующие переходное состояние.

По-другому активируют алканы соединения Pd^{II} в концентрированной серной кислоте. В [63] показано, что в кислой среде Pd^{II} восстанавливает алканы до олефинов. Реакция имеет первый порядок по Pd^{II} и алкану. Скорость реакции

экспоненциально растет с увеличением кислотности среды. Легче всего дегидрируются циклические парафины, затем следуют третичные, вторичные и первичные углеводороды. На Pd^{II} , возможно, переходный комплекс имеет бирадикальный характер, так как скорость реакции возрастает симбатно электронодонорной активности группы R.

Характер зависимости скорости (k) и энергетического барьера элементарного акта от зарядных и орбитальных свойств иона металла, субстрата, лигандов и кислотности среды можно оценивать по формуле [67—89]

$$\lg k = \lg k_0 \pm a [b^{-1} (\pm \varphi_A^0 \mp \varphi_X^0 \pm b \lg \alpha'_X / \alpha'_D + b \lg \alpha''_D / \alpha'_D) + \Delta F_{XD}],$$

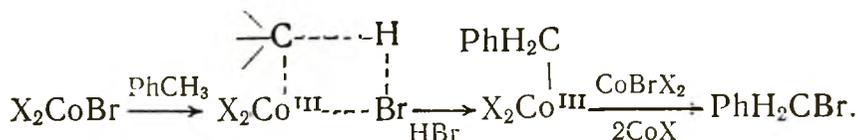
где b^{-1} — коэффициент уравнения Нернста RT/nF

По этой формуле константа скорости является функцией разности между окислительно-восстановительными потенциалами акцептора и лигандов (φ_A^0 и φ_X^0), разности между отношениями констант устойчивости комплексов, образованных лигандами и донором с окисленной (α_X и α_D) и восстановленной (α'_X и α'_D) формами акцептора, энергии гетеролитического (гомолитического) разрыва связи X—D (ΔF_{XD}).

Когда переходное состояние имеет бирадикальный характер, необходимо пользоваться верхними знаками и использовать значение ΔF_{XD} , равное энергии гомолиза связи X—D ($\text{XD} \rightarrow \text{X}^\cdot + \text{D}^\cdot$). Если активированный комплекс является полярным, следует применять нижние знаки и учитывать энергию гетеролиза связи X—D ($\text{XD} \rightarrow \text{X}^- + \text{D}^+$ или $\text{XD} \rightarrow \text{X}^+ + \text{D}^-$).

В случае бирадикального характера переходного состояния скорость реакции увеличивается с возрастанием редокс-потенциала акцептора, энергии гомолиза X—D и констант устойчивости комплексов, образованных лигандами и донором с восстановленной (орбитальной) формой акцептора. Когда формируется полярный активированный комплекс, скорость реакции повышается с увеличением редокс-потенциала лиганда, энергии гетеролиза X—D и констант устойчивости комплексов, образованных лигандами и донором с окисленной (зарядной) формой акцептора. Формула согласуется с опытными данными по окислению алканов. Так, важной чертой реакции окисления алканов является зависимость селективности атаки третичной C—H-связи по сравнению со вторичной от редокс-потенциала акцептора. Этот ряд имеет следующий вид: $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{Hg}^{\text{II}} > > \text{Pt}^{\text{III}} > \text{R}^+ > \text{Pd}^{\text{II}} > \text{NO}_2^+ > \text{Cr}^{\text{VI}} > \text{Mn}^{\text{III}}$. Протонные (и апро-тонные) кислоты ускоряют реакцию благодаря протонированию комплексов MXL_n по лиганду L, в результате чего повышаются положительный заряд на окислителе M^n и его сродство к электрону [63—92].

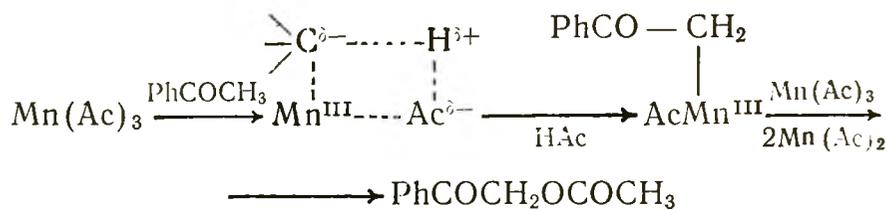
Бирадикальный характер имеют переходные состояния реакции окислительного бромирования алкилбензолов бромидом Co^{III} в карбоновых кислотах при 100°C [90]. Реакция $\text{PhCH}_3 + 2\text{CoX}_2\text{Br} \rightarrow \text{PhCH}_2\text{Br} + 2\text{CoX}_2 + \text{HBr}$ протекает, возможно, следующим образом:



При взаимодействии ацетофенона с ацетатами Co^{III} и Mn^{III} при 100°C формируется ацетоксиацетофенон



по-видимому, по такому механизму:



Окисление метильных групп алкилбензолов протекает через образование дирадикального, а окисление ацетофенона — полярного активированного комплекса. Это обусловлено повышенными кислотными свойствами метильных групп ацетофенона по сравнению с метильными фрагментами алкилбензола.

Орбитальные требования гетеролиза $\text{C}-\text{H}$ -связи комплексами (1.4) такие же, как и при гетеролизе H_2 на оксидах (1.2). Гетеролиз $\text{C}-\text{H}$ -связи проще осуществляется на d -, а не на s -комплексах. На d -комплексах работают в соответствии с требованиями наименьшего движения непосредственно σ^2 -орбиталь $\text{C}-\text{H}$ и σ^{*0} -орбиталь $\text{M}-\text{X}$ (1.4d). У s -комплексов запрет по симметрии снимает n^2 -неподеленная орбиталь гетероатома (X). В активированном комплексе она является донором, а σ^{*0} -орбиталь $\text{C}-\text{H}$ и σ^{*0} -контур $\text{M}-\text{X}$ совместно действуют как акцептор электронов.

При гетеролизе $\text{C}-\text{H}$ распадается на алкилион, связывающийся с металлом, и протон, присоединяющийся к кислороду. Алкил и протон несколько различаются зарядными (орбитальными) свойствами. Если протон обладает сильными зарядными свойствами, то алкил отличается умеренными зарядными параметрами. Поэтому оптимальные условия достигаются в

том случае, если группа М—Х содержит катион со средними орбитальными (зарядными) параметрами, а гетероатом — зарядными характеристиками.

Результаты орбитального исследования гетеролиза С—Н и Н—Н оксидами подобны. При выборе оксида для активации С—Н необходимо учитывать лишь повышенные зарядные свойства R^- по сравнению с H^- . Кроме того, следует принимать во внимание, что при активации CH_4 в отличие от H_2 все элементы встречают затруднения из-за нарушения тетрагональной структуры алкана. Поэтому активация С—Н в отличие от H_2 осуществляется при высоких температурах. Вывод волнового анализа гетеролиза С—Н на оксидах согласуется с опытом. Так, при дегидрировании C_2H_6 наибольшую активность проявляют MoO_3/Al_2O_3 и Cr_2O_3/Al_2O_3 . При окислительном дегидрировании метана наибольшую активность проявляют d^3 -, d^7 - и d^8 -оксиды, склонные к орбитальному связыванию ($Co_2O_3 > NiO > MnO_2 > Cr_2O_3$). Остальные d^0 -, d^5 -, d^{10} -оксиды, отличающиеся зарядными параметрами и сферической симметрией, значительно менее активны ($Fe_2O_3 > CuO \gg ZnO > TiO_2 > V_2O_5 > MoO_3 > WO_3 \gg SiO_2$). Катионы s^0 -, d^0 -, d^5 - и d^{10} -симметрии (s -оксиды) заметно различаются орбитальными параметрами. Если s^0 -оксиды (SiO_2) предпочитают зарядное, то d^{10} -оксиды — орбитальное взаимодействие. Поэтому s -оксиды (SiO_2) резко отличаются по каталитической активности от d^{10} -оксидов [12, 31].



Стадия активации С—С-связей встречается в процессах гидрогенолиза и др. Главная особенность процесса гидрогенолиза в отличие от дегидрирования, гидрирования, изомеризации, осуществляющихся на одном атоме металла, состоит в том, что он нуждается в двухатомных ансамблях. Гидрогенолиз в отличие от дегидрирования, гидрирования и изомеризации, относящихся к структурно-нечувствительным процессам, является структурно-чувствительной реакцией. Так, сплавные катализаторы, содержащие 1—5% Pt в Au, нанесенные на SiO_2 , приводят почти исключительно к продуктам изомеризации. Сплавы, содержащие примерно 10% Pt в Au, дают продукты как изомеризации, так и дегидроциклизации. Чистая платина катализирует изомеризацию, дегидроциклизацию и гидрогенолиз. Наибольшие различия в удельной активности соответствуют интервалу концентрации Pt в Au от 0 до 10%. В этой области магнитная восприимчивость меняется слабо, а в области 10—100% она изменяется существенно. Это указывает, что гидрогенолиз протекает через стадию активации

C—C-связи на двух смежных атомах металла, способных образовать связи с двумя атомами углерода.

Из-за структурной чувствительности гидрогенолиз на металлах требует парных мест на катализаторе. В отличие от H—D-обмена в углеводородах, гидрирования, изомеризации, дегидрирования гидрогенолиз включает разрыв связи C—C и является более затрудненной в геометрическом отношении реакцией, протекающей на металлах только при относительно высоких температурах. Если первые реакции имеют место на моноядерных комплексах металлов, то гидрогенолиз на комплексах металлов не протекает [37].

При помощи орбитальных правил (переноса спаренных электронов, симметрии, наименьшего движения, орбитального и зарядного связывания) выберем оптимальный катализатор диссоциации C—C-связи.

На орбитальных картинках (1.5) приводятся механизмы действия парных атомов *s*- (1.5*s*) и *d*- (1.5*d*) металлов при диссоциации C—C-связи (схема 18).

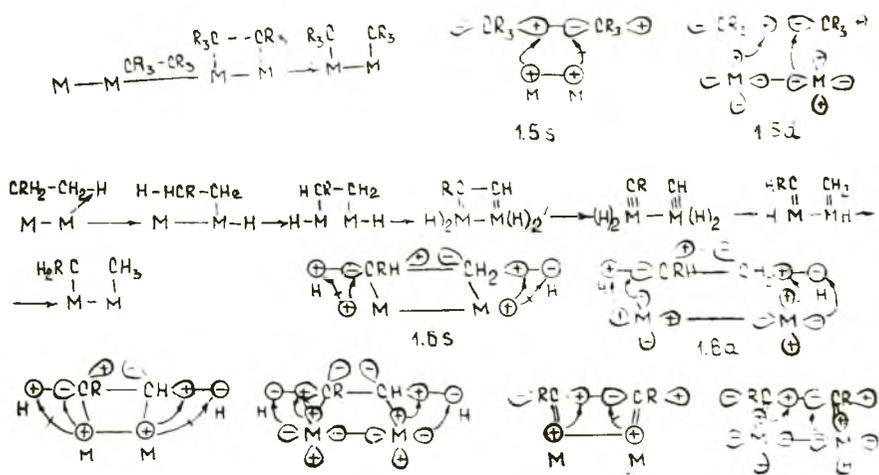


Схема 18. Активация C—C-связи металлами

Квантово-химические расчеты [16] показывают, что связывание в кластерах *d*¹⁰-металлов (Cu, Ag, Au) осуществляется почти полностью благодаря *s*-связыванию. Даже для Ni (*d*⁸*s*²) и Pd (*d*¹⁰) стабильность металла обеспечивается в основном *s*-орбитальными взаимодействиями. Согласно расчетам [20], адсорбция на поверхности металлов представляет собой строгое локализованное явление с образованием локализованной химической связи. Из ферромагнитных измерений вытекает, что поверхностный атом, участвующий в адсорбционном взаимодействии, изолируется от кооперативного ферромагнитного

упорядочения, приводя тем самым к снижению магнитной восприимчивости металла. Различие в энергиях адсорбции обусловлено различием в непосредственном окружении. Адсорбция сопровождается формированием поверхностного соединения.

Лимитирующей стадией процессов дегидрирования, гидрирования, изомеризации, гидрогенолиза является адсорбция H_2 , C—H- и C—C-связей. *d*-Орбитали в отличие от нелокализованных *s*-орбиталей в значительной степени локализованы в энергетическом и пространственном отношении. Они активируют реагенты при помощи дативной связи, т. е. посредством передачи электронов на орбитали с низкой энергией и близкой симметрией. При катализе реакций, запрещенных по симметрии, поверхностные атомы создают гибридные орбитали с надлежащей симметрией и способствуют ускорению реакции. Гибридизация имеет место, если образующиеся связи компенсируют затраты на смешивание орбиталей.

Из орбитальных диаграмм (1.5) следует, что *s*-металлы при диссоциации C—C встречают запрет по симметрии (1.5s), а действие *d*-металлов удовлетворяет правилам симметрии. Этот вывод следует, если сопоставить между собой ВЗМО *s*-металла, имеющую σ^2 -симметрию, и НСМО C—C-связи, имеющую σ^{*0} -структуру, а также ВЗМО *d*²-металла и НСМО C—C-связи.

В процессе диссоциации C—C-связей образуются два алкильных фрагмента, обладающих промежуточными зарядными (орбитальными) характеристиками, мало склонными к координации с *d*-металлами. Исходя из зарядных свойств CR_3^- , следует искать катализаторы среди зарядных *s*- и *d*-металлов. Однако, по соображениям симметрии, катализаторы необходимо искать лишь в группе *d*^{>5}-металлов, отличающихся орбитальными характеристиками. Правила симметрии и орбитального (зарядного) связывания рекомендуют разный тип металлов.

Противоречие разрешается благодаря участию в разрыве C—C-связей парных атомов металлов. На парных атомах перед диссоциацией C—C-связи происходит дегидрирование адсорбированных атомов углерода (α -сдвиг).

Координационные вакансии одного атома не в состоянии обеспечить координацию углерода и нескольких атомов водорода. Количество вакантных координационных мест на одном атоме изменяется от 5 (на вершинах кристаллита) до 2—3 (на ребрах). Спаривание атомов увеличивает число вакантных координационных мест на поверхности. Поэтому повышенную активность при диссоциации C—C-связи проявляют атомы в вершинах, ребрах и самых высокоиндексных плоскостях, которыми относительно богаты малые кристаллиты металлов.

Дегидрирование углеродных атомов на *d*-металлах (1.6*d*) происходит легче, чем на *s*-элементах (1.6*s*). Орбитальные схемы (1.6) подобны волновым рисункам диссоциации С—Н-связей (1.3). Образующиеся карбеновые (возможно, и карбиновые) лиганды в отличие от алкилов предпочитают орбитальное сочетание и формируют прочные комплексы с орбитальными переходными металлами. После разрыва С—С-связи атомы углерода снова гидрируются до алканов.

На склонность атомов углерода к промежуточному зарядному (орбитальному) сочетанию указывает линейная зависимость теплот образования карбидов (МС) от теплот образования оксидов (МО) [11]. Теплоты образования карбидов в ряду металлов Ni < Co < Fe < W, Mo ≪ Mn, Cr < V < Nb < Ta < Ti < Zr возрастают от 40 до 180 кДж/г·атом С, а оксидов — от 240 до 500 кДж/моль г·атом О.

На орбитальных диаграммах (1.7) демонстрируется поведение *s*- (1.7*s*) и *d*- (1.7*d*) металлов при гидрировании координированных карбенов и карбинов (α -сдвиг). Хорошо видно, что *s*-контакты (1.7) выстраивают барьер симметрии при гидрировании карбенов (и карбинов), *d*-катализаторы не встречают запретов по симметрии. Исходя из орбитальных свойств карбенов можно предположить, что на $d^{>5}$ -металлах нижних периодов нужная прочность связи металл — углерод достигается при образовании карбенов, а на $3d^{>5}$ -элементах требуемая энергия связи М—С обеспечивается лишь при возникновении карбинов. Возможно, поэтому на Ni гидрогенолиз приводит к образованию СН₄, а на Pt более предпочтителен разрыв С—С-связи посередине. Выход СН₄ растет в ряду Pd, Ir, Pt < Os, Rh, Ru ≪ Ni < Co < Fe.

Прогноз орбитального исследования неплохо согласуется с экспериментом. Структурно-чувствительная реакция гидрогенолиза парафинов протекает при высокой температуре [16].

Удельная активность металлов в реакции гидрогенолиза изменяется в ряду Rh > Ni > Pt > Pd ≫ Cu. Добавки Cu, Ag и Au к указанным металлам приводят к резкому снижению активности [93—95].

Реакции активации С—С-связи на оксидах являются главными в процессах окисления насыщенных соединений на оксидах и др. По ИК-спектроскопическим данным, при взаимодействии парафинов с оксидами (Cu₂O) при 200°C появляются

карбоксилатные комплексы $(M-O-CR)$, быстро превращающиеся в формиатные $(M-O-C(=O)-H)$ и карбонатные

$\left(\text{M} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{C}=\text{O} \right)$ поверхностные соединения [2, 12]. При окислении C_2H_6 на Cu_2O , NiO и Cr_2O_3 наблюдается значительный изотопный эффект водорода. Реакционная способность парафинов возрастает с увеличением длины цепи и уменьшением разветвления.

Исходя из орбитальных правил и принимая во внимание координационные свойства оксидов и С—С-связи, можно предположить, что активация С—С-связи происходит на металл-оксидном фрагменте $\text{M}=\text{O}$ (схема 19).

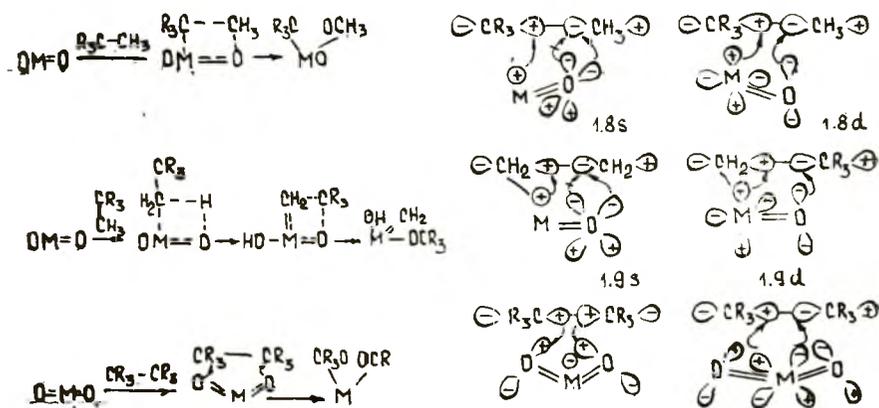


Схема 19. Активация С—С-связи оксидами

На орбитальных диаграммах (1.8) показан механизм гетеролиза С—С-связи на *s*- (1.8*s*) и *d*- (1.8*d*) оксидах. Требования правил симметрии, переноса спаренных электронов и наименьшего движения для процессов гетеролиза С—С- и Н—Н-связей (1.2) подобны. Гетеролиз С—С-связи происходит через образование и превращение циклического переходного состояния. Возможно, поэтому разветвление мешает активации С—С-связи оксидами. В активированном комплексе связь $\text{M}=\text{O}$ является донором, а σ^{*0} -связь — С—С-акцептором электронной пары. Результаты орбитального рассмотрения не изменяются, если оксид будет акцептором, а С—С-связь — донором.

Как и в случае гетеролиза H_2 (1.2), правилам симметрии, наименьшего движения и переноса спаренных электронов удовлетворяют d^3 - и $d^{>5}$ -оксиды; d^0 -, d^5 -, d^{10} -оксиды не соответствуют требованиям симметрии, а $d^{<5}$ — правилу переноса спаренных электронов.

Рассмотрение процесса гетеролиза С—С-оксидами с позиций правила орбитального и зарядного связывания показыва-

ет следующее. При гетеролизе С—С-связи появляются два фрагмента: CR_3^+ и CR_3^- , отличающиеся орбитальными параметрами. Карбокатион CR_3^+ характеризуется орбитальными свойствами и формирует прочные соединения с орбитальными основаниями. Карбанион CR_3^- проявляет среднюю зарядную активность и предпочитает координироваться с катионами с промежуточной зарядной реакционной способностью. Отсюда следует, что правилу орбитального и зарядного связывания удовлетворяют оксиды, катионы которых предпочитают зарядное (*p*- и *s*-оксиды), а кислород — орбитальное сочетание. Поскольку результаты исследований при помощи правила орбитального (зарядного) связывания и правила симметрии не совпадают, необходимо предположить, что процессу гетеролиза С—С-связи предшествует гетеролиз С—Н-связи, приводящий к увеличению кратности связи М—С.

Орбитальный анализ (1.9) показывает, что гетеролиз С—Н-связи приводит к образованию алкильного лиганда, а результатом последующего гетеролиза С—С-связи являются карбеновый и алкоколятный лиганды, характеризующиеся разной орбитальной активностью. Карбеновый лиганд стремится к орбитальному, а алкокольный — к зарядному координированию.

Карбен в отличие от алкила формирует прочные соединения с орбитальными d^{-5} -оксидами. Следовательно, активация С—С-связи на оксидах, как и на металлах, является сложной реакцией и протекает через предварительное дегидрирование (окислительное дегидрирование) углеродных атомов, способствующее образованию более прочных кратных связей металла с углеродом. Диссоциация С—С-связи в одну стадию затруднена, так как алкил предпочитает зарядное, а оптимальный по симметрии катион металла — орбитальное комплексобразование. Реакции дегидрирования и окислительного дегидрирования атомов углерода, приводящие к упрочнению связи М—С, осуществляются легче, чем гетеролиз С—С-связи.

Орбитальный ион H^- , выделяющийся при гомолизе С—Н-связи, формирует прочные соединения с металлами, а зарядный ион H^+ , генерирующийся при гетеролизе С—Н-связи, — с зарядным атомом кислорода.

Орбитальное исследование активации С—С-связи оксидами качественно согласуется с опытом по окислению парафинов на оксидах. Оксиды по удельной каталитической активности при окислении C_3H_8 располагаются в такой последовательности: $\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{MnO}_2 > \text{CuO} > \text{NiO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2 > \text{ThO}_2$; $\text{CuO} \gg \text{Cu}_2\text{O}$, т. е. производительность оксидов уменьшается в ряду $d^7 > d^3 > d^9 > d^8 > d^5 \gg d^{10} > d^0$ [12].

Активация Н—Х

Молекулы НХ содержат гетероатом, отличающийся от насыщенного углеродного атома присутствием n -неподеленной занятой орбитали. Эта n^2 -орбиталь обычно является ВЗМО, а σ^2 -связь НХ имеет более низкую орбиталь. Они являются не σ^2 -донорами, а n^2 -донорами. Молекулы НХ предпочитают координироваться гетероатомом, а не σ^2 -связью. НСМО молекул НХ имеет σ^{*0} -симметрию. σ^{*0} -Орбиталь соединений НХ принимает участие в координации при участии металлов и их нульвалентных или низковалентных комплексов. Окислительное присоединение НХ на d^8 -металлах протекает по реакции $\text{RhCl}(\text{L})(\text{CO})_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{HRhCl}_2(\text{L})(\text{CO})_2$, а на d^5 - и d^{10} -металлах — по механизму $\text{HIr}(\text{CO})\text{L}_3 + \text{HCl} \rightarrow [\text{H}_2\text{Ir}(\text{CO})\text{L}_3]^+ \text{Cl}^-$, где L — фосфин.

Аналогичным путем реагируют комплексы металлов и с другими молекулами НХ: $\text{L}_3\text{Pt}(\text{O}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{L}_2\text{Pt}(\text{H})(\text{OH})$, $\text{PtL}_4 + \text{NHR}_2 \rightarrow \text{L}_2\text{Pt}(\text{NR}_2)(\text{H}) + 2\text{L}$. Зарядные металлы (Na, Ca, Al) реагируют с H_2O по реакции $2\text{M} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{M}(\text{OH})$. Адсорбция H_2O на металлах VIII группы периодической системы изучена Г. Д. Закумбаевой [59]. На чистых d^5 -металлах имеет место необратимая (при низких степенях заполнения) и обратимая (при высоком заполнении поверхности) адсорбция H_2O . Теплота адсорбции H_2O на Ni с увеличением степени заполнения падает с 220 до 140 кДж/моль, на Rh — от 300 до 120, а на Ir и Ru теплота адсорбции H_2O составляет соответственно 140 и 90 кДж/моль. Металлы, покрытые адсорбированным водородом, не взаимодействуют с водой. Поскольку H_2O является n^2 - и σ^2 -донором, то теплота адсорбции зависит от степени окисления поверхности. На восстановленной поверхности H_2O выступает как слабый σ -акцептор, а на окисленной — как сильный n -донор. Поэтому на поверхности, покрытой водородом, H_2O адсорбируется слабо, а на чистой — осуществляется гомолиз H_2O по реакции $\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{M}(\text{H})(\text{OH})$. Адсорбция H_2 эквивалентна десорбции O_2 , и наоборот, поверхность, очищенная от H_2 , содержит адсорбированный O_2 . Результаты орбитального рассмотрения реакции гомолиза НХ показаны на схеме 20.

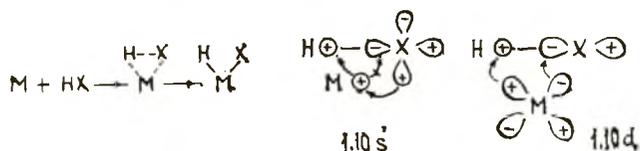


Схема 20. Активация НХ металлами

Из орбитальных картинок следует, что d -металлы не испытывают (1.10d), а s -металлы (1.10s) встречают запрет по сим-

метрии. *s*-Металлы от заслонов по симметрии спасает неподеленная n^2 -орбиталь гетероатома. В трехчленном циклическом переходном состоянии n^2 -неподеленная пара гетероатома выполняет роль донора, а σ^{*0} -разрыхляющая орбиталь и пустая n^0 -орбиталь металла совместно выступают как акцептор электронной пары. В трехцентровом активированном комплексе на *d*-металлах гомолиз осуществляют d_{π}^2 -орбиталь металла и σ^{*0} -орбиталь Н—Х.

Правило орбитального (зарядного) взаимодействия выполняют, напротив, зарядные *s*-, а не орбитальные *d*-металлы, так как зарядные гетероатомы (Cl, O, F, N) предпочитают зарядное сочетание. Зарядные металлы (Na, Ca, Al) при взаимодействии с H₂O выделяют H₂ и M(OH)_{*n*}. Эта реакция лежит в основе коррозии металлов кислотами. Орбитальные *d*- (Pt, Pd, Rh) и *s*- (Ag, Au) металлы корродируются значительно слабее. В этих процессах движущей силой являются зарядные, а не орбитальные взаимодействия.

Орбитальные диаграммы (1.10) могут помочь выбрать оптимальный материал для катодного выделения H₂ по реакции $2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$. Поскольку катод заряжен отрицательно, то склонность *s*-катодов к зарядному сочетанию понижена и решающими будут не зарядные, а орбитальные характеристики молекул Н—Х. Движущей силой катодного разряда молекул Н—Х является перенос электронов от ВЗАО катода на σ^{*0} -орбиталь НХ.

Вывод орбитального анализа близок к опытным данным по катодному выделению H₂ на разных электродах. Скорости катодного выделения H₂ на разных материалах резко различаются. Это нашло выражение в уравнении Тафеля, связывающем величину перенапряжения при выделении H₂ (η) с плотностью тока (*i*): $\eta = a + b \lg i$. В этом уравнении константа показывает зависимость скорости электрохимической реакции (*i*) от природы электрода. Она меняется от 0,1 В для Pt до 1,6 В для Pb. Поскольку значение *b* для разных катодов колеблется в пределах всего 0,06—0,12 В и растет с увеличением *a*, то скорость реакции выделения H₂ при $\eta = \text{const}$ в зависимости от металла меняется более чем на 10 порядков. Значение константы Тафеля в кислых растворах в зависимости от природы металла изменяется следующим образом: Pb > Tl > Hg > Cd > Zn > Sn > Be > Al > Sb > Ge > Ag > Cu > Au > Br > Ti > Mn > Nb > Fe > Mo > Ni > Co > W > Pd > Pt [96—101].

Молекулы НХ благодаря тому, что ВЗМО является n^2 -неподеленной орбиталью, хорошо координируются с катионами. Если на металлах преобладает σ -координирование, то на катионах — *n*-комплексобразование. Так как гетероатомы

(O, F, N) являются зарядными донорами, то молекулы НХ образуют прочные комплексы с зарядными катионами. Донорно-акцепторное взаимодействие n^2 -неподеленной пары НХ с n^0 -акцепторной орбиталью катиона приводит к поляризации и ослаблению связи НХ, а также способствует изменению симметрии ВЗМО НХ. ВЗМО у координированной НХ становится σ^2 -орбиталь.

Основным результатом n^2 -координирования молекулы НХ с катионами является повышение ее кислотности $M(NH)_n^m \rightarrow Mx_n^{m-n} + nH^+$. Поскольку донорно-акцепторное взаимодействие преобладает на зарядных акцепторах, то кислотность НХ усиливается при повышении зарядной активности катиона, т. е. при уменьшении окислительно-восстановительного потенциала, радиуса, поляризуемости, электроотрицательности, склонности к формированию π -связей и увеличении заряда и поляризующего потенциала (схема 21).

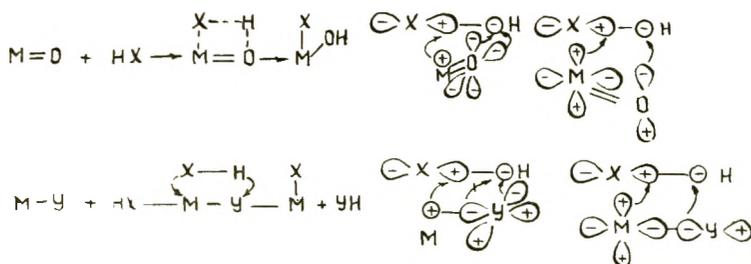


Схема 21. Активация НХ оксидами и комплексами

В результате кислотной диссоциации координированных молекул НХ в координационной сфере металлов резко возрастает их реакционная способность [9].

Активация R—X

Молекулы RX (R — арил, алкенил, алкил, ацил, аллил) на металлах и нульвалентных и слабозаряженных комплексах металлов активируются, по-видимому, путем гомолиза по реакции $M + RX \rightarrow M(R)(X)$.

Орбитальное исследование реакции окислительного присоединения RX к металлам показывает, что без нарушения правил симметрии синхронный процесс ведут d_{π} -металлы, а s-металлы спасает от затруднений по симметрии n^2 -неподеленная орбиталь гетероатома (схема 22).

Требования правил симметрии, наименьшего движения, переноса спаренных электронов при активации молекул с простыми связями (H—H, C—H, C—C, H—X, R—X) выполняют

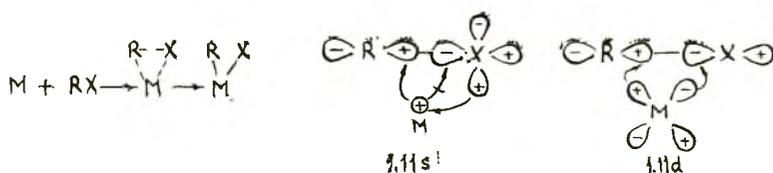


Схема 22. Активация RX металлами

во всех случаях исключительно d^3 - и d^{5-10} -металлы. Однако правило орбитального (зарядного) связывания более тонко реагирует на природу образующихся при гомолизе продуктов. Так, при гомолизе $\text{H}-\text{H}$ формируются два орбитальных аниона H^- , при гомолизе $\text{R}_3\text{C}-\text{H}$ создаются ионы R^- и H^- , существенно отличающиеся орбитальной активностью; при окислительном присоединении $\text{R}_3\text{C}-\text{CR}_3$ возникают два аниона с умеренно орбитальным поведением. Гомолиз $\text{H}-\text{X}$ заканчивается координацией орбитального иона H^- и зарядного иона X^- . В результате окислительного присоединения $\text{R}-\text{X}$ появляются зарядные анионы R^- и X^- .

Необходимо отметить, что координационная способность R^- зависит от количества непредельных групп в молекуле. При отсутствии кратных связей возникает одинарная η^1 -связь, при наличии ненасыщенных фрагментов создаются более устойчивые многоцентровые η^n -связи.

При окислительном присоединении алкилгалогенидов генерируются с промежуточной зарядной активностью карбанион R^- и ион X^- , орбитальные свойства которого падают в ряду $\text{I}^- > \text{Br}^- \gg \text{F}^-$ (схема 23).

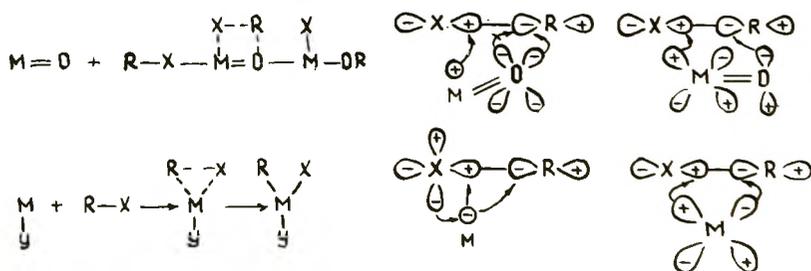


Схема 23. Активация RX оксидами и комплексами

Выводы орбитального анализа качественно согласуются с опытом. Так, RX путем окислительного присоединения активируют комплексы $\text{Ni}(0)$, $\text{Pd}(0)$, $\text{Pt}(0, \text{II})$, $\text{Co}(0, \text{I}, \text{II})$, $\text{Fe}(0)$, $\text{Ir}(\text{I})$, $\text{Rh}(\text{I})$, $\text{Cr}(\text{II})$ [9].

Реакция гомолиза RX является ответственной за электровосстановление органических галогенидов на ртутном катоде

по реакции $RX + 2e + H^+ \rightarrow RH + X^-$. Если реакция выделения H_2 по реакции $H-OH + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$ заканчивается адсорбцией зарядного иона OH^- , то электровосстановление RX завершается координацией орбитального $X^- (I^-, Br^-)$. Поэтому катодное восстановление RX происходит селективно в водной среде [97]. Органические радикалы, включающие непредельные группы (арил, винил) и способные к многокомпонентной связи с металлом, восстанавливаются хуже, так как Hg, как d^{10} -металл, не склонна к формированию многоцентровых связей. Устойчивость связей $Hg-R$ уменьшается в ряду $R: C_6H_5 \ll C_2H_5$.

Активация —O—O—

Перекисные соединения широко используются для получения радикалов (OH, OR) и при селективном окислении непредельных связей [102—105]. Причем процессы образования радикалов и окислительные превращения активируются комплексами металлов. Поведение перекиси в каталитическом процессе зависит от характера активации O—O-связи комплексом металла. Определенную помощь при прогнозировании направления активации O—O-связи могут оказать лигандные свойства O—O-связи и орбитальные правила. У O—O-связи ВЗМО имеет π^{2*} -, а НСМО — σ^* -симметрию. При гетеролизе O—O-связи возникают ионы $RO^+(OH)^+$ и $OR^-(OH)^-$, различающиеся орбитальными параметрами. Пероксидный атом кислорода предпочитает орбитальное сочетание, скорость реакции $HOOH + X^- \rightarrow HOX + OH^-$ в ряду нуклеофилов $HS^- > I^- > NC^- > Br^- > Cl^- > OH^- > F^-$ падает на 8 порядков. Гидроксил- и алкоксилионы, напротив, стремятся к зарядному присоединению. Перекисная молекула отличается высоким окислительно-восстановительным потенциалом перехода $H_2O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow 2H_2O$, равным 1,8В, и способностью к π - и n -донорному взаимодействию.

Приведенные данные необходимы для орбитального исследования гомолиза и гетеролиза O—O-связи. На схеме 24 демонстрируются активированные комплексы, образующиеся на s - (1.12s) и d - (1.12d) комплексах при гомолизе O—O-связи. Требования правил симметрии, наименьшего движения и переноса спаренных электронов при гомолизе O—O-группы такие же, как и при гомолизе R—X-связи (1.11). Наибольшей активностью при окислительном присоединении выделяются d^3 -, $<^1$ -комплексы (1.12d). s -Комплексы (s -, d^0 -, d^5 -, d^{10} -), имеющие сферическое распределение электронной плотности, вынуждены преодолевать барьер симметрии при помощи n^2 -неподеленной пары кислорода. В переходном состоянии она берет на себя функции донора электронной пары на смешан-

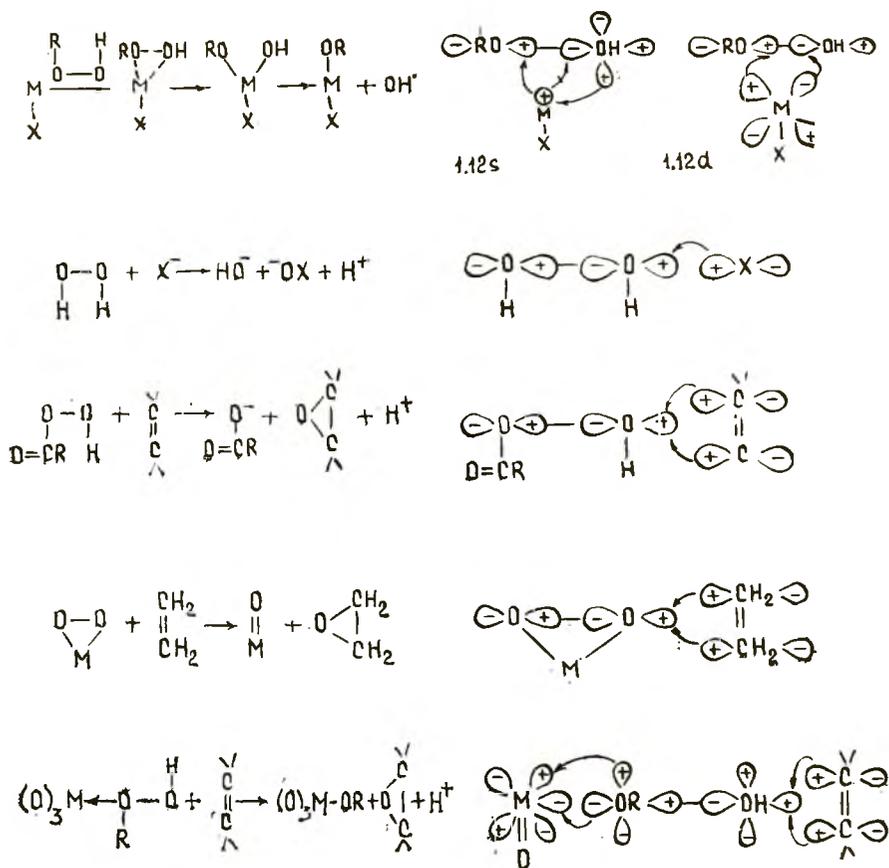


Схема 24. Активация RO—OR-связи металлами и комплексами

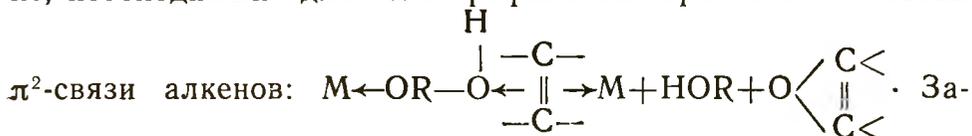
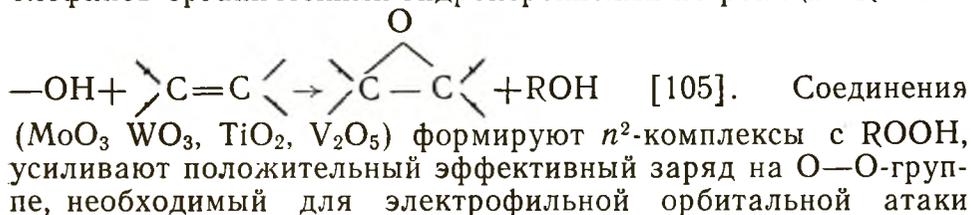
ную вакантную орбиталь, состоящую из НСМО комплекса и НСМО O—O-группы. Поскольку продукты гомолиза — ионы OR^- (OH^-) — нуждаются в зарядном комплексообразовании, то повышенной каталитической активностью при разложении O—O-связи должны характеризоваться зарядные катализаторы. Этот вывод хорошо согласуется с опытными данными по разложению гидроперекисей [103].

Распад гидроперекиси в присутствии катионов Co^{II} , Fe^{II} , Mn^{II} , Cu^{II} , Cr^{III} , Ni^{II} происходит значительно быстрее, чем Mo^{VI} , W^{VI} , Ti^{IV} , V^{V} [105].

Выше проанализирован механизм активации O—O-связи путем ее гомолиза. Поскольку O—O-группа имеет n^2 -неподеленную орбиталь, стремящуюся к умеренному зарядному комплексообразованию, то промежуточные зарядные s -комплексы (d^0) активируют O—O-фрагмент посредством n^2 -координирования $M \rightleftharpoons \overset{\sigma^-}{O}R-\overset{\sigma^+}{O}H$. При такой координации усиливается

акцепторная способность σ^{*0} -орбитали O—O-связи. Как отмечалось, катионы HO^+ и OR^+ (см. табл. 1) выделяются орбитальной активностью, которая возрастает в координированном состоянии. Полярность O—O-связи усиливается, когда катион способен как к n^2 -, так и к π^{2*} -донорному переносу электронов. Активирование O—O-соединений путем их поляризации способствует ускорению электрофильных реакций.

s-Комплексы (d^0), встречающие запрет по симметрии при гомолизе O—O-связи, эффективно ускоряют эпоксидование олефинов органическими гидроперекисями по реакции R—O—



рядные s^0 -катионы (Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} и т. д.) не проявляют каталитической активности, так как не формируют π^2 -донорной связи.

* * *

Простые связи имеют прочную и замкнутую электронную структуру и не реагируют без активации. Активация молекул с простыми связями — ключевая стадия многих каталитических процессов: гидрирования, дегидрирования, гидрогенолиза, окисления и т. д. В процессе активации простых связей с металлами и оксидами происходят гомолиз, или гетеролиз, или поляризация молекул, которые повышают их реакционную способность вследствие снятия орбитальных запретов и увеличения нуклеофильной или электрофильной активности. По правилам симметрии, наименьшего движения и переноса спаренных электронов наибольшей активностью при диссоциации простой связи обладают d^3 - и $d^{5<10}$, а наименьшей — s^{0-2} -, d^0 -, d^5 -, d^{10} -электронные системы. Активация простых связей происходит на одном из атомов катализатора в зависимости от электроотрицательности реагентов. Правило орбитального и зарядного связывания позволяет качественно объяснить механизм действия катализаторов.

Активация неопределенных молекул

Реакции активации молекул с кратными связями являются ключевыми в многочисленных реакциях гидрирования, окисле-

ния, карбонилирования, полимеризации и др. При активации молекул O_2 , N_2 происходит диссоциация на атомы, а при активации $-C\equiv C-$, $-C=C-$, $\text{>}C=O$, $C\equiv O$ и др. снижается кратность (прочность) связи и изменяется структура граничных орбиталей (диаграммы 1.13—1.20).

Активация O_2

Окисление O_2 различных веществ служит источником многих промышленных продуктов. Реакция фиксации кислорода комплексами является главным поставщиком энергии живых организмов. Скорость и направление процессов во многих случаях зависят от характера активации кислорода. Особенности O_2 как окислителя определяются большим запасом свободной энергии, освобождающейся при восстановлении по реакции $O_2 + 4e \rightarrow 2O^{2-}$, и кинетической инертностью вследствие бирадикального состояния и эндотермичности реакции присоединения первого электрона, ограничивающих возможности вовлечения O_2 в химические процессы без предварительной активации. Рассмотрим термодинамические и орбитальные запреты, затрудняющие реакции с участием O_2 [2, 9, 14, 18, 19, 106—118].

Кислород является сильным окислителем. Стандартный редокспотенциал (φ) реакции $O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$ равен +1,23 В. Метастабильность O_2 с термодинамической точки зрения обусловлена эндотермичностью присоединения первого электрона $O_2 + e + H^+ \rightarrow HO_2$ ($\varphi = -0,32$ В). Остальные три электрона в отличие от первого присоединяются уже экзотермически: $HO_2 + e + H^+ \rightarrow HO_2$ ($\varphi = 1,46$ В); $O_2 + 2e + 2H^+ \rightarrow H_2O_2$ ($\varphi = 0,68$ В). Окислительная способность кислородных соединений растет в ряду $O_2 < HO_2 < H_2O_2$.

По термодинамическим причинам в активации O_2 часто участвуют два катиона. Так, реакция $2Fe^{I} + O_2 + 2H^+ \rightarrow 2Fe^{II} + H_2O_2$ выгоднее реакций $Fe^I + O_2 + H^+ \rightarrow HO_2 + Fe^{III}$ и $Fe^{II} + O_2 + 2H^+ \rightarrow Fe^{IV} + H_2O_2$. Для оценки орбитальных запретов реакций O_2 рассмотрим орбитальные заселенности и свойства ее связи (табл. 6).

У O_2 имеются два возможных состояния — триплетное и синглетное, которые довольно близки по энергии. В триплетном (основном) состоянии O_2 более устойчив, так как электроны находятся на разных π^{*1} -орбиталях с параллельными спинами. Реакции неактивированного O_2 затруднены по спину. Реакции свободной O_2 , идущие с сохранением спина, ведут к формированию радикалов.

При координировании снимается вырождение π_x - и π_z -орбиталей и O_2 становится синглетным. Существует три типа

Таблица 6. Активация O₂ путем комплексообразования

Молекула	O=O	O=O*	O=O ⁻	O-O ²⁻	O=O ⁺	M←O	M=O	M<O
Система ВЗМО и НСМО								
Порядок связи	2	2	1,5	1	2,5	1,5	1,5	1
Энергия связи, кДж/моль	490	400	245	205	640	—	—	—
Длина связи, А	1,21	1,22	1,30	1,30- 1,50	1,12	1,24- 1,47	1,46	1,65
Название	Триплет	Синглет	Супероксид	Пероксид	Диоксигенильный комплекс	π-Комплекс	π-σ-Комплекс	σ-Комплекс
Частота колебания, см ⁻¹	1555		1089	880	—	—	—	—

оксигенильных комплексов: π-комплекс (непрочный супероксокомплекс), π—σ-комплекс (обратимый) и σ-комплекс (необратимый прочный пероксокомплекс). В π-комплексах проявляются лишь π-дативный переход электронов, в π—σ-комплексах — π-дативный и σ-донорный, в σ — ковалентные связи. Кроме того, оксигенильные соединения бывают моно- (M(O₂)) и биядерные (M₂O₂). σ-Комплексы в присутствии донорных лигандов переходят в оксиды

$M \begin{matrix} \diagup O \\ | \\ \diagdown O \end{matrix} \rightarrow M \begin{matrix} =O \\ || \\ O \end{matrix}$. При помощи орби-

тальных правил можно найти металлы и оксиды, способные к образованию π-, π—σ-, σ-комплексов и оксидов. На орбитальных схемах демонстрируется характер превращения оксигенильных комплексов в пероксосоединения (1.13) и оксиды (1.14) на s- (1.13; 1.14) и d- (1.13; 1.14) металлах. При построении диаграмм учтено, что связывание в d¹⁰-металлах (Pd, Cu, Ag, Au) и даже d⁸s² (Ni) осуществляется почти полностью при помощи s-орбиталей, со сферическим распределением электронной плотности. Подобные сферические симметричные центры имеют и d⁰-, d⁵- и s⁰-металлы. Остальные d^{>0<5}- и d^{>5<10}-металлы имеют несферическое расположение электронной плотности вокруг атома металла [16].

Активация O₂ происходит на парном ансамбле, так как би-

ядерные комплексы типа $(L_nM)_2O_2$ весьма распространены в химии оксигенильных комплексов [106]. Из-за высокой электроотрицательности O-атомов диссоциация O_2 на одном атоме катализатора термодинамически затруднена. Активация O_2 на одном атоме приводит к повышению заряда металла на четыре единицы, а на двухатомном — на две. Поскольку супероксокомплексы и пероксокомплексы проявляются при низкой температуре, а окислительные процессы осуществляются при высоких температурах, то предполагается, что активация O_2 заканчивается образованием поверхностных оксидов. Результаты орбитального исследования реакции оксигенильных комплексов (1.13, 1.14) показывают, что по орбитальным правилам образование пероксокомплексов и оксидов без энергии прототирования осуществляется на d -центрах (d^3 -, d^6-d^7 -), а s (s^0 -, d^0 -, d^5-d^{10} -) центрам необходима определенная энергия возбуждения, так как в переходном состоянии реагируют $\pi^* \sigma^{*0} \leftarrow p^2$ и $\sigma^* \sigma^{*0} \leftarrow p^2$ (схема 25).

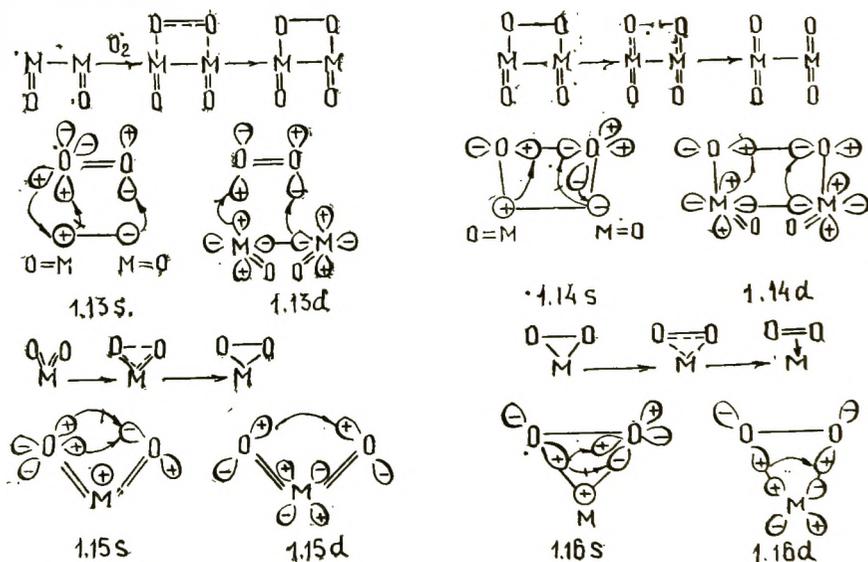


Схема 25. Активация кислорода

В реальных системах при образовании связей необходимо учитывать и орбитальные, и зарядные взаимодействия. В большинстве случаев связь обусловлена обоими компонентами. Вклад орбитального сочетания растет при снижении разницы между энергиями реагентов, а доля зарядного — при увеличении этой разницы. Поскольку партнеры обычно имеют замкнутую оболочку и не склонны к взаимодействию, то требуется определенная энергия возбуждения для придания доно-

ру и акцептору подходящих для переноса электронов конфигураций ВЗМО донора и НСМО акцептора.

В продукте нуклеофил и электрофил находятся в возбужденном (промотированном) состоянии, поэтому энергия, затраченная на изменение электронного состояния реагентов, входит в теплоту реакции. Например, атом углерода в основном состоянии имеет s^2p^2 -конфигурацию. Перед реакцией с O_2 он переходит в sp^3 -состояние. В продукте CO_2 углерод находится тоже в sp^3 -состоянии. Энергия промотирования, подобно энергии плавления, диссоциации, растворения, входит в качестве слагаемого в теплоту реакции. Прочность связи при орбитальном взаимодействии зависит от энергии промотирования и степени перекрывания между возбужденными орбиталями. Теплота реакции при одинаковой площади перекрывания между реагирующими орбиталями уменьшается с увеличением энергии возбуждения. При одинаковой энергии возбуждения энергия связи растет с увеличением перекрывания ВЗМО донора и НСМО акцептора. Если требуемая энергия возбуждения велика и не компенсируется энергиями образующихся связей, то продукт не возникает. Энергия генерирующихся связей должна быть больше энергии возбуждения [24].

Энергия активации не входит в теплоту реакции, так как состояние веществ в активированном комплексе и продуктах разное. Теплота активации и промотирования всегда положительна. Орбитальные правила позволяют качественно оценить энергию стабилизации переходного состояния на основе данных об электронном состоянии реагентов в основном состоянии. Энергия стабилизации активированного комплекса или прочность связей между его партнерами при орбитальном взаимодействии возрастает по мере сближения энергии, симметрии и геометрии реагирующих орбиталей. Устойчивость переходного состояния при зарядном взаимодействии повышается по мере увеличения разности между энергиями рабочих орбиталей. Орбитальные правила учитывают вклад обоих компонентов связи (зарядного и орбитального). Часто встречаются случаи, когда партнеры не подходят друг к другу по правилам симметрии, но у них удачно сочетаются зарядные свойства, и наоборот, когда не выполняются правила зарядного взаимодействия, но соблюдаются правила симметрии и орбитальной координации.

Если для выполнения правил симметрии, наименьшего движения и переноса спаренных электронов требуется определенное возбуждение реагентов, то реакция произойдет с относительно низкой энергией активации при выполнении правила зарядного сочетания. Согласно диаграммам (1.13s, 1.14s), s-центры избавляет от запрета по симметрии n^2 -неподеленная

орбиталь кислорода. В переходном состоянии она служит донором, а акцептором s -орбитали металла и π^{*0} - (1.13s) и σ^{*} - (1.14s) орбитали соответственно O_2 и O_2^{2-} .

Поскольку O_2 склонен к зарядной координации, то зарядные s -центры (s^0 , d^0 -, d^5 -, d^{10} -), несмотря на запреты по симметрии, окисляются O_2 , но с повышенной энергией активации. Зарядная активность атомов кислорода помогает преодолеть барьер симметрии и способствует образованию прочных оксидов. На s -оксидах (s^0 -, d^0 -, d^5 -, d^{10} -) энергия активации адсорбции O_2 выше, чем на металлах, потому, что энергия ВЗМО катиона уменьшается с увеличением заряда. O—O-связь ослабляется повышением донорной способности лигандов и металла. Электроны металла и оксида заполняют π^{*0} - и σ^{*0} -орбитали и разрыхляют O_2 и O_2^{2-} . Катионы в отличие от металлов по отношению к O_2 и O_2^{2-} проявляют больше акцепторные, чем донорные, свойства.

Увеличение донорной способности катиона и лигандов способствует возрастанию скорости поглощения O_2 d - и s -комплексами и степени разрыхления O—O-связи. Если на комплексах Co(II), Fe(II), Cr(II), Mg(II) преобладает π -координирование, то на комплексах Ru(II), Ir(I), Rh(I), Pt(0), Pd(0) господствуют уже ковалентные связи M—O [18]. Расчетная энергия диссоциации комплексов падает в ряду $3d$ -катионов Ti(II) > V(II) > Mn(II) > Fe(II) > Co(II) > Ni(II) антибатно увеличению их электроотрицательности. Теплота адсорбции O_2 на оксидах по мере увеличения степени окисления падает и растет симбатно степени восстановления катализатора. Металлические $4d >^5 <^{10}$ и $5d >^5 <^{10}$ -центры отличаются от остальных незначительной энергией активации и теплотой адсорбции. Низкая энергия активации является результатом того, что активация O_2 на таких центрах происходит в соответствии с орбитальными правилами (1.13d и 1.14d). Незначительная энергия связи кислорода с поверхностью таких металлов является следствием того, что не выполняется правило орбитального (зарядного) взаимодействия. Указанные металлы предпочитают орбитальное, а кислород — зарядное взаимодействие. Поскольку кислород обладает повышенной склонностью к зарядному сочетанию вследствие высокой электроотрицательности, то и на s -, и на d -центрах наблюдается низкая энергия активации. Движущей силой при активации O_2 является зарядное взаимодействие из-за значительного различия между энергиями кислорода и металлическими и оксидными центрами. Адсорбция на оксидах протекает почти без энергии активации, так как теплота активации изотопного обмена кислорода примерно равна начальной теплоте десорбции кислорода в расчете на 1 г-моль O_2 [11].

Орбитальные правила могут помочь при оценке энергии активации реакций поверхностных оксидов (т. е. активированного O_2) с различными веществами. Поверхностные оксиды ($M=O$) значительно менее склонны к зарядному взаимодействию, чем кислород. Поэтому при прогнозировании энергии активации поверхностных оксидов с разными донорами следует сопоставлять симметрию, энергию и геометрию взаимодействующих орбиталей.

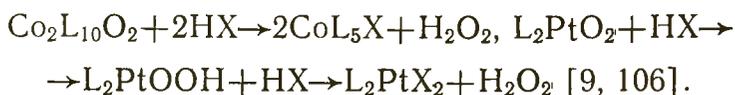
Несмотря на то что энергия активации адсорбции и десорбции O_2 определяется главным образом зарядным правилом, орбитальные правила могут помочь найти оптимальный катализатор среди металлов и оксидов с близкими зарядными параметрами. На диаграммах 1.15—1.16 показано поведение оксидов и пероксокомплексов при десорбции O_2 . Как видно, при равенстве зарядных параметров O_2 легче покидает d -, а не s -центры. Оксиды при десорбции O_2 обходят барьер симметрии благодаря помощи n -неподеленной орбитали кислорода. Отсюда следует, что энергия связи кислорода с поверхностью должна возрастать с увеличением зарядных свойств и s -характера и падать при повышении орбитальных параметров и d -характера металлов и оксидов. На волновых рисунках (1.15—1.16) показана работа одноатомного центра при десорбции O_2 , так как при варьировании состава сплавов, например $Ag-Au$, скорость изотопного обмена кислорода ($m/cm^2 \cdot c$) остается постоянной до высоких содержаний активного компонента [11].

Роль орбитальных правил при прогнозировании процессов активации молекул увеличивается при уменьшении, а значение зарядного правила повышается при возрастании электроотрицательности. При активации H_2 орбитальные правила, по существу, определяют поведение оксидов и особенно металлов, так как электроотрицательность водорода (2,1) близка к электроотрицательности d -металлов (1,7—2,2). Теплота адсорбции H_2 в ряду металлов $Rh < Pd \ll Ni < Fe < Mo < W < Ta < Cr$ возрастает от ~ 60 до 100 кДж/г·атом H.

Зарядные правила превалируют при выявлении оптимального катализатора активации O_2 , ибо электроотрицательность кислорода равна 3,5 и значительно выше, чем у оксидов и тем более металлов. Теплота адсорбции O_2 в ряду металлов $Pt < Pd < Rh \ll Co < Ni < Cu < Fe < Mn < Mo < Cr < W < Nb < Ta$ возрастает от 60 до 500 кДж/г·атом O. Промежуточное положение занимают углеродсодержащие молекулы, так как электроотрицательность углерода равна 2,5 и близка к электроотрицательности металлов и оксидов [11].

Выводы орбитального рассмотрения соответствуют многочисленным опытным данным по окислению различных органи-

ческих и неорганических веществ на металлах, оксидах и комплексах. Так, наиболее характерной реакцией оксигенильных комплексов в протонных средах является реакция с протоном, проявляющим зарядные параметры:



Для оксидов с прочносвязанным кислородом характерна сферическая s -конфигурация внешней оболочки зарядного катиона: d^0 (TiO_2 , V_2O_5), d^5 (Fe_2O_3), d^{10} (ZnO). Зарядные оксиды, обладающие d -симметрией: MnO_2 (d^3), d^6-d^7 (Co_3O_4), d^8 (NiO), d^9 (CuO) — отличаются средней, а орбитальные d^{7-8} -оксиды (PtO , PdO , RhO) — низкой энергией связи кислорода.

Поскольку для катионов элементов главных подгрупп периодической системы более характерны стабильные структуры d^0 и d^{10} , то соответствующие оксиды обладают высокой прочностью связи кислорода. Металлические катализаторы, имеющие $d^{>5<10}$ -конфигурацию и орбитальные параметры, отличаются низкой энергией связи кислорода и низкой энергией активации окисления органических и неорганических веществ [107—116].

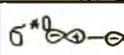
Активация N_2

Реакция активации N_2 лежит в основе процесса синтеза аммиака: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$. Для выбора оптимального катализатора активации N_2 рассмотрим термодинамические, орбитальные и зарядные запреты, возникающие при диссоциации молекулы на атомы. Эта стадия является неравновесной при синтезе NH_3 [14, 18, 119—123].

Молекула азота характеризуется очень большими величинами энергии диссоциации (945 кДж/моль) и потенциала ионизации (15,6 эВ), близкого к Ag (15,76 эВ), и, напротив, низкими значениями сродства к электрону (7,3 эВ) и протону (520 кДж/моль) (табл. 7).

Перечисленные особые свойства N_2 вытекают из симметрии и энергии ВЗМО и НСМО. Так, ВЗМО имеет σ^2 -симметрию и расположена на 570 кДж/моль выше НСМО, имеющей π^{*0} -состояние. У молекулы N_2 в отличие от $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{O}$ ВЗМО имеет σ^2 -структуру. Поэтому разрыв этой σ^2 -связи требует больших затрат энергии, чем остальные две π^2 -связи. Поскольку разрыхляющие электроны больше разрыхляют, чем связывающие — связывают, то N_2 сильнее разрыхляется при появлении электрона на π^{*0} -орбитали, чем при потере электрона σ^2 -орбиталью. Следовательно, для диссоциации N_2 требуются низко- и нульвалентные формы металлов, способные к π -дативному взаимодействию. Металлам довольно труд-

Таблица 7. Активация N₂ путем комплексообразования

Молекула	N≡N	N≡N ⁺	N≡N ⁻	M-N≡N	M≡ $\begin{matrix} N \\ \\ N \end{matrix}$	$\begin{matrix} \\ N - N \\ \end{matrix}$	$\begin{matrix} \\ N = N \\ \end{matrix}$
Узловая симметрия и энергия	$2\pi^{*0}$ 	— —	$\pi^{*1}\pi^{*0}$ 	— +	— +	σ^{*0} 	π^{*0} —
взмо и нсмо, эВ	σ^2 	σ^1+ 	σ^2+ 	π 	σ^1+ 	σ^2 	π^2+ 
Порядок связи	3	2,5	2,5	2,5	2	1	2
Энергия связи, кДж/моль	945	840	580	—	—	—	—
Длина связи, А	1,09	1,12	—	1,12-1,28	1,35	1,47	1,24
Частота колебаний, см ⁻¹	2358	2207	—	1800	—	—	—

но промотировать π^{*0} -орбиталь N₂ из-за высокой электроотрицательности азота (3,0) и склонности к зарядному, а не к орбитальному сочетанию.

Если гидрирование $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2$ протекает с выделением 220 кДж/моль, то реакция $\text{N}\equiv\text{N} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_2$ нуждается в 200 кДж/моль. Восстановление N₂ по реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ в апротонной среде в присутствии комплексов Mo(III), Cr(III), Ti(IV), Fe(III), W(VI), Mn(II), Co(II), Zr(IV) было открыто в [124], а гидрирование N₂ по реакции $\text{N}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4$ в протонных средах в присутствии комплексов Mo(V), V(II) — авторами [119].

Из-за зарядных свойств N₂ предпочитает N-координирование и формирует чаще всего линейные ($\text{M} \leftarrow \text{N}\equiv\text{N}$) одноядерные (X_nMN_2) и биядерные ($(\text{MX}_n)_2\text{N}_2$) σ -комплексы за счет σ^2 -орбитали. π -Координирование ($\text{M} \rightarrow \begin{matrix} N \\ || \\ N \end{matrix}$) встречается реже.

Поскольку двух- и четырехэлектронное восстановление N₂ требует меньше затрат энергии (соответственно 280 и 264), чем одноэлектронное (330 кДж/моль), то активация N₂ осуществляется на парных центрах. Энергия разрыва прочных связей N₂ компенсируется образованием нитридов. Азот предпочитает зарядное комплексообразование, поэтому теплота хемосорбции N₂ возрастает в следующем ряду металлов: Fe < W << Ta — от 120 до 220 кДж/моль г·атом N. Активация N₂

на четырехатомных центрах затруднена из-за резкого понижения энтропии переходного состояния.

Процесс последовательной диссоциации N_2 на парном центре представлен на орбитальной схеме 26.

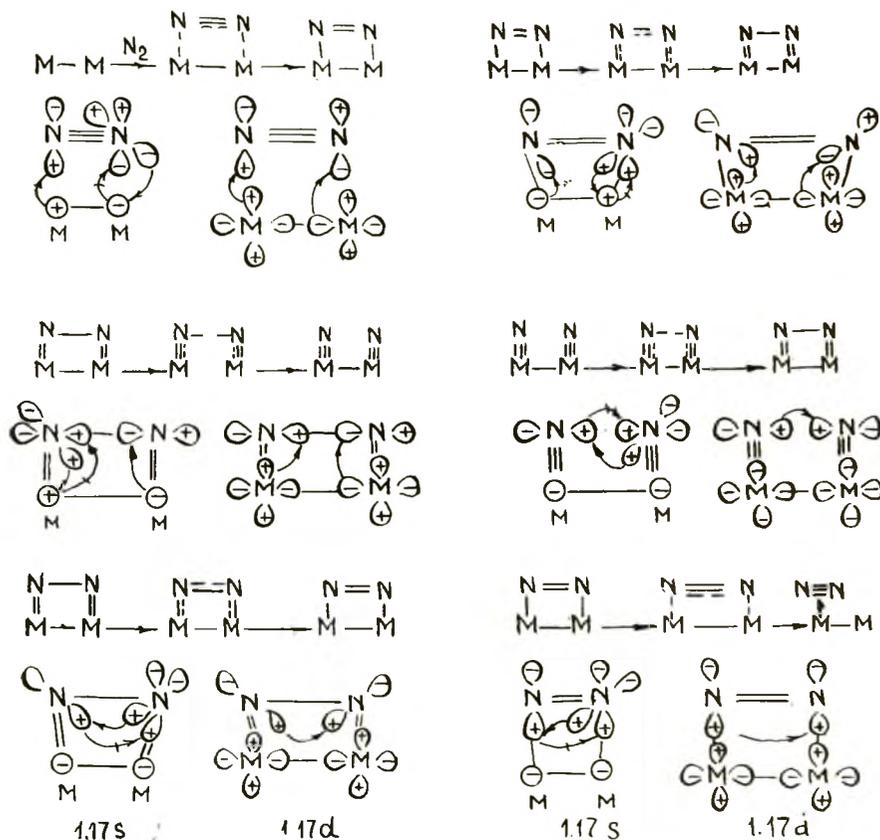


Схема 26. Активация азота

Разрушение $N \equiv N$ -связи происходит через последовательное образование биядерных σ -комплексов ($M-N=N-M$), двухъядерных σ - π -комплексов ($M=N-N=M$) и нитридов ($M \equiv N$). Нитрены типа $X_2M=NPh$, где $M=W, Re$, X — галоген, Ph — фенил, хорошо изучены [9].

При разработке орбитальных диаграмм было учтено, что связывание в d^{10} - (Pd, Cu, Ag, Au) и даже в d^8s^2 -металлах (Ni) происходит практически лишь за счет s -орбиталей со сферической электронной плотностью. Аналогичные сферически симметричные центры имеют d^0 -, d^5 - и s^0 -металлы. Оставшиеся $d^{>0<5}$ - и $d^{>5<10}$ -металлы имеют несферическое распределение электронной плотности вокруг атома металла.

Из-за высокой электроотрицательности N -атома диссоциация N_2 на одном атоме термодинамически затруднена, так как

приводит к повышению заряда металла на 6 единиц, в то время как при активации N_2 на парном центре заряд металла увеличивается на 3 единицы.

Анализ волновых рисунков (1.17—1.18) свидетельствует, что d -центры ($d^3-d^6-d^7$) осуществляют весь цикл активации N_2 без нарушения орбитальных правил, а s -центры (s^0 -, d^0 -, d^5-d^{10} -) спасает от запрета по симметрии σ^2 - и n -неподеленная орбиталь N_2 .

Так как N_2 , как и O_2 , склонен к зарядной координации, то зарядные s -металлы (s^0 , d^0 , d^5 , d^{10}), несмотря на запреты по симметрии, формируют устойчивые нитриды. Зарядная активность атомов азота помогает преодолеть барьер симметрии и обеспечивает выделение прочных поверхностных гидридов. Металлические $d^{5<10}$ -центры, предпочитающие орбитальное взаимодействие, формируют непрочные нитриды. Зарядовое взаимодействие N_2 с металлами, как и O_2 , является решающим фактором в активации N_2 . Орбитальные правила эффективны при низком вкладе зарядного связывания.

Выводы орбитального анализа диссоциации N_2 на металлах неплохо коррелируют с опытными данными по синтезу и разложению аммиака. Гидрирование N_2 осуществляется при $500^\circ C$ и давлении $5 \cdot 10^7$ Па. Наибольшей активностью в этих процессах характеризуются d^{6-7} - ($Ru > Os > Fe$), средней $d^{4,8-9}$ ($W > Mo > Ni > Rh > Ir$), а низкой d^5 - и d^{9-10} ($Cr > Cu > Pd > Pt$)-металлы [120]. Разложение $NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$ протекает при $800^\circ C$ и нормальном давлении [120]. Каталитическая активность приведенных металлов различается при синтезе NH_3 на 6 порядков, а при разложении NH_3 — на 10.

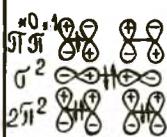
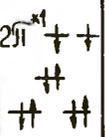
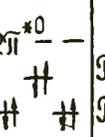
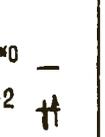
Активация NO

Реакция активации NO встречается в процессах разложения, окисления, восстановления и др. Адсорбция NO, как и O_2 , на оксидах характеризуется низкой теплотой активации (40—60 кДж/моль) и протекает быстро, и процесс разложения $2NO \rightarrow N_2 + O_2$ лимитируется, видимо, димеризацией поверхностных атомов азота [11]. Без катализаторов NO разлагается при $10\,000^\circ C$, а в присутствии металлов и оксидов — при 800— $1000^\circ C$.

В процессе диссоциации NO встречает термодинамические, орбитальные и зарядные затруднения. Для выявления их роли и способов преодоления рассмотрим волновые свойства свободной и координированной NO [9, 14, 25] (табл. 8).

Парамагнитная молекула NO отличается от других ненасыщенных молекул ($C=C$, $C=O$, $N \equiv N$) наличием неспаренного электрона, который размещается на π^{*1} -орбитали. Благо-

Таблица 8. Активация NO путем комплексообразования

Молекула	$N \equiv O$	$N=O^-$	$N \equiv O^+$	$N=O$ $O \equiv N$	$F-N=O$	$H-N=O$
Система ВЗМО и НСМО					—	—
Порядок связи	2,5	2	3	2	2	2
Межатом- ное рас- стояние, Å	1,15	1,18	1,06	1,13	1,13	1,21
Энергия диссоциа- ции, к Дж/моль	632	573	1050	—	—	—
Частота колебаний, см ⁻¹	1876	1712	2369	—	—	—

даря низкому потенциалу ионизации (9,2 эВ) и положительному сродству к электрону NO — хороший σ - и π -донор и π -акцептор электронов ($M \rightleftharpoons NO$). Нитрозильные комплексы формируют почти все переходные металлы. Оксид азота форми-

рует линейные ($M \leftarrow N=O$) и мостиковые ($\begin{matrix} M \\ \diagdown \\ N-O^- \\ \diagup \\ M \end{matrix}$) комплек-

сы. Координированная NO в зависимости от заряда и орбитальной активности катиона заряжается либо отрицательно ($M \rightarrow NO^-$), либо положительно ($M \leftarrow NO^+$). В высоковалентных комплексах Fe(III), Ir(IV), Ru(III) NO проявляет свойство NO^+ и реагирует с нуклеофилами $FeX_3NO + OH^- \rightarrow FeX_3NO_2^- + H^+$. В низковалентных орбитальных соединениях Os(I), Os(0), Ir(0) NO показывает свойства NO^- и реагирует с электрофилами $OsXL_3NO + HX \rightarrow OsX_2L_3(NHO)$, $OsL_2(NO)_2 + 2HCl \rightarrow OsCl_2(NO)L_2(NHOH)$.

Как видно из табл. 8, NO является достаточно прочной, не-предельной молекулой, порядок связи составляет 2,5. При потере неспаренного электрона, занимающего π^* -разрыхляющую орбиталь, получается выигрыш в прочности N—O на 0,5 порядка связи и связь в NO^+ становится тройной. Если NO принимает дополнительный электрон на свою π^{*1} -орбиталь, то

прочность связи NO снижается на 0,5 порядка связи. Связь NO⁻ становится двойной. Прочность (частота ν) связи M—NO и MN—O зависит от орбитальной (зарядной) активности катиона. С увеличением зарядных донорно-акцепторных параметров катиона возрастает прочность связи MN—O, а при повышении орбитальной дативной способности комплексообразователя укрепляется связь M—NO. Частота ν_{MN-O} и ν_{M-NO} при варьировании зарядных и орбитальных параметров комплексного иона изменяется антибатно.

Оксид азота как свободный радикал может вступать в реакции с самыми различными атомами, которые имеют неспаренный электрон: H, F, Cl, Li, NO и др. Галогенонитрозилы XNO очень похожи на N₂O₂. Длина связи N—O показывает, что в N—O сохраняется связь с порядком 2,5. Порядок связей X—NO и ON—NO равен 0,5. Однако в HNO длина связи N—O отвечает двойной связи. Порядок связи H—NO равен единице. Отсюда вытекает, что активировать связь N—O могут лишь металлы и оксиды металлов, способные к дативному (ковалентному) взаимодействию с NO.

Особые свойства NO, как уже отмечалось, обусловлены наличием непарного электрона на π^{*1} -орбитали. Он находится на энергетически невыгодной π^{*} -орбитали и не формирует устойчивой связи. Этим объясняется слабая склонность NO к димеризации $2NO \rightarrow N_2O_2$ (энергия образования 16 кДж/моль). Из-за присутствия неспаренного электрона переходное состояние реакции диссоциации NO приобретает радикальный характер. Поэтому следует предположить, что диссоциация NO протекает через образование неустойчивого димера N₂O₂. Реакции димера, не имеющего непарного электрона, облегчены, так как не приводят к формированию радикального активированного комплекса. Возможно, поэтому порядок реакции разложения NO равен двум.

Разложение N₂O₂ осуществляется через последовательное образование π -комплекса и биядерного σ -комплекса, N₂, перекисной структуры и O₂. При построении волновых рисунков учитывалось, что связывание в d^{10} (Pd, Cu, Ag, Au)- и даже в d^8s^2 (Ni)-металлах осуществляется главным образом за счет s -орбиталей со сферической электронной плотностью. Подобные сферически симметричные центры имеют d^0 -, d^5 - и s^0 -металлы и оксиды. В зарядных d^{10} -ионах типа Zn(II), Cd(II), Tl(III) вследствие сильного разделения s - и d -орбиталей s — d -смешивания не происходит, а в орбитальных ионах d^{10} (Hg(II), Au(I), Ag(I), Cu(I)) из-за небольшого разделения s — d -орбиталей происходит s — d -смешивание. Поэтому орбитальные ионы d^{10} обладают часто более высокой каталитической активностью, чем зарядные d^{10} -ионы (схема 27).

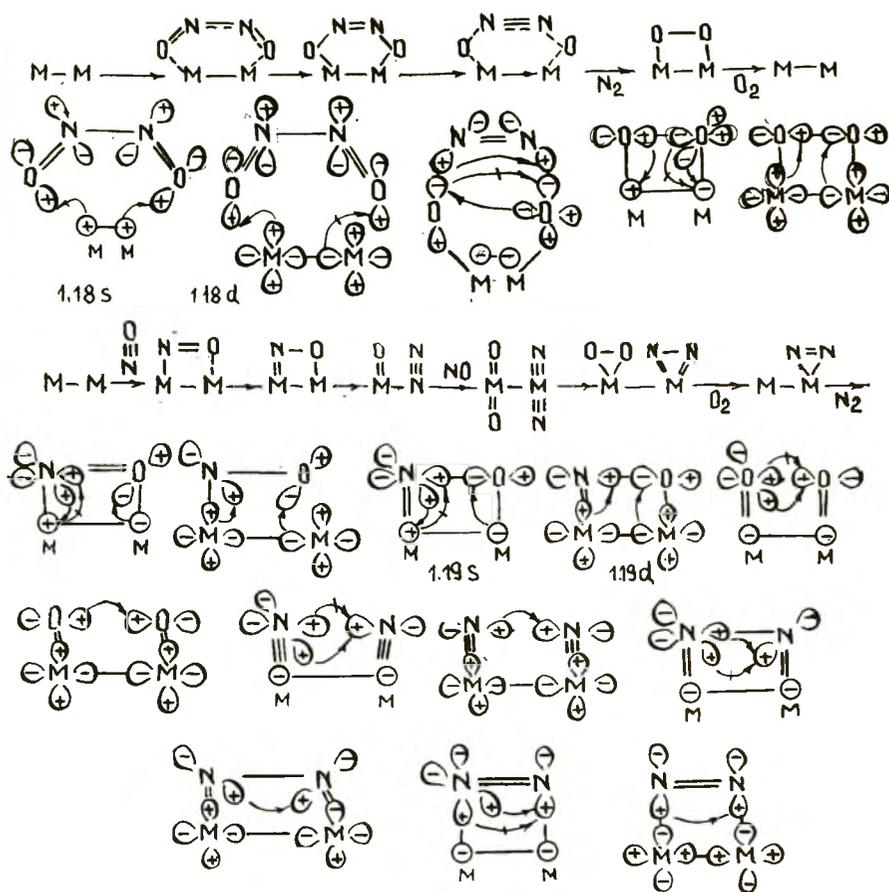


Схема 27. Активация NO

По термодинамическим соображениям предполагается, что активация N₂O₂ происходит на биядерном центре, так как при $\pi \rightarrow \sigma$ -переходе возрастает валентность атомов металла на две единицы. Из орбитальных диаграмм следует, что гипонитрит-ион (N₂O₂²⁻) без запретов по симметрии образуется и на *d*-, и на *s*-центрах. Однако разрушение перекисной связи и выделение O₂ легче осуществляется на *d*-центрах. *s*-Центры для преодоления барьера симметрии используют перпендикулярно расположенную *p*-орбиталь кислорода.

Однако сильные зарядные свойства N- и O-атомов, обусловленные их высокой электроотрицательностью, снижают значение орбитальных запретов. Роль орбитальных запретов возрастает при уменьшении разности между энергиями взаимодействующих орбиталей и падает при увеличении этой разницы. Зарядное сочетание N₂O₂ с металлами и оксидами является решающим фактором при активации N₂O₂.

Описанный механизм разложения NO через образование

N_2O_2 , видимо, характерен для низких и средних температур. При высоких температурах N_2O_2 разлагается на NO и концентрация димеров чрезвычайно низка. Каталитические процессы, протекающие через образование N_2O_2 , обычно имеют отрицательный температурный коэффициент. Поэтому следует рассмотреть механизм диссоциации NO. Запрет по спину могут снять комплексы и оксиды с нечетным числом d -электронов (Co^{II} , Cu^{II} , Ir^{IV}). В таких комплексах, образующих ковалентную связь с центральным атомом, разложение NO происходит, возможно, по схеме 27.

Согласно волновым рисункам (1.19), по этому пути d -центры ведут процесс диссоциации NO без затруднений по симметрии, а s -центры барьер симметрии преодолевают при помощи n -неподеленной пары электронов. Однако орбитальные затруднения играют не главную роль, так как NO предпочитает зарядное сочетание.

Выводы орбитального исследования реакции диссоциации NO хорошо согласуются с экспериментальными данными по разложению NO на оксидах. На оксидах NO диссоциирует при 300—1000°C. Повышенной удельной активностью при 300—550°C выделяются оксиды $d^{5<10}$ (IrO_2 , Rh_2O_3 , Co_2O_3 , CuO , NiO), затем следуют $d^{5,10}$ (CeO_2 , Fe_2O_3 , ZnO) и завершают ряд d^0 и s^0 (Sc_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , MoO_3 , Al_2O_3) [11].

Активация CO

Реакция активации CO является ключевой в реакциях карбонилирования, гидроформилирования, конверсии, гидрирования, окисления и др. Оксид углерода является очень слабым донором электронов ($I_{\text{пн}} = 14$ эВ) и самой прочной двухатомной молекулой. Сродство CO к протону составляет всего ~ 580 кДж/моль ($I_{\text{нн}}$, ~ 880 кДж/моль). Без активации CO реагирует лишь с сильными акцепторами с образованием ацилиевого карбокатиона ($R^+ + CO \rightarrow RCO^+$) и с нуклеофилами

R^- , H^- , OH^- , Na ($CO + LiR \rightarrow LiC \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown R \end{matrix}$). Для выявления термо-

динамических и орбитальных запретов в процессе активирования проанализируем лигандные свойства CO [9, 14, 18, 125—133].

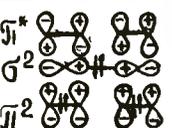
Известно несколько сотен комплексов переходных металлов, содержащих одну или несколько CO в молекуле. Если CO связана только с одним атомом металла ($M-CO$), она называется концевой. Оксид углерода, соединенный с двумя атома-

$\begin{matrix} O \\ || \\ M-C-M \end{matrix}$
ми металла ($M-C-M$), носит название мостикового. Связь

металл — углерод в карбонилах металлов включает σ -связь, возникающую от вклада n -неподеленной пары на углероде, и π -связь, обусловленную обратным переносом электронов с заполненных несвязывающих d -орбиталей металлов на π^{*0} -разрыхляющие орбитали CO ($M \rightleftharpoons CO$).

У CO донорно-акцепторная связь осуществляется за счет n -несвязывающих электронов, которые не участвуют в образовании связи внутри лиганда, и поэтому при их переносе на металл возрастает прочность связи металл — лиганд и относительно слабо изменяется энергия между атомами лиганда. Понижение энергии связи C—O при координировании обусловлено в основном переносом электронов с металла на π^* -орбиталь CO. Так как упрочнение связи M—CO сопровождается ослаблением связи MC—O, то в рядах одноптипных карбониллов частоты связи MC—O и M—CO меняются антибатно: возрастание одних сопровождается понижением других.

Таблица 9. Активация CO путем комплексообразования

Молекула	$C \equiv O$	CO^+	$M_2C=O$	$M=C=O$	$H_2C=C$	$R_2C=O$	$O=C=O$
Топология и заселенность ВЗМО и НСМО		— —	π^{*0} —	—	—	—	—
Порядок связи	3	3	2	2	2	2	2
Энергия связи, кДж/моль	1070	800 ($C-O^+$) 1000 ($C-O$)	800	800	800	760	768
Длина связи, Å	1,13	1,12	—	1,15	1,17	1,21	1,16
Частота колебаний, cm^{-1}	2150	2214	1850 1750	2000	1935	1750	1900

Из табл. 9 следует, что координированная CO по кратности связи, длине и энергии связи приближается к карбонильной группе кетонов. В результате комплексообразования изменяется кратность C—O-связи, электрофильность атома углерода и нуклеофильность атома кислорода. Углерод в конечном CO по электрофильности приближается к углероду альдегида, а в мостиковом CO — к электрофильности углерода в кетонах.

Кислород координированного CO в отличие от некоординированного реагирует с зарядными электрофилами ($AlCl_3$, BCl_3

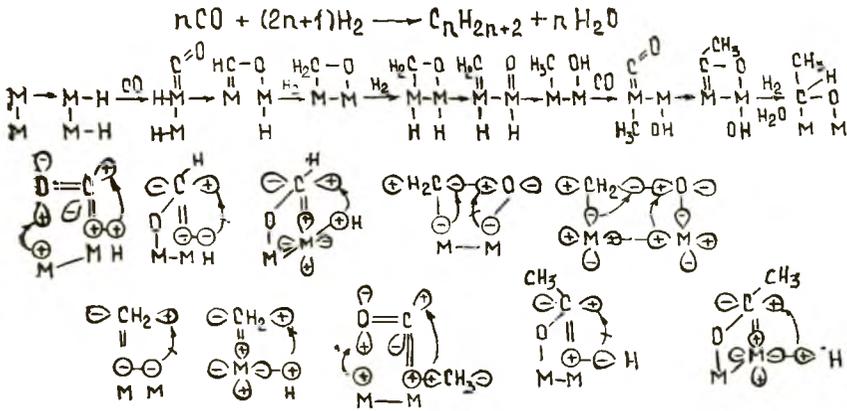
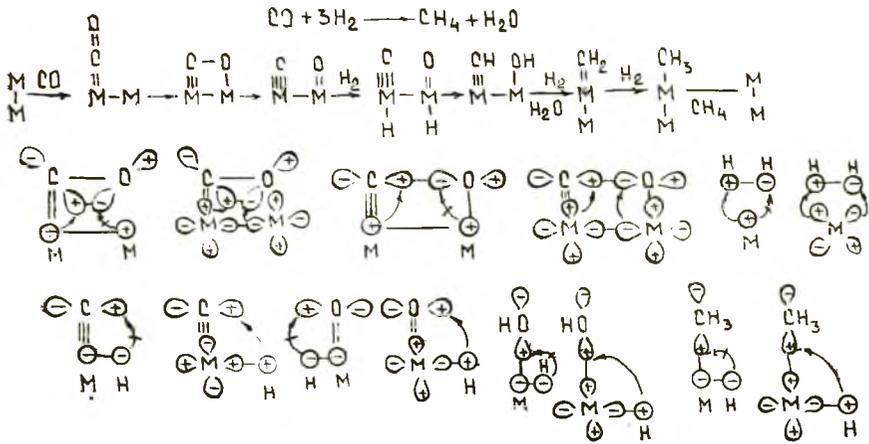


Схема 28. Активация и реакции CO на металлах

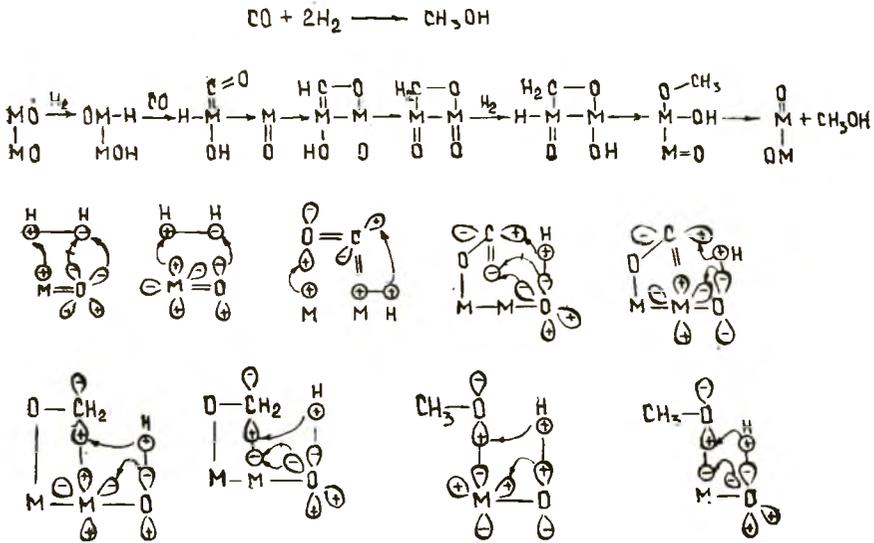


Схема 29. Активация и реакции CO на оксидах

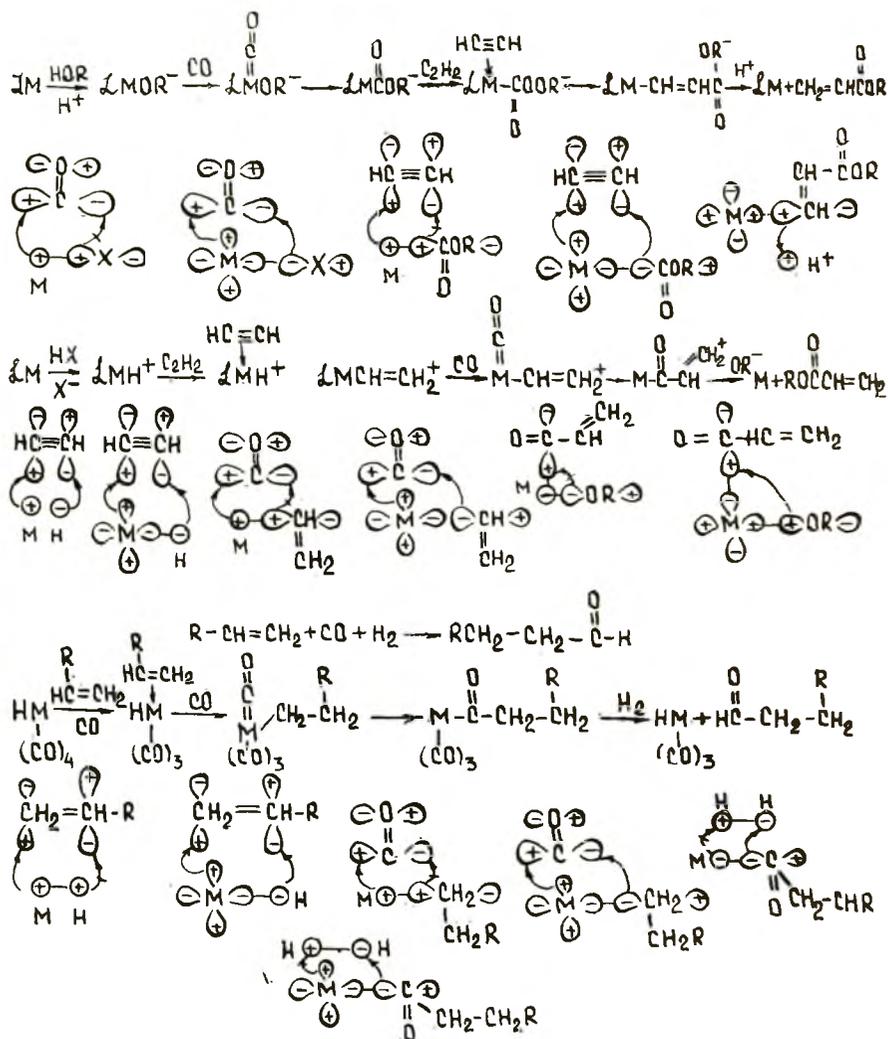
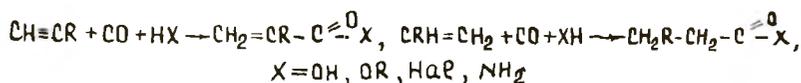


Схема 30. Активация и реакции CO на комплексах

и т. д.), а углерод взаимодействует с зарядными нуклеофилами (R^- , OH^- , OR^- , NR_2 , Cl^- и др.).

CO нуждается в активации, так как углерод в CO находится в s^2p^2 - (двухвалентном) состоянии. Перед присоединением других реагентов углерод в CO должен перейти в sp^3 - (четырёхвалентное) состояние. Этот переход сопровождается существенным изменением гибридизации валентных орбиталей углерода. Энергия прототирования перехода $s^2p^2 \rightarrow sp^3$ составляет 8,26 эВ [23]. При координации CO происходит изменение

валентного состояния углеродного атома, он переходит из двух- в четырехвалентное состояние ($M+C\equiv O \rightarrow M=C=O$). Основным итогом процесса активации CO является изменение электронного состояния углеродного атома под действием катализатора. Причем такой результат достигается лишь на металлах и оксидах, способных к π -дативному взаимодействию. Появление избыточных электронов в электронной системе CO облегчает прототирование $s^2p^2 \rightarrow sp^3$ (схемы 28—30).

Активация — $C\equiv N$

Реакция активации нитрилов является основной в процессах гидрирования, гидратации и т. д. Для выбора катализатора реакций нитрилов с H_2 , H_2O , $RCOOH$ и др. рассмотрим орбитальные и зарядные запреты, обуславливающие необходимость активации RCN путем комплексообразования [5, 9, 135—137].

Таблица 10. Активация CN путем комплексообразования

Молекула	CN	CN ⁻	NCR ↓ F ₃ B	NCR ↓ X ₃ Ru	C-CF ₃ M≡ N
Топология и заселенность ВЗМО и НСМО		— —	— —	— —	
Порядок связи	2,5	3	3	2,5	2,0
Межатомное расстояние, Å	1,17	1,14	1,3	—	—
Энергия связи, кДж/моль	810	1000	—	—	—
Частота колебаний, см ⁻¹	2042	2080	2180	2040	1840
Сродство к электрону	3,7	3,2	—	—	—

Одним из основных свойств RCN является его высокая полярность. Тройная связь — $C\equiv N$ прочнее $C\equiv C$ на 150 кДж/моль. Полярность RCN равна 4,0 Д. Высокая полярность RCN и зарядность атома азота обуславливают склонность к зарядному комплексообразованию. Поэтому RCN образует главным образом донорно-акцепторные σ -комплексы.

В σ -комплексах связь C—N укорачивается и упрочняется. Переход неподеленных электронов RCN на орбитали катиона сопровождается повышением частоты колебаний C—N (табл. 10).

Дативное связывание способствует удлинению и ослаблению связи C—N. Если σ -комплексы характерны для высоковалентных зарядных катионов (Sn(IV), Ti(IV), Sb(V)), то π -координирование преобладает на низковалентных и нульвалентных комплексах металлов (Mn(I), Re(I)).

В σ -комплексах возрастает электрофильная способность RCN по отношению к зарядным нуклеофилам (H_2O , ROH, RCOOH), а в π -комплексах — к орбитальным донорам (H^-). Вклад σ - и π -комплексобразования RCN зависит также от акцепторной способности R. Так, при $R=CF_3$, CN преобладает π -координирование, при $R=CH_3$ — σ -комплексобразование [5]. Гидратацию CN—C—N ведут d -катионы (Cu^{II} , Pd^{II}), а гидратацию R—CN проводят s -катионы (Cu^I , Ag^I , Cu^0 , Ag^0 , Au^0) (схема 31).

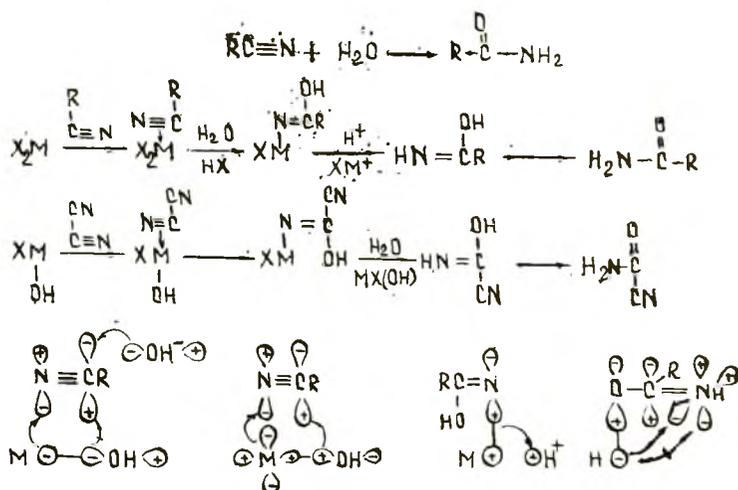


Схема 31. Активация и реакции нитрилов

Активация $>C=C<$

Реакция активации C_2R_2 является ключевой в многочисленных процессах гидрирования, карбонилирования, гидратации, полимеризации, окисления и т. д. Проанализируем термодинамические, орбитальные и зарядные затруднения, встречающиеся при активации олефинов посредством координации [5, 9, 10, 14, 18, 20, 38, 138] (табл. 11).

Алкены в отличие от алкинов имеют одну π^2 - и одну π^{*0} -орбиталь. Потенциал ионизации равен 10 эВ. Этилен лучший, чем C_2H_2 , донор электронов. Олефин — типичный орбитальный донор, более мягкий, чем алкин. Основность этилена по отно-

шению к протону выше, чем у СО. По характеру воздействия на алкен металлы и комплексы можно разделить на два типа [9, 14], отличающиеся степенью орбитальной (зарядной) активности. Орбитальные высоковалентные катионы (Cu^{I} , Ag^{I} , Hg^{II} , Pt^{II} , Ru^{III}), моделирующие оксиды, активируют алкены в основном путем донорно-акцепторного взаимодей-

Таблица 11. Активация C_2R_4 путем комплексообразования

Молекула	>C=C<	$\text{X}_n\text{M}-\begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}$	$\text{L}_n\text{M}=\begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}$
Топология и заселенность ВЗМО и НСМО	π^{*0}  π^2 	— π^1 +	π^{*1} + π^1 +
Межатомное расстояние, Å	1,34	1,37	1,50
Порядок связи	2	1,5	1
Энергия связи, кДж/моль	620	—	—
Частота колебаний, см^{-1}	1620	1520	1400

ствия. За счет снижения плотности электронов на связывающих уровнях C_2R_4 уменьшаются кратность связи и ее частота на $\Delta\nu=110 \text{ см}^{-1}$. В результате преимущественного донорно-акцепторного связывания возникают положительные эффективные заряды на атомах углерода, разрыхляются связи $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ и усиливаются кислотные свойства $\text{C}_2\text{H}_4(\text{MX}_2 + \text{C}_2\text{R}_3\text{H} \rightarrow \text{XMC}_2\text{R}_3 + \text{HX})$. Прочность связи R_2C_2 в комплексе возрастает по мере увеличения донорных свойств заместителя R. Металлы, отличающиеся от первого типа большей орбитальной (π -дативной) активностью ($\text{Ni}(0)$, $\text{Pd}(0)$, $\text{Pt}(0)$, $\text{W}(0)$, $\text{Rh}(0)$, $\text{Ir}(0)$), активируют олефины как посредством донорно-акцепторного взаимодействия, так и π -дативного переноса электронов. Поскольку электронная плотность падает на связывающих и возрастает на разрыхляющих орбиталях субстрата, связь $\text{C}-\text{C}$ в таких соединениях разрыхляется значительно сильнее, чем в комплексе с катионами первой группы. Водород в таких соединениях приобретает гидридную реакционную способность ($\text{M} + \text{C}_2\text{R}_3\text{H} \rightarrow \text{HM}(\text{C}_2\text{R}_3)$). Устойчивость связи C_2R_4 в комплексе повышается симбатно акцепторной силе заместителя R. Наиболее характерной чертой π -комплексов олефинов I типа является склонность к нуклеофильному при-

соединению. Координированный C_2R_4 реагирует с нуклеофилами зарядного типа H_2O , ROH , RO^- , AcO^- , NR_2^- , OH^- . В зависимости от симметрии граничных орбиталей катиона углеродные атомы атакуются либо внутрисферными лигандами, либо нуклеофилами среды.

Важной особенностью π -комплексов олефинов II типа является повышенная реакционная способность по отношению к орбитальным нуклеофилам (H^-) [14].

Катионы d^0 , d^{10} ($Hg(II)$, $Tl(III)$, $Pb(IV)$, $W(VI)$, $Mo(VI)$, $V(V)$, $Ag(I)$) катализируют внешнесферное присоединение нуклеофилов и электрофилов (Br^- , H_2O , OH^- , OR^- , OAc^- , HO^+) [5, 9, 38, 103, 105] (схема 32).

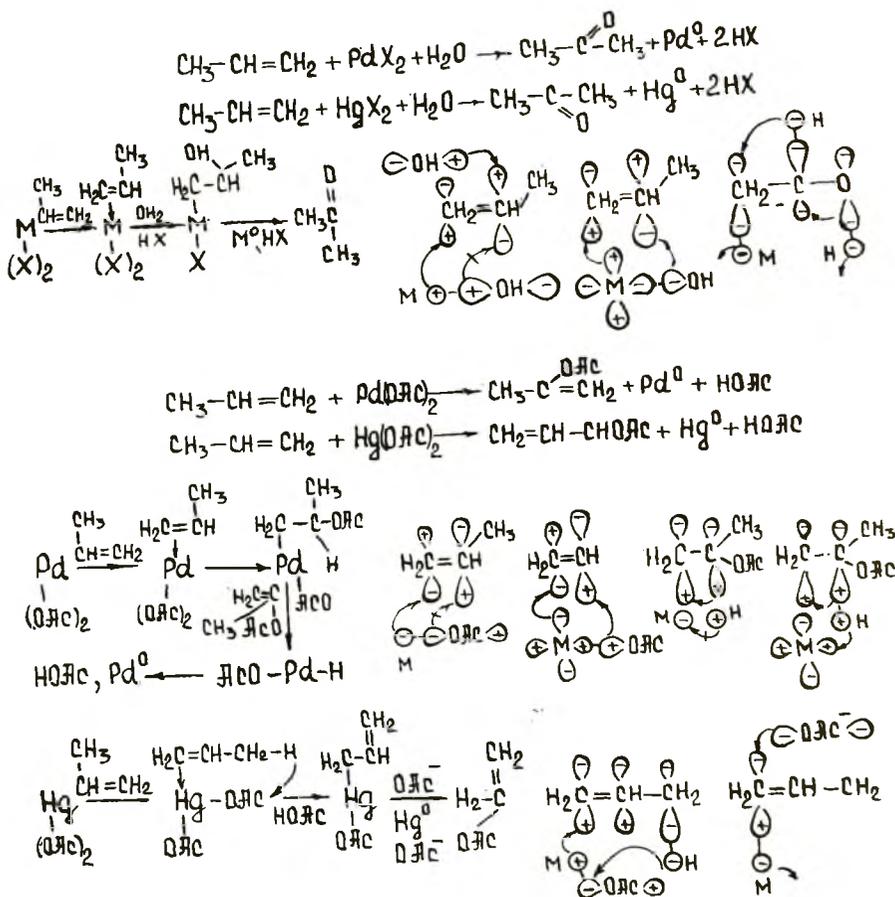


Схема 32. Активация и реакции алкенов на комплексах

Катионы d^{0-5} , d^{5-10} ($Pd(II, 0)$, $Pt(II, 0)$, $Ti(III)$, $V(IV)$, $Co(I)$, $Rh(I)$) катализируют внутрисферное присоединение нуклеофилов и электрофилов (R^- , H^- , OH^- , OAc^- , NO_2^- , NO_3^- , X^- , CO) [5, 9, 10, 18, 38].

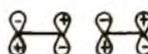
Активация —C≡C—

Для C₂R₂ характерны как реакции присоединения полярных (HX), малополярных (H₂O, CO) и неполярных (H₂) молекул, так и реакции электрофильного замещения атомов у тройной связи (этинилирование). Перечисленные процессы катализируются комплексами металлов разных групп периодической системы. Ионы d⁵, d¹⁰-металлов (Cu(I), Ag(I), Au(I), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Sb(V), Ru(II)) катализируют реакции присоединения полярных молекул HX (винилирование), где X=I, Br, Cl, F, RCOO, SCN, C(NO₂)₃, CN, OH, OR, CH(COCH₃)—CO₂C₂H₅, R—C₆H₄, Ar—NH, R'RN, и процессы этинилирования [5, 9, 14].

Соединения d^{>0<5}, d^{>5<10} (V(II), Cr(II, IV), Mo(0), W(0), Fe(—II, 0), Ru(II), Co(—I, 0, II), Rh(I), Ir(I), Ni(0, I, II), Pd(0, II), Pt(0, II), Os(II)) катализируют реакции карбонилирования, циклизации, гидрополимеризации, олигомеризации, гидрирования [5, 9, 14].

Наличие двух видов металлов, соединения которых катализируют реакции C₂R₂ разных типов, в значительной мере обусловлено характером воздействия катализатора на субстрат на стадии активирования. Направление реакции зависит от способов преодоления катализатором орбитальных и зарядных запретов при активировании C₂R₂ (табл. 12).

Таблица 12. Активация C₆H₆ путем комплексообразования

Молекула	—C≡C—	X _{LM} ← $\begin{array}{c} \text{C} \\ \text{ } \\ \text{C} \end{array}$	L _{LM} = $\begin{array}{c} \text{C} \\ \text{ } \\ \text{C} \end{array}$
Топология и заселенность ВЗМО и НСМО	π^*  $2\pi^2$ 	— — π^1 \uparrow \uparrow	π^{*1} \uparrow — π^1 \uparrow \uparrow
Порядок связи	3	~2,5	~2
Межатомное расстояние, Å	1,2	1,27	1,36
Энергия связи, кДж/моль	800	—	—
Частота колебаний, см ⁻¹	2100	1900	1600
Угол C—C—R, град	180	165	140

По характеру воздействия металлов на ацетилен комплексные соединения разделяются на два типа: высоковалентные катионы d^5 -, d^{10} -металлов, активирующие первую группу реакции C_2R_2 , образуют комплексы с алкинами, в которых частота $C\equiv C$ падает на $150-250\text{ см}^{-1}$, а низковалентные и нульвалентные $d^{>0<5}$ -, $d^{>5<10}$ -металлов, катализирующие вторую группу реакций, формируют комплексы с алкинами, в которых тройная связь практически исчезает, частота снижается на $400-450\text{ см}^{-1}$, связь между атомами углерода становится почти двойной.

Для присоединения зарядных нуклеофилов (H_2O , HX) необходимую активацию C_2R_2 обеспечивают ионы ($M^{n>1}$), у которых степень окисления ≥ 1 , комплексы со степенью окисления, равной нулю (M^0), нужны для активации C_2R_2 в реакциях с орбитальными реагентами (H_2 , C_2R_2 , CO).

Рассмотрим характер активации C_2R_2 нульвалентными и высоковалентными комплексами, моделирующими соответственно металлы и оксиды. У C_2R_2 две связывающие π^2 -орбитали и две π^{*0} -разрыхляющие орбитали. Разность энергий между этими орбиталями $12-13\text{ эВ}$. Потенциал ионизации составляет $11,4\text{ эВ}$. Алкин лучший, чем C_2R_2 , акцептор электронов, а C_2R_4 — лучший донор. Алкин формирует более прочные связи, чем C_2R_4 , в присутствии донорных лигандов. Наоборот, присутствие акцепторных лигандов больше способствует комплексообразованию C_2R_4 , чем C_2R_2 .

Комплексы $M^{n>1}$, отличающиеся от M^0 зарядными свойствами и сферическим распределением электронов в рабочей орбитали, активируют C_2R_2 главным образом путем донорно-акцепторного взаимодействия. σ -Донорное связывание обеспечивается за счет перехода электронов π^2 -орбиталей C_2R_4 на пустые d_z -орбитали металла. Такое связывание способствует понижению кратности $C-C$ -связи, ослаблению $C-H$ -связи и повышению кислотности атомов водорода ($MX_2 + C_2RH \rightarrow MX(C_2R) + HX$). Этильные соединения, содержащие связь $M-C_2R$, образуют $Cu(I)$, $Au(I)$, $Hg(II)$, $Ag(I)$. Этильный анион ($C\equiv CR^-$) склонен к зарядному связыванию. Константа кислотной диссоциации алкиновых комплексов возрастает в ряду катионов $Hg^{II} < Ag \ll Cu^I$. Устойчивость алкиновых комплексов $M^{n>1}$ возрастает с усилением донорных свойств заместителей.

В алкиновых комплексах (M^0) в отличие от $M^{n>1}$ связь M — алкин формируется в основном за счет дативного переноса электронов от заполненной d_π -орбитали металла на вакантную π^{*0} -разрыхляющую орбиталь C_2R_2 . Устойчивость алкиновых соединений M^0 увеличивается с повышением акцепторных свойств заместителей. Кратность связи, равная полу-

разности между количеством связывающих и разрыхляющих электронов в молекуле, снижается в координированном алкине как за счет ухода электронов со связывающей орбитали C_2R_2 на металл (σ -связь), так и благодаря появлению электронов металла на π^{*0} -разрыхляющей орбитали C_2R_2 (π -связь). Результатом координации C_2RH комплексами M^0 является значительное понижение прочности $C-C$ -связи (на 450 см^{-1}) и повышение гидридной подвижности атомов водорода алкина $(Ph)_2Rt + C_2RH \rightarrow (Ph)_2Pt(H)(C_2R)$ и угла связи $C \equiv C \begin{matrix} / \\ R \end{matrix}$.

В присутствии электроотрицательных заместителей, таких, как CF_3 , комплексы M^0 формируют C_2R_2 бидентатные σ -металлоорганические соединения $((Ph)_2Pt \begin{matrix} \swarrow \\ CR \\ || \\ CR \\ \searrow \end{matrix})$.

Комплексы d^5 , d^{10} ($Ag(I)$, $Cu(I)$, $Hg(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$ и др.) катализируют внешнесферное присоединение нуклеофилов (X^- , OH^-), а комплексы $d^{>0<5}$, $d^{>5<10}$ ($Pd(0)$, $Pt(0)$, $Rh(I)$, $Ni(0, I, II)$ и др.) катализируют внутрисферное присоединение нуклеофилов и электрофилов (CO , C_2R_2 , H^-) (схема 33).

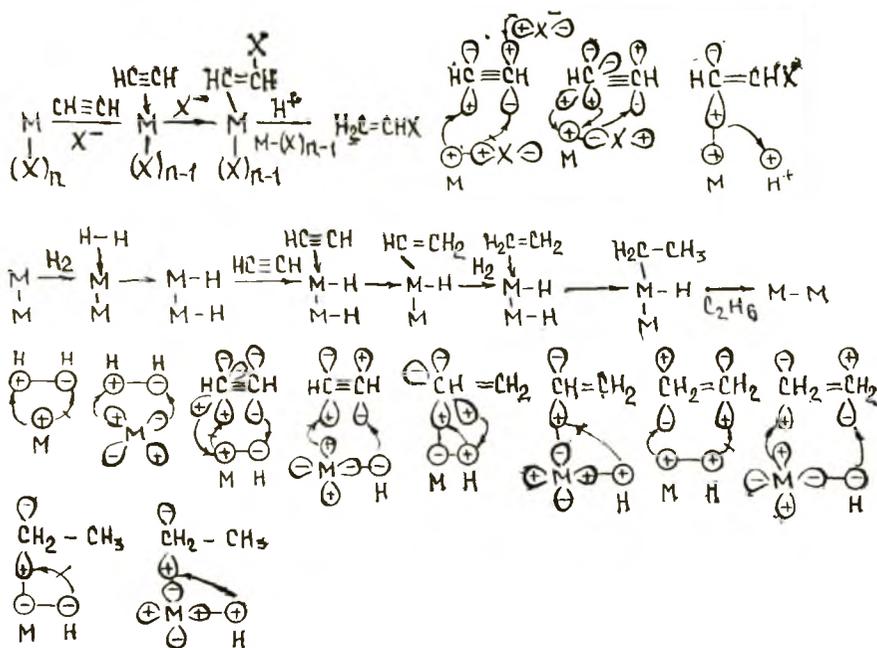
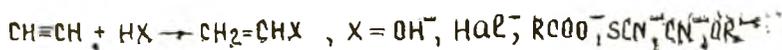


Схема 33. Активация и реакции алкинов

Активация

Реакции активации бензола и его производных являются ключевыми в процессе гидрирования, окисления, электрофильного и нуклеофильного замещения аренов и др. Свойства связей свободного и координированного C_6H_6 показаны в табл. 13.

Таблица 13. Активация C_6H_6 путем комплексообразования

Молекула		X_nM -	M -
Топология и заселенность ВЗМО и НСМО	π^{*0} π^2	—	π^{*1} +
Порядок связи	1,5	1,5	1
Частота колебаний, cm^{-1}	1600—1500	1500—1400	1400—1300

Устойчивые π -комплексы с ароматическими соединениями формируют главным образом $d^{>0<5}$ -переходные металлы (V(0, I), Ti(0, II), Cr(0, I), Mo(0, I), W(0, I, II), Mn(I), Tc(I), Re(I), Fe(0, I, II), Ru(II), Os(I, II), Co(0, I, II), Rh(I, II, III), Ir(III), Ni(0), Pd(I)) [9].

Комплексы d^{10} -металлов (Cu(I), Ag(I), Hg(II)) формируют непрочные π -комплексы. Различное поведение d^{10} -, $d^{>0<5}$ -, $d^{>5<10}$ - комплексов обусловлено способностью последних и аренов к формированию многоцентровых связей (η^6). Соединения d^{10} формируют ареновые комплексы путем лишь η^2 -связывания.

Комплексы d^{10} -металлов (Ag(I), Cu(I), Au(I), Tl(III), Hg(II)), несмотря на сильное сопряжение в кольце, посредством σ -донорно-акцепторного взаимодействия разрыхляют связь C—C и увеличивают способность аренов к кислотной диссоциации ($MX + C_6H_6 \rightarrow M(C_6H_5) + HX$).

Комплексы $d^{>0<5}$ -, $d^{>5<10}$ -металлов (Pt(0), Ru(0)) за счет π -дативного перехода электронов от центрального атома на π^{*0} -разрыхляющие орбитали C_6H_6 сильнее активируют кратные связи кольца и разрыхляют молекулу бензола. π -Дативное связывание создает отрицательный заряд на кольце и стимулирует гидридную подвижность атомов водорода ($M + C_6H_6 \rightarrow M(C_6H_5)H$).

Активация $>C=C-C-H$

Реакция активации молекул типа $CR_2H-CR=CR_2$ посредством π -аллильного присоединения является основной в процессах окисления производных этилена, бензола и др. На оксидах переходных металлов наблюдается обратимая адсорбция $CH_3-CH=CH_2$ с отщеплением атома водорода по реакции $M=O+CH_3-CH=CH_2 \rightarrow HOM(CH_2-CH=CH_2)$ с образованием π - и σ -аллильных комплексов [5, 20]. Теплота их образования 30—60 кДж/моль. При низких температурах существует лишь π -аллил, а при высоких температурах — π - и σ -аллилы. В ЯМР-спектре π -аллила наблюдаются три сигнала протонов, а в спектре σ -аллила — четыре.

Для выбора способа преодоления катализатором орбитальных и зарядных запретов при аллильном присоединении проанализируем симметрию и энергию ВЗМО и НСМО свободно-го и координированного пропилена (табл. 14).

Таблица 14. Активация C_3H_6 путем комплексообразования

Молекула	$CH_2=CH-CH_3$	$X_{\pi} M-CH_2$ $CH_2=CH$	$M = \begin{matrix} CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \end{matrix}$
Топология и заселенность ВЗМО и НСМО	π^*0 π^2	π^*0 — π^2	π^*1 π^1
порядок связи	1 и 2	1 и 2	1
Частота колебаний, cm^{-1}	1652	1600-1620	1500
длина связи C-C, Å	1,34 и 1,54	1,34 и 1,54	1,40 - 1,43

При диссоциативной адсорбции пропилена на оксидах атом водорода связывается с кислородом, а аллил — с металлом. Ниже показан орбитальный механизм образования аллила (схема 34).

Как видно из волновой картины (1.20), аллильное присоединение по правилам симметрии осуществляется на s -оксидах, d -оксиды при кислотной диссоциации пропилена встречают запрет по симметрии, который снимается при участии n -неподеленной пары кислорода. Анализ гетеролиза пропилена при помощи правил орбитального (зарядного) связывания приводит к следующему выводу. Дело в том, что d -оксиды формируют многоцентровые η^3 -связи, а s -оксиды — лишь

σ -связи. Поскольку при окислении металлов способность к η^3 -связыванию уменьшается, а стремление к η^1 -сочетанию возрастает, то на d -оксидах вероятность образования σ -комплексов больше, чем η^3 -соединений. Доля σ -связывания повышается с усилением склонности к донорно-акцепторному сочетанию. Вклад η^3 -связывания растет с увеличением способности металла к π -дативному переносу электронов.

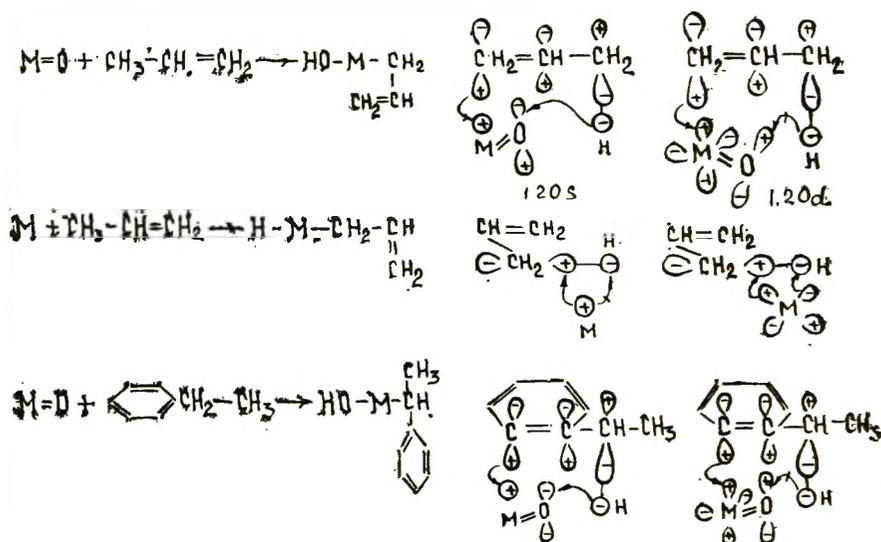


Схема 34. π -Аллильная активация

Гетеролиз пропилена генерирует протон, предпочитающий зарядное взаимодействие, поэтому повышение зарядной основности кислородного атома оксида способствует аллильному присоединению.

Из волнового рассмотрения вытекает, что гетеролиз пропилена легче протекает на s - (d^0 , d^5 , d^{10}) оксидах, предпочитающих зарядное кислотно-основное взаимодействие (Cu_2O , V_2O_5 , ZnO).

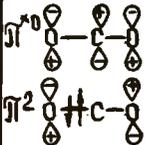
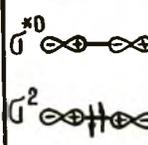
Активация молекул по типу аллильного присоединения происходит, если после отрыва атома водорода возникает сопряженная система, содержащая непрерывную последовательность более двух sp^2 (или sp)-гибридизованных атомов (прежде всего, атомы углерода, азота, фосфора, кислорода, серы и галогенов).

По-видимому, аллильное присоединение является ключевой стадией селективного окисления производных этилена, бензола, нафталина и т. д. Поэтому селективные катализаторы обычно содержат s -оксиды.

Активация CO₂

Реакция активации CO₂ является главной в процессе метанирования и других синтезах на основе CO₂ [130]. Значительную помощь при исследовании реакций CO₂ оказывают сведения об узловой структуре и заселении граничных орбиталей свободного и координированного CO₂ [9, 25, 139] (табл. 15).

Таблица 15. Активация CO₂ путем комплексообразования

Молекула	O=C=O	CO ₂ ⁺	CO ₂ ⁻	X ₂ M≡ $\begin{matrix} O \\ \\ C=O \end{matrix}$	$\begin{matrix} O \\ / \quad \backslash \\ M \quad C \quad M \\ \backslash \quad / \\ O \end{matrix}$
Система ВЗМО и НСМО		—	$\pi^{*1} +$	$\pi^{*1} +$	π^{*0} 
Порядок связи	2	2	1,5	1,5	1,5
Длина связи, Å	1,16	1,18	—	—	—
Частота колебаний, см ⁻¹	1900	—	1665	1800	1640
Угол связи O-C-O, град	180	170	130	—	—

Особые свойства молекулы CO₂ обусловлены тем, что она является слабым донором, так как потенциал ионизации равен 13,7 эВ, и сильным акцептором вследствие значительного сродства к электрону (2,9—3,8 эВ). Она может действовать как кислота, используя НСМО, или как основание, применяя *n*-неподделенные орбитали кислорода. Зарядные катионы, для которых важное значение имеет электростатическое связывание, формируют связь с атомом кислорода. Орбитальные комплексообразователи создают связи с π -системой CO₂. Они выступают в роли оснований. Под действием π -дативного переноса электронов происходит восстановление CO₂ → CO₂²⁻ и окисление металла.

Диоксид углерода образует комплексы с нуклеофилами типа OH⁻ (CO₂ + OH⁻ → HCO₃⁻). Основание атакует С-атом, заряженный положительно, вследствие высокой электроотрицательности О-атомов.

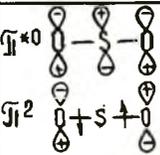
В координационной сфере орбитальных *d*-металлов у CO₂

разрыхляются связи и снижается положительный заряд на С-атоме, поэтому активированная CO_2 в отличие от свободной более склонна к взаимодействию с орбитальными донорами (H^-).

Активация SO_2

Реакция активации SO_2 является основной в процессе окисления ее кислородом и др. [2]. Для прогнозирования механизмов реакций SO_2 полезно исследовать ее граничные орбитали [25] (табл. 16).

Таблица 16. Активация SO_2 путем комплексообразования

Молекула	$\text{O}=\text{S}=\text{O}$	$\chi_{\pi} \text{M}-\text{S}=\text{O}$	$\text{M}=\text{S}=\text{O}$
Система ВЗМО и НСМО		—	$\pi^* \uparrow$ $\pi \uparrow$
порядок связи	2	2	1,5
длина связи O-S, Å	1,43	1,41; 1,46	1,46; 1,40
Частота колебаний, cm^{-1}	1151, 1361	1100	1000
Угол связи O-S-O, град	119,0	117,1	113,8
длина связи M-S, Å	—	2,49	2,07

Применяя НСМО, SO_2 действует как акцептор электронов. Акцепторный центр обладает зарядными параметрами. Зарядные катионы предпочитают взаимодействовать с n -неподеленной орбиталью кислорода. Орбитальные комплексообразователи координируют SO_2 при помощи или n -неподеленной орбитали серы (σ -комплексы), или π -системы (π -комплексы). В π -комплексах связь $\text{M}-\text{S}$ имеет более высокую кратность, чем в σ -комплексах.

Комплексы SO_2 образуют почти все орбитальные комплексообразователи ($\text{Pt}(0)$, $\text{Pd}(0)$, $\text{Ru}(0)$, $\text{Mo}(0)$, $\text{Fe}(0)$, $\text{Ir}(I)$, $\text{Rh}(I)$). В результате координации понижается кратность связи, изменяется геометрия молекулы и повышаются орбитальные параметры атома серы. Порядок нуклеофильности анионов зависит от степени окисления атомов серы в молекулах

$RS-SO_2R$, $RSO-SO_2R$ и RSO_2-SO_2R . Например, скорость реакции $RS-SO_2R+X^- \rightarrow RSX+SO_2R^-$ в ряду $F^- < AcO^- < Cl^- < Br^- \ll SCN^- < I^-$ возрастает более чем на 5 порядков, а скорость процесса $RSO_2-SO_2R+X^- \rightarrow RSO_2X+SO_2R^-$, наоборот, снижается в этой последовательности также более чем на 5 порядков. Комплексы металлов, склонные к орбитальному сочетанию, путем дативного переноса электронов снижают эффективный заряд и зарядную активность атома серы.

* * *

Кратные связи отличаются от простых большей прочностью и более высокой реакционной способностью. Активация молекул с ненасыщенными связями (O_2 , N_2 , NO , CO , SO_2 , C_2R_2 , C_2R_4) заключается в изменении электронного состояния атомов ($s^2p^2 \rightarrow sp^3$, $sp \rightarrow sp^2$, $sp^2 \rightarrow sp^3$), разрушении или разрыхлении связей, изменении полярности, кислотно-основных свойств и склонности к орбитальному или зарядному связыванию.

При помощи орбитальных правил можно качественно объяснить каталитические свойства оксидных и металлических центров со сферическим (s -центры) и несферическим (d -центры) расположением электронной плотности.

Реакции координированных реагентов

При активации молекул с простыми связями ($H-H$, $C-\bar{N}$, $C-C$, $X-H$, $X-R$) на катализаторе остаются продукты диссоциации — σ -лиганды (H^- , R^- , X^- , OR^- , $OCOR^-$, NH_2^- , OH^- и т. д.). Результатом активации CH_4 и молекул с кратными связями (O_2 , N_2) являются оксиды, нитриды, карбиды. Молекулы типа C_2R_2 , C_2R_4 , RCN , CO после активации изменяют электрофильность (нуклеофильность) и прочность кратных связей.

Реакция активации субстратов является стартовым этапом многих каталитических процессов. После этой стадии происходит реакция между координированными реагентами. Ниже рассматривается зависимость скорости и направления реакции между σ - и π -лигандами от симметрии, энергии и геометрии ВЗМО и НСМО реагентов и катализатора. Анализируются внутрисферные реакции $HMO \rightarrow MOH$, $RM=O \rightarrow MOR$, $HM(R_2C=CR_2) \rightarrow M(CR_2-CR_2H)$, $HM(RC \equiv CR) \rightarrow M(CR=CRH)$, $HOM(RC \equiv N) \rightarrow MN=CR(OH)$, $HM_2(CO) \rightarrow MO-CH=M$, $RM(CR_2=CR_2) \rightarrow M(CR_2-CR_3)$ (диаграммы 1.21—1.3).

Изомеризация $XM=Y$

α -Сдвиг типа $MOH \rightarrow HM=O$, $MCH_3 \rightarrow HM=CH_2$ часто встречается в каталитических процессах окисления, гидрогенолиза, изомеризации и т. д.

Равновесие реакций $\text{HM}=\text{O} \rightarrow \text{MOH}$, $\text{HM}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{MCH}_3$, $\text{HM}=\text{NH} \rightarrow \text{MNH}_2$, $\text{H}_2\text{M}=\text{O} \rightarrow \text{HMOH}$, $\text{H}_2\text{M}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{HMCH}_3$, $\text{H}_2\text{M}=\text{NH} \rightarrow \text{HMNH}_2$, $\text{HM} \equiv \text{N} \rightarrow \text{M}=\text{NH}$; $\text{HM} \equiv \text{CH} \rightarrow \text{M}=\text{CH}_2$ у элементов М второго периода периодической системы сдвинуто вправо, а у элементов М третьего и следующих периодов смещено влево [24].

Энергетический эффект α -сдвига $\text{HM}=\text{O} \rightarrow \text{M}-\text{OH}$ можно представить в виде [24]: $\Delta H = -\Delta H_{p_{n \rightarrow n+2}} - \Delta_1 + \Delta_2$, где $\Delta_1 = E_{\text{O}-\text{H}} - E_{\text{M}-\text{H}}$, $\Delta_2 = E_{\text{M}=\text{O}} - E_{\text{M}-\text{O}}$, $E_{\text{O}-\text{H}} - E_{\text{M}-\text{H}}$ — разность энергий связи $\text{O}-\text{H}$ и $\text{M}-\text{H}$ у изомеров MOH и HMO соответственно, $E_{\text{M}=\text{O}} - E_{\text{M}-\text{O}}$ — разность энергий двойной ($\sigma + \pi$)- и одинарной σ -связей $\text{M}-\text{O}$, а $\Delta H_{p_{n \rightarrow n+2}}$ — энергия промотирования атома М из n -валентного состояния у изомера MOH в $n+2$ -валентное состояние у HMO .

Разность Δ_1 всегда положительна, поскольку $E_{\text{O}-\text{H}}$ превышает $E_{\text{M}-\text{H}}$ почти для всех остальных элементов и, как правило, возрастает при изменении М сверху вниз вдоль подгруппы периодической системы. Первые два члена ($\Delta H_{p_{n \rightarrow n+2}}$ и Δ_1) уравнения дают отрицательный вклад в ΔH , в то время как положительная разность Δ_2 , обусловленная энергетическим вкладом дополнительной π -связи, образующейся в изомере $\text{HM}=\text{O}$, стабилизирует изомер $\text{HM}=\text{O}$.

В случае атомов М из второго периода периодической системы двойные связи на 280—440 кДж/моль прочнее одинарных. Напротив, в случае атомов М из третьего периода π -связи оказываются энергетически гораздо более слабыми, так что Δ_2 составляет лишь 40—160 кДж/моль. Отсюда, при движении вниз по группе и по направлению к более тяжелым аналогам относительная стабильность изомера $\text{HM}=\text{O}$ будет резко уменьшаться, а изомера MOH — возрастать.

У гидридов ($\text{HM}=\text{O}$) Δ_1 всегда положительна и член Δ_2 всегда стабилизирует MOH . У заместителей $\sigma + \pi$ -типа (Hal , OH , OR , SH и т. д.) Δ_1 всегда отрицательна и член Δ_1 стабилизирует уже $\text{XM}=\text{O}$, причем стабилизирующее влияние усиливается в ряду $\text{X} = \text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{OH} < \text{F}$. В случае заместителей σ -типа (CH_3 и другие алкилы, NH_2 и т. д.) Δ_1 имеет небольшое положительное значение, что способствует некоторой стабилизации изомера $\text{RM}=\text{O}$.

При замещении водорода алкилом, галогеном или гидроксильной группой стабильность $\text{XM}=\text{O}$ возрастает, а устойчивость MOX уменьшается в ряду $\text{X} = \text{CH}_3 < \text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{OH} < \text{F}$ по сравнению с системой $\text{HM}=\text{O} \rightarrow \text{MOH}$.

Выше была рассмотрена термодинамика α -сдвига. Определенную помощь при оценке энергетического барьера α -сдвига

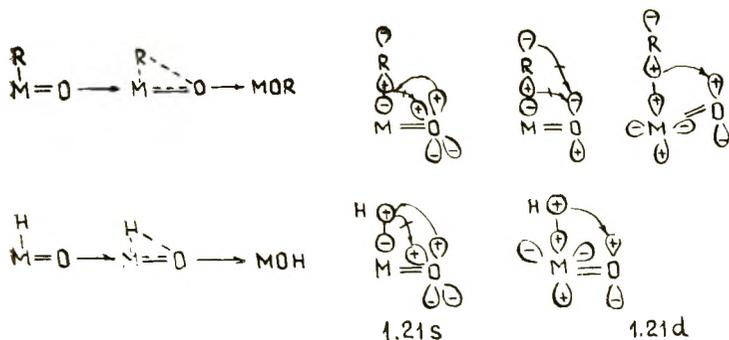


Схема 35. α -Сдвиг в оксидах

может оказать орбитальный анализ (диаграммы 1.21—1.31) (схема 35).

Волновые картины (1.21) показывают, что на d -оксидах (1.21d) α -сдвиг осуществляется без затруднений по симметрии, а s -оксиды (1.21s) преодолевают барьер симметрии в случае миграции атома водорода при помощи n -неподеленной пары кислорода. Заслон по симметрии алкил обходит при помощи тыльной лопасти своей орбитали. Однако оба варианта требуют нарушения правила наименьшего движения.

При помощи правила зарядного (орбитального) связывания можно определить зависимость скорости миграции на оксидах с подобной симметрией. Мигрирующие катионы H^+ и R^+ различаются орбитальными (зарядными) свойствами, поэтому можно предположить, что скорость миграции R^+ будет возрастать при увеличении орбитальной, а H^+ — зарядной основности кислородного атома. Зарядная основность оксидов снижается при уменьшении степени окисления, а орбитальная — при увеличении степени окисления металла.

Энергетический барьер α -сдвига атома водорода на d -оксидах ниже, чем на s -оксидах. В группе d -оксидов барьер снижается при движении вниз по группам и вправо по периодам. В случае α -сдвига алкилов большей реакционной способностью обладают легкие, а не тяжелые d -оксиды.



α -Сдвиг типа $\text{HM}-\text{CR}=\text{CR}_2 \rightarrow \text{M} + \text{CHR}=\text{CR}_2$ лежит в основе гидрирования алкинов до алкенов и других процессов. Орбитальное исследование показывает, что s - и d -центры ведут эту реакцию по-разному (1.22).

На орбитальных картинах d -центров сопоставляются

ВЗМО С—М-связи и НСМО М—Н-связи. Поскольку наблюдается соответствие орбиталей реагирующих уровней, можно заключить, что для *d*-элементов эта реакция разрешена по симметрии (схема 36). Для *s*-центров этот путь запрещен по

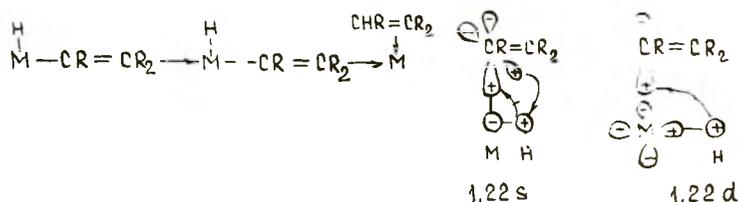


Схема 36. α -Сдвиг в алкенилах

симметрии. *s*-Центры могут обойти запрет по симметрии, если воспользуются π -связывающей орбиталью алкенила. В этом случае π -орбиталь является донором, а С—М—Н-связь — акцептором электронной пары. Но этот путь затруднен, так как π -орбиталь расположена перпендикулярно С—М—Н-связи.

Действительно, опыт показывает, что *s*-металлы и оксиды (Cu, Ag, Au, ZnO, CdO) обладают низкой, а *d*-металлы (Pt, Rh, Pd) — высокой активностью при гидрировании алкинов до алкенов [5].

Изомеризация ХМ—СОР, ХМ—СR₃

α -Сдвиги вида ХМ—СО—R→M+XCOR, ХМ—СR₃→M+СR₃X, где Х—H, Hal, OH, OR и др., являются главными в процессах гидрирования, окисления, карбонилирования и др. [5, 9, 38].

На волновых рисунках показана молекулярно-орбитальная картина этой реакции на *s*- и *d*-центрах (схема 37).

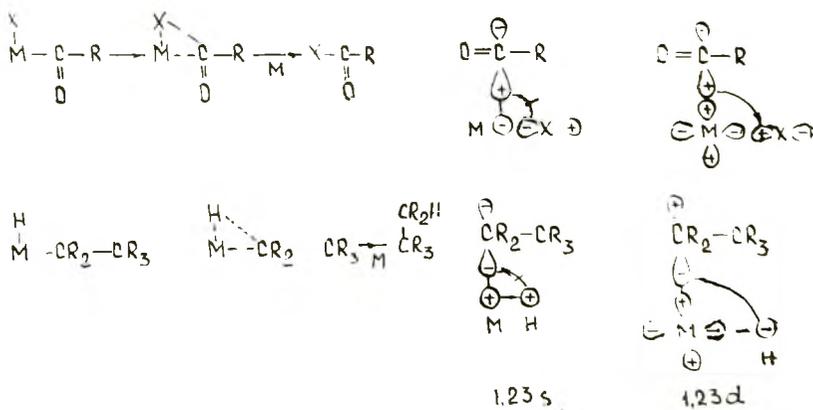


Схема 37. α -Сдвиг в алкилах и ацилах

Внутримолекулярная 1,2-миграция возможна лишь на *d*-центрах. *s*-Центры испытывают запрет по симметрии. Здесь, как обычно, сопоставляются ВЗМО и НСМО двух фрагментов, разделенных образующейся связью.

Процесс рассматривается как донорно-акцепторная реакция, в которой $M-X$ -связь действует как донор и $C-M$ -связь — как акцептор. Этот переход приводит к расщеплению обеих связей.

Энергетический барьер α -сдвига в ацильных комплексах зависит и от зарядной активности мигрирующей группы X , так как C -атом ацила предпочитает зарядное взаимодействие. Реакционная способность нуклеофилов в реакции α -сдвига в ацильных и алкильных комплексах изменяется антибатно при варьировании зарядных (орбитальных) параметров. В алкильных комплексах скорость возрастает с увеличением орбитальных, в ацильных — зарядных параметров группы X .

Действительно, гидрирование алкинов на *s*-металлах (Ag , Cu) и *s*-оксидах (ZnO , CdO), как правило, идет до алкенов.

Изомеризация $XM(CO)$

α - и β -Сдвиги типа $HM=C=O \rightarrow M \equiv C-OH$, $RM=C=O \rightarrow M-CR=O$, $HM=C=O + M \rightarrow M=CH-OM$ и т. д. в карбонильных соединениях являются, по-видимому, ответственными за процессы Фишера—Тропша, оксосинтеза, карбонилирования спиртов, галоидпроизводных, аминов и др.

Результатом процесса активации CO является изменение электронного состояния C -атома. При образовании комплексов типа $M=C=O$ происходит промотирование $s^2p^2 \rightarrow sp^3$ -состояния у C -атома. Повышение числа непарных электронов у C -атома осуществляется за счет изменения второго квантового числа. Такое промотирование всегда требует значительной затраты энергии. Для возбуждения C -атома s^2p^2 - в sp^3 -конфигурацию нужно 8,26 эВ. Катализатор должен помочь CO промотироваться и подготовиться к реакции с другими реагентами. Для компенсации энергии возбуждения C -атома катализатору нужно сформировать две прочные связи ($\sigma + \pi$) с C -атомом.

По данным адсорбционных и спектральных измерений, на поверхности Fe -катализатора формируются соединения типа $Fe=CH-OH$, Fe_2CH-OH , $Fe-CHR-OH$, $M=CH_2$, $M=CH-OM$, $M-CH_2-O-M$ [129]. Важной особенностью внутрисферных реакций CO с σ -лигандами является зависимость кратности связи C -атома с металлом от зарядной активности нуклеофила и металла. C -атом CO склонен к зарядному сочетанию, поэтому атака зарядных нуклеофилов (OH^- , OR^- ,

R^-) приводит к формированию простой связи $C-M$: $(HO)M = C=O \rightarrow M-C(OH)=O$, $((RO)M = C=O \rightarrow M-C(OR)=O)$. Свободная энергия образования ацильной группы по реакции $XM = C=O \rightarrow M-CX=O$ определяется природой атакующего σ -лиганда. Лиганды, склонные к зарядному сочетанию, формируют продукты с более низкой энергией, чем лиганды, предпочитающие орбитальное присоединение.

Координированные нуклеофилы типа (OR^-, OH^-) быстрее реагируют с C -атомом, чем H^- и I^- . Константа скорости реакции ацилирования в ряду нуклеофилов $OH^- \gg NC^- > F^- \gg Br^-$ снижается на 7 порядков. В случае орбитальных нуклеофилов (H^-) формируются не кетольный $(HM = C=O \rightarrow M-CH=O)$, а енольный $(HM = C=O \rightarrow M^+ = CH-O^-)$ комплекс. Простые связи C -атома с переходными металлами в отличие от непере-ходных имеют низкую устойчивость. Поэтому σ - π -реакция в гидридокарбонильных комплексах заканчивается образованием не простой $(C-M)$, а двойной связи $(C=M)$. Карбеновые лиганды в отличие от алкильных обладают орбитальными свойствами и стабилизируют енольную форму. Вероятность выделения кетольного аддукта повышается с увеличением зарядной активности σ -лиганда. Енольные соединения накапливаются в присутствии зарядного электрофила (M') , стабилизирующего енольную форму $(HM = C=O + M' \rightarrow M = CH-O-M')$. Отсюда следует, что гидрирование CO в отличие от других реакций CO (гидроформилирование, карбонилирование спиртов, эфиров, аминов) осуществляется на парных центрах.

Орбитальный анализ перегруппировки $HM = C=O \rightarrow M \rightarrow M = CH-O-M$ — основной стадии синтеза метанола из CO и H_2 — дает следующие результаты.

Как видно из волновых диаграмм (1.24), 1,2-сдвиг в присутствии катиона M' , склонного к зарядному сочетанию с O -атомом, разрешен для s -центров и запрещен для d -центров. Миграция иона H^- к электронодефицитному d -положению затрудняется из-за того, что C -атом склонен к зарядному, а H^- -ион к орбитальному связыванию. Можно отметить определенное соответствие прогноза и опытных данных по синтезу метанола $CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$. Так как s -центры встречают запрет по симметрии при активации H_2 , то процесс идет при $350-400^\circ C$ и давлении $25-30$ МПа на $ZnO-CuO$ - и $ZnO-Cr_2O_3$ -катализаторах [125—131].

Для электрофильного содействия 1,3-сдвигу обычно добавляют оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов.

Орбитальное исследование перегруппировки $RM = C=O \rightarrow M-CR=O$, ключевой стадии гидроформилирования приводит к следующим выводам (1.25). Переход алкилметаллкарбо-

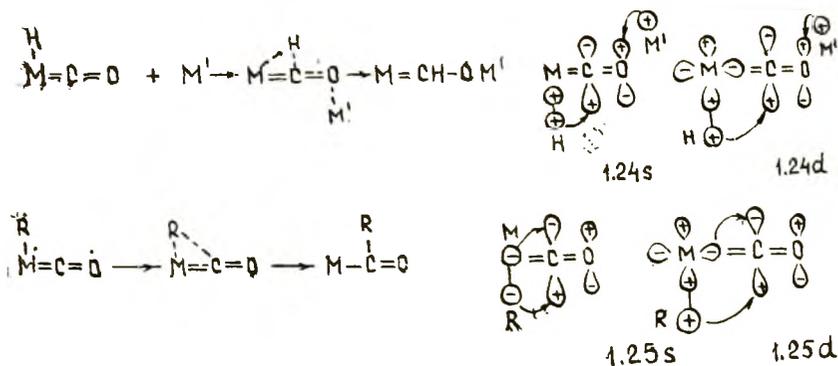


Схема 38. α -Сдвиг в карбонилах

нилов в ацилметаллкарбонилы разрешен на d - и запрещен на s -центрах. В случае s -центров ВЗМО связи $M-C$ не совпадает по симметрии с НСМО связи $M-H$. В активированном комплексе H^- -ион мигрирует к зарядному C -атому, поэтому реакция осуществляется в присутствии гидридокарбонилы Co при $100-200^\circ C$ и 30 МПа. Энергетический барьер уменьшается при снижении зарядной акцепторной активности C -атома координированного карбонила. Поскольку CO предпочитает зарядное координирование, а H_2 — орбитальное, то повышенной каталитической активностью характеризуются металлы, способные к активации H_2 и CO . По каталитической активности в реакции гидроформилирования карбонилы металлов располагаются в ряд [132]: $Ni, Cr, Mo, W(O) < Fe(10^{-6}) < Mn(10^{-4}) < Os(10^{-3}) < Ru(10^{-2}) < Ir(10^{-1}) < Co(I) < Rh(10^3)$. В скобках указаны константы скорости гидроформилирования. Наблюдается повышенная каталитическая активность $4d^{>5}$ -металлов по сравнению с $3d^{>5}<10^-$ и $5d^{>5}<10^-$ -контактами (схема 38).

1,2-Миграция вида $NM=C=O \rightarrow M-CH=O$ затруднена по термодинамике.

Изомеризация $XM(\overset{|}{C}\equiv\overset{|}{C})$

β -Сдвиг лежит в основе реакций между координированными алкинами и σ -лигандами. Он является ключевым в процессах гидрирования, окисления, карбонилирования, полимеризации и т. д. [5, 9, 18] (схема 39).

Рассмотрим орбитальную картину β -сдвига в ацетиленовых комплексах (1.26). Переход ацетиленового π -комплекса в σ -алкенильное металлоорганическое соединение проще осуществляется на d -центрах. На s -центрах миграция группы X

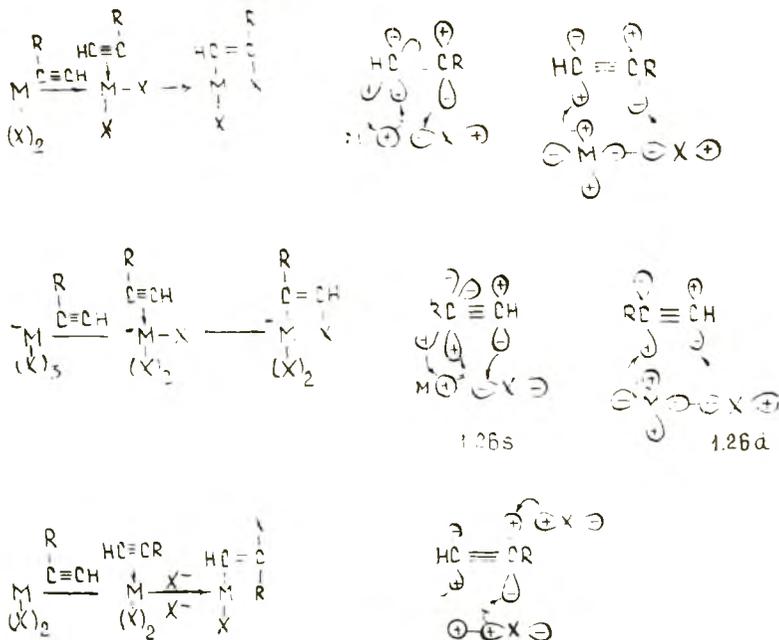


Схема 39. β -Сдвиг в π -алкинах

встречает барьер симметрии. Заслон симметрии удается снизить при помощи π^2 -связывающей орбитали алкина. В активированном комплексе эта орбиталь выполняет функции донора, а π^{*0} -орбиталь $C\equiv C$ и σ^{*0} -орбиталь $M-X$ вместе принимают пару электронов. Вследствие того, что π^2 -связывающая орбиталь расположена перпендикулярно действующим орбиталям, энергетический барьер останется высоким.

Ацетиленовые π -комплексы ($Hg(II)$, $Cu(I)$, $Zn(II)$) s -катионов переходят в σ -алкенильные соединения под действием внешнесферных нуклеофилов. Поэтому взаимодействие алкинов с полярными молекулами HX ($X=Hal$, OH) приводит к образованию *транс*-продуктов (*транс*-присоединение). Когда концентрация свободных анионов во внешней сфере мала (H^- , CN^- , C_2H^-) вследствие низкой степени кислотной диссоциации некоординированных молекул (H_2 , HCN , C_2H_2), то нуклеофил атакует β -атом углерода из внутренней сферы (*цис*-присоединение).

Результаты орбитального рассмотрения реакции перехода π -алкиновых комплексов в σ -алкенильные соединения качественно соответствуют многочисленным опытным данным по реакциям присоединения полярных HX ($X=Hal$, OH , $RCOO$), малополярных ($X=OR$) и неполярных (H_2) молекул. Вследствие затруднений, возникающих при *цис*-внедрении, d -метал-

лы (Rh, Pt) активнее *s*-металлов и оксидов (Ag, Cu, Au, ZnO, CdO) при гидрировании алкинов [5].

Алкин на катионах заряжен положительно, а на металлах — отрицательно, поэтому π^2 -связывающая орбиталь алкина на катионах имеет более низкую энергию, чем на металлах. Вследствие более высокой подвижности π^2 -связывающей орбитали гидрирование алкинов на *s*-металлах протекает с относительно низкой энергией активации.

Изомеризация $\text{XM}(\overset{\vee}{\text{C}}=\overset{\vee}{\text{C}})$

В результате β -сдвига алкеновые π -комплексы изомеризуются в σ -алкильные металлоорганические соединения. π - α -Перегруппировка встречается в реакциях окисления, гидрирования, карбонилирования, полимеризации олефинов и в других процессах. Как будет ниже показано, орбитальные правила дают четкую информацию о характере поведения *d*- и *s*-катализаторов (схема 40).

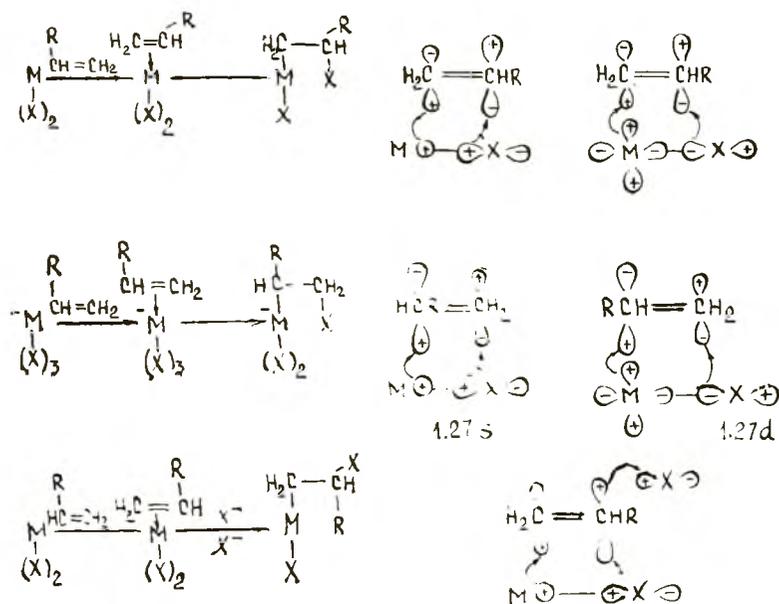


Схема 40. β -Сдвиг в π -алкенах

Изомеризация олефинового комплекса в σ -алкильное металлоорганическое соединение на *s*-катализаторах встречает запрет по симметрии (1.27s). На *d*-катализаторах эта реакция не встречает затруднений по симметрии. Возможно, поэтому присоединение молекул HX ($\text{X}=\text{Hal}$, OH , Ac) к ациклическим

ненапряженным олефинам в присутствии *s*-катионов (Hg(II), Tl(III), Pb(IV)) приводит к *транс*-продуктам, а скорость окисления олефинов при замене *s*-катионов на *d*-катионы (Pd(II), Pt(II)) резко возрастает [5, 38]. Гидрирование алкенов в присутствии *s*-металлов и оксидов (Ag, Cu, Au, ZnO, CdO) не протекает или идет в жестких условиях [5].

Изомеризация $\text{XМ}(\text{>C=O})$

σ — π -Изомеризация альдегидных (кетонных) комплексов имеет место в процессах гидрирования, этилирования карбонильных соединений и др. Карбонильная группа может координироваться неподеленной парой кислородного атома (*n*-координирование), π^2 -связывающей орбиталью (π -координирование). Характер координации зависит от акцепторной способности заместителей при углеродном атоме, зарядных и орбитальных параметров активных центров катализатора.

Вклад *n*-координирования растет с увеличением донорной силы заместителей R и R' (R—COH, RCOR') и зарядной активности катализатора, доля π -связывания увеличивается при повышении акцепторной способности заместителей и склонности катализатора к орбитальному сочетанию. При *n*-координировании взаимодействие карбонильной группы с σ -лигандами затруднено, так как нарушается принцип наименьшего движения. Поэтому анализируются волновые картины реакций π -связанных молекул альдегидов, кетонов, кислот, (R'COOH) и сложных эфиров (R'COOR) [5].

Из волновых рисунков (1.28) хорошо видно, что *d*-катализаторы в отличие от *s*-контактов осуществляют β -сдвиг без запретов по симметрии. *s*-Центры для преодоления этой преграды могут воспользоваться *n*-неподеленной орбиталью кислорода. В активированном комплексе она служит донором, а π^{*0} -разрыхляющий уровень C=O-группы и σ^{*0} -антисвязывающий контур фрагмента M—X вместе формируют акцепторную орбиталь. Однако участие *n*-орбитали запрещено по принципу наименьшего движения. Подвижность неподеленной орбитали увеличивается с повышением донорных свойств заместителей и зарядных параметров активного центра (схема 41).

Кислородный атом карбонильной группы предпочитает зарядное сочетание, поэтому β -сдвиг и на *d*-центрах облегчается с увеличением его зарядных свойств. Поскольку скорость активации второго компонента реакции, например H₂, возрастает, напротив, с усилением орбитальных свойств активного центра, то оптимальные катализаторы гидрирования карбонильных соединений содержат промежуточные по орбитальной активно-

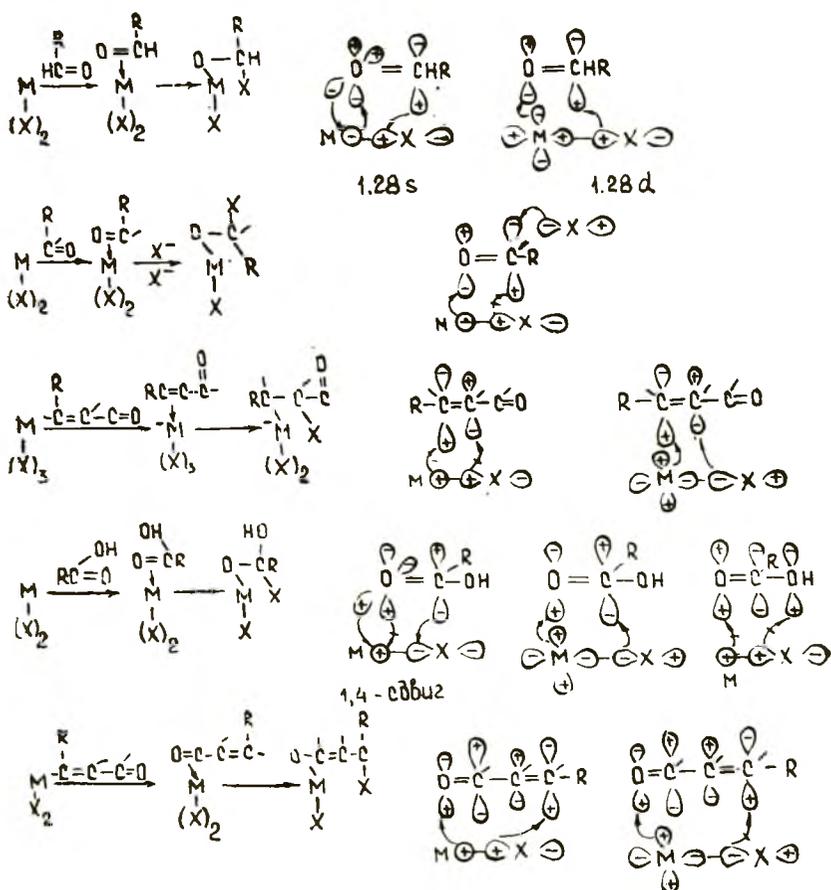


Схема 41. β-Сдвиги в π-карбонильных соединениях

сти металлы и их соединения (Ru, Os). На оксидных *s*-центрах (CdO, ZnO), на которых гидрирование C=C-связи запрещено по симметрии, осуществляется селективное гидрирование α-β-непредельных карбонильных соединений до ненасыщенных спиртов. Так как *s*-оксиды встречают запрет по симметрии при активации H₂, то гидрогенизация осуществляется в жестких условиях.

Для гидрирования C=O-группы необходимо обеспечить π-координирование. Обычно π-координированию >CO мешают дополнительные *n*-неподеленные пары других атомов, например *n*-несвязывающие орбитали кислородного атома гидроксильной группы в кислотах (RCOOH) и алкоксильного фрагмента в сложных эфирах (RCOOR'). Эти *n*-неподеленные пары имеют более высокую энергию и предпочтительно координируются с активным центром. Возможно, поэтому сложные эфиры и органические кислоты гидрируются значительно мед-

леннее других непредельных веществ. Гидрирование таких функциональных групп осуществляется легче, если заслонить гидроксильный (карбинольный) атом кислорода от катализатора. Для этой цели могут быть использованы зарядные катионы, протонные растворители, склонные к зарядному сочетанию с кислородным атомом гидроксильной и алкоголятной функций.

Изомеризация $\text{XM}(-\text{C}\equiv\text{N})$

π — σ -Перегруппировка в нитрильных комплексах является главным этапом реакций гидрирования, гидратации нитрилов и других процессов. Нитрил склонен к зарядному координированию посредством n -неподеленной пары азота и орбитальному связыванию при помощи π -системы. π — σ -Изомеризация в комплексах с n -координированным нитрилом затруднена, так как сопровождается нарушением правила наименьшего движения. Поэтому ниже метод орбитального моделирования применен для анализа π — σ -превращений в π -нитрильных комплексах.

Для предотвращения n -координирования можно применять катионы и протонные растворители, предпочитающие зарядное сочетание с зарядным атомом азота нитрила. Однако эта заслонка локализует n -неподеленную орбиталь азота, которая часто помогает катализаторам преодолевать барьеры симметрии. Дополнительная пара электронов гетероатома существенно меняет симметрию ВЗМО донора. Эта n -неподеленная орбиталь, согласно правилу отталкивания электронных пар [25], обычно находится в плоскости, перпендикулярной π -связи. Локализация несвязывающей пары посредством комплексообразования с зарядным катионом или протонным растворителем препятствует участию неподеленной орбитали в активированном комплексе.

На орбитальных схемах приведены механизмы π — σ -перегруппировки в π -нитрильных комплексах на s - и d -центрах. В результате π -координирования нитрила изменяется электронное строение С-атома. Он в результате $s^2p^2 \rightarrow sp^3$ -промотирования переходит из двух- в четырехвалентное состояние. Вследствие высокой энергии промотирования π -нитрильные комплексы формируют лишь орбитальные металлы, способные к π -дативному связыванию (схема 42).

Из волновых рисунков следует (1.29), что d -металлы не испытывают затруднений во время β -сдвига в π -нитрильных комплексах. s -Металлы преодолевают запрет по симметрии при помощи n -неподеленной орбитали N-атома. Вследствие высокой зарядной активности N-атома орбитальные препятствия не мешают зарядным s -катионам эффективно катализи-

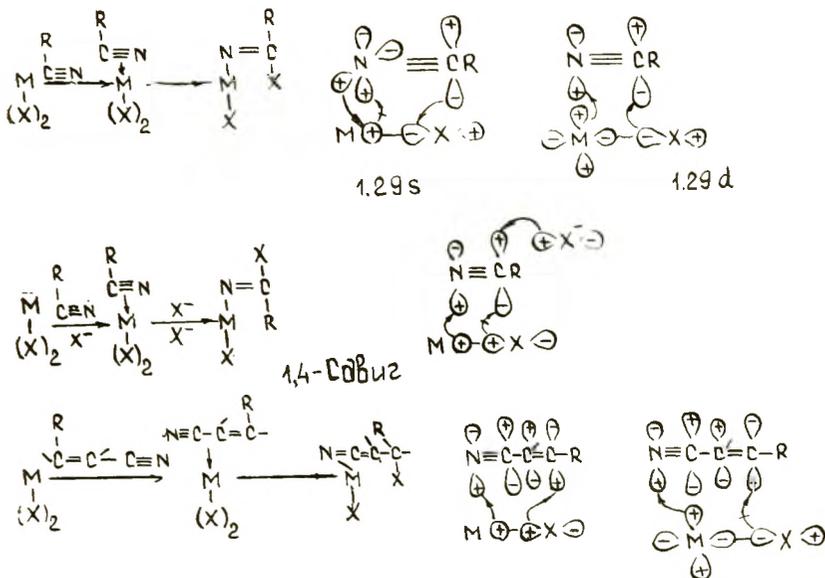


Схема 42. β -Сдвиг в π -нитрилах

ровать π — σ -перегруппировку в π -нитрильных комплексах. π — σ -Переход на s -катионах не происходит, когда исчезает или локализуется n -несвязывающая пара. Активными катализаторами гидратации нитрилов являются s -катионы (Cd(II), Zn(II), Cu(I), Ag(I), Au(I), Hg(II)), а эффективными катализаторами гидратации дициана являются уже d -катионы (Cu(II), Pd(II)). У дициана ($N\equiv C-C\equiv N$) C-атом в отличие от $RC\equiv N$ имеет четырехвалентное состояние и не нуждается в энергии промотирования $s^2p^2 \rightarrow sp^3$. Поэтому дициан легче формирует π -комплексы, нежели нитрилы [5].

Изомеризация $X_M(CO_2)$

Реакция перехода π -комплексов CO_2 в σ -комплексы лежит в основе процесса метанирования, синтеза метанола и др. В результате координации с орбитальным металлом понижается кратность связей в молекуле CO_2 и повышается склонность атома углерода к орбитальному взаимодействию. Орбитальное исследование β -сдвига может помочь при выборе оптимальных катализаторов реакции CO_2 (схема 43).

Из волновой картины (1.30) следует, что сдвиг 1.3 в комплексах CO_2 проще происходит на d -металлах. На s -металлах эта реакция нуждается в участии n -неподеленной пары кислорода, расположенной перпендикулярно плоскости взаимодействия. Активация CO_2 в отличие от CO не нуждается в больших затратах энергии $s^2p^2 \rightarrow sp^3$ -промотирования C-атома, поэтому реакции CO_2 протекают часто легче, чем CO . На-

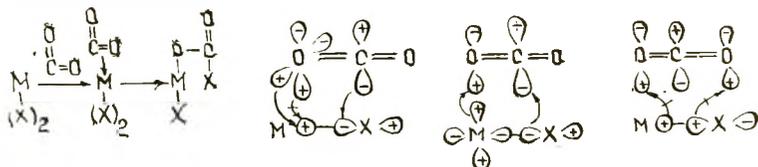


Схема 43. β -Сдвиг в π -комплексах CO_2

пример, CO_2 гидрируется до CH_3OH и CH_4 в менее жестких условиях по сравнению с CO [125]. В активированном комплексе $\pi \rightarrow \sigma$ -изомеризации происходит взаимодействие O-атома, предпочитающего зарядное сочетание, поэтому β -сдвиг будет проще осуществляться на зарядных d -металлах. Однако для гидрирования CO_2 до CH_4 следует искать катализаторы среди d -металлов, склонных как к зарядному, так и к орбитальному связыванию, так как для активации H_2 нужны орбитальные центры.

Карбонильная группа в промежуточном карбонатном комплексе $\text{MOCX}=\text{O}$ (где $\text{X}=\text{H}, \text{R}$) так же устойчива, как в кетонах, альдегидах, сложных эфирах и органических кислотах, поэтому требуется дополнительный атом металла для активации второй $\text{C}=\text{O}$ -связи.

Орбитальные диаграммы реакции $\text{M}-\text{OCX}+\text{MX} \rightarrow \text{MOCX}_2\text{OM}$ подобны схемам процесса $\text{XM}+\text{CO} \rightarrow \text{M}-\text{CX}=\text{O}$. Продукт реакции $\text{MOCX}_2\text{OM} \rightarrow \text{CX}_2\text{O}+\text{MOM}(\text{CH}_2\text{O})$ далее гидрируется либо до CH_4 , либо до CH_3OH . Для селективного получения метанола следует вводить в систему зарядные катионы, препятствующие гидрированию связи $\text{M}-\text{OCH}_3$, образующейся при взаимодействии $\text{CH}_2=\text{O}+\text{MH} \rightarrow \text{M}-\text{OCH}_3$.

Изомеризация $\text{XM}(\text{SO}_2)$

$\pi \rightarrow \sigma$ -Переход в комплексах SO_2 является ответственным за окисление $2\text{SO}_2+\text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$. Орбитальные картины $\pi \rightarrow \sigma$ -перегруппировок в комплексах SO_2 могут помочь при поиске оптимальных катализаторов этого процесса (схема 44).

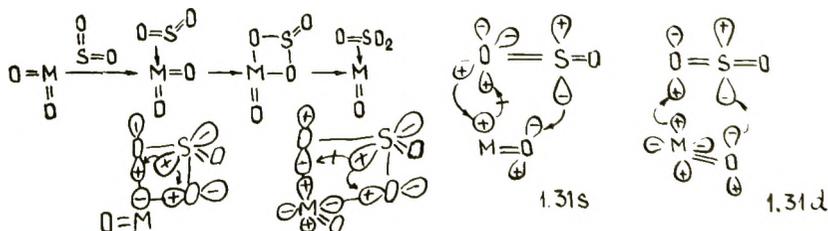


Схема 44. β -Сдвиг в комплексах SO_2

Орбитальные картины (1.31) показывают, что образование сульфатных комплексов проще осуществляется на *d*-металлах и их оксидах. *s*-Металлы и их оксиды испытывают барьер симметрии. Они его преодолевают посредством *n*-несвязывающей орбитали кислорода, находящейся перпендикулярно плоскости реакции. Экспериментальный ряд удельной активности металлов в реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$ при 430—580°C: $\text{Pt} > \text{Pd} > \text{Rh} > \text{Ir} \gg \text{Au} > \text{W} > \text{Cr} > \text{Ag}$ хорошо согласуется с этим выводом.

При прогнозировании каталитической активности оксидов необходимо учесть, что вследствие склонности атома кислорода и оксидов к зарядному сочетанию вклад орбитальных взаимодействий невысок. Решающим моментом является зарядное сочетание атомов кислорода с катионом металла и атомом серы. Главным ключом при определении оптимального оксидного катализатора является способность катионов к комплексообразованию с сульфат-ионом SO_4^{2-} .

Каталитическая активность определяется отношением констант устойчивости кислородных и сульфатных комплексов. Сульфат-ион SO_4^{2-} больше склонен к орбитальному сочетанию, чем ион O^{2-} , поэтому при повышении орбитальных свойств катионов ион SO_4^{2-} вытесняет кислородные атомы из внутренней сферы. Этот вывод неплохо коррелирует с экспериментальными данными по окислению $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ на оксидах. Наибольшей удельной активностью обладает V_2O_5 , слабой активностью характеризуются катионы Cu(II) , Ni(II) , Co(II) , Mn(IV) , склонные к образованию сульфатов. Низкую активность показывают $d^3 > d^5 \gg d^0 \gg s^0$ -оксиды (Cr_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3 \gg \text{TiO}_2$, CeO_2 , ThO_2 , PbO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , WO_3 , MoO_3 , $\text{U}_3\text{O}_8 \gg \text{Al}_2\text{O}_3$, SiO_2) [2, 11].

* * *

Многочисленные реакции активированных молекул между собой в координационной сфере катализатора являются аналогами внутримолекулярных α - и β -сдвигов. Скорость и направление перегруппировок зависят от симметрии, энергии и геометрии ВЗМО донорного и НСМО акцепторного фрагментов промежуточного комплекса. Посредством орбитальных правил можно в ряде случаев качественно объяснить молекулярный механизм π — α -изомеризации.

Катализатор и периодический закон

Каталитический процесс кроме стадий активации реагентов включает реакции взаимодействия между координированными реагентами и десорбцию продуктов. Основные черты ме-

ханизма действия большинства катализаторов удастся проследить, если проанализировать поведение а) d -металлов, б) s -металлов, в) d -оксидов, г) s -оксидов. Характерные черты приведенных контактов можно затем применять при анализе большего числа сплавных, смешанных и нанесенных катализаторов, содержащих d - и s -металлы, d — s -оксиды [5]. Можно отметить следующие закономерности:

1) Удельная активность оксидов d^0 -, d^5 - и d^{10} -металлов четвертого периода периодической системы в целом ряде процессов значительно ниже активности оксидов d^3 -, d^6 - и d^7 - [2, 20]. Эта закономерность является общей для реакций дегидрирования циклогексана, окисления H_2 , CO и CH_4 , O_2^{18} — O_2^{16} -обмена и H_2 — D_2 -обмена, разложения нитропарафинов и N_2O и т. д. Причем интервал изменения константы скорости реакции при 150—300°C достигает семи-девяти порядков, а энергии активации — 60—100 кДж/моль, следовательно, оксиды d^0 -, d^5 - и d^{10} -металлов, имеющих, как и s -оксиды, сферическую симметрию граничных орбиталей, по каталитическим свойствам существенно отличаются от оксидов d^3 -, d^6 -, d^7 -металлов, выделяющихся несферической симметрией граничных орбиталей.

Аналогичная закономерность наблюдается в поведении металлов в реакции гидрирования разных субстратов. Наибольшей удельной каталитической активностью обладают $d^{>5}$ -металлы, а минимальной — $d^{10}s$ -металлы [5].

2) d -Металлы при гидрировании и окислении разных субстратов проявляют значительно более высокую каталитическую активность, чем d -оксиды.

3) $d^{10}s$ -Металлы и оксиды проявляют более высокую селективность при гидрировании и окислении разных типов связей, чем d -металлы и оксиды.

4) Смешанные контакты, содержащие оксиды d - и s -металлов или d - и s -металлы, проявляют более высокую активность и селективность по сравнению с чистыми металлами и их оксидами.

Перечисленные закономерности указывают на то, что каталитическая активность катализатора зависит от заселения, энергии, симметрии и геометрии его граничных орбиталей. Определенную помощь при качественной оценке перечисленных параметров катализатора могут оказать орбитальные правила (переноса спаренных электронов, симметрии, наименьшего движения, орбитального и зарядного связывания).

Буква s перед названием вещества (s -металлы, s -катализаторы, s -контакты, s -оксиды) обозначает, что граничные орбитали работающих центров имеют сферически симметричную конфигурацию.

Буква d перед названием вещества (d -металлы, d -оксиды, d -контакты, d -катализаторы) указывает на то, что граничные орбитали действующих центров имеют несферическую топологию.

Сферически симметричное распределение электронов имеет место у s^1 -, s^2 -, p^6 -, d^0 -, d^5 -, d^{10} -, $d^{10}s^1$ -, $d^{10}s^2$ -элементов и оксидов. Несферическое расположение электронной плотности наблюдается у $p^{<6}$ -, d^{2-4} -, d^{6-9} -элементов и оксидов. Симметрия рабочих (граничных) орбиталей зависит от числа и акцепторной (донорной) способности лигандов. Так, в оксидах Fe_2O_3 и FeO конфигурации действующих (граничных) орбиталей существенно различаются. У Fe^{III} число d -электронов равно 5 (d^5), а у Fe^{II} — 6 (d^6). Неодинаковые электронные конфигурации у CuO (d^9) и Cu_2O (d^{10}), Pd (d^{10}) и PdO (d^8), Cr_2O_3 (d^3) и CrO_3 (d^0), MnO (d^5) и Mn_2O_3 (d^4), VO_2 (d^1) и V_2O_5 (d^0), Au_2O (d^0) и Au_2O_3 (d^8), Ag_2O (d^{10}) и Ag_2O_3 (d^8).

Число d -электронов у атома металла равно: а) в ионных комплексах общему числу электронов минус формальный заряд и б) в существенно ковалентных комплексах общему числу d -электронов. Атомы металлов в металлических катализаторах имеют исходную электронную конфигурацию, а при оценке числа d -электронов у атомов в оксидах необходимо учитывать рабочий заряд атомов.

Каталитические свойства металлов и оксидов различаются потому, что при координации кислорода существенно меняются заселение, симметрия, энергия и геометрия ответственных за реакцию орбиталей. Катионизация d -элементов способствует сжатию электронной оболочки, сближению d -, p - и s -уровней и формированию водородоподобной (сферически симметричной) электронной конфигурации. Кроме того, катионизация d -элементов приводит к существенному снижению энергии, ослаблению орбитальных и усилению зарядных характеристик рабочих орбиталей. Например, зависимость удельной каталитической активности металлов и оксидов в отношении окисления H_2 от энергии связи кислорода с поверхностью катализатора (q_s) проходит через максимум: 1) $\text{Pt} \sim \text{Pd} > \text{Rh} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe}$, 2) $\text{NiO} < \text{MnO}_2 < \text{Co}_3\text{O}_4 > > \text{CuO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{TiO}_2$. Причем оптимальный катализатор на основе оксидов (Co_3O_4) и лучший металлический контакт (Pt) имеют близкие значения q_s . Однако удельная каталитическая активность у Pt на 9 порядков выше, чем у Co_3O_4 . Энтропия активации реакции окисления H_2 на Co_3O_4 равна 38 э. е., а на $\text{Pt} \Delta S^\ddagger = -16$ э. е.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что оптимальная энергия связи реагентов (кислорода) с катализатором является не единственным параметром, обеспечивающим

высокую активность контакта. Оптимальное значение константы скорости суммарного процесса окисления H_2 ($k_{\text{опт}}$) зависит от оптимального значения свободной энергии активации

$\Delta F_{\text{опт}}^*$ следующим образом: $k_{\text{опт}} = g e^{\frac{-\alpha \Delta F_{\text{опт}}^*}{RT}}$ [11]. Постоянные g и α на металлах и оксидах имеют разные значения. По величинам энергий связи кислорода с поверхностью (q_s) можно оценить относительные значения констант скоростей реакции катализатора с O_2 и поверхностного оксида с H_2 в том случае, если при варьировании природы контакта существенно не меняются либо орбитальные, либо зарядные свойства активных центров. Поэтому правило линейности свободных энергий применяется для сопоставления каталитической активности либо оксидов (зарядные), либо металлов (орбитальные). Это правило не применяется для сопоставления между собой оксидов и металлов. При зарядных взаимодействиях прочность образующихся связей возрастает симбатно разнице между энергиями партнеров. При орбитальных взаимодействиях прочность формирующихся связей увеличивается, напротив, антибатно разнице между энергиями реагентов. Например, прочность связей гомоатомных молекул типа N_2 , H_2 , O_2 не уступает прочности связей гетероатомных соединений вида HCl , CO , NO .

Правило линейности свободных энергий можно применять для подбора катализаторов только среди веществ, склонных либо к зарядному, либо к орбитальному сочетанию. Путем совместного использования орбитальных правил (переноса спаренных электронов, симметрии, наименьшего движения, зарядного и орбитального связывания) удастся сопоставить между собой орбитальные и зарядные катализаторы. При зарядном сочетании не происходит переноса электронов, связь формируется лишь за счет электростатических сил, прочность связи усиливается с увеличением разницы между энергиями партнеров. Связь при орбитальном взаимодействии создается за счет перехода электронов от одного реагента к другому, поэтому прочность связи зависит от симметрии и расположения реагирующих орбиталей и возрастает, напротив, при снижении разницы между энергиями реагентов.

ГИДРОГЕНОЛИЗ, ДЕГИДРИРОВАНИЕ, ИЗОМЕРИЗАЦИЯ, ЦИКЛИЗАЦИЯ И ГИДРИРОВАНИЕ

Предсказание каталитических свойств относится к числу важнейших проблем химии. Существующие способы подбора катализаторов нуждаются в эмпирических сведениях и основываются на кинетическом выявлении лимитирующих стадий, физическом и химическом исследовании промежуточных продуктов и методе корреляций. Перечисленные приемы требуют строгого количественного изучения однотипных каталитических превращений и базируются на предположении о консерватизме промежуточных стадий в таких процессах [1—20].

Дополнительную помощь при поиске оптимального катализатора может оказать метод орбитального исследования каталитического превращения. Для выбора катализатора процесс расчленяется на несколько предполагаемых элементарных актов. Этапы конструируются таким образом, чтобы в донорно-акцепторных (одно- и двусторонних) и обменных синхронных взаимодействиях реагировало четное число электронов. Путем сравнения поведения элементов и их комплексов разного электронного строения на всех стадиях процесса изыскивается оптимальная конфигурация, которая обеспечивает минимальный энергетический барьер на каждом участке каталитического конвейера [5].

Низкая энергия переходного состояния простой реакции наблюдается в том случае, если рабочие орбитали катализатора и реагирующие орбитали партнеров удовлетворяют правилам симметрии, наименьшего движения, зарядного и орбитального связывания. Орбитальные правила используются для анализа полимолекулярных и мономолекулярных промежуточных реакций. В последнем случае промежуточное соединение делится на два фрагмента, разделенные связью, формирующейся в лимитирующей стадии, которые затем рассматриваются как реагирующие одна с другой. Правила зарядного и орбитального связывания помогают выбрать преимуществен-

ное место атаки реагентов катализатором. Для этого можно использовать редокс- и ионизационные потенциалы партнеров. Склонность к зарядному сочетанию у доноров растет симбатно, а у акцепторов антибатно редокс-потенциалу. Способность к орбитальному комплексообразованию у нуклеофилов увеличивается обратно, а у акцепторов прямо пропорционально редокс-потенциалу.

Принцип наименьшего движения позволяет сократить число конкурирующих орбиталей. Правило орбитальной симметрии дает возможность путем сопоставления знаков реагирующих орбиталей без расчетов качественно оценить энергию активированного комплекса, составленного при помощи первых двух правил.

Узловая структура граничных орбиталей (ВЗМО и НСМО) многих органических и неорганических молекул устанавливается при помощи метода π -эквивалентов МО, заключающегося в воспроизведении в орбиталях действующего фрагмента узловых свойств π -орбиталей этилена, аллила и бутадиена. Симметрия ВЗМО и НСМО большинства реагирующих фрагментов подобна ВЗМО и НСМО одного из трех указанных модельных веществ.

Симметрия ВЗАО и НСАО металлов и оксидов устанавливается путем подсчета числа d -электронов, равного исходному количеству d - и s -электронов минус число полярных ковалентных связей. От числа d -электронов зависит симметрия ВЗАО и НСАО. Для качественного анализа принимается, что металлы и оксиды, имеющие в рабочем состоянии s^0 -, d^0 -, d^5 - и d^{10} -состояния, характеризуются сферическим распределением электронов (s -конфигурация), а центры, обладающие d^{1-4} - и d^{6-9} -состояниями, отличаются несферическим расположением электронной плотности (d -конфигурация) [21, 23].

Каждый участок каталитического конвейера выставляет определенные требования к катализатору. Условиям первых двух стадий, в которых происходит последовательная координация реагентов, удовлетворяет большое число элементов. Однако запросы третьего этапа, в котором осуществляется реакция между координированными партнерами, выполняет уже небольшой круг конкурентов. В очередном звене сопоставляются элементы, прошедшие испытания всех предыдущих ступеней каталитической лестницы. Каждый шаг отсеивает ряд элементов. После четвертой и пятой позиций остается несколько элементов. Запросам всех элементарных актов отвечают обычно один или два элемента из 104 элементов периодической системы. Ниже орбитальным методом проанализированы наиболее типичные и практически важные процессы гидрирования органических и неорганических веществ.

Н—D-обмен

Н—D-обмен ($H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$) и *орто*—*пара*-конверсия $H_2(pH_2 \rightleftharpoons o-H_2)$ катализируются металлами и оксидами. Катализаторы и механизмы этих реакций подробно описаны [2, 20, 93]. Эти реакции служат доказательством существования диссоциативной активации (адсорбции) H_2 . На металлах и оксидах закономерности Н—D-обмена разные. Металлы, катализирующие *пара* — *орто*-конверсию H_2 , по активности располагаются в ряд $W > Co > Fe > Pt > Ni \gg Pd > Au > Cu$. Скорость Н—D-обмена с дейтерием уменьшается в последовательности $Ni > Pt > Co > Au > Fe > Ag$; $Ni > Co > Fe \gg Cu$; $Pt, Fe, Co, Ni > Cu, Cr$, латунь $> Cd > Zn > Sn$. Удельная каталитическая активность $d^{>5}$ -металлов (Pt, Ni) выше активности s -металлов (Cu, Ag, Au) на 6 порядков.

Все редкоземельные металлы и их соединения катализируют *пара* — *орто*-конверсию H_2 . Причем каталитическая активность при 70—400°C падает в ряду металл > гидрид >> карбид >> оксид на четыре порядка. На оксидах-полупроводниках Н—D-обмен протекает значительно медленнее, чем на металлах. При —78—20°C удельная каталитическая активность оксидов снижается так: $Co_3O_4 > NiO > Cr_2O_3 \gg V_2O_3 > ZnO > Cu_2O > Ga_2O_3 > CuO > MnO > Fe_2O_3 \gg V_2O_5, GeO_2, TiO_2$. В представленной последовательности удельная каталитическая активность падает на три порядка, а последние оксиды при указанных условиях не работают [20]. Для объяснения приведенных закономерностей Н—D-обмена применим орбитальные правила. Хемосорбцию на поверхностных атомах металла или катионах оксида можно представить как реакцию комплекса, сопровождающуюся увеличением числа лигандов, причем одним из лигандов является субстрат, а остальными — металлы и анионы кристаллической решетки. Во время адсорбции происходит увеличение координационного числа, при десорбции — уменьшение. Поэтому орбитальные правила применимы и к явлениям адсорбции и гетерогенного катализа.

Рассмотрим сначала базис промежуточных соединений и активированных комплексов Н—D-обмена H_2 на металлах (схема 45).

Н—D-обмен протекает через стадии окислительного присоединения D_2 и H_2 восстановительного элиминирования HD. Гомолиз D_2 и H_2 проще протекает на d -металлах. s -Металлы выстраивают заслон симметрии. d -Металлы не все одинаково действуют. При окислительном присоединении D_2 и H_2 и восстановительном элиминировании HD функционируют спаренные электроны. Лучше работают $d^{>5}$ -металлы, так как для заселения спаренными электронами ВЗАО $d^{>5}$ -металлов нужна меньшая энергия.

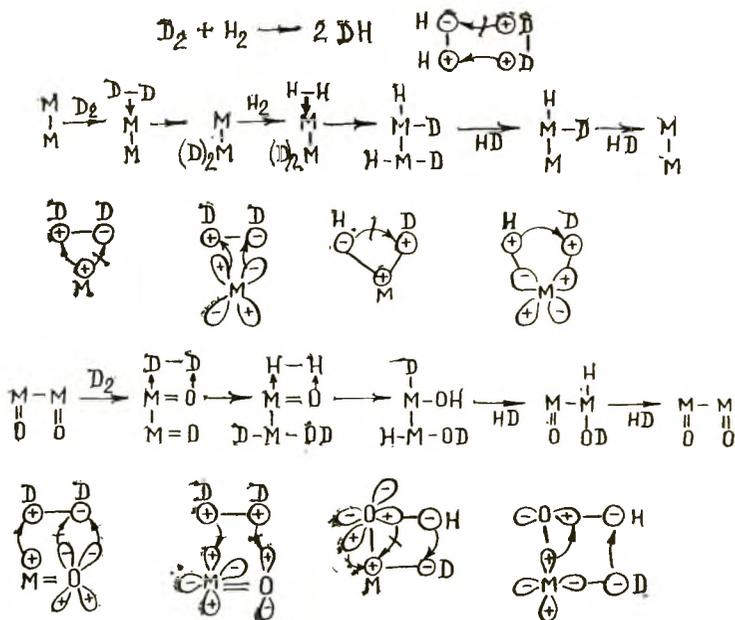


Схема 45. H—D-обмен

При гомолизе и димеризации участвуют атомы водорода и дейтерия, предпочитающие орбитальное связывание. Поэтому повышенной каталитической активностью должны обладать $d^{>5}$ -металлы, склонные к орбитальному сочетанию. Выводы орбитального исследования вполне совпадают с опытом. Каталитическая активность $d^{>5}$ -металлов (Ni, Pt) значительно выше $d^{<5}$ - (Cr) и особенно d^{10} -металлов (Cu, Ag, Au).

Металлы и оксиды металлов существенно различаются удельной каталитической активностью потому, что на металлах и оксидах работающие центры имеют разный эффективный заряд. На металле действует нульвалентный атом, склонный к орбитальному связыванию. На оксиде H—D-обмен ведет фрагмент M=O. На металле H₂ и D₂ подвергаются гомолизу, а на M=O — гетеролизу. Так как гомолиз и гетеролиз представляют собой окислительное присоединение, то с увеличением положительного заряда затрудняется перенос электронов на H₂ и D₂. Поэтому оксиды значительно менее активны, чем металлы. Для выявления оптимальной электронной конфигурации катализатора проанализируем механизм H—D-обмена на оксидах.

H—D-обмен на оксидах включает два ключевых этапа: гетеролиз H₂ и D₂ на оксиде и димеризацию атомов H и D. Прямой и обратный процессы осуществляются легко на d -центрах и трудно на s -центрах. s -Оксиды преодолевают запрет по симметрии, используя n -неподеленную орбиталь кислорода, нахо-

дующую в плоскости, перпендикулярной оси реакции. Гетеролиз N_2 и D_2 приводит к формированию ионов $\text{N}^-(\text{D}^-)$ и $\text{N}^+(\text{D}^+)$, различающихся орбитальными свойствами. Ионы $\text{N}^-(\text{D}^-)$ предпочитают орбитальное, а $\text{N}^+(\text{D}^+)$ — зарядное сочетание. Поэтому гетеролиз N_2 и D_2 легче осуществляется на основных d -оксидах.

Вывод орбитального рассмотрения качественно совпадает с опытом. Высокой удельной активностью характеризуются d^{6-7} - (Co_3O_4), d^8 - (NiO) и d^3 - (Cr_2O_3), средней — d^5 - (Fe_2O_3 , MnO), d^{10} - (ZnO , Cu_2O), а низкой — d^0 - (V_2O_5 , TiO_2 , GeO_2). Практически неактивны d^0 -, d^5 - и d^{10} -оксиды, отличающиеся сферическим распределением электронной плотности.

Гидрирование N_2

Проблема фиксации N_2 является одной из важнейших задач, решение которой существенно как для обеспечения промышленности связанным азотом, так и для понимания теоретических аспектов катализа и биологии. Главная реакция азота, открытая Габером [120], — образование аммиака из N_2 и H_2 : $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$. Она протекает с выделением тепла ($\Delta H = -46$ кДж/моль) и уменьшением объема. В промышленности этот процесс осуществляют при давлении 20—50 МПа и температуре 500°C [119—124, 145—149].

Молекулы N_2 и H_2 без катализаторов не реагируют между собой, так как ВЗМО N_2 не совпадает по симметрии с НСМО N_2 .

В относительно мягких условиях N_2 реагирует лишь с Sc, Y, La, а также с легкими щелочными и щелочно-земельными металлами с образованием устойчивых нитридов. Остальные элементы не взаимодействуют с N_2 . Переходные элементы, проявляющие каталитическую активность в синтезе NH_3 , дают нитриды со структурой соединений внедрения, в которых N-атом занимает межузловые позиции в расширенной металлической решетке.

Начальные теплоты хемосорбции N_2 на металлах значительно выше теплот образования нитридов, так как большую часть теплоты хемосорбции составляет та избыточная энергия, которая обусловлена связывающей способностью атомов металлической поверхности. Поэтому переходные элементы, не реагирующие с N_2 , прочно его адсорбируют. При адсорбции N_2 соседние атомы металла усиливают донорную способность парного активного центра. Прочность связи азота с поверхностью возрастает по периоду системы элементов справа на лево и снизу вверх по группам.

Удельная каталитическая активность d -металлов в синтезе и разложении NH_3 зависит от энергии связи $\text{M}-\text{N}$ и общего

количества валентных d - и s -электронов. Она проходит через острый максимум, приходящийся на d^6s^2 и d^7s^1 (Fe, Ru, Os). Остальные d^{5-10} -элементы (Mo, Mn, W, Co, Ni, Rh, Re, Ir, Cu, Cr, Pt) отличаются средней активностью. Низкой активностью обладают d^{10} -металлы (Cu, Pd). Удельная активность Fe на 6 порядков выше Cr (d^5) и Cu (d^{10}).

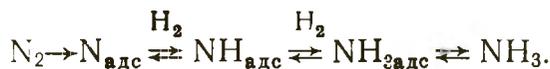
Стандартная теплота образования нитрида (кДж/г·атом) зависит от природы металла следующим образом: ZrN(−343) < HfN(−325) < LaN(−301), YN(−30) < < TiN(−305) < ScN(−285) < NbN(−247) < TaN(−243) < < VN(−172) < CrN(−121) < Mn₅N₂(−117) < Mo₂N(−71) < < WH(−71) < Fe₄N(−12), Zn₃N(−12) < Ni₃N(O) < < Hg₃N(+8) < Cu₃N(+75) < Co₃N(+79) < Ag₃N(+285). Обращает на себя внимание, что металлы, выделяющиеся близкой энергией M—N-связи (Fe и Zn), показывают существенно разную каталитическую активность. Катализатор, видимо, должен обладать граничными орбиталями нужной симметрии, удовлетворяющей правилам симметрии и наименьшего движения, оптимальной энергией, соответствующей правилу орбитального и зарядного связывания.

Смешанные контакты имеют более высокую активность, чем чистые металлы: Fe—Mn > Fe—W > Fe—Co > Fe > Mn > > Co >> Ni >> Cr > Cu. В промышленности применяют контакты типа Fe—Al₂O₃—K₂O, Fe—Al₂O₃—K₂O—CaO—MgO. Несмотря на малое общее содержание (1% Al₂O₃ и K₂O), промотеры концентрируются на поверхности и занимают большую ее часть (до 70%). Добавки Al₂O₃ и MgO увеличивают удельную поверхность, а K₂O — удельную активность. Хемосорбированный на металлах N₂ несет отрицательный заряд. Хемосорбция N₂ зависит от работы выхода электрона и ускоряется при повышении электронной плотности на металле.

Промотирующий эффект K₂O обусловлен переходом электронов от оксида на металл. В присутствии K₂O возрастает количество имидных (NH) и амидных (NH₂) частиц на поверхности Fe-катализатора. Скорость синтеза NH₃ на Ru резко возрастает (в 10—30 раз) при введении Na, K и особенно Cs. В отсутствие щелочного металла нанесенные на активированный уголь переходные металлы не проводят синтез NH₃ даже при 400°C. Углерод, обладающий электроакцепторной способностью, ингибирует переходной металл. Щелочной металл, компенсируя акцепторную силу C-атома, стимулирует каталитическую активность нанесенных на уголь переходных металлов, а сам без переходных элементов неактивен. Синергизм действия смешанных контактов обусловлен тем, что высокая электронная плотность на переходном металле является решающим фактором для проявления каталитической активно-

сти. Для механизма активации H_2 в процессе синтеза NH_3 представляют интерес данные о том, что на нитридах медленной стадией является диссоциация N_2 . Нитриды $d^{>6}$ -металлов обладают более высокой активностью, чем $d^{<6}$ -металлы. Скорость гидрирования нитрида Fe значительно выше скорости разложения последнего до элементов. Синтез NH_3 относится к числу структурно-чувствительных реакций, так как адсорбция и десорбция N_2 происходят с участием двух атомов металла. Атомная активность возрастает с увеличением размера частиц. Водород ускоряет смешивание изотопов N_2 . В присутствии H_2 основными адсорбированными частицами являются N, NH и NH_2 . Скорость хемосорбции и количество адсорбированного N_2 растут пропорционально соадсорбции H_2 . В случае Pt количество указанных промежуточных частиц растет в ряду $NH_2 > NH > N$, и на Fe ряд другой: $N > NH \gg \gg NH_2$.

Кинетика реакции синтеза NH_3 зависит от условий процесса (температуры, давления NH_3 , H_2). При низких температурах и высоких P_{H_2} скорость процесса определяется стадией диссоциации N_2 на атомы, а гидрирование нитрида протекает быстро:



Вблизи от равновесия скорость реакции равна $W = k_{N_2} P_{N_2}^{1,5} / P_{NH_3} - k_{NH_3} P_{NH_3} / P_{H_2}^{1,5}$, а энергия активации составляет 70—90 кДж/моль. В области высоких температур и низких P_{H_2} медленной стадией становится реакция гидрирования нитрида до амида с энергией активации 16 кДж/моль:



Вдали от равновесия процесс синтеза NH_3 описывается уравнением $k_{N_2} P_{N_2}^{0,5} P_{H_2}^{0,5}$, где k_{N_2} и k_{NH_3} — константы скорости синтеза и разложения NH_3 , P_{NH_3} , P_{H_2} , P_{N_2} — давление NH_3 , H_2 и N_2 соответственно [120—123].

Жесткие условия синтеза NH_3 обусловлены особыми координационными свойствами N_2 , которые обсуждались в первой главе: 1) аномальной прочностью связи $N \equiv N$ (946 кДж/моль); 2) низким уровнем ВЗМО, что затрудняет удаление электрона с этой орбитали (1500 кДж/моль), и 3) высокой энергией НСМО и как следствие — затрудненным присоединением электрона к N_2 .

Диазот трудно как восстановить, так и окислить. Он может координироваться либо при помощи одного из атомов азота (η^1 -координирование, $M \leftarrow N_2$), либо двумя атомами (η^2 -коор-

динирование $M \leftarrow \begin{array}{c} N \\ ||| \\ N \end{array}$). В одноядерных η^1 -комплексах в σ - и

π -донорном переносе участвуют три орбитали: одна σ^2 - и две π^2 -связывающие орбитали N_2 , а в η^2 -комплексах — две орбитали: одна σ^2 - и одна π^2 -орбитали N_2 . В η^1 -комплексах несколько увеличивается длина N—N-связи — на 0,02—0,03 Å. Однако такая степень активирования недостаточна для обеспечения реакций N_2 . Степень активации повышается при образовании биядерных η^1 -комплексов ($M \leftarrow N \equiv N \rightarrow M$). В этом случае эффект активирования возрастает в два раза.

Эффективная активация N_2 достигается лишь в биядерном η^1 - ($M \leftarrow N \equiv N \rightarrow M$) и η^2 -комплексах. Общая заселенность N—N-связи в ряду металлов $Cr < Mn < Fe < Co < Ni$ при η^1 -координировании возрастает от 1,415 до 1,620, а при η^2 -комплексобразовании — от 0,969 до 1,609. Наибольшее дестабилизирующее действие вызывают переходные металлы, расположенные в периодической таблице слева. Комплексы V, Ti, Mo и W восстанавливают N_2 до N^{3-} , причем в комплексах V и Ti участвуют два, а в соединениях Mo и W — один металлосетрический центр [120].

До сих пор для оценки эффекта координации использовались правила симметрии и наименьшего движения. Дополнительные сведения можно получить при помощи правил орбитального и зарядного связывания. *n*-Неподеленная пара N_2 предпочитает зарядное связывание, обусловленное высокой электроотрицательностью N-атома. Поскольку зарядная активность $d^{<10}$ -элементов падает слева направо вдоль периодов периодической системы, то понятна причина симбатного снижения в этом направлении теплоты образования нитридов и теплоты адсорбции N_2 . Наиболее сильный эффект дестабилизации N_2 наблюдается для (зарядных) d -элементов.

Новые данные о механизме синтеза NH_3 можно установить, если провести орбитальное исследование переходных состояний всех предполагаемых элементарных актов процесса. Так как при η^1 -координировании диссоциация ВЗМО N_2 затрудняется по правилу наименьшего движения, то ниже представлена совокупность промежуточных соединений и активированных комплексов элементарных актов только маршрута с участием биядерного центра (схема 46).

Каталитический процесс протекает через стадии диссоциации N_2 с образованием поверхностных нитридов и этапы гидрирования нитридов N_2 . На схеме приведены только диаграммы типичных реакций, таких, как разрыв первой (2.1) и последней (2.2) связи N—N, гидрирования нитрида до имида (2.3) и амида (2.4). Орбитальные диаграммы остальных эта-

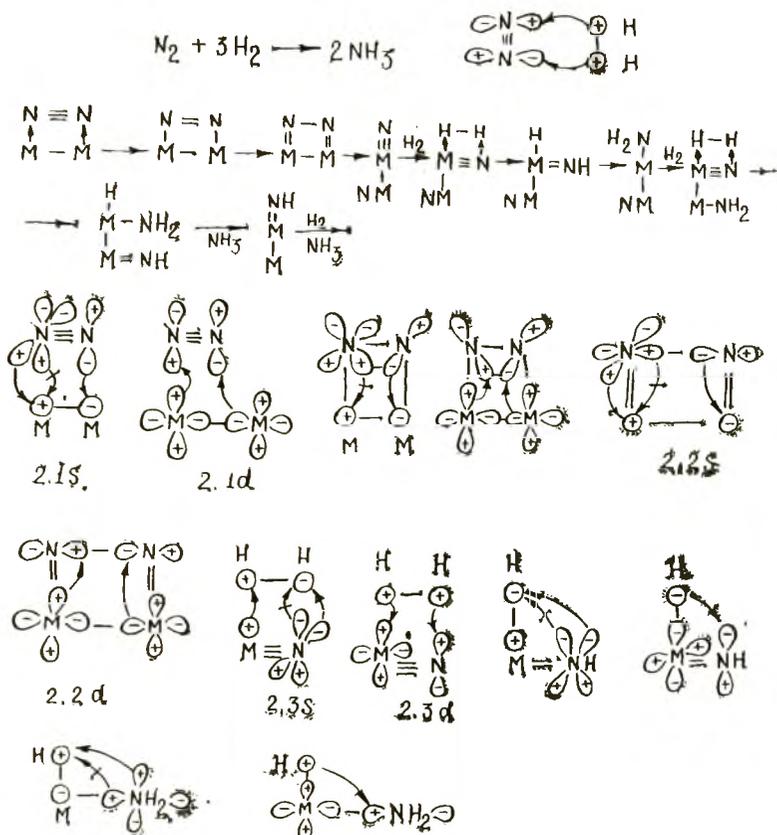


Схема 46. Гидрирование N_2

пов аналогичны. Гомолиз N_2 происходит в результате обменного донорно-акцепторного взаимодействия. Нитрид гидрируется в результате гетеролиза H_2 . Хорошо видно, что d -центры осуществляют все стадии без нарушения правил симметрии (2.1d, 2.2d). s -Центры, напротив, испытывают запреты по симметрии и преодолевают их лишь посредством n -неподеленной пары N-атома, расположенной перпендикулярно плоскости реакции (2.1s, 2.2s).

N-атом, как уже отмечалось, вследствие высокой электроотрицательности (3.0) предпочитает зарядное сочетание, поэтому роль орбитальных запретов резко снижена. Реакции, запрещенные по симметрии, могут идти с большой скоростью, если ведущую роль выполняют зарядные взаимодействия. Энергия активации стадии гомолиза N_2 зависит главным образом от склонности катализатора к зарядному сочетанию. Так как зарядная активность возрастает с уменьшением электроотрицательности, то скорость образования нитридов возрастает при движении справа налево вдоль периодов периодической системы.

При оценке энергетического барьера гетеролиза N_2 на нитриде (имиде, амиде) следует учитывать, что продукты гетеролиза N^- и N^+ различаются зарядной активностью. Если N^- склонен к орбитальному, то N^+ — к зарядному сочетанию. Скорость гетеролиза N_2 возрастает с увеличением зарядной основности N-атома и орбитальной активности атома металла нитрида. Поэтому скорость гетеролиза N_2 в отличие от гомолиза N_2 увеличивается при движении слева направо вдоль периодов периодической системы.

Следовательно, лучшие катализаторы (Fe, Ru, Os) синтеза аммиака обеспечивают высокую скорость гомолиза N_2 и гетеролиза N_2 благодаря оптимальной d^{6-7} -конфигурации и промежуточной способности к орбитальному (зарядному) взаимодействию. Худшие катализаторы (Cu, Pd и др.) выделяются s-конфигурацией рабочих орбиталей. Обращает на себя внимание существенная разница (в несколько порядков) в каталитической активности металлов, близких по электронному строению: $\text{Mn} \ll \text{Fe} \gg \text{Co} > \text{Ni}$, $\text{Re} < \text{Os} \gg \text{In} > \text{Pt}$, $\text{Ru} > \text{Rh} \gg \text{Pd}$. Видимо, определенное значение имеет энергия промотирования устойчивого валентного состояния катализатора. Для диссоциации N_2 катализатор должен иметь низкую энергию промотирования трехвалентного состояния (Fe, Ru, Os, Rh). Слабоактивные катализаторы отличаются двухвалентным состоянием (Mn, Co, Ni, Pt, Pd).

Гидрирование O_2

При обычных и повышенных температурах реакция $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ практически необратима [2, 11, 20]. Несмотря на большой экзотермический тепловой эффект (-230 кДж/моль), некаталитическое цепное окисление H_2 начинается только при $400-500^\circ\text{C}$. Особые свойства O_2 , как уже отмечалось в главе 1, обусловлены тем, что две ВЗМО имеют π^* -симметрию и содержат по одному электрону. Молекула O_2 является бирадикалом. Одноэлектронное восстановление O_2 происходит с поглощением тепла и приводит к генерации радикала O_2^- . Волновые рисунки показывают, что между ВЗМО H_2 и полузаполненной π^{*1} -разрыхляющей орбиталью O_2 имеет место запрет по спину, а реакция между ВЗМО H_2 и НСМО H_2O_2 запрещена по симметрии. Запреты по симметрии и по спину снимаются катализаторами и отсутствуют при реакции атомарного водорода с O_2 .

При повышенной температуре, обеспечивающей гомолиз H_2 , возникает радикально-цепной процесс. Радикально-цепное гидрирование O_2 реализуется при высокой температуре и

определенном соотношении P_{O_2}/P_{H_2} . Избыточная концентрация одного из партнеров уменьшает долю диссоциативных и увеличивает вклад ассоциативных стадий, ведущих к обрыву цепи и ликвидации радикалов в реагирующей системе.

Нецепное гидрирование O_2 ускоряют металлы, карбиды и оксиды [2, 11]. При $180^\circ C$ в избытке H_2 металлы по удельной активности формируют ряд $Pt > Pd > Os > Ir > Ru > Ni > Rh \gg Co > Fe \gg Au > Cu > Mn > V$, $Cr \gg Ti > Zn$. Удельная активность Pt отличается от Zn на 4—5 порядков. Катализаторы Pt/SiO₂ и Pd/Al₂O₃ окисляют H_2 уже при температуре жидкого N_2 ($-196^\circ C$).

Порядок реакции по O_2 зависит от P_{O_2} . При низких P_{O_2} порядок реакции по O_2 близок к первому, при высоких P_{O_2} кислород отрицательно влияет на скорость реакции. Пороговое P_{C_2} зависит от природы металла. На Ni экстремум по P_{O_2} проявляется при 0,1 об.%, на Co — при 0,3, на Fe — при 0,64. Положение максимума на Pt зависит от соотношения P_{O_2}/P_{H_2} . При повышении температуры экстремум смещается в сторону меньших концентраций O_2 . При избытке O_2 или H_2 реакция замедляется. В богатых по H_2 системах порядок по O_2 равен единице, в бедных по H_2 смесях порядок по H_2 также равен единице. При стехиометрическом соотношении реагентов и значительном разбавлении смеси инертным газом скорость реакции при $50^\circ C$ на Pt/Al₂O₃ прямо пропорциональна концентрации гремучей смеси.

На серебре скорость процесса гидрирования O_2 при $100—200^\circ C$ описывается уравнением $W = k_{O_2} P_{O_2} k_{H_2} P_{H_2} / (k_{C_2} P_{C_2} + 0,5 k_{H_2} P_{H_2})$, где k_{H_2} , k_{O_2} — константы скорости реакций соответственно окисления поверхности O_2 и восстановления окисленной поверхности H_2 .

Обработка катализатора H_2 при $500^\circ C$ положительно отражается на активности, а прокалка даже при $100^\circ C$ в воздухе дезактивирует контакт. Каталитическая активность симбатна степени очистки металлов от поверхностного кислорода. Металлические катализаторы Ni, Fe, Co, Cu устойчиво работают только при большом избытке H_2 [2, 11]. По данным [11], удельная активность металлов при $180^\circ C$ в отношении гидрирования O_2 в богатых по H_2 смесях уменьшается при увеличении энергии связи кислорода с поверхностью. Смешанные Pd—Au-, Pt—Au-, Pt—Ag-катализаторы менее активны, чем простые Pt- и Pd-контакты. Повышенную активность проявляют смешанные контакты на Al₂O₃: Pt—Rh/Al₂O₃, Pt—Rh—Pb/Al₂O₃.

Довольно высокой активностью при гидрировании O_2 обладают карбиды металлов. Карбидный катализатор по активности занимает промежуточное положение между соответ-

ствующим металлом и оксидом. Карбиды в избытке O_2 при $350^\circ C$ формируют следующий ряд удельной активности: $WC > Cr_7C_3 > NbC > VC > TiC > Mo_2C > TaC > ZrC > HfC$. В богатых по H_2 системах наблюдается другая последовательность: $WC > Cr_7C_3 > Mo_2C > ZrC > VC > TiC > HfC > NbC$. В этих рядах удельная активность снижается на два порядка.

При избытке H_2 каталитические свойства металлов зависят от природы координированных атомов. Так, в ряду $M \gg M_m C_n > M_x O_y$ удельная активность уменьшается на 4—6 порядков. Оксиды металлов по удельной каталитической активности при гидрировании O_2 при $300^\circ C$ располагаются так: $Co_3O_4 > CuO > MnO_2 > NiO > Cr_2O_3 > CdO > SnO_2 > Fe_2O_3 > PbO > ZnO > WO_3 > V_2O_5 > MoO_3 > TiO_2$. Интервал изменения удельной каталитической активности в этой последовательности составляет 6 порядков. Оксиды редкоземельных элементов по удельной активности близки к ZnO и WO_3 : $Pr_6O_{11} > Nd_2O_3 > La_2O_3 > Ho_2O_3 > Lu_2O_3 > CeO_2 > Yb_2O_3 > Dy_2O_3 > Sm_2O_3$ [2, 11].

На оксидах металлов кинетика гидрирования O_2 описывается формулой $W = k_{H_2} k_{O_2} P_{H_2} P_{O_2} / \left(k_{O_2} P_{O_2} + \frac{k_{H_2}}{k_{H_2O}} k_{O_2} P_{O_2} P_{H_2} + \frac{1}{2} k_{H_2} P_{H_2} \right)$, где k_{H_2O} — константа скорости десорбции H_2O с поверхности катализатора. Такая кинетика характерна и для больших, и для малых соотношений P_{O_2}/P_{H_2} .

Доля каталитической и радикально-цепной реакций зависит от соотношения P_{O_2}/P_{H_2} . Каталитическое гидрирование O_2 преобладает при большом избытке одного из реагентов. Чем больше состав реакционного газа отличается от состава гремучей смеси, тем больше вклад каталитического процесса. Активные оксиды металлов (Co_3O_4 , MnO_2 , CuO) испытывают фазовые превращения в избытке одного из партнеров, а малоактивные оксиды (V_2O_5 , MoO_3 , WO_3) не претерпевают фазовых превращений. Частичное восстановление оксидов NiO , CuO , Fe_2O_3 , ZnO приводит к снижению каталитической активности. При увеличении энергии связи поверхностного кислорода удельная активность металлов падает, а теплота активации растет. Диапазон изменения последней составляет 50—60 кДж/моль. Тем не менее удельная каталитическая активность металлов и их оксидов, обладающих одинаковым энергетическим спектром поверхностного кислорода, различается на 5—7 порядков.

Некоторые смешанные системы проявляют повышенную неаддитивную активность. Каталитическая активность сложных контактов Co_3O_4-CuO , $NiO-Li_2O$, $V_2O_5-K_2SO_4$, $WC-$

V_2O_5 во много раз выше активности индивидуальных компонентов. Катионы M' мало влияют на активность шпинели вида $M'(M)_2O_4$. Нанесенный контакт Pt/V_2O_5 более активен, чем $Pt/BaSO_4$ [11].

Каталитический эффект металлов и их соединений проявляется, когда радикально-цепное гидрирование O_2 не реализуется, т. е. при относительно низких температурах и избытке O_2 либо H_2 в реагирующей системе.

Принимая во внимание электронное строение H_2 , O_2 и H_2O , а также металлов и их соединений (см. главу 1), можно предположить, что на металлах и оксидах работают различные по природе центры: на металлах — металлические, а на оксидах — оксидные. Они по-разному активируют H_2 . Металлы активируют H_2 посредством гомолиза, а оксиды — посредством гетеролиза. Так как и гомолиз, и гетеролиз представляют собой окислительное присоединение H_2 , то с увеличением заряда активного центра затрудняется перенос электронов от него на молекулу H_2 . Возможно, поэтому каталитическая активность металлов выше, чем у оксидов, на 5—7 порядков. С увеличением прочности связи $M—O$ повышаются заряд катиона и сопротивление при переносе электронов от него на H_2 в активированном комплексе. Ниже отдельно рассматриваются каталитические свойства металлов и оксидов в процессе гидрирования O_2 . Сначала проанализируем промежуточные соединения и элементарные акты каталитического процесса на металлах (схема 47).

На схеме вверху демонстрируются предполагаемые промежуточные соединения, а внизу — волновые рисунки типичных стадий: диссоциации O_2 и H_2 и реакции координированных атомов кислорода, водорода и OH . Каталитический процесс окисления H_2 начинается со стадии диссоциации O_2 . Предполагается, что в активации O_2 принимают участие парные активные центры (2.4). При гомолизе O_2 происходит перенос пары электронов от металла на O_2 . Стартовые стадии этого маршрута более удобны для d - (2.4d, 2.5d), нежели для s -металлов (2.4s, 2.5s). s -Контакты встречают барьер симметрии как при превращении O_2 в пероксид (2.4s), так и при переходе пероксида в оксид металла (2.5s). Несмотря на запрет по симметрии, s -металлы активируют O_2 при высокой температуре. Заслон по симметрии s -металлам помогает преодолеть n -неподеленная орбиталь кислорода, находящаяся перпендикулярно плоскости реакции, и высокая зарядная активность O -атома.

Запрет по симметрии препятствует образованию связи в переходном комплексе за счет переноса электронов. Зарядные взаимодействия не нуждаются в смешивании электронов и не

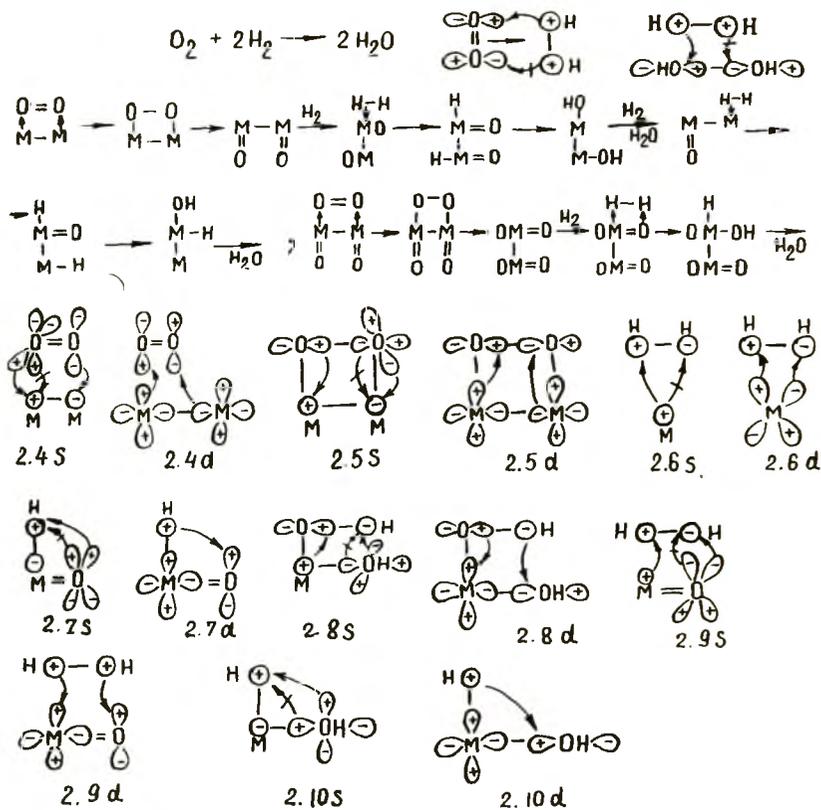


Схема 47. Гидрирование O_2

подчиняются правилам симметрии. Прочность зарядного связывания определяется лишь разностью между энергиями рабочих орбиталей. Вследствие повышенной зарядной способности O-атома прочность связи M—O увеличивается симбатно зарядной активности металлов, т. е. антибатно электроотрицательности элементов. Прочность поверхностных кислородных соединений, как и зарядная способность, возрастает справа налево в пределах периодической системы (см. главу 1).

Далее следует этап, в котором активируется H_2 посредством гомолиза на атоме металла (2.6). Для выбора оптимальной конфигурации сопоставляются волновые картинки, характерные для *s*- (2.6s) и *d*- (2.6d) центров. Гомолиз H_2 из соображений симметрии легче происходит на *d*-, а не на *s*-контактах. Правила зарядного и орбитального связывания выдвигают дополнительные требования к катализатору. Атом водорода отличается орбитальными свойствами, поэтому в лучшем положении оказываются *d*-центры, предпочитающие орбитальное сочетание.

Третье условие выдвигается правилами наименьшего дви-

жения и переноса спаренных электронов. При окислительном присоединении H_2 осуществляется переход спаренных d -электронов на σ^{*0} -разрыхляющий уровень H_2 (2.6). Так как sdвоенные d -электроны появляются, когда общее количество d -электронов больше числа d -орбиталей, то оптимальной конфигурацией отличаются $d^{>5}$ -центры.

Последующие ступени (2.7—2.8) каталитического процесса также выдвигают определенные требования к катализатору. Рассмотрим внутрисферную реакцию между координированными атомами водорода и кислорода, ведущую к выделению гидроксида. Волновые диаграммы показывают, что α -сдвиг атома водорода к кислородному атому на d -металлах происходит без запретов по симметрии (2.7*d*). s -Металлы выполняют изомеризацию гидридооксида в гидроксид лишь при помощи n -неподеленной орбитали кислорода, локализованной в плоскости, перпендикулярной оси реакции (2.7*s*). В активированном комплексе, возникающем на s -контактах, этот уровень действует как донор, а σ^{*0} -орбиталь $M-N$ и π^{*0} -контур $M=O$ совместно создают акцепторную орбиталь.

Заключительным этапом является реакция дегидроксилирования, ведущая к выделению продукта процесса H_2O (2.8). Дегидроксилирование выгоднее осуществляют тоже d -, а не s -металлы. s -Металлам в этой стадии помогает n -неподеленная орбиталь кислорода. Она в противовес правилу наименьшего движения посылает пару электронов на смешанный акцепторный уровень, составленный совместно σ^{*0} -орбиталями $O-N$ и $M-OH$. На d -металлах дегидроксилирование происходит благодаря перекрыванию орбиталей, расположенных между атомами реагирующих фрагментов. Здесь взаимодействуют непосредственно σ^2 -орбиталь $MO-N$ и σ^{*0} -уровень другой связи $M-OH$.

Суммируя вышесказанные требования стадии гомолиза H_2 , получим, что по этому пути реакцию ведут $4-5d^{>5<10}$ -металлы, склонные к орбитальному связыванию. Такими параметрами выделяются платиновые металлы (Pt, Pd, Rh, Ir, Os, Ru). $3d^{>5}$ -Металлы (Ni, Co, Fe) отличаются повышенными по сравнению с $4d^{>5}$ - и $5d^{>5}$ -металлами зарядными характеристиками, поэтому удельная активность этих элементов ниже активности платиновых металлов. Далее следуют группа s -металлов (Cu, Ag, Au) с орбитальными параметрами и $d^{<5}$ -элементы типа Mn, V, Cr, характеризующиеся зарядными свойствами. Замыкают ряд каталитической активности $d^{<5}$ -металлы типа Ti и такие s -элементы, как Zn, с ярко выраженными зарядными характеристиками.

Выше проанализирован механизм окисления H_2 на металлах. Оксиды металлов ведут этот процесс по-другому, на окси-

дах металлов каталитический процесс осуществляет фрагмент $M=O$ (схема 47).

На схеме иллюстрируются промежуточные соединения, через образование и превращение которых следует оксидный маршрут. Орбитальные диаграммы переходных состояний приведены только для стадий гетеролиза H_2 на оксиде (2.9) и σ -сдвига атома водорода к кислородному атому гидроксида (2.10). Ключевым шагом этого маршрута является гетеролиз H_2 на оксиде металла. Диводород диссоциирует благодаря совместному действию атома кислорода и металла монооксидного центра.

На d -оксидах правила симметрии способствуют перекрыванию непосредственно σ^{*0} -орбитали H_2 и π^2 -контура $M=O$ (2.9d). На s -контактах барьер симметрии снимается за счет n -неподеленной пары кислорода. Она на таких катализаторах действует как источник электронов, которые делокализуются в переходном состоянии на π^{*0} -уровень $M=O$ и σ^{*0} -оболочку H_2 .

При гетеролизе H_2 на оксиде образуются ионы H^- и H^+ , отличающиеся зарядными параметрами. Если H^- — типичный орбитальный нуклеофил, то H^+ — зарядный электрофил (см. главу 1). Поэтому энергетический барьер гетеролиза H_2 снижается на основных и повышается на кислых оксидах. Основные свойства оксидов увеличиваются слева направо в периодической системе, поэтому в этом направлении повышается каталитическая активность d -оксидов.

Завершающий этап оксидного маршрута ведут проще также d -, а не s -оксиды (2.10). Внутрисферное демеаллирование на s -контактах (2.10s) осуществляется при участии n -неподеленной пары кислорода. В переходном состоянии она поставляет электроны, а совокупность σ^{*0} -орбиталей $M-OH$ и $M-N$ их поглощает. На d -контактах перекрываются сами σ^2 -орбиталь $M-N$ и σ^{*0} -оболочка $M-OH$ (2.10d).

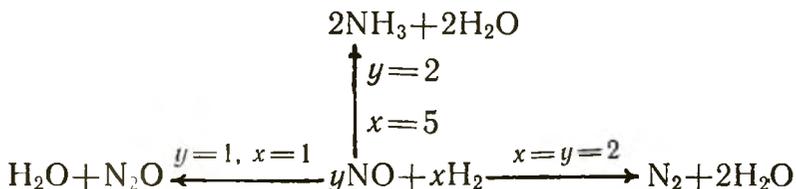
Выводы орбитального исследования коррелируют с опытными данными. Действительно, наивысшей удельной каталитической активностью выделяются $d^{5<10}$ -оксиды, содержащие орбитальный катион и зарядный кислород (Co_3O_4 , CuO , MnO_2 , NiO), далее следуют d^{5-} - и d^{10} -оксиды (Cr_2O_3 , CdO , SnO_2 , Fe_2O_3 , PbO , ZnO , WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 и TiO_2). При повышении энергии связи $M-O$ удельная каталитическая активность оксидов снижается, а теплота активации гидрирования O_2 возрастает.

Ингибирующий эффект акцепторных лигандов (O, C) обусловлен их высокой электроотрицательностью. В оксидах и карбидах оголяется d -остов элементов и затрудняется окисли-

тельное присоединение H_2 посредством гомолиза и гетеролиза диводорода.

Гидрирование NO

Реакции гидрирования NO применяются в процессах очистки газов от NO [61, 140]. В зависимости от условий наблюдается различная глубина восстановления NO:



Разложение $2NO = O_2 + N_2$ протекает при $10\,000^\circ C$. Реакция NO и H_2 затруднена по симметрии и спину (2.11—2.12).

Не имеет запретов по симметрии и спину реакция NO с атомом водорода (2.13). Оксид азота является радикалом и образует малоустойчивые димеры N_2O_2 (см. главу 1). Димер в отличие от NO может реагировать с H_2 (2.14).

Реакция гидрирования NO ускоряется металлами и оксидами. Платиновые металлы по каталитической активности располагаются в ряд $Pd > Pt > Rh > Ru$. Глубина восстановления NO (N_2O , N_2 , NH_3) зависит от соотношения NO/ H_2 , температуры и природы катализатора. На Pd, Pt и Ni на $\gamma-Al_2O_3$ при $420^\circ C$ происходит восстановление NO до NH_3 , на Fe_2O_3 и Cr_2O_3 на $\gamma-Al_2O_3$ в этих условиях образуется N_2 , а на Co_3O_4 , MnO_2 , V_2O_5 и MoO_3 на $\gamma-Al_2O_3$ получается N_2O . На Pt при $100-300^\circ C$ и $5 \cdot 10^{-5} - 10^{-1}$ торр в избытке NO основным продуктом является N_2 , а в избытке H_2 получается NH_3 . В богатых по H_2 смесях порядок по NO первый и нулевой по H_2 , в богатых по NO системах порядок по H_2 первый, а по NO переменный. При варьировании P_{NO} скорость реакции проходит через максимум [140]. Глубина восстановления NO зависит и от температуры. На Pt/ Al_2O_3 при $H_2/NO = 250$ и $20^\circ C$ получается N_2O , а при $20-100^\circ C$ — только NH_3 .

Кинетика гидрирования NO до N_2 и N_2O на CuO и Fe_2O_3 описывается уравнением $W = k_{H_2} P_{H_2} k_{NO} P_{NO} / (k_{H_2} P_{H_2} + k_{NO} P_{NO})$, где k_{H_2} и k_{NO} — константы скорости окисления катализатора NO и восстановления H_2 соответственно.

При варьировании температуры в области $300-600^\circ C$ выход NH_3 на Cu, Ni и Ni—Cu на Al_2O_3 -катализаторах проходит через максимум при $400^\circ C$. Оксиды по активности в реакции гидрирования NO при $300-400^\circ C$ располагаются так: $Cr_2O_3 - CuO > CuO \gg NiO > Fe_2O_3$.

Как уже отмечалось (глава 1), особые свойства NO обусловлены наличием неспаренного электрона, низким потенциалом ионизации, положительным сродством к электрону. Благодаря перечисленным свойствам NO координируется со многими переходными металлами. Для эффективной активации NO необходимо π -дативное взаимодействие с металлом. Длина связи N—O заметно понижается при уменьшении и возрастает при увеличении степени окисления металла.

В результате активации NO металлами посредством π -дативной координации разрыхляется связь N—O и возрастает отрицательный заряд на O-атоме. В комплексах с заметным π -дативным переносом электронов NO может реагировать с зарядными электрофилами. Нитрозильные комплексы, в которых превалирует донорно-акцепторное взаимодействие, наоборот, предпочитают реакции с зарядными нуклеофилами.

Принимая во внимание лигандные свойства и способы активации H_2 и NO, приведенные в главе 1, построим базис промежуточных соединений и элементарных актов гидрирования NO до N_2O , N_2 и NH_3 на металлах и оксидах (схема 48).

На орбитальной схеме выдвинуты для обсуждения элементарные акты трех путей, ведущих к синтезу N_2 , NH_3 и N_2O . Процесс начинается стадиями активации H_2 , NO и реакциями между координированными H-атомами и NO, приводящими к формированию оксида и нитрена. Перечисленные стартовые стадии являются общими для всех трех направлений. В избытке H-атомов на поверхности катализатора реализуется маршрут, ведущий к NH_3 . В области средних концентраций H-атомов превалирует путь, дающий N_2 , а при низком содержании H-атомов формируется N_2O .

Количество H-атомов на поверхности контакта зависит от природы катализатора, температуры и соотношения H_2/NO . На катализаторах, плохо активирующих H_2 , получаются N_2 и N_2O , а на контактах, хорошо диссоциирующих H_2 , накапливается NH_3 .

При помощи орбитальных правил можно выбрать электронную структуру катализатора, нужную для синтеза NH_3 , N_2 и N_2O . Для этого рассмотрим сначала орбитальную ситуацию, складывающуюся на оксидах и металлах при активации H_2 . Если сопоставить работу s - и d -металлов и их оксидов в процессе гомолиза (2.15) и гетеролиза (2.16), то можно заключить, что d -металлы и их оксиды не встречают запретов по симметрии при активации H_2 (2.15d, 2.16d). s -Металлы непригодны для гомолиза H_2 , а s -оксиды осуществляют гетеролиз H_2 посредством неподеленной пары O-атома, расположенной перпендикулярно плоскости реакции (2.16s).

Гомолиз H_2 требует участия спаренных d_{π} -электронов,

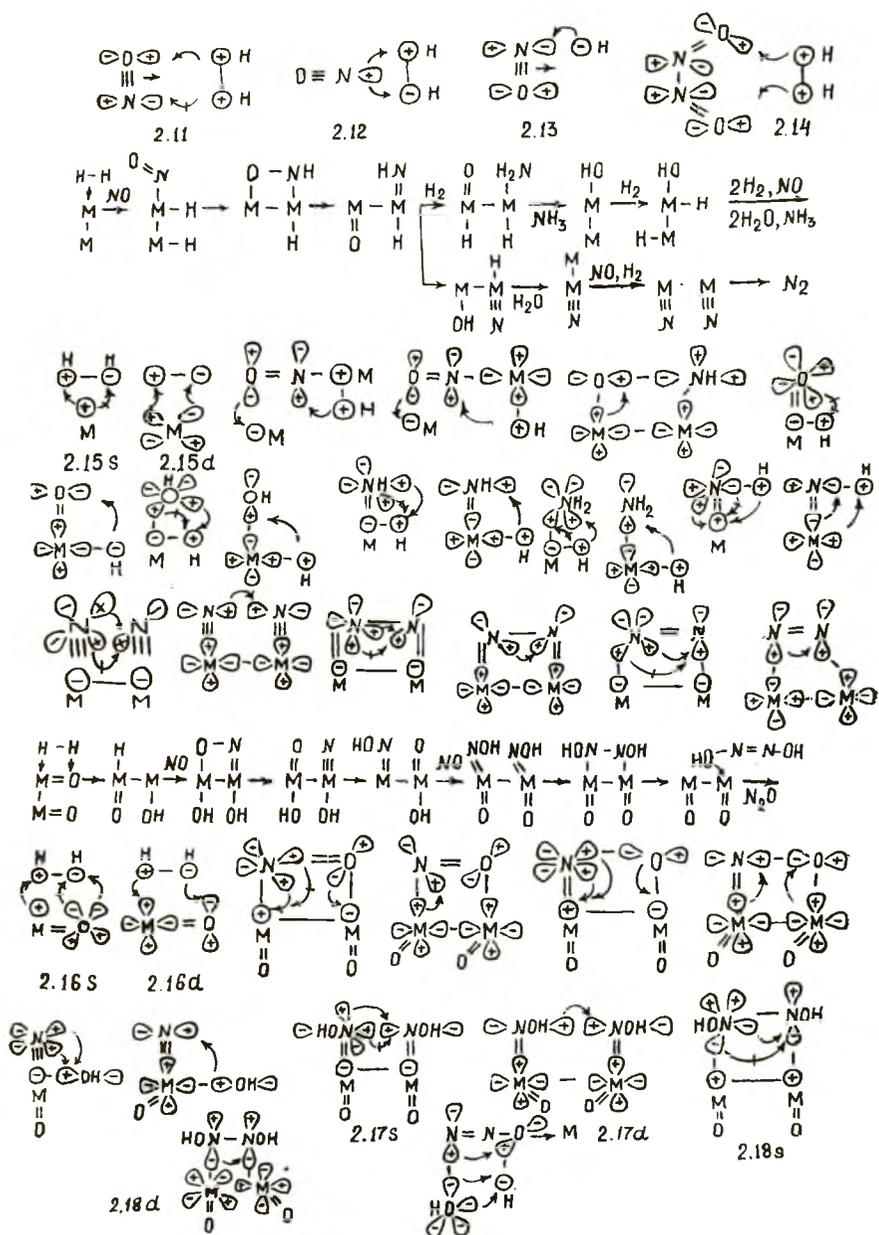


Схема 48. Гидрирование NO

склонных к орбитальному взаимодействию. Поэтому легче всего H_2 активируется на $4d^{5<10}-5d^{5<10}$ -металлах, предпочитающих орбитальное сочетание. Средней активностью характеризуются $3d^{5<10}$ -металлы, обладающие промежуточными орбитальными параметрами. Низкую активность имеют d^{10} -металлы.

Оксиды труднее активируют H_2 , так как гетеролиз H_2 явля-

ется окислительно-восстановительной реакцией, в которой H_2 служит акцептором, а оксид — донором. Из оксидов лучшими характеристиками выделяются d^3 - и d^{6-8} -контакты, склонные к орбитальному комплексообразованию с ионом H^- и зарядному сочетанию с катионом H^+ . s^0 -, d^0 -, d^5 -, d^{10} -Оксиды проявляют низкую активность при гетеролизе H_2 .

Эффективную активацию NO обеспечивают лишь металлы, способные к π -дативному переносу электронов. Оксиды металлов слабее активируют NO, так как не могут обеспечить необходимый π -дативный переход электронов на NO. π -Дативное взаимодействие усиливается с повышением электронной плотности на активном центре. Поэтому d^{5-10} -металлы ведут процесс гидрирования NO при более низкой температуре, чем оксиды. На металлах проще, чем на оксидах, реализуется процесс, ведущий к NH_3 .

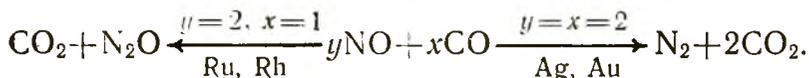
Остальные этапы каталитического цикла гидрирования NO до NH_3 , N_2O и N_2 представляют собой реакции α - и β -сдвигов, σ - π -изомеризации, рассмотренные в главе 1. Некоторую особенность имеют реакции синтеза из нитрена азотноватистой кислоты и ее дегидратация. Из орбитальных диаграмм следует, что азотноватистая кислота из нитрена на d -центрах формируется без запретов по симметрии (2.17d, 2.18d). На s -центрах восстановительное элиминирование $N_2O_2H_2$ происходит при участии неподеленной орбитали N-атома, расположенной в плоскости, перпендикулярной оси реакции (2.17s, 2.18s). Вследствие склонности азотноватистой кислоты адсорбироваться неподеленной парой O-атома, а не π -связью она плохо гидрируется. Для гидрирования кратной связи необходимо создать препятствие для n -координирования и обеспечить условия для π -комплексообразования $N_2O_2H_2$.

n -Координированная азотноватистая кислота легко теряет воду. Дегидратация $N_2O_2H_2$ происходит без запретов по симметрии. n -Комплексообразование O-атома с зарядным атомом металла снижает отрицательный заряд на O-атоме, увеличивает протонную подвижность H-атома гидроксила и облегчает дегидратацию с образованием N_2O (2.19). Комплексообразование усиливает кислотные свойства $N_2O_2H_2$, которые выражены весьма слабо ($pK_1 = 7$, $pK_2 = 12$).

Результаты орбитального исследования процесса гидрирования NO до N_2O , N_2 и NH_3 на металлах и оксидах качественно близки к экспериментальным данным. Как правило, на орбитальных d^{5-10} -металлах гидрирование NO идет до NH_3 в относительно мягких условиях. На оксидах гидрирование NO протекает в более жестких условиях и обычно до N_2 и N_2O . Причем d^{5-10} -оксиды активнее d^5 -оксидов ($CuO \gg Fe_2O_3$).

Восстановление NO оксидом углерода

Поверхностная реакция между NO и CO лежит в основе каталитического способа очистки газов от этих веществ [113—114]. Без катализатора NO и CO не реагируют из-за запретов по спину и симметрии (2.20). Оксид азота восстанавливается CO в зависимости от природы катализатора и температуры или до N₂, или до N₂O [2, 5, 141—142]:



Для восстановления NO оксидом углерода применяются металлические и оксидные катализаторы. При 250°C удельная каталитическая активность оксидов падает в ряду $\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{NiO} > \text{Mn}_2\text{O}_3 \gg \text{ZnO} \gg \text{TiO}_2, \text{V}_2\text{O}_5, \text{MgO}$ [141]. До 250°C процесс протекает через образование и последующее превращение N₂O. Выше 250°C роль N₂O падает. По данным [141], нанесенные на Al₂O₃ оксиды металлов при 300°C располагаются следующим образом: $\text{CuO} > \text{NiO} > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{WO}_3 > \text{MoO}_3$. Без носителя активность оксидов при 100—500°C изменяется так: $\text{CuO} > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Mn}_3\text{O}_4 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{NiO} > \text{ZnO} > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{TiO}_2$.

Энергия активации в этом ряду падает от 70—80 до 100—120 кДж/моль. Реакции NO—CO ускоряются металлами с незаполненной ($d^{<10}$) и заполненной (d^{10}) оболочками. От природы металла зависят удельная скорость, избирательность, энергия активации, характер взаимодействия металлов с NO, механизм поверхностной реакции, порядок реакции по реагентам.

Характеристики металлов с закрытой (Au, Ag, Cu) и открытой (Ru, Rh) d -оболочками существенно различаются. При 230°C удельная каталитическая активность снижается следующим образом: $\text{Ag} \gg \text{Pd} > \text{Ru} > \text{Rh}$, а при температуре выше 230°C этот порядок обращается: $\text{Ru} > \text{Rh} > \text{Pd} > \text{Ag}$. Для Pd, Ru, Rh характерно положительное влияние температуры на удельную активность, а Ag и Au уже после 44°C имеют отрицательный температурный коэффициент. Доля N₂ в продуктах реакции возрастает при увеличении температуры. Избирательность по N₂ растет в ряду $\text{Rh} < \text{Ru} < \text{Pd} \ll \text{Ag}$. На Ag селективность по N₂ достигает 100% при относительно низкой температуре, а на Rh, Ru и Pd даже при значительной температуре она не превышает 60% [61, 142].

По мере заполнения d -оболочки постепенно меняется характер взаимодействия металлов с NO. При комнатной температуре на Fe и Ru (d^6) происходит диссоциативная адсорбция, на Rh и Ir (d^8) наблюдается как диссоциативная, так и моно-

молекулярная адсорбция, на Pd(d^{10}) и Pt(d^9) доминирует молекулярная адсорбция, а на Ag($d^{10}s'$) обнаруживается лишь обратимая мономолекулярная адсорбция NO. Доля диссоциативной адсорбции нарастает в ряду Ni > Pd > Pt. d^{10} - и d^{9} -Металлы различаются и механизмом поверхностной реакции между NO и CO. На Ru и Rh превалирует диссоциативный механизм. На поверхности окислителя диссоциация NO и последующее взаимодействие N-атомов и O-атомов соответственно с NO и CO с образованием N₂O и CO₂. Молекула N₂ конструируется путем восстановительной димеризации N-атомов.

В избытке NO и при низких температурах на оксидах процесс восстановления NO протекает через образование и последующее превращение N₂O до N₂. Оксид углерода выполняет роль «метлы», очищающей поверхность от O-атомов. Последние снижают адсорбцию NO и изменяют характер ее активации. Восстановленная поверхность посредством π-дативного взаимодействия разрыхляет связь N—O и увеличивает отрицательный заряд на O-атоме. Окисленная поверхность путем σ-донорно-акцепторного взаимодействия повышает прочность связи N—O и усиливает положительный заряд на N-атоме. Нитрозилы нуль- и низковалентных металлов предпочитают реакции с электрофилами (H⁺), а нитрозилы высоковалентных металлов — нуклеофилами (OH⁻, NH₂OH, N₂H₄, SH⁻) (см. главу 1).

При недостатке CO и низкой температуре нитрозил на оксидной поверхности не диссоциирует на атомы, а реагирует с нитридом с образованием N₂O. Молекула N₂O линейна и малополярна, расстояние N—N равно 1,13, а N—O составляет 1,18 Å, ионизационный потенциал достигает 12,6 В. Разложение N₂O по реакциям N₂O → N₂ + O, N₂O → NO + N затруднено по симметрии и спину. Энергия активации термического распада N₂O, протекающего при 800—900°C, в газовой фазе равна 240 кДж/моль, на Pt она снижается до 130 кДж/моль, а на Au — до 120 кДж/моль. Температура распада N₂O в присутствии различных оксидов составляет: CoO (200) < NiO (250) < MgO (400) < CaO (450) < Al₂O₃ (590) < ZnO (600) < Fe₂O₃ (700°C).

На Ag преобладает молекулярный механизм поверхностной реакции между NO и CO. На металле из двух NO, имеющих неспаренный электрон, формируется N₂O₂. Димер реагирует с парным центром с образованием N₂ и пероксида. Последний разлагается до оксида, который затем окисляет CO до CO₂. На Ag в отличие от Ru и Rh скорость восстановления N₂O и NO оксидом углерода совпадает. На окисленной поверхности при 230°C реакции идут по диссоциативному механизму,

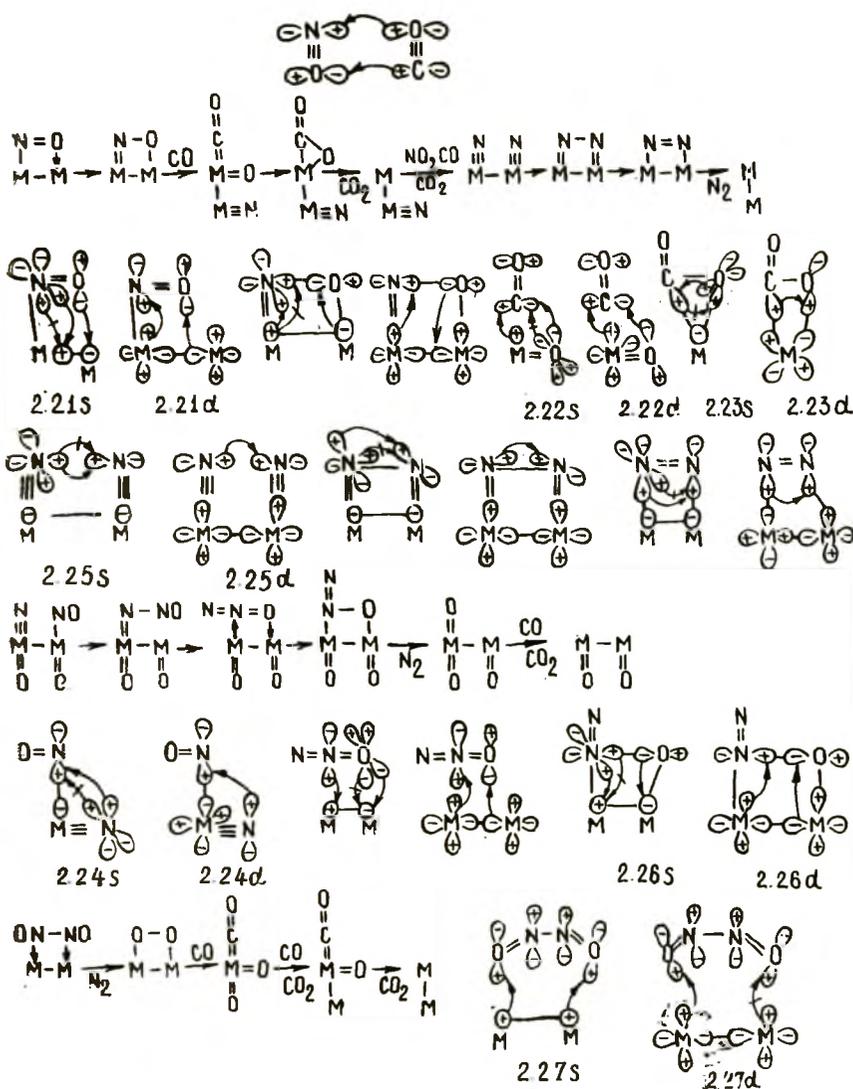


Схема 49. Реакция между NO и CO

а на восстановленном контакте при 230°C имеет место молекулярный механизм (схема 49).

Для объяснения разного поведения d^{10} - и d^{5-10} -металлов в реакции восстановления NO оксидом углерода рассмотрим ключевые стадии обоих маршрутов, от которых зависят направление и скорость процесса. Главным этапом диссоциативного механизма реакции NO и CO является реакция расщепления NO на атомы. Молекула NO, как показано в главе 1, эффективно активируется посредством π -дативной координации, способствующей снижению кратности связи N—O и увеличению отрицательного заряда на O-атоме. Катионы, способ-

ные к взаимодействию с O-атомом, снижают энергию связи N—O и облегчают диссоциацию на атомы. Поэтому на схеме связь N—O разрушается на парном центре. При помощи орбитальных правил определим оптимальную электронную конфигурацию металла для диссоциативной активации NO и реакции O-атома с CO. π -Связи NO раскрываются посредством окислительного присоединения HСМО NO к ВЗМО металла (2.21). Хорошо видно, что ВЗАО s -топологии непригодны для диссоциативной адсорбции NO (2.21s). Для этой цели необходимы ВЗАО d_{π} -симметрии (2.21d). Амплитуды d_{π} -орбиталей металлов и π^{*0} -орбиталей NO совпадают. Следует также добавить, что при разрушении π -связи NO металл посылает на ее вакантную орбиталь два электрона, для чего он должен иметь на одной из d -орбиталей пару электронов. Так как у d -металлов имеется 5 d -орбиталей, то 2 электрона находятся на одной орбитали, когда общее число d -электронов у атома больше 5. Следовательно, диссоциативная адсорбция должна преобладать на $d^{>5}<10$ -металлах. У d^{10} - и особенно у $d^{10}s^1$ -металлов ВЗАО имеют s -симметрию.

Необходимо отметить, что N- и O-атомы NO предпочитают зарядное комплексообразование. Поэтому запреты симметрии зарядные металлы относительно легко преодолевают при помощи неподеленной орбитали N-атома. Орбитальные правила эффективны, когда реагенты склонны к орбитальному сочетанию. d^{10} -Металлы (Ag, Au, Pd), предпочитающие орбитальное сочетание, адсорбируют NO в молекулярной форме, а $d^{>5}<10$ -металлы (Fe, Ph, Ru) во время адсорбции разрушают NO на атомы.

Миграция O-атома к CO проще осуществляется на d - (2.22d, 2.23d), нежели на s -центрах (2.22s, 2.23s). На первом этапе этой реакции реагируют ВЗМО и HСМО M=O и C≡O π -симметрии. Заканчивается перемещение O-атома к CO реакцией ВЗМО и HСМО M—O и M—C σ -структуры. На обоих этапах s -центры спасает от запретов по симметрии неподеленная орбиталь кислорода, расположенная в плоскости, перпендикулярной оси реакции.

α -Сдвиг O-атома к CO облегчается тем, что C-атом CO и O-атом предпочитают зарядное сочетание. Характер продукта реакции NO и CO во многом зависит от скорости реакции NO с N-атомом. В избытке CO поверхность заполнена преимущественно N-атомами. При недостатке CO, поглощающего O-атомы, катализатор заполняется O-атомами. Оксиды, как уже отмечалось, активируют NO путем σ -донорно-акцепторного взаимодействия, приводящего к укреплению N—O-связи и увеличению положительного заряда на N-атоме. Вследствие этого диссоциация NO на оксидах затруднена и облегчена реакция NO с нитридом с образованием N₂O.

Диазот может возникнуть либо путем восстановительного элиминирования динитридов, затрудненного на зарядных центрах, либо посредством взаимодействия нитрида с нитрозилем с образованием N_2O , облегченного в окислительной среде, и последующего окислительного присоединения связи $N=O$ оксонитрида. При образовании N_2 из $M\equiv N$ реагируют между собой два нуклеофила, а при формировании N_2O из NM и NO взаимодействуют донор и акцептор.

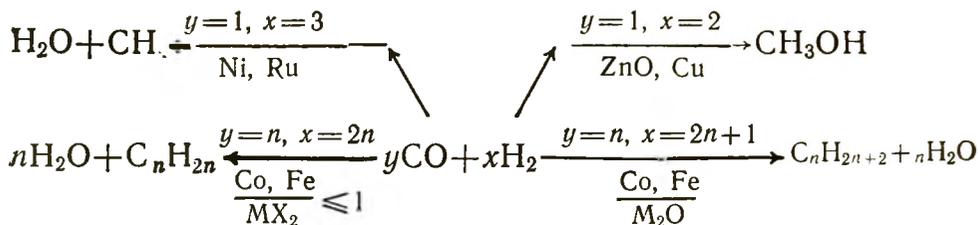
Орбитальные диаграммы указывают на то, что при образовании N_2O , N_2 и разложении N_2O d -оксиды и d -металлы не встречают запретов по симметрии (2.24*d*—2.26*d*), а s -оксиды и s -металлы осуществляют эти реакции при донорном содействии неподеленной пары атомов азота и кислорода (2.24*s*—2.26*s*). Электроотрицательность O -атома выше N -атома, поэтому при формировании N_2O помогает неподеленная пара N -атома, а при окислительной диссоциации N_2O подключается несвязывающая пара O -атома. N_2O в отличие от NO малополярна и легче координируется π -связью. Поэтому N_2O реагирует с CO быстрее, чем NO .

Ключевой стадией молекулярного маршрута реакции NO и CO является окислительное присоединение димера N_2O_2 к парному центру. Из волновой картины следует, что этот путь облегчен для s -металлов (2.27*s*). Для s -оксидов он затруднен, так как в переходном состоянии N_2O_2 принимает электроны от активного центра. d -Металлы встречают барьер симметрии на этой стадии (2.27*d*).

Выводы орбитального анализа реакции NO — CO качественно согласуются с опытом. Как правило, $d^{>5<10}$ -оксиды активнее s^0 -, d^0 -, d^5 - и d^{10} -оксидов. На s -металлах (Ag , Au) превалирует молекулярный, а на $d^{>5<10}$ -металлах — диссоциативный механизм. При низких температурах реакция NO — CO идет через образование и дальнейшее превращение N_2O и т. д.

Гидрирование CO

Реакция гидрирования CO применяется для получения CH_4 и других парафинов, олефинов и метанола (синтез Фишера—Тропша) [129]. Синтезы на базе CO и H_2 представляют большой практический интерес, так как позволяют существенно расширить сырьевую базу органического синтеза кислородсодержащих соединений. Будущее CO и H_2 как ключевых строительных материалов для сложных органических молекул обусловлено тем, что они легко получают из H_2O и угля путем парового риформинга [5, 9, 125—133]:



Направление реакции зависит от природы катализатора, отношения CO/H_2 в реакционном газе и условий процесса. Метан образуется на $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - и $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -контактах при 200—300°C и 0,1 МПа. Метанол формируется на $\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ -катализаторах при $\text{CO}/\text{H}_2=0,1$, 350—400°C и 25 МПа. Бензин получают на $\text{Co}-\text{ThO}_2$, $\text{Fe}-\text{K}_2\text{O}$ при $\text{CO}/\text{H}_2=1$, 300—350°C и 2 МПа. Олефины можно синтезировать на $\text{Co}-\text{MnCl}_2$, $\text{Fe}-\text{Cu}-\text{ZnO}-\text{K}_2\text{O}$ при $\text{CO}/\text{H}_2=0,5$, 300—350°C и 1 МПа. Катализаторы реакций Фишера—Тропша подробно описаны в [129].

Синтезы на основе CO и H_2 идут со значительным выделением тепла. По термодинамическим причинам при повышении температуры выше 300°C можно ожидать и возрастания выхода легких олефинов, и снижения выхода парафинов. Энтальпия реакции Фишера—Тропша с ростом длины цепи у парафинов снижается, а у олефинов — увеличивается. Образование CH_2O может протекать лишь при температуре ниже 30°C, другие альдегиды могут накапливаться до температуры 300°C. Кинетика реакции образования углеводородов на Fe -катализаторах описывается уравнением $W = k_{\text{RH}} P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}} / (P_{\text{CO}} + a P_{\text{H}_2\text{O}})$, где k_{RH} — константа скорости; a — постоянная. Кажущаяся энергия активации при $\approx 0,7$ МПа составляет ~ 90 кДж/моль. Подобным уравнением характеризуется и процесс метанирования CO . На $\text{Fe}-\text{Cu}-\text{KCl}-\text{TiO}_2$ -катализаторе энергия активации образования CH_4 равна 155, CO_2 — 125, алканов C_2-C_4 — 125, а олефинов в C_2-C_4 — всего 60—80 кДж/моль.

Синтезы из CO и H_2 осуществляются в жестких условиях и требуют применения катализаторов потому, что ВЗМО H_2 и НСМО CO , H_2CO , CH_3OH не совпадают по симметрии. Необходимость применения катализаторов становится понятной, если сопоставить граничные поверхности CO , H_2CO , CH_3OH (2.28) и H_2 . Жесткий режим является результатом того, что C -атом CO в процессе гидрирования переходит из двухвалентного (s^2p^2)-состояния в четырехвалентную (sp^3)-форму. Энергия промотирования $s^2p^2-sp^3$ -конфигурации равна 8,3 эВ. К тому же CO предпочитает зарядное, а H_2 — орбитальное взаимодействие.

Катализаторы, активирующие CO , изменяют гибридизацию

С-атома посредством образования комплексов типа $M=C=O$, увеличивают зарядную нуклеофильность О-атома и снижают зарядную электрофильность С-атома. Активируют СО главным образом металлы, способные к π -дативному взаимодействию (см. главу 1). Активированная молекула СО в отличие от неактивированной реагирует с орбитальными нуклеофилами (H^-) и зарядными электрофилами ($AlCl_3$).

Важной особенностью внутрисферных реакций СО с σ -лигандами является зависимость кратности связи $C-M$ от зарядной активности нуклеофила и металла. С-атом СО склонен к зарядному сочетанию, поэтому атака зарядных нуклеофилов (OH^- , OR^- , R^-) приводит к формированию простой связи $C-M$ ($(НОМ=C=O \rightarrow M-C(OH)=O$, $(RO)M=C=O \rightarrow M-C(OR)=O$). Координированные нуклеофилы типа (OR^- , OH^-) быстрее реагируют с С-атомом СО, чем H^- и I^- . Константа скорости реакции ацилирования в ряду нуклеофилов $OH^- \gg NC^- > F^- \gg Br^-$ снижается на 7 порядков.

В случае орбитальных нуклеофилов (H^-) формируется не кетольный ($HM=C=O \rightarrow M-CH=O$)-, а енольный ($HM=C=O \rightarrow M=CH-O^-$)-комплекс. Простые связи С-атома с переходными металлами в отличие от непереходных имеют низкую устойчивость. Поэтому σ - π -реакции в гидридо-карбонильных комплексах приводят к образованию не простой ($C-M$), а двойной связи ($C=M$). Карбеновые лиганды в отличие от алкильных обладают орбитальными свойствами и стабилизируют енольную форму. Вероятность выделения кетольного аддукта повышается с увеличением зарядной активности σ -лиганда. Енольное соединение накапливается в присутствии зарядного электрофила (M^1), стабилизирующего енольную форму ($HM=C=O + M^1 \rightarrow M=CH-OM$). Свободная энергия образования ацильной группы по реакции $XM=C=O \rightarrow M-CX=O$ зависит от природы атакующего σ -лиганда. Лиганды, склонные к зарядному сочетанию, формируют продукты с более низкой энергией, чем лиганды, предпочитающие орбитальное присоединение. Отсюда следует, что гидрирование СО в отличие от других реакций СО, по-видимому, осуществляется на парных центрах.

В случае $X=H$ формируются ацильные комплексы $M-CH=O$. Они особенно характерны для карбониллов Fe^0 и Co^0 . Такие соединения чрезвычайно нестабильны и разлагаются при температурах ниже $0^\circ C$. Устойчивость ацильных комплексов повышается при увеличении числа координированных СО. Поскольку поликарбонильные соединения на поверхности катализаторов не формируются из-за недостатка координационных мест, то следует предположить, что ответственным за процессы Фишера—Тропша является поверхностный карбено-

вый комплекс $M=CH-OM$, формирующийся в результате совместного действия парного центра и атома водорода. Для анализа механизма реакции гидрирования CO представляют интерес следующие экспериментальные результаты [125]. Адсорбция CO на металлах при $145^\circ C$ сопровождается диспропорционированием $2CO \rightarrow C + CO_2$. На Ru/Al_2O_3 при $180^\circ C$ происходит изотопный обмен CO в результате обратимой диссоциации CO . Углерод, образующийся в результате диссоциации CO на Ru/SiO_2 при $300^\circ C$, гидрируется при комнатной температуре: $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$, а CO в этих условиях не гидрируется. Однако в условиях метанирования и других синтезов из CO и H_2 равновесие реакции гидрирования углерода устанавливается медленно. Опыты, проведенные с ^{14}CO , показали, что синтез углеводородов выше C_1 идет без промежуточного образования углерода. На практике подавляют отложение углерода для предотвращения блокировки катализатора. Каталитическое разложение CO и последующее гидрирование углерода протекают намного медленнее, чем прямое образование углеводородов, и не влияют на выход углеводородов. ИК-спектроскопически на восстановленном Ru/SiO_2 при $20^\circ C$ обнаружено много моноядерных комплексов $Ru=C=O$. Биядерные (Ru_2CO) и дикарбонильные комплексы появляются в небольшом количестве и исчезают при откачке (термодесорбции).

При совместной адсорбции CO и H_2 адсорбированное количество газовой смеси больше, чем сумма количеств газов, адсорбированных при тех же условиях отдельно. Разница между теплотами совместной и отдельной адсорбции соответствует теплоте образования енольного комплекса ~ 25 кДж/моль. В процессе десорбции с катализаторов, насыщенных смесями CO и H_2 разного состава, выделяется газ, в котором соотношение CO/H_2 равно единице.

На катализаторе, видимо, существует равновесие между кето- и енольными комплексами. Масс-спектрометрическим методом показано образование формальдегида, сопровождающееся, как отмечалось, поглощением тепла. Формильные группы были идентифицированы на Fe -катализаторе также по ИК-спектрам поверхностных комплексов, образовавшихся при экспонировании CO и H_2 при $200^\circ C$.

Радиохимические исследования показали, что скорость образования углеводородов из спиртов и HCN на Co -катализаторах меньше, чем из CO и H_2 . Спирты на Co -катализаторе разлагаются на CO и H_2 . Рост углеводородной цепи идет за счет спиртов, CO и H_2 . Только из кислородсодержащих радикалов, образующихся из спиртов и альдегидов, формируются углеводороды. Этилен и H_2 дают только этан, а добавка всего 1% CO приводит к накоплению углеводородов.

В реакционной системе кроме енольных соединений обнаружен карбеновый комплекс $M=CH_2$. Опыты с мечеными C_2H_4 , C_3H_6 и C_4H_8 показали, что олефины в присутствии Co-катализаторов участвуют в образовании углеводородных цепей в значительно большей степени, чем спирты.

Дополнительные сведения о поверхностных комплексах, формирующихся в процессе гидрирования CO, получены методом улавливания продуктов последовательной обработки катализатора CO и H_2 и их смесью. Исследования $ZnO-Cr_2O_3$ -катализатора показали, что при напуске CO формируется карбоксилатный аддукт ($M-OH+CO \rightarrow M-O-COH$). Последующая обработка H_2 приводит к превращению карбоксилата в алкоксид ($MOCOH+2H_2 \rightarrow MOCH_3+H_2O$). При последовательном повторении этих операций стехиометрически возрастает углеводородный радикал ($M-OCOH \rightarrow M-OCOMe \rightarrow M-OCOEt \rightarrow M-OCOPr \rightarrow M-OCObu$). Методом спектрографического зонда получены данные о характере совместной адсорбции CO и углеводородов. Без CO этилен и пропилен на Ni и Co при комнатной температуре необратимо превращаются в полимеры. Термодесорбцией при $100^\circ C$ масс-спектрографически обнаружены лишь углеводородные фрагменты C_8 . Предварительная адсорбция CO ингибировала полимеризацию олефинов за счет образования поверхностных ацильных частиц. Методом термодесорбции на поверхности Fe/Al_2O_3 обнаружены две формы связанного CO. Первая соответствует недиссоциированной форме, детектируемой методом ИКС, а другая — диссоциативной форме (не видна в ИКС). Мессбауэровские спектры и магнитные измерения свидетельствуют о быстром появлении во время реакции при $250^\circ C$ Fe_2C и Fe_2O_3 в очень небольших количествах. К концу второго часа работы катализатора уже невозможно обнаружить металлическое железо. В условиях эксплуатации фазовый состав катализатора находится в равновесии с составом реакционной смеси и не зависит от способа приготовления.

Реакция CO и H_2 является структурно-чувствительной. Диссоциация CO происходит уже при относительно низких температурах и приводит к появлению поверхностного углерода. В случае нанесенных катализаторов поверхностный C реагирует с H_2 и приводит при $20^\circ C$ к углеводородам C_1-C_5 , а при $80^\circ C$ — только к образованию CH_4 . Это показывает, что тяжелые углеводороды из CO и H_2 могут получаться и без участия промежуточных кислородсодержащих интермедиатов. Совместная адсорбция CO и H_2 при $140^\circ C$ приводит к образованию углеводородов и кислородсодержащих соединений. Частицы ацильной структуры и диссоциация CO наблюдаются при адсорбции ^{13}CO и олефинов на пленках никеля.

При совместной адсорбции ^{13}CO и гептена-1 на пленках Ni формируются ацильные частицы, дающие полосу поглощения при 1570 см: углеродный скелет в составе ацила содержал ^{12}C , т. е. O-атом CO мигрирует к C-атомам углеводородного радикала. По-видимому, O-атом возникает при диссоциации ацильных частиц, а не молекулы CO. При дисмутации CO формируется C-атом, а при разложении ацильных веществ создаются карбеновые соединения.

На Co—Mn—SiO₂-контакте без CO при 250°C CH₃O—CH₃ разлагается на CH₄ и CO. В присутствии CO Me₂O способствует повышению селективности по C₄.

Перед восстановлением Fe/Al₂O₃-катализатор, по данным мессбуаэровской спектроскопии, состоит из оксида и гидроксида Fe. Даже при 600°C восстановление протекает не полностью, остается 20% FeO. Степень восстановления увеличивается при введении Mn и K. Термодесорбция связанного H₂ из базового катализатора приводит к окислению поверхностных атомов Fe по реакции $\text{Fe} + \text{OH}_2 \rightarrow \text{FeO} + \text{H}_2$. Протоны фиксированы на основных центрах катализатора. Магнитным методом найдено, что изменение намагниченности, вызванное этим окислением, соответствует снижению поверхности, адсорбирующей CO при 21°C. Поверхность, свободная от FeO, является ответственной за катализ. Итак, каталитические процессы получения углеводородов и кислородсодержащих соединений различаются по составу катализаторов и промежуточных соединений. Синтез углеводородов ведут металлические $3d^{5-10}$ -катализаторы Fe, Co, Ni. Спирты получают на d^{10} -металлах (Cu) и d^{10} -оксидах (ZnO). На Fe-катализаторе обнаружены формиатные и карбоксилатные частицы, на Ni — формильные, а на Zn — формильные, формиатные и метоксильные соединения и их гомологи. Для металлических контактов характерна обратимая окислительно-восстановительная реакция $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{H}_2$, образование карбонатов, карбоксилатов и дисмутация CO.

Далее при помощи орбитальных правил (см. главу 1) попытаемся составить совокупность промежуточных соединений и переходных состояний процесса гидрирования CO до CH₄, CH₃OH, олефинов и углеводородов. Процесс синтеза метанола состоит из 7 ключевых стадий. Метанирование протекает через 8 позиций. Формирование алканов и олефинов C > 1 происходит в 10 этапов. Все процессы стартуют стадиями активации CO и H₂ и реакциями между ними на поверхности катализатора. От этих ступеней зависит температура процесса (схемы 50—51).

Первые четыре стадии, видимо, протекают на всех катализаторах. Здесь происходит активация CO и H₂ и реакция меж-

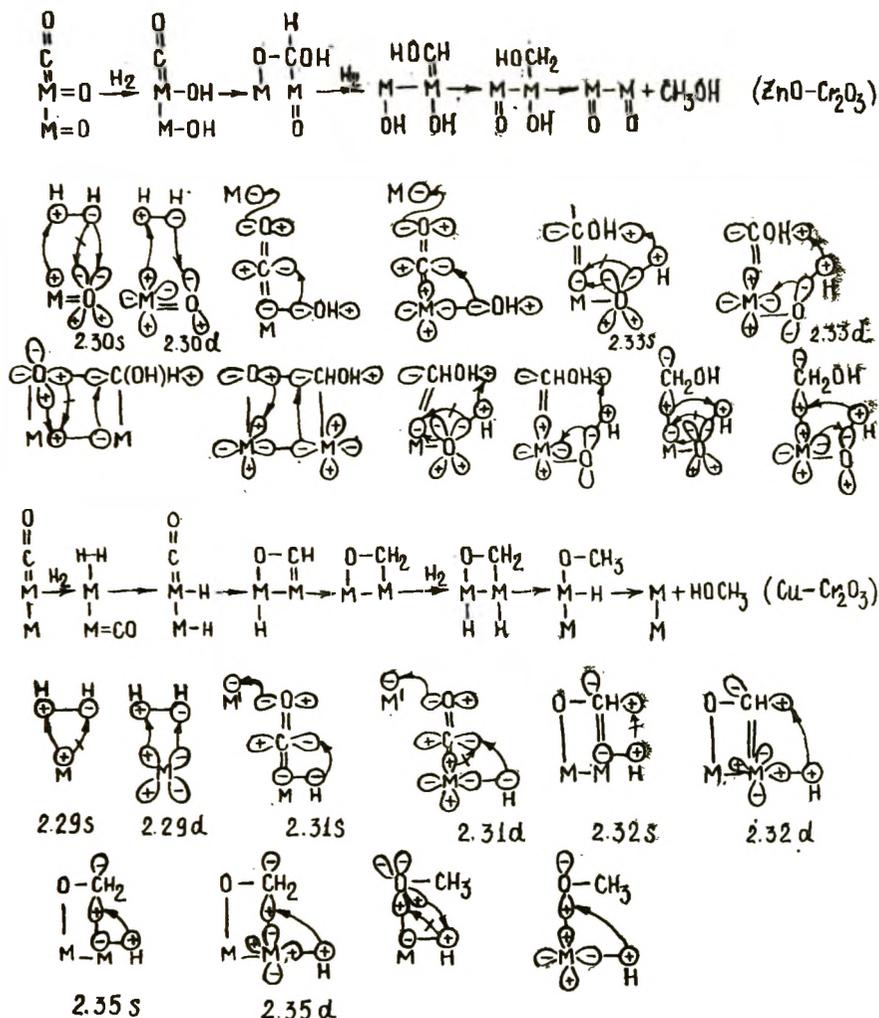


Схема 50. Синтез CH_3OH из CO и H_2

ду координированными Н-атомами и π -координированной CO . Заканчивается стартовая группа реакцией образования би-ядерного енольного комплекса.

Енол далее может либо гидрироваться до метанола, либо диссоциировать на оксид и карбен. Как будет дальше показано, s -контакты испытывают на этой стадии запрет по симметрии, а d -контакты нет. Поэтому s -металлы и s -оксиды не разлагают енол, а гидрируют его. Орбитальные металлы (Ru , Ni) разрушают енол с образованием карбена и оксида и гидрируют последние до H_2O и CH_4 .

$d^{5 < 10}$ -Металлы с промежуточной орбитальной активностью (Fe , Co) адсорбируют новую молекулу CO , превращают ее в енол, разрушают енольный комплекс до оксида и карбена

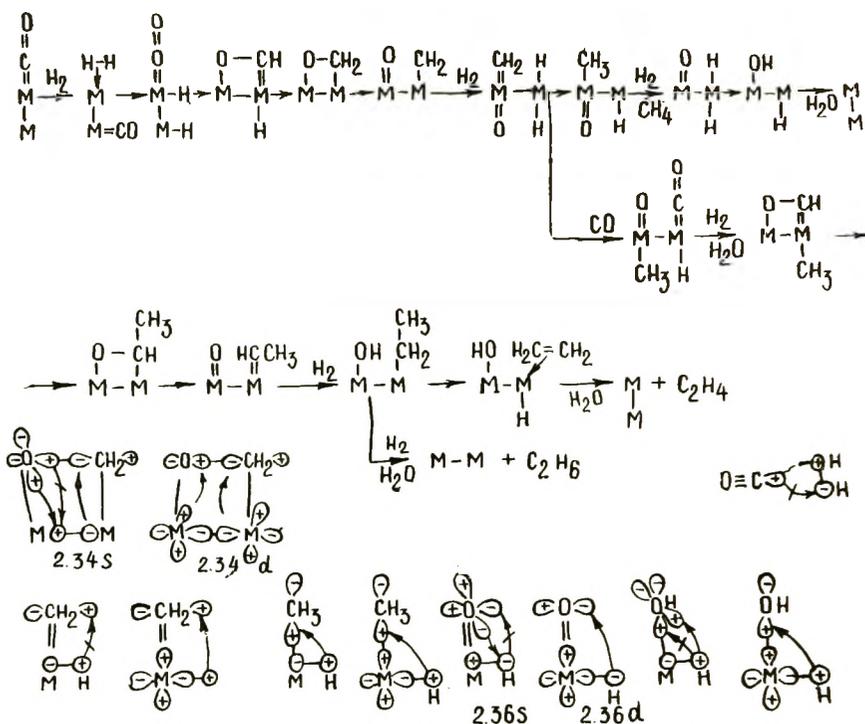


Схема 51. Синтез CH_4 и C_2H_4 из CO и H_2

и гидрируют их до H_2O и C_2H_6 . При пониженном содержании $d^{5 < 10}$ -металлов в контакте затрудняется активация H_2 , необходимая для гидрирования алкила до алкана. На этих контактах происходит дегидрирование алкила до олефинов.

Итак, основные этапы каталитического цикла представлены. Теперь рассмотрим, какие орбитальные требования предъявляют ключевые стадии процессов синтеза метанола, олефинов $\text{C} > 1$ и алканов C_1 и $\text{C} > 1$. Сначала проанализируем стартовые шаги всех процессов: активацию CO и H_2 , образование енола и α -замещенного алкоксида на металлах и оксидах.

Как видно из орбитальной схемы, активация H_2 на s -металлах запрещена по симметрии (2.29s). Поэтому s -металлы не активируют H_2 . s -Оксиды запрет по симметрии преодолевают при помощи неподеленной пары кислорода, расположенной перпендикулярно плоскости реакции (2.30s). d -Металлы и d -оксиды не испытывают запретов симметрии при гетеролитической и гомолитической диссоциации H_2 (2.29d—2.30d). В соответствии с правилами орбитального и зарядного связывания наибольшей активностью обладают $d^{5 < 10}$ -металлы и $d^{5 < 10}$ -оксиды. Они образуют прочные соединения с продуктами го-молиза и гетеролиза H_2 (H^- и H^+) (см. главу 1).

Оксид углерода предпочитает промежуточное зарядное координирование. Поэтому лишь умеренно заряженные $d^{5<10}$ -металлы (Fe, Co, Ni) непосредственно реагируют с CO, давая карбонилы. Карбонилы зарядных и орбитальных d -металлов (V, Cr, Mn, Mo, Fe, Ru, Rh, W, Re, Os, Ir) получают восстановлением соответствующих солей или комплексов металлов в присутствии CO. Орбитальные d -металлы (Pd(II), Pt(IV, II), Au(I), Hg(II), Cu(I)) формируют карбонилгалиды. Прочность связи M—CO нарастает с уменьшением окислительно-восстановительного потенциала металла: Pd(127) < Rh(185) < Pt(189) < Ru(223) < Ir(224) < Os(244 кДж/моль). Склонность к формированию мостиковой формы ($M_2=C=O$) зависит от природы металлов так: Pd > Rh > Pt > Ru > Ir > Os.

Требования стартовых стадий активации CO и H_2 выполняют лишь $d^{5<10}$ -металлы с промежуточной зарядной активностью (Fe, Co, Ni). Они преодолевают запреты активации H_2 при 200—250°C. $d^{5<10}$ -Оксиды хуже активируют H_2 , чем металлы, так как при активации происходит перенос электронов на H_2 . Из трудновосстанавливаемых оксидов d^3 -конфигурацию рабочих орбиталей имеет лишь Cr_2O_3 . Возможно, поэтому для синтеза метанола применяют контакт Cr_2O_3-ZnO . Он преодолевает запреты по симметрии при 350—400°C.

На третьем и четвертом этапах гидридокарбонильный комплекс π — σ -изомеризуется в енольное соединение, которое гидрируется до α -замещенного метоксида. Из волновых картин следует, что d -металлы обе стадии осуществляют без нарушения правил симметрии (2.31d—2.32d). s -Металлы не испытывают затруднений при π — σ -перегруппировке гидридокарбонильного комплекса благодаря электрофильному содействию второго атома металла (M^1) (2.31s). Без электрофильного содействия s -металлы не осуществляют α -сдвиг.

Гидрирование енола α -замещенного метоксида d -металлы проводят без запретов по симметрии (2.32d). s -Металлы эту стадию не проводят, так как она для s -центров запрещена по симметрии (2.32s). s -Оксиды заслон по симметрии преодолевают путем вовлечения неподеленной пары кислорода, находящейся в плоскости, перпендикулярной оси реакции (2.33s). Эффективное электрофильное содействие при σ — π -перегруппировке на s -металлах могут оказать заряженные катионы, способные локализовать π -орбиталь карбонила и увеличить положительный заряд на C-атоме. Возможно, поэтому заряженные катионы (M_2O , MO) способствуют реакции CO и H_2 .

От характера переноса электронов в α -производном алкоксиде зависит направление процесса. В случае присоединения H-атома к α -замещенному алкоксиду образуется алкоколят-ный комплекс. В отсутствие H-атома происходит диссоциация

α -производного алкоксида на карбен и оксид. Судьба α -замещенного метоксида определяется электронной структурой катализатора (2.34—2.35).

Из волновой диаграммы стадии диссоциации связи C—O α -замещенного алкоксида вытекает, что d -металлы этот этап осуществляют проще (2.34*d*), чем s -металлы (2.34*s*). s -Металлы обходят барьер симметрии при помощи неподеленной пары O-атома, находящейся в плоскости, перпендикулярной оси реакции. Гетеролиз C—O-связи легче протекает, если атом, связанный с кислородом, обладает зарядными свойствами. O-атом предпочитает зарядное сочетание, поэтому гетеролиз происходит с низким энергетическим барьером на зарядных металлах, способных по валентному состоянию к окислению. Оксиды, находящиеся в высшем валентном состоянии, по энергетическим соображениям не могут участвовать в окислительном гетеролизе C—O-связи.

Выше проанализированы лишь ключевые моменты гидрирования CO, от которых зависят условия процесса и направление реакции (2.29—2.36). Остальные этапы каталитического цикла представляют собой α - и β -сдвиги, волновые диаграммы которых рассмотрены в главе 1.

Выводы орбитального анализа качественно коррелируют с опытными данными. Активность платиновых металлов при синтезе высших углеводов изменяется так: Ru > Rh > Os > Pt > Ir > Pd. В процессе синтеза углеводов со средним молекулярным весом активны другие металлы: Ru > Fe > Co > Rh > Ni > Ir > Pt > Pd. В качестве основного металла для получения углеводов практически пригодными оказались только Co, Fe, Ni и Ru, т. е. d^{5-10} -металлы с промежуточными орбитальными (зарядными) свойствами, активирующие оба компонента — и CO, и H₂. При этом для получения CH₄ и легких углеводов применяют металлы, склонные больше к орбитальному связыванию (Ru, Ni и Os), а для синтеза углеводов C > 1 используют металлы, предпочитающие в основном зарядное комплексообразование (Co и Fe). Типичные орбитальные металлы (Pt, Pd, Ir) показывают меньшую активность.

d^{5-} -Металлы (Ti, V, Cr, Mn, Mo), выбирающие зарядное взаимодействие и плохо активирующие H₂, не применяются для гидрирования CO. Температура процесса снижается с увеличением орбитальных свойств металлов (Ru \ll Ni < Co < Fe). Определенную помощь d -металлам оказывают устойчивые в реакционной среде оксиды (ThO₂, CaO, MgO, ZnO, TiO₂, K₂O, Al₂O₃). Они способствуют образованию развитой поверхности и увеличивают π -дативную способность работающих центров, необходимую для активации CO. Добавка M₂O

из CO_2 и H_2 на плавленных железных катализаторах при 20 МПа и 325—350°C. Выход $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ достигает 75—80%. Синтез легких алифатических углеводородов осуществляют на Ni, Co, Fe-катализаторах при 200—300°C и 0,1—3 МПа. Метанирование CO_2 идет на Ni, Co, Ru-катализаторах при 250—400°C и 3—8 МПа. Самыми распространенными катализаторами метанирования CO_2 являются нанесенные никелевые контакты. Хороший эффект достигается при промотировании никеля металлами VIII группы в количестве 0,05—0,5% или металлами VIВ группы периодической системы в количестве 10—50%.

Особенностью CO_2 является то, что ВЗМО являются не π -связи, как у аллена, а неподеленные пары O-атомов. Молекулы, имеющие несвязывающие пары ($\curvearrowright\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$), обычно гидрируются труднее молекул, не обладающих неподеленными электронами. Гетероатомные кратные группы предпочитают координироваться не π -связью, а неподеленной парой. Правила наименьшего движения выполняются, если непредельная молекула адсорбируется при помощи π -связи. В этом случае H-атомы атакуют ненасыщенную связь, не нарушая правила наикратчайшего пути. π -Координирование обеспечивается при помощи введения нуклеофилов, отталкивающих неподеленную пару кратной связи от поверхности, повышением давления H_2 , придающего катализатору донорные свойства, и увеличением температуры реакции, способствующей сближению энергии π -связей и несвязывающих орбиталей.

Молекула CO_2 отличается высокой электрофильностью, которая проявляется в ярко выраженной склонности взаимодействовать с зарядными нуклеофилами ($\text{OH}^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^-$, $\text{CO}_2 + \text{MR} \rightarrow \text{MOCOR}$, где M — зарядные катионы Li, Zn). O-атом предпочитает зарядное связывание. Поэтому в активации CO_2 могут принять участие металлы, одновременно способные к зарядной координации с O-атомом и орбитальному сочетанию с H-атомом. При гидрировании CO_2 встречаются C-атом, известный зарядной активностью, и H-атом, проявляющий сильные орбитальные параметры. Возможно, поэтому гидрирование CO_2 осуществляется при повышенной температуре, способствующей разрыхлению молекулы и ослаблению зарядной активности.

Исходя из электронных свойств активированных молекул H_2 и CO_2 (см. главу 1), металлов и оксидов можно предположить следующий механизм образования CH_4 , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, C_2H_4 (схемы 52—53).

Процесс гидрирования CO_2 начинается со стадии активации H_2 путем гомолиза на металлах и гетеролиза на оксидах.

Затем Н-атомы атакуют С-атом, а металлы — О-атомы. Одна молекула H_2 уходит на образование диоксиметиленового комплекса. Поскольку реакции $CO_2 + H_2 \rightarrow HCOOH$ и $CO_2 + 2H_2 \rightarrow CH_2O + H_2O$ не протекают по термодинамическим причинам, то диоксиметиленовый аддукт не гидрируется, а расщепляется на формальдегид и оксид металла.

Судьба формальдегида зависит от природы катализатора. Как будет показано ниже, на d -металлах с промежуточными орбитальными свойствами происходит окислительная диссоциация альдегида на оксид и карбен. s -Оксиды не могут осуществить окислительное присоединение альдегида и гидрируют его до спирта.

Карбен в зависимости от природы катализатора и отношения CO_2/H_2 либо гидрируется до метана, либо димеризуется путем восстановительного элиминирования в этилен или же взаимодействует с Н-атомом и новой молекулой CO_2 . Последнее направление ведет к получению алифатических спиртов и углеводов.

При гидрировании CO_2 в отличие от CO получаются более легкие углеводороды потому, что связь $M-C$, являющаяся центром роста цепи, формируется не в начале пути, как при гидрировании CO , а в середине процесса в результате окислительной диссоциации альдегида. По мере роста алкильного радикала увеличивается отрицательный заряд на О-атоме, являющийся препятствием для π -координации, необходимой для окислительной диссоциации карбонильной группы.

Процесс гидрирования CO_2 состоит из типичных стадий активации H_2 , CO_2 , внутрисферных реакций типа α - и β -сдвигов, окислительного присоединения $CR_2=O$, разложения гемдиольных соединений и т. д., описанных в главе 1. Ниже представлены только ключевые этапы, от которых зависят скорость и направление процесса. Процесс гидрирования CO_2 начинается стадией диссоциации H_2 на атомы. Орбитальные схемы гомолиза на металлах и гетеролиза H_2 на оксидах описаны в главе 1. От эффективности катализатора в этой реакции зависят температура и скорость всего процесса. Орбитальные правила при гомолизе H_2 выполняют лишь $4d^{>5<10}$ и $5d^{>5<10}$ -металлы. Поэтому эти металлы активируют H_2 при низких, $3d^{>5<10}$ — при средних, а d^{10} — при высоких температурах.

Оксиды значительно хуже активируют H_2 , так как при гетеролизе осуществляется энергетически затрудненный переход электронов от оксида на H_2 . Лучшими параметрами выделяются $d^{>5<10}$ -оксиды, а остальные (s^0 -, $d^{\leq 5}$ -, d^{10} -) активируют H_2 в жестких условиях.

Присоединение Н-атома к CO_2 затруднено потому, что ВЗМО имеют несвязывающий характер. Диоксид стремится

адсорбироваться при помощи этой ВЗМО. π -Координирование CO_2 на оксидах и промежуточных орбитальных металлах достигается лишь при высоких температурах, когда энергия π^2 - и n^2 -электронов сближается.

Из орбитальных диаграмм следует, что d -металлы проводят присоединение Н-атома к С-атому CO_2 без нарушения правил симметрии (2.39*d*). s -Металлы эту операцию осуществляют с помощью неподеленной пары кислорода, находящейся перпендикулярно оси реакции (2.39*s*). Разложение гем-алкоголята также проще происходит на d - (2.40*d*), а не на s - (2.40*s*) металлах. Особенно трудной для s -металлов является реакция окислительного присоединения альдегида (2.41*s*), а на d - (2.41*d*) металлах эта стадия происходит без нарушения правил симметрии. Окислительная диссоциация $>\text{C}=\text{O}$ -группы проще происходит, если она адсорбируется π -связью, а не неподеленной парой О-атома. Так как О-атом предпочитает зарядное сочетание, то на зарядных металлах и оксидах карбонильная группа координируется О-атомом. π -Координирование $>\text{C}=\text{O}$ -функции легче осуществляется на орбитальных металлах и при высоких температурах. Поэтому окислительное присоединение $>\text{C}=\text{O}$ -системы происходит на металлах с промежуточной зарядной активностью (Fe, Co, Ni).

Выводы орбитального рассмотрения реакции гидрирования CO_2 качественно согласуются с опытными данными. Как правило, для получения легких углеводородов применяют Fe-, Co- и Ni-катализаторы, отличающиеся $d^{>5}<10$ -симметрией и промежуточной орбитальной активностью, а для синтеза CH_3OH используют ZnO, Cu, Cu_2O контакты, характеризующиеся d^{10} -структурой и средней зарядной активностью. Чем выше зарядные свойства и s -характер активного центра, тем в более жестких условиях осуществляется каталитический цикл и слабее мешают процессу орбитальные серосодержащие яды.

Гидрирование кетонов и альдегидов

Гидрирование $\text{RCH}=\text{O}$ и $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$ применяется для получения первичных и вторичных спиртов (пропилового, бутилового, изобутилового и др.):



Без катализаторов карбонильные соединения не гидрируются, так как не соблюдается правило орбитального связывания и симметрии (2.42). Гетероатомные непредельные связи ($>\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$) гидрируются хуже гомоатомных ненасыщенных соединений ($>\text{C}=\text{C}<$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$). По способности к гидрированию функциональные группы располагаются в сле-

дующий ряд: алкены > алкины > арены > альдегиды > кетоны > нитрилы > карбоновые кислоты [1, 39—61].

Низкая реакционная способность гетероатомных функций обусловлена тем, что ВЗМО у них является не π -связь, а несвязывающая пара. Она в соответствии с теорией граничных орбиталей в первую очередь реагирует с катализатором. Гидрирование n -координированных функций запрещено принципом наименьшего движения (2.43).

Правило наикратчайшего пути соблюдается, когда карбонильная группа адсорбируется π -связью (2.44). Поэтому все условия, способствующие π -координации и препятствующие n -связыванию, одновременно стимулируют процесс гидрирования. Скорость и энергия активации реакции гидрирования карбонильной функции определяются отношением π/n -связывания.

Вклад π - и n -координаций зависит от донорной (акцепторной) силы заместителей R и R', температуры, склонности катализатора к орбитальному (зарядному) взаимодействию и нуклеофильности (электрофильности) контакта. Радикалы R по убывающей электроотрицательности располагаются так: $H > CH_3 > C_2H_5 > C_3H_7 > \text{изо-}C_3H_7 > \text{трет-}C_4H_9$.

O-атом предпочитает зарядное сочетание. Поэтому n -координирование преобладает на зарядных металлах и оксидах, а π -координирование $>C=O$ -группы — на орбитальных металлах. Оптимальные условия достигаются при применении металлов и оксидов со средней орбитальной (зарядной) активностью. Такие катализаторы отличаются способностью как к π -координации карбонильной функции, так и к формированию относительно прочных связей M—O, необходимых при превращении гидридоальдегидных (кетонных) комплексов в алкоголятные соединения ($HM(>C=O) \rightarrow MO-CH<$).

Для гидрирования $>C=O$ до $>CH-OH$ применяются как металлы, так и оксиды. Из платиновых металлов наибольшей активностью при гидрировании карбонильной группы до гидроксильной выделяется Ru. При гидрировании кротонового и коричневого альдегидов селективность процесса по $>C=O$ -группе в ряду боридов изменяется так: $Os > Ru \gg \gg Rh > Ni > Pt > Pd$. В промышленности применяются Ni на носителях (кизельгур, Al_2O_3), $Co-Cr_2O_3$, $Co-CaO$, $Co-SiO_2$, Co -кизельгур; NiS , WS_2 , MoS_2 , $NiS-MoS$, $NiS-WS_2$; Ni-скелетный, $Ni-Ti$; $Cu-Cr_2O_3$, $ZnO-Cr_2O_3$, $Ni-Cr_2O_3$; $Cu-Mo$ /кизельгур, CdO . Наиболее часто применяются Ni на носителях, Cu- и $Cu-Cr_2O_3$ -контакты. Если исходные вещества содержат сернистые соединения, целесообразно использовать смешанные катализаторы из оксидов и сульфидов Ni, Co, W (сульфиды активнее оксидов).

Карбонильные соединения реагируют с H_2 в жестких условиях. Альдегидная группа гидрируется значительно легче кетонной. Восстановление альдегидов удается осуществить при $50-150^\circ C$ и $1-20$ МПа (Ni и $Ni-Cr_2O_3$) или при $200-250^\circ C$ и 30 МПа ($Ni-WS_2$). Гидрирование кетонов требует значительно более жестких условий — соответственно $150-250$ и $300-350^\circ C$.

Кетоны отличаются от альдегидов тем, что содержат у карбонильного атома углерода заместители, имеющие более низкую электроотрицательность, чем H -атом. Заместители заслоняют карбонильную функцию от катализатора, препятствуют π -координации и стимулируют n -связывание. Донорные радикалы повышают энергию неподеленной орбитали O -атома, способствуют n -сочетанию и не допускают π -орбитали $>C=O$ -группы в координационную сферу катализатора.

При гидрировании на $Ru/\gamma-Al_2O_3$ в щелочной среде при $20-40^\circ C$ и $0,5-10$ МПа кетоны по реакционной способности располагаются в следующий ряд: ацетон $>$ метилэтилкетон $>$ диэтилкетон $>$ метилэтилбутилкетон $>$ метилизопропилкетон $>$ метилизобутилкетон $>$ дипропилкетон $>$ метилгептилкетон $>$ метилоктилкетон. В приведенном ряду удельная каталитическая активность падает на $2-5$ порядков. Скорость гидрирования и адсорбционная способность кетонов изменяются антибатно. Продукты гидрирования — вторичные спирты — тормозят процесс, причем в воде сильнее, чем в щелочи [1].

Скорость гидрирования кетонов в зависимости от pH проходит через максимум при pH $1-2$, который с повышением температуры и P_{H_2} сдвигается в сторону меньших значений pH . Карбонильные соединения по удельной скорости гидрирования на Rh -черни в воде при $20^\circ C$ и P_{H_2} 8 МПа формируют ряд ацетофенон $>$ метилэтилкетон $>$ бензальдегид $>$ ацетон $>$ метилпропилкетон $>$ дипропилкетон. В этаноле ряд несколько меняется: ацетофенон $>$ ацетон $>$ бензальдегид $>$ метилэтилкетон $>$ диэтилкетон $>$ дипропилкетон $>$ метилпропилкетон. Образующиеся спирты адсорбируются O -атомами на катализаторе и блокируют его от реагентов.

При высокой температуре неподеленная орбиталь и π -орбиталь сближаются. Вырождение этих орбиталей помогает π -координированию $C=O$ -функции. Введение акцепторных заместителей и повышение температуры способствуют вырождению n - и π -орбиталей, а донорные радикалы и понижение температуры приводят к разделению n - и π -оболочек $>C=O$ -группы. Так, на медно-хромовом катализаторе при $180^\circ C$ и $0,1$ МПа скорость реакции слабо зависит от строения альдегидов (пропионового, масляного, изомасляного). При высокой температуре разрыхляются не только n - и π -орбитали

$>C=O$, но и σ -орбитали $C-C$ - и $C-H$ -связей. Поэтому оптимальный катализатор должен быть активным в реакции гидрирования $>C=O$ и относительно инертным по отношению к гидролизу и дегидрированию $C-C$ - и $C-H$ -групп.

Перед рассмотрением механизма гидрирования кетонов напомним, что соединения, в которых, по крайней мере, один H -атом присоединен к C -атому, соседнему с карбонильной группой, существуют в двух изомерных (кетонной и енольной) формах ($>CH-C'=O \rightleftharpoons >C=C'-OH$). Енолизация катализируется основаниями и кислотами и может протекать при повышенных температурах без катализатора. Гидроксил-ион на 4 порядка более эффективен, чем ион водорода.

Если гидрирование протекает медленнее енолизации, то H -атом взаимодействует не с $>C=O$ -группой, а с $>C=C-OH$ -функцией. В этой группе ВЗМО является неподеленная пара O -атома, которая обладает зарядными параметрами. Способ координации енола зависит от зарядной активности катализатора. S орбитальными центрами енол связывается π -связью, а с зарядными — n -орбиталью. Поэтому при использовании орбитальных катализаторов енолизация способствует ускорению процесса. При восстановлении ацетальдегида, масляного альдегида, ацетона дейтериеводородной смесью на Ni , Pt , $Cu-Cr_2O_3$ при низкой температуре ($25^\circ C$) дейтерий присоединяется к карбонильной группе, а при повышенных температурах ($150-250^\circ C$) дейтерий присоединяется к α -углеродному атому.

Для выбора оптимальной электронной конфигурации катализатора рассмотрим базис промежуточных соединений и активированных комплексов гидрирования $>C=O$ -группы до спиртовой на металлах и оксидах.

Процесс состоит из четырех этапов: диссоциация H_2 , образование гидридокетонного (альдегидного) π -комплекса, изомеризация последнего в гидридоалкоголятное соединение и восстановительное элиминирование спирта (схема 54).

Гидрирование $>C=O$ -группы, как и других непредельных функций, начинается стадией диссоциации H_2 на атомы. От поведения катализатора на стартовом этапе зависят условия синтеза (температура, давление). Диводород на металлах активируется путем гомолиза (2.45), а на оксидах — посредством гетеролиза (2.46) (глава 1). Орбитальные правила при гомолизе H_2 выполняют $4d^{>5<10}$ - и $5d^{>5<10}$ -металлы (2.45d), $3d^{>5<10}$ -металлы не удовлетворяют правилу орбитального связывания, а s^0 -, d^5 -, d^{10} -испытывают запреты по симметрии (2.45s). В ряду $s^9 \ll d^5 < d^{10}$ способность к активации H_2 усиливается, так как возрастают орбитальные свойства металлов.

Гетеролиз H_2 проще всего происходит на $4d^{>5<10}$ - и

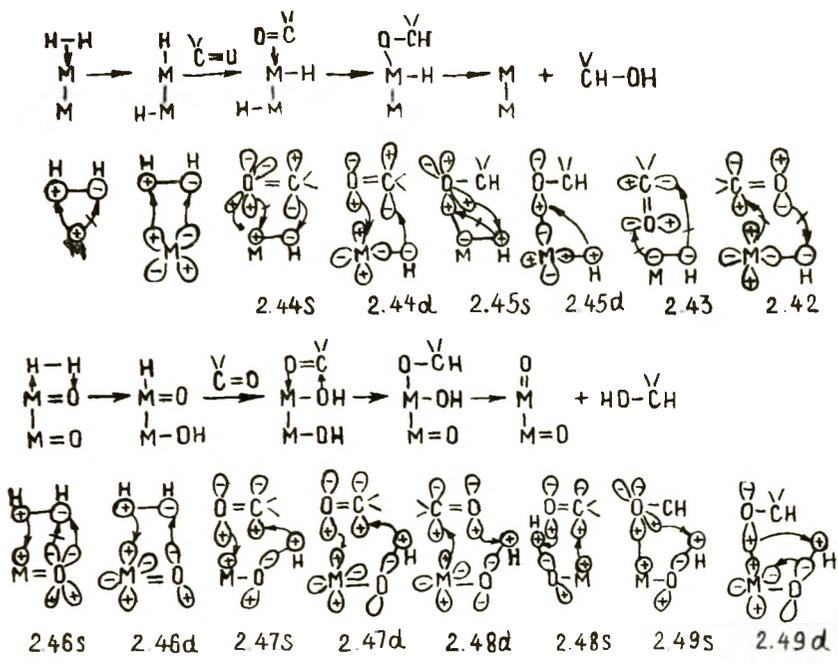


Схема 54. Гидрирование $R_2C=O$

$5d^{>5}<10$ -оксидах (2.46d). *s*-Оксиды в отличие от *s*-металлов активируют H_2 при помощи неподделенной пары кислорода, расположенной в другой плоскости (2.46s). Для выбора оптимального катализатора следует сопоставить требования первой стадии с условиями последующих шагов.

На второй позиции каталитического конвейера (запрет правила орбитального (зарядного) связывания преодолевается путем повышения температуры) орбитальный Н-атом реагирует с зарядным С-атомом координированной $>C=O$ -группы. Реакционная способность нуклеофилов по отношению к С-атому $>C=O$ падает на 8 порядков в ряду $OH^- \gg NC^- \gg HS \gg F^- > Cl^- > Br^- > I^-$. Подходящую электронную конфигурацию имеют $3d^{>5}<10$ -металлы, характеризующиеся средней зарядной (орбитальной) активностью (2.44d). Типичные зарядные ($d^{<5}$ -) и орбитальные ($4d^{>5}<10$ - и $5d^{>5}<10$ -) металлы не подходят, так как первые предпочитают *n*-координирование $>C=O$, а вторые формируют слабые связи $M-O$. *s*-Металлы (s^0 , d^5 , d^{10}) не выполняют правила симметрии при взаимодействии Н-атома с координированной $>C=O$ -функцией (2.44s). В переходном состоянии *s*-металлы используют неподделенную пару О-атома, находящуюся не в плоскости реакции.

Финишную стадию каталитического пути также проще осуществляют *d*(2.47d)-, а не *s*(2.47s)-металлы. В результате

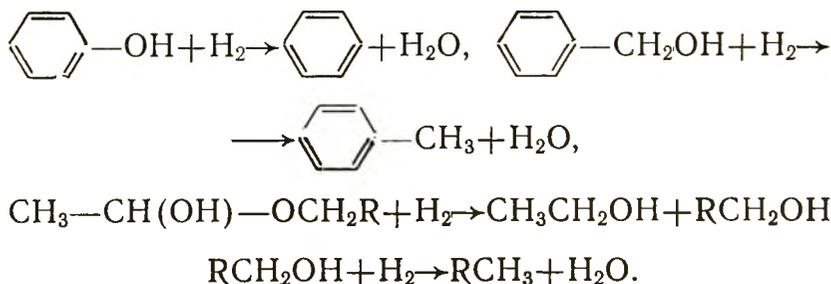
восстановительного элиминирования гидридоалкоголятного комплекса выделяется продукт реакции — спирт. Участие зарядных $d^{<5}$ -металлов на этой стадии запрещено правилом зарядного связывания, так как они формируют прочные алкоголятные комплексы.

На орбитальных диаграммах (2.46—2.49) показана работа оксидов при гидрировании $>C=O$ -функции. s -Оксиды большинство этапов (кроме 2.47—2.48) выполняют при помощи неподеленной орбитали O-атома, а $d^{>5<10}$ -оксиды не встречают запретов по симметрии, но испытывают затруднения на этапах (2.47—2.48) из-за кислотных свойств H-атома гидроксила.

Результаты орбитального исследования хорошо коррелируют с экспериментальными данными [1]. Как правило, для гидрирования используют $3d^{>5<10}$ - и $3d^{10}$ -металлы и их оксиды (Co, Ni, Cu, ZnO), отличающиеся средней орбитальной активностью. Они выделяются высокой селективностью (малоактивны в побочных реакциях — дегидрирования и гидрогенолиза) и стабильностью (не отравляются орбитальными соединениями серы).

Гидрогенолиз спиртов, фенолов и простых эфиров

Гидрирование спиртов и фенолов часто применяется для получения углеводов [31]:



Присоединение H_2 к C—OH -группе без катализаторов затруднено по правилам симметрии и зарядного (орбитального) связывания (2.50).

ВЗМО у спиртов, фенолов, эфиров является неподеленная орбиталь O-атома. n -Координирование ROH , PhOH , ROR' препятствует гидрированию, так как атака H-атомом O—R-связи запрещена правилом наименьшего движения (2.51). Поэтому все факторы, стимулирующие σ -координирование O—R-функции, способствуют и гидрогенизации ROH , PhOH , ROR' (2.52).

n-Несвязывающая и σ -связывающая орбитали у ROH, PhOH, ROR' существенно различаются по энергии, особенно у спиртов и фенолов, обладающих кислотными свойствами. *n*-Связывание ROH и PhOH приводит к увеличению их протонной активности. В процессе превращений ROH и PhOH может расщепляться или полярная связь OH, или менее полярная связь C—O. Если в первом случае реакционная способность при переходе от первичных спиртов к третичным падает, то во втором случае, как правило, имеет место обратная закономерность. Электроотрицательность R падает в ряду $H > CH_3 > C_2H_5 > C_3H_7 > \text{изо-}C_3H_7 > \text{трет-}C_4H_9$. В эфирах неподеленная пара менее доступна, чем в спиртах. *n*-Неподеленная пара O-атома простых эфиров в отличие от спиртов реагирует лишь с сильными зарядными акцепторами. Оксониевые соли ($M \leftarrow OR'R$) формируются при взаимодействии с кислотами Льюиса типа BF_3 , $AlCl_3$, $+COR$. Поэтому простые эфиры слабо растворяются в воде. Пожалуй, ни в одном из классов соединений зависимость реакционной способности от напряжения цикла не проявляется столь сильно, как в случае простых эфиров. Так, диоксан и тетрагидрофуран уже хорошо

растворимы в воде, а химия эпоксида ($\begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ > C - C < \end{array}$) обязана высокой реакционной способности неподеленной пары O-атома.

Спирты и простые эфиры без катализаторов не реагируют с нуклеофилами. Высокую активность в реакциях сольволиза ($R-OH + X^- \rightarrow OH^- + R-X$, $R-OR' + X^- \rightarrow RX + RO^-$) проявляют комплексы металлов, образующие устойчивые соединения с уходящей группой (OH^- , RO^-). Функция иона металла заключается в образовании комплекса с неподеленной парой кислорода, вследствие чего расслабляется связь C—O. Следовательно, связь C—O можно разорвать путем гомолиза и гетеролиза.

Поскольку простые эфиры менее склонны к координации O-атомом, то они легче, чем спирты, формируют комплексы посредством σ -связанной электронной пары. Вероятность гомолиза $R-OR'$ зависит от прочности связей $R-M$ и $M-OR'$ (см. главу 1). Гомолиз связи $R-OR$ приводит к образованию связей $R-M$ и $M-OR'$. Ионы R^- и OR^- (OH^-) различаются склонностью к орбитальному (зарядному) взаимодействию. Анионы OR^- (OH^-) более склонны к зарядному сочетанию, чем R^- . Продукты гомолиза R^- и OR^- формируют прочные соединения с акцепторами с умеренной орбитальной активностью. Прочность $R-M$ увеличивается, если R и M склонны к формированию многоцентровых связей ($\eta^n > 1$). Спиртовая группа восстанавливается хуже карбоксильной и особенно

геометрическим соображениям мешает неподделенная пара О-атома. С уменьшением электроотрицательности R и при переходе от спирта к эфиру возрастает степень делокализации неподделенной пары О-атома на валентные оболочки С-атома. О размере делокализации неподделенной пары можно судить по величине угла R—O—R'. Он растет при переходе от H₂O (103°) к (CH₃)₂O (112°). Еще сильнее угол (X—O—Y) растет у таких атомов Y, как Si (150°) или P (130°). Наоборот, по мере сокращения валентной оболочки атома (Y) при переходе от Si к Cl (111°) валентный угол при О-атоме сужается в результате снижения степени делокализации неподделенной пары.

Любая ненасыщенная система так же, как ароматическое кольцо, может оттягивать электроны от кислорода, и в таких случаях наблюдаются повышенные значения валентного угла. Крайним случаем является существование кислородного мостика в линейных комплексах с переходными металлами, где делокализация неподделенных пар достигает предельного значения [(X₅Ru)₂O]⁴⁻ и (TiX₂L₂)₂O. Чем больше валентный угол приближается к 180°, тем заметнее делокализация неподделенной пары и значительнее вклад p_π-орбиталей O и Y в образование двойной связи (Y=O=Y).

Из волновых рисунков (2.52, 2.54, 2.55) следует, что правилам симметрии и орбитального (зарядного) связывания удовлетворяют лишь 3d^{>5<10}-металлы. Эти центры не встречают запретов по симметрии на всех стадиях и образуют достаточно прочные соединения как с орбитальными H⁻ (2.53), так и с зарядными OR⁻ и R⁻ ионами (2.52).

Спирты и простые эфиры плохо гидрируются вследствие недоступности σ-связи R—OR', склонности к координации посредством О-атома и различной орбитальной активности реагентов H⁻ и OR⁻, R⁻. Если H⁻ предпочитает орбитальное, то OR⁻, R⁻ — промежуточное зарядное сочетание. Требования стадий диссоциации H₂ и ROR' удовлетворяют лишь 3d^{>5<10}-металлы, которые активируют и H₂, и ROR⁻ в жестких условиях.

Выводы орбитального рассмотрения реакции гидрогенолиза ROH и ROR' качественно совпадают с опытом [31]. Для гидрогенолиза спиртов и простых эфиров применяют Ni, Co, Fe. Ароматические спирты (PhCH₂OH) гидрируются легче алифатических, потому что бензильный радикал (PhCH₂) формирует η⁷-связывание с d^{>5<10}-металлами (см. главу 1). η⁷-Координация PhCH₂ облегчает деструкцию PhCH₂—OH. Гидрогенолиз фенола (PhOH) происходит, напротив, труднее, чем спирта, вследствие сопряжения неподделенной пары кислорода и π-орбиталей кольца. Благодаря сопряжению фенол легко теряет не OH⁻, а H⁺. Кислотные свойства фенола объ-

ясняются сильной делокализацией неподеленной пары O-атома в феноксид-анионе $C_6H_5O^-$. Благодаря применению $3d^{>5}<^{10}$ -металлов удается избежать отравления орбитальными серосодержащими веществами и побочных процессов гидрогенолиза и дегидрирования, протекающих на $4d^{>5}<^{10}$ - и $5d^{>5}<^{10}$ -металлах.

Гидрогенолиз серосодержащих соединений

Гидрирование серосодержащих веществ (тиолы, дисульфиды, сульфиды, тиофены, дибензотиофены) применяется в процессе гидрообессеривания нефти, ведущем к удалению серы путем превращения ее в H_2S ($RSH + H_2 \rightarrow RH + H_2S$) [16, 95].

Сера может быть связана с одним C-атомом, как, например, в тиолах (RSH) и дисульфидах ($RS-SR$), с двумя C-атомами алкильных групп, как в сульфидах (RSR), или с двумя C-атомами ароматических колец, как в тиофене ($(\text{—})>S$). Без катализаторов реакция RSH с H_2 запрещена правилом симметрии (2.56).

Гидрообессеривание осуществляется в жестких условиях при $300-450^\circ C$ и до 20 МПа. Реакции гидрообессеривания идут с выделением тепла около $40-80$ кДж/моль H_2 . В качестве катализаторов применяются смешанные сульфиды Co и Mo или Ni и W, нанесенные на Al_2O_3 , а также Cr_2O_3 , MoS_2 , WS_2 . Каталитическая активность перечисленных контактов изменяется так: $MoS_2 < WS_2 < CoS-MoS_2 < NiS-MoS_2 < NiS-WS_2$. Скорость гидрирования возрастает в ряду тиофены < тетрагидротиофены < сульфиды < дисульфиды < меркаптаны. Процесс гидрообессеривания описывается уравнением $W = k P_{H_2} P_S / (1 + K_{H_2} P_{H_2} + K_{H_2S} P_{H_2S} + K_{PH} P_{PH})$, где k — константа скорости гидрирования; P_S , P_{H_2} , P_{PH} , P_{H_2S} , K_{H_2} , K_{H_2S} , K_{PH} — парциальное давление и адсорбционные коэффициенты серосодержащих соединений, водорода, ароматических углеводородов и сероводорода соответственно.

Сульфиды Mo или W являются необходимыми компонентами катализатора гидрообессеривания, тогда как ни Co, ни Ni в отдельности не обладают заметной активностью. Смешанные контакты WS_2-NiS , WS_2-CoS , MoS_2-NiS и MoS_2-CoS значительно активнее WS_2 и MoS_2 . Лучшим носителем является Al_2O_3 . На SiO_2 и других носителях формируются неактивные соединения типа шпинели $CoMo_2S_4$. При взаимодействии тиофена с D_2 первыми продуктами были D_2S и дейтерированный в α -положениях углеводород. Введение метильных заместителей уменьшает скорость гидрогенолиза.

Сульфиды WS_2 и MoS_2 содержат значительное количество W(III) и Mo(III), которое растет, по данным ЭПР, с увели-

чением поверхности и при введении металлического Ni и Co за счет реакции $2WS_2(MoS_2) + Ni \rightarrow NiS + W_2S_3(Mo_2S_3)$. Каталитический процесс гидрообессеривания осуществляется либо на W(III) или Mo(III), либо на смешанных системах W(III)—Ni, Mo(III)—Ni, W(III)—Co, Mo(III)—Co.

Жесткие условия гидрообессеривания обусловлены недопустимостью σ -связи C—S и экранированием этой связи неподеленной парой s -атома (2.57). Неподеленная пара s -атома является ВЗМО, и поэтому первая реагирует с катализатором и не допускает к нему σ -связывающую орбиталь C—S. Неподеленная пара s -атома в отличие от O-атома не делокализуется. Сера из-за наличия незавершенной валентной оболочки не имеет тенденции отдавать свои неподеленные пары. Валентные углы R—S—R довольно узкие и составляют ~ 100 — 105° . В H_2S угол равен 92° , а в $(CH_3)_2S$ составляет 105° . Пирамидальная форма с атомом S в вершине пирамиды создает геометрические препятствия для диссоциации R—S-связи.

Для выявления оптимальной электронной конфигурации катализатора гидрообессеривания при помощи орбитальных правил рассмотрим базис промежуточных и активированных комплексов гидрогенолиза тиофена, наименее активного сернистого соединения нефти (схема 56).

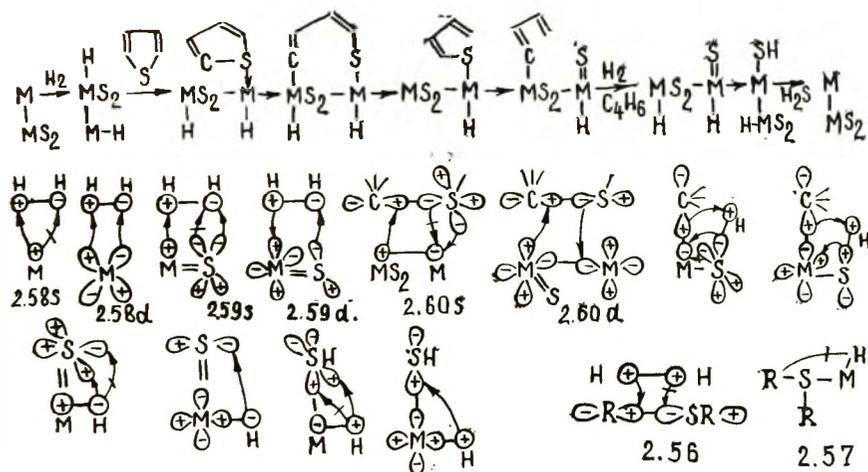


Схема 56. Гидрогенолиз RSR

Гидрогенолиз представляет собой многостадийный процесс с последовательным переносом одного H-атома, причем органический интермедиат остается на поверхностном центре, где он принимает два атома H. Молекула H_2 активируется либо посредством гетеролиза на MS или MS_2 , либо путем гомолиза на металле. Гомолиз H_2 на d^{5-10} -металлах осуществля-

ется в более мягких условиях, чем гетеролиз на MS ($d^{>5<10}$) и $MS_2(d^2)$ (см. главу 1). Поэтому промоторы Ni и Co увеличивают скорость процесса гидрообессеривания. На схеме знак MS_2 обозначает MoS_2 и WS_2 , а M и MS — Ni, Co, NiS и CoS.

Тиофен активируется посредством диссоциации связи C—S. Окислительное присоединение C—S-группы происходит с участием парного центра (M— MS_2). Продуктами диссоциации являются R^- и SR^- , различающиеся зарядной (орбитальной) активностью. Анион R^- предпочитает промежуточное зарядное, а SR^- — орбитальное сочетание. Поэтому присутствие двух центров — MS_2 и M, различающихся орбитальной активностью, способствует диссоциации C—S-функции. Применение умеренно зарядных катионов и металлов вместо орбитальных платиновых элементов препятствует дезактивации контакта под действием продукта реакции H_2S .

Несмотря на жесткие условия, почти не гидрируются кратные связи и не происходит гидрогенолиз C—C-связей и дегидрирование C—H-функций.

Выше были рассмотрены промежуточные комплексы процесса гидрообессеривания тиофена. Далее проанализируем переходные состояния ключевых стадий диссоциации C—S-связи и H_2 на металлах и сульфидах.

Из орбитальных диаграмм следует, что стартовые стадии проще осуществляются на $d(2.58d—2.60d)$ -, а не на $s(2.58s—2.60s)$ -оксидах и металлах. Гомолиз H_2 лучше всего происходит на $4d^{>5<10}—5d^{>5<10}$ -металлах. На $3d^{>5<10}$ -, $4d^{1-4}$ - и $5d^{1-4}$ -металлах гомолиз H_2 протекает в значительно более жестких условиях, так как в процессе окислительного присоединения H_2 переносятся спаренные электроны и формируется связь металла с орбитальным ионом H^- (см. главу 1). Металлы и сульфиды s^0 , d^0 , d^5 , d^{10} -симметрии требуют еще более жестких условий. Поэтому в процессе гидрообессеривания работают W(III) и Mo(III), имеющие d^3 -симметрию, а Co и Ni проявляют промотирующий эффект благодаря $d^{>5<10}$ -конфигурации рабочих орбиталей.

Гетеролиз H_2 на сульфидах затруднен, так как в окислительном присоединении принимают участие не свободные пары, как на металлах, а связывающие электроны $M=S$ -группы. Кроме того, при гетеролизе H_2 образуются ионы H^+ и H^- , различающиеся орбитальной активностью. Ион H^+ , предпочитающий зарядное сочетание, в переходном состоянии связывается с ионом S^{2-} , стремящимся к орбитальному взаимодействию. Зарядные основные свойства сульфидов увеличиваются слева направо в периодах и сверху вниз по группам периодической системы. Оптимальные катализаторы WS_2 и MoS_2 отличаются от других сульфидов умеренной основностью, нужной конфи-

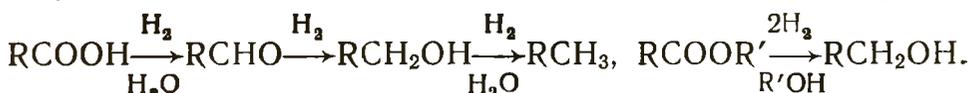
гурацией (d^3) и слабой способностью к взаимодействию с орбитальной молекулой H_2S .

Результаты волнового моделирования качественно коррелируют с экспериментом. Действительно, оптимальные катализаторы гидрообессеривания содержат сульфиды $4d^3$ - и $5d^3$ -симметрии, которые лучше других сульфидов активируют H_2 и C—S-связи, слабее отравляются H_2S , не проводят такие реакции, как гидрирование C=C-, дегидрирование C—H- и гидрогенолиз C—C-связей. $4d^{>5<10}$ — $5d^{>5<10}$ -Металлы значительно легче, чем $4d^3$, $5d^3$ -сульфиды, активируют H_2 , но и прочнее блокируются сульфидами, проявляющими орбитальные свойства, намного быстрее ведут побочные реакции: гидрирование C=C, дегидрирование C—H- и гидрогенолиз C—C-функций.

В процессах гидрирования N_2 , CO_2 , CO , $>CO$, ROR' , RSR раскрываются богатейшие синтетические возможности неплатиновых металлов. Вследствие умеренной орбитальной активности гетероатомные молекулы предпочитают активироваться на неплатиновых контактах.

Гидрирование карбоновых кислот и сложных эфиров

Путем гидрирования карбоновых кислот и сложных эфиров в промышленности получают высшие первичные спирты [31]:

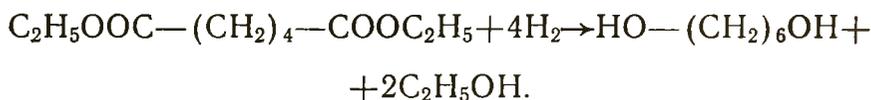


Для гидрирования $RCOON$ и $RCOOR'$ применяются контакты типа $CuO-Cr_2O_3$, $ZnO-Cr_2O_3$, $CuO-ZnO-Cr_2O_3$. Процесс осуществляется в жестких условиях: при $250-350^\circ C$ и $25-35$ МПа. Без катализаторов $RCOON$ и $RCOOR'$ не реагируют с H_2 .

Гидрирование $RCOON$ и $RCOOR'$ без катализаторов запрещено правилом наименьшего движения, так как переходный комплекс получается в возбужденном состоянии (2.61). Каталитическая гидрогенизация требует жесткого режима, так как ВЗМО карбоксильной группы является неподеленная пара O-атома $OH^-(OR^-)$. Несвязывающая пара $OR(OH)$ -группы прочно координируется с катализатором и не допускает к нему π -орбиталь $\nearrow C=O$ -функции (2.62). Поэтому для успешного гидрирования $RCOOR$ и $RCOON$ необходимо обеспечить π -координирование $\nearrow C=O$ -группы (2.63) и не допускать n -связывание $OR(OH)$ -функции с контактом.

Альдегиды восстанавливаются много быстрее кислот, поэтому в конечных продуктах реакции не обнаруживается даже их следов. Сложные эфиры восстанавливаются значительно легче, чем карбоновые кислоты. Процесс гидрирования RCOOH автоускоряется благодаря алкоголизу кислот продуктом реакции спиртом. Образующиеся ROH взаимодействуют с исходными RCOOH с формированием сложных эфиров: $RCOOH + ROH \rightarrow RCOOR + H_2O$.

Так как RCOOR насыщаются H_2 легче, то по мере расхода RCOOH и появления RCOOR процесс гидрирования ускоряется. При гидрировании RCOOR выход ROH достигает 90—95%. Эфиры насыщенных двухосновных кислот при гидрировании в тех же условиях дают гликоли. Процесс идет достаточно гладко только для кислот, имеющих не менее двух метиленовых групп:



Проанализируем при помощи орбитальных правил, почему катализаторы типа $CuO-Cr_2O_3$, $ZnO-Cr_2O_3$, $CuO-ZnO-Cr_2O_3$ нашли практическое применение. Для этого построим базис промежуточных соединений и активированных комплексов гидрирования RCOOR' до ROH и R'OH на оксидах металлов (схема 57).

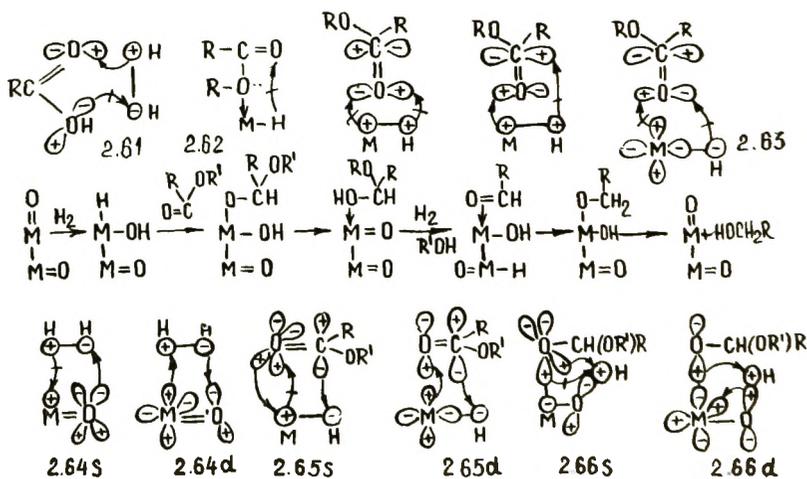


Схема 57. Гидрирование RCOOR

Гидрирование RCOOR' (RCOOH) протекает через стадии гетеролиза H_2 на оксиде, π -координации и гидрирования $>C=O$ -функций до гемдиола, разложения его на спирт

(воду) и альдегид, координации и гидрирования $>C=O$ -группы до спирта.

На стартовом этапе $M=O$ расщепляет H_2 на H^- и H^+ . Для эффективного гетеролиза H_2 требуются орбитальные $4d^{>5<10}$ — $5d^{>5<10}$ -металлы и оксиды (см. главу 1). Однако на таких металлах и оксидах плохо координируется O -атом

$>C=O$ -функции, предпочитающий в переходном состоянии сочетаться с зарядным центром. s -Оксиды и металлы (ZnO , Cu) активируют H_2 путем гомолиза (Cu) и гетеролиза (ZnO) в жестких условиях, так как d^{10} -конфигурация обладает сферическим распределением электронов ($2.64s$).

Правило симметрии и правило орбитального (зарядного) связывания выставляют разные условия оптимальному катализатору. Активация H_2 лучше осуществляется на орбитальных, а $>C=O$ — на умеренных зарядных центрах. Поэтому применяются $3d^{>5}$ -элементы и их оксиды, склонные к промежуточному орбитальному взаимодействию. d -Оксиды проще проводят все стадии каталитического цикла, чем s -оксиды ($2.64—2.66$).

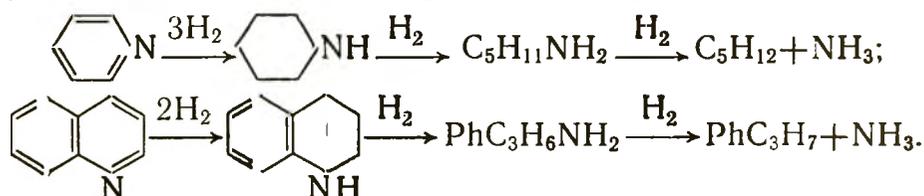
Как уже отмечалось, ВЗМО $COOH$ - и $COOR'$ -функций является неподеленная орбиталь $OH(OR')$ -группы, которая мешает координации $>C=O$ -группы с катализатором. Благодаря делокализации несвязывающей пары O -атома на валентные оболочки C -атома алкила сложные эфиры гидрируются легче карбоновых кислот. Карбонильная группа встречает меньше сопротивлений со стороны неподеленной пары OR^- , чем OH^- . Делокализация снижает энергию неподеленной пары и сближает ее с π -орбиталью $>C=O$ -функции. Степень вырождения n - и π -орбиталей возрастает при повышении температуры. В области высоких температур энергия всех связей молекулы поднимается, а сами связи разрыхляются.

При повышенных температурах усиливается роль орбитальных правил. В жестких условиях d^{10} -металлы и d^{10} -оксиды могут активировать H_2 , но встречают запрет по симметрии при гидрогенолизе $C—C$ и дегидрировании $C—H$ -связей. Поэтому $3d^{10}$ -металлы (Cu), $3d^{10}$ (ZnO)- и $3d^3$ (Cr_2O_3)-оксиды нашли практическое применение. Так как $3d^{10}$ -металлы (Cu) легче активируют H_2 , чем $3d^{10}$ - и $3d^3$ -оксиды, то на медных системах реакция гидрирования $RCOOR'$ протекает в менее жестких условиях. Необходимо отметить, что среди умеренно зарядных $3d$ -оксидов наибольшим d -характером выделяются d^3 (Cr_2O_3), d^7 (CoO), d^8 (NiO) и d^9 (CuO). Оксиды d^5 (Fe_2O_3 и MnO), d^0 (TiO_2 , V_2O_5) и d^{10} (Cu_2O , ZnO) отличаются повышенным

s-вкладом. Однако CoO, NiO и CuO восстанавливаются в рабочей системе до металлов. Лишь Cr₂O₃ работает в оксидном состоянии. Поэтому Cr₂O₃ часто входит в состав катализаторов гидрирования кислородсодержащих функций (>CO , ---COOR , >NO , ---NO_2 , ROR). Оксид Cr₂O₃ совмещает высокий *d*-характер, нужный для активации H₂, и зарядные параметры, необходимые для образования прочной связи с C- и O-атомами в переходном состоянии.

Гидрогенолиз азотистых соединений

Реакция гидрирования азотсодержащих соединений применяется в процессе гидроочистки, заключающейся в гидрогенолизе гетероатомных функций (C—O, C—N, C—S). Легче всего гидрируются соединения, содержащие азот в аминогруппах: $\text{PhCH}_2\text{NH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{PhCH}_3 + \text{NH}_3$. Анилин, включающий аминогруппу, связанную с ароматическим кольцом, гидрируется значительно труднее: $\text{PhNH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{PhH} + \text{NH}_3$. Хуже всего удаляется азот из соединений, содержащих его в циклических структурах. Гидродеазотирование гетероциклов полициклических аренов протекает через предварительное насыщение кратных связей кольца, содержащего гетероатом:



Азотсодержащие соединения гидрируются значительно труднее сероорганических. При одинаковом строении устойчивость относительно гидрирования возрастает в ряду сероорганические < кислородсодержащие < азотсодержащие. Этот порядок не совпадает с порядком изменения прочности связей (кДж/моль): C—C (366) > C—O (292) < C—S (228) < C—N (203) [95].

Общей особенностью для всех реакций гидроочистки является то, что они протекают на нанесенных оксидах и сульфидах MoS₂, WS₂, WO₃, MoO₃, причем сульфиды более активны. Промотирующий эффект для этого типа реакций оказывают Ni и Co. В качестве носителя применяется только Al₂O₃. Катализаторы не отравляются металлами (Fe, Cu, Ni, Cr, V, As, Pb), образующимися при гидрогенолизе металлоорганических соединений, присутствующих в нефтяных фракциях.

Процесс проводят при 2,5—8 МПа и 250—450°C. Наиболее полное удаление азотсодержащих соединений обеспечивают

MoS₂—Ni—Al₂O₃- и MoS₂—Co—Al₂O₃-контакты, а катализатор Ni—WS₂—Al₂O₃ применяется для одновременного гидродеазотирования и гидрирования аренов. В процессе гидроочистки происходит гидрогенолиз кислородсодержащих (спиртов, эфиров, фенолов, нафтеновых кислот), металл-, серо- и азоторганических соединений. Основная трудность при гидрировании и гидрогенолизе гетероатомных соединений состоит в том, что ВЗМО является неподделенная орбиталь гетероатома. Она координируется с катализатором, закрепляет его около гетероатома и не допускает к $\sigma(R-OR', R-SR', R-NR')$ - и

$\pi(N \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \end{array}, \text{—C—OR}, S \leq \equiv |)$ -связям, нуждающимся в активации. Существуют три главных способа преодоления барьера, создаваемого неподделенной орбиталью:

1. Использование катализаторов, склонных к орбитальному сочетанию. Такие контакты предпочитают координироваться не с π -, а с n -орбиталью гетероатомного фрагмента.

2. Применение растворителей, сольватирующих гетероатомную функцию и катализатор. Вследствие сольватации гетероатомной группы происходит локализация неподделенной орбитали. Сольватированный катализатор хуже реагирует с неподделенной и легче с π -связывающей орбиталью гетероатомной функции.

3. Проведение процессов при повышенной температуре и давлении H₂. При высокой температуре наблюдается сближение энергий неподделенной и связывающих орбиталей. Вырождение этих орбиталей облегчает конкурентную адсорбцию σ - и π -связывающих орбиталей. Увеличение H-атомов на поверхности способствует удалению O-атомов или снижению валентного состояния оксидов и усилению орбитальных параметров катализатора.

На практике барьер, создаваемый несвязывающей орбиталью, обычно преодолевают повышением температуры и давления. В этом случае удается применять умеренно заряженные катализаторы, плохо активирующие H₂, но не отравляющиеся орбитальными ядами и инертные по отношению к побочным реакциям гидрирования ядра, дегидрирования и гидрогенолиза органической молекулы.

Орбитальным правилам удовлетворяет следующая совокупность промежуточных и активированных комплексов гидрогенолиза RNH₂ на оксидах. Каталитический цикл гидрогенолиза R—NH₂ состоит из четырех ключевых звеньев. На первой стадии оксидный центр путем гетеролиза расщепляет H₂. На второй стадии осуществляется диссоциация связи R₃C—NH₂. На последующих этапах гидрируются алкил и амин до углеводорода и аммиака (схема 58).

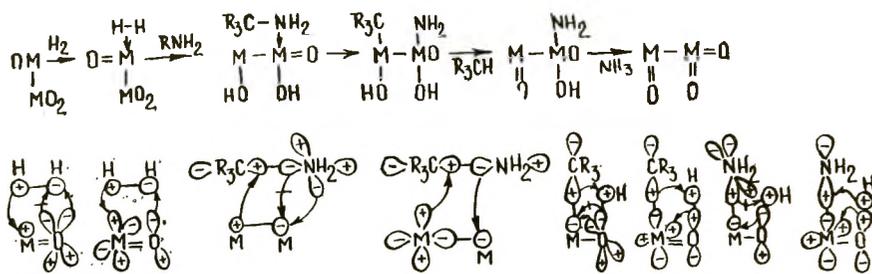


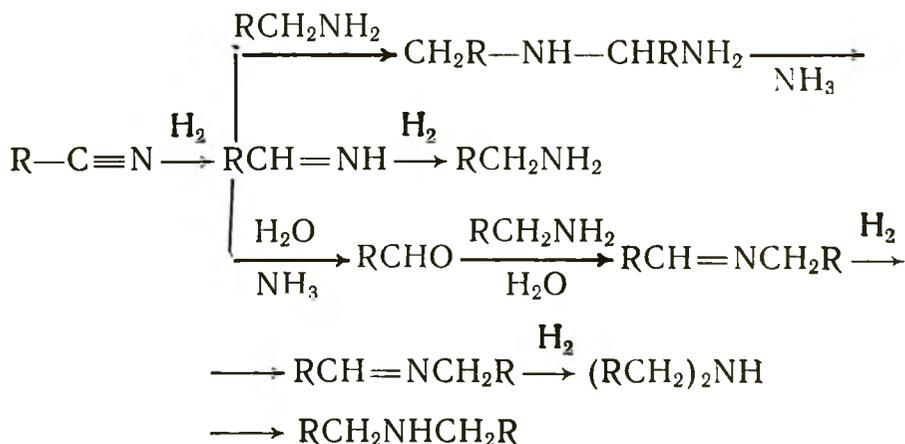
Схема 58. Гидрогенолиз R_3C-NH_2

Гетеролиз H_2 , как показывают волновые рисунки, проще происходит на d -центрах, обладающих заметной основностью и поляризуемостью. В результате диссоциации H_2 формируются H^- и H^+ , поэтому неполяризуемые оксиды с высокой кислотностью, как и s -оксиды, плохо активируют H_2 . Остальные шаги s -оксиды в отличие от d -оксидов осуществляют при помощи неподеленной пары O- и N-атомов (см. главу 1).

Вывод орбитального исследования совпадает с опытом [95]. Каталитической активностью обладают оксиды и сульфиды W(III) и Mo(III), имеющие высокий d -характер (d^3), а эффективные промоторы (оксиды Ni и Co) отличаются повышенной основностью.

Гидрирование нитрилов

Реакция гидрирования нитрилов применяется в лабораторной и промышленной практике с целью получения полупродуктов для синтеза полимерных материалов, лекарственных препаратов, красителей, ионообменных смол:



Нитрилы относительно слабо поддаются гидрированию. По реакционной способности при гидрировании они уступают

многим классам веществ. По способности к гидрированию ненасыщенные функции располагаются в следующий ряд: $\text{>C=C<} >\text{-C}\equiv\text{C->} >\text{.C=O>-C}\equiv\text{N>-COOH}$. Нитрилы, начиная с $\text{HC}\equiv\text{N}$, присоединяют H_2 в присутствии Ni-, Co-, Cu-катализаторов под давлением. Наибольшее практиче-

ское значение имеет реакция $\text{N}\equiv\text{C-(CH}_2)_4\text{-C}\equiv\text{N} \xrightarrow{4\text{H}_2} \text{H}_2\text{N-(CH}_2)_6\text{-NH}_2$ гидрирования адиподинитрила до гексаметилендиамина на Co—Cu-катализаторе при 125°C и 20—30 МПа. Хорошие результаты показывают Co/SiO₂, скелетные Co и Ni при $80\text{—}100^\circ\text{C}$ и 5—8 МПа. Во всех случаях реакция протекает в избытке NH₃. Выход гексаметилендиаминов составляет 80—90%. NH₃ мешает накоплению вторичных аминов [1, 5, 143].

Особые свойства —C≡N-функции обусловлены высокой полярностью, зарядной нуклеофильностью N-атома и электрофильностью C-атома и тем, что ВЗМО является неподеленная пара N-атома. Несвязывающая пара N-атома, обладая зарядной активностью, не допускает к умеренно орбитальным металлам π-связь —C≡N-группы. На зарядных комплексообразователях преобладает *n*-, а на орбитальных — π-координированне.

Без катализаторов реакция $\text{RC}\equiv\text{N}$ с H_2 запрещена правилами симметрии и орбитального (зарядного) связывания (2.67). Гидрирование *n*-закрепленного $\text{RC}\equiv\text{N}$ запрещено правилом наименьшего движения (2.68). Ситуация, удобная для реакции гидрирования, складывается, когда $\text{RC}\equiv\text{N}$ координируется с катализатором π-связью.

От соотношения вкладов *n*- и π-связывания зависит не только скорость гидрирования, но и направление процесса. C-атом —C≡N-функции обладает зарядными акцепторными свойствами, усиливающимися при *n*-координировании нитрила. Благодаря зарядной электрофильности C-атом нитрила слабо реагирует с орбитальным H⁻-ионом, эффективно взаимодействует с зарядным OH⁻-анионом.

Нуклеофильные реакции особенно характерны для $\text{RCH}=\text{NH}$ -группы. В случае недостатка H-атомов на поверхности катализатора протекают реакции иминов с нуклеофилами: $\text{RCH}=\text{NH}+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{RCH}=\text{O}+\text{NH}_3$, $\text{RCH}=\text{NH}+\text{RCH}_2\text{NH}_2\rightarrow\text{RCH}_2\text{R}-\text{NH}-\text{CHRNH}_2$. Для предотвращения побочных реакций процесс гидрирования ведут в присутствии NH₃.

При гидрировании $\text{RC}\equiv\text{N}$ формируются альдегиды, альдемины и вторичные амины. Вклад гидрогенизационного направления возрастает при замене H₂O на органические растворители, повышении *T*, *pH*, *P*_{H₂} и *P*_{NH₃}. Гидрогенизационный путь преобладает на орбитальных $4d^{>5<10}$ - и $5d^{>5<10}$ -металлах, а альдегидный — на умеренно орбитальных $3d^{>5<10}$ -контактах.

Скелетный Со обеспечивает высокий выход RNH_2 при гидрировании изо- и терефталонитрилов, адипонитрила и бензонитрила в жидком аммиаке при 120°C и 10 МПа. При гидрировании указанных субстратов на скелетном Со в метаноле положительный эффект при 120°C и 10 МПа оказывают добавки пиридина, хинолина и гидроксида натрия. На скелетных Ni- и Ni—Ti-катализаторах в этиловом спирте и 0,1 моль/л NaOH при 2—7 МПа и 40°C из ацетонитрила формируются главным образом амины (70—85%) [1].

На скелетном Ni и Rh-черни в воде, спирте и диметилформамиде гидрирование моноцианпиридинов и бензонитрилов протекает преимущественно по альдегидному направлению. В воде выход альдегида достигает 80%. На Pd- и Pt-катализаторах преобладает гидрогенизационный маршрут. Сумма первичных аминов и азометинов составляет 100%. Катализаторы по удельной каталитической активности в реакции гидрирования моноцианпиридинов располагаются так: $\text{Pd} > \text{Ni} > \text{Pt} > \text{Rh}$.

Далее при помощи орбитальных правил построим базис промежуточных и активированных комплексов и найдем оптимальную конфигурацию катализатора, обеспечивающего низкую энергию активации всех стадий каталитического цикла. Каталитический процесс состоит из реакций диссоциации H_2 (2.70) и последовательного гидрирования нитрила до имина (2.69, 2.71) и амина (2.72—2.73). Если *d*-металлы на всех этапах не встречают запретов симметрии (2.69*d*—2.73*d*), то *s*-металлам приходится на всех стадиях преодолевать барьер симметрии при помощи неподеленной пары N-атома, расположенной вне плоскости реакции (2.69*s*, 2.71*s*—2.73*s*) (схема 59).

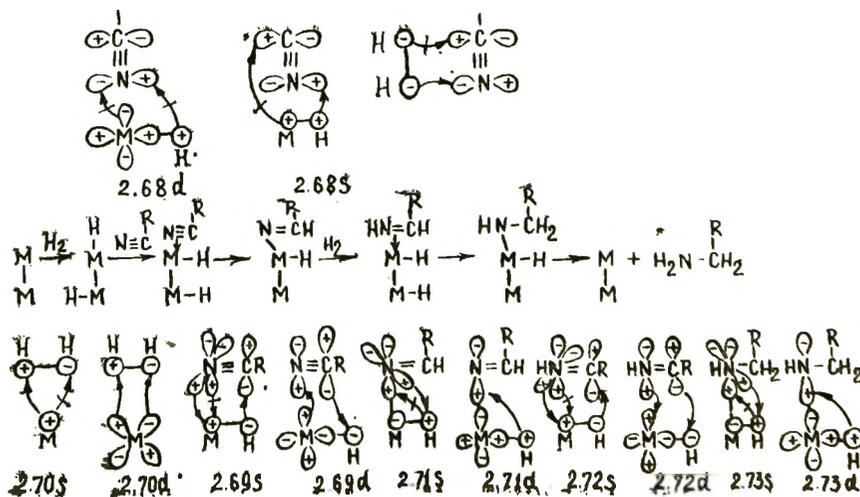


Схема 59. Гидрирование $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$

При гидрировании гетероатомных соединений ($C\equiv O$, $\text{>}C=O$, $C\equiv N$, ROR) большую роль выполняет несвязывающая орбиталь гетероатома. С одной стороны, она не допускает индексную группу к катализатору, так как σ - и π -связывающие орбитали находятся ниже по энергии, чем неподеленная орбиталь. Поэтому гетероатомные кратные связи гидрируются хуже гомоатомных. С другой стороны, она помогает при повышенной температуре s -центрам преодолевать преграды симметрии. К тому же гетероатомы (O, N), предпочитающие зарядное взаимодействие, образуют прочные связи с зарядными («жесткими») катализаторами. Поэтому для гидрирования гетероатомных функций в отличие от гомоатомных часто применяют неплатиновые металлы с умеренной зарядной активностью.

Для гидрирования зарядные («жесткие») катализаторы не подходят, так как они не активируют H_2 (см. главу 1). Оптимальные условия достигаются при использовании $3d^{>5}<10$ -металлов, отличающихся промежуточными орбитальными свойствами.

Для обеспечения высокого выхода RNH_2 гидрогенизацию RCN из-за недостатка H-атомов на поверхности $3d^{>5}<10$ -металлов проводят в избытке NH_3 и под давлением H_2 . Высокая температура помогает преодолеть барьер, обусловленный тем, что при гидрировании реагирует H-атом, предпочитающий орбитальное взаимодействие, и C-атом нитрила, склонный к зарядному сочетанию.

Выводы орбитального анализа процесса гидрирования нитрилов качественно совпадают с опытом. Как правило, при употреблении умеренно зарядных $3d^{>5}<10$ -металлов (Co—Cu, Co/SiO₂, скелетных Co и Ni) гидрирование нитрилов ведут в жестких условиях в присутствии избытка аммиака. На орбитальных $4d^{>5}<10$ - и $5d^{>5}<10$ -металлах наблюдается высокий выход аминов в мягких условиях (Pt, Pd). На менее орбитальных металлах (Rh) наряду с аминами формируются и альдегиды.

Выход продуктов конденсации (альдегидов, вторичных и третичных аминов) зависит не только от катализатора, но и от pH среды. Дело в том, что электрофильная активность

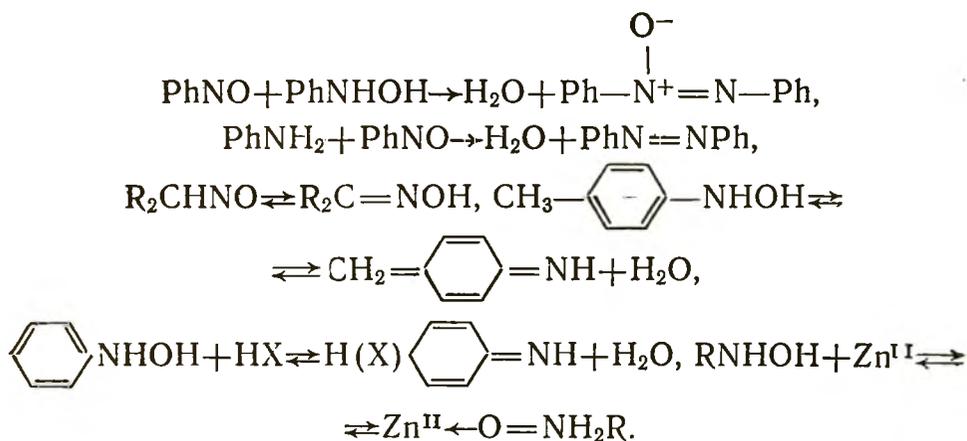
$\text{>}C=O$ -группы увеличивается при координации с протоном

$\left(\text{>}C=O + H^+ \rightleftharpoons \text{>}^+C-OH \right)$, а нуклеофильные параметры

H_2O и аминов падают при взаимодействии с H^+ ($H_2O + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+$, $H_2RN + H^+ \rightleftharpoons H_3RN^+$). Вследствие того что основные

30 МПа. Гидрирование алифатических нитросоединений до аминов ведут на Ni при 150—200°C и 1—5 МПа. Хорошие результаты при гидрировании нитробензола получаются при использовании Pt, Pd, Ni—Cu—Fe/глина, Ni/глина.

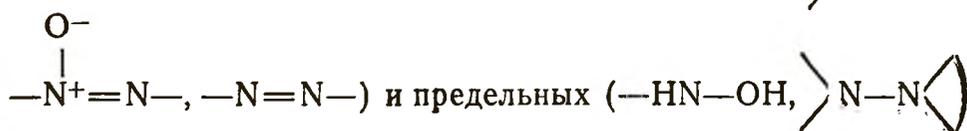
Особые свойства RNO_2^- , RNO^- , RNHOH -функций обусловлены тем, что ВЗМО являются неподеленные пары O-атомов, отличающиеся зарядными свойствами. Поэтому при недостатке H-атомов на поверхности катализатора развиваются побочные процессы взаимодействия O-атомов с кислыми H-атомами молекул и зарядными ионами:



Реакция конденсации нитробензола и фенилгидроксиламина, ведущая к образованию азоксибензола, ускоряется в щелочной среде. Ароматические азосоединения образуются в результате конденсации нитробензола с амином. Хинонимины формируются из замещенных фенилгидроксиламинов в кислых и щелочных средах. При варьировании pH скорость последней реакции проходит через минимум при pH 5. Протонированный фенилгидроксиламин в присутствии нуклеофила (X) теряет воду, превращаясь в хиноидное соединение.

Фенилгидроксиламин имеет две несвязывающие орбитали, одна принадлежит N-, а другая O-атому. Комплексообразователи, склонные к орбитальному связыванию, координируют RNHOH через N-атом, а зарядные центры — через O-атом. В последнем случае RNHOH изомеризуется в $\text{O}=\text{NH}_2\text{R}$.

Полупродукты гидрирования нитробензола представляют собой широкий спектр непредельных ($-\text{N}=\text{O}$, $\text{>C}=\text{NH}$,



Перечисленные фрагменты различаются электронным строением ВЗМО и НСМО и склонностью к орбитальному (зарядному) связыванию. В зависимости от природы катализатора, температуры, давления, pH и сольватирующей способности растворителя по отношению к приведенным функциям в системе накапливаются разные продукты. Так, поведение Ni-скелетного в водно-спиртовой среде и нормальных условиях отличается от Pt- и Pd-черни. На Pt-черни гидрирование $R-NO_2$ до RNH_2 протекает с постоянной скоростью. Все промежуточные продукты восстанавливаются с меньшими скоростями и адсорбируются слабее, чем RNO_2 . Скорость восстановления связи N—O в водно-спиртовой среде зависит от природы субстрата так: $-NO_2 > -HNOH > -NO > -N=N- >$

$\begin{array}{c} O^- \\ | \\ > -N^+ = N - > -HN - NH - \end{array}$. В щелочной среде промежуточные продукты ($-NO$, $-HNOH$, $-N_2-$) гидрируются медленнее $-NO_2$, а $-HN-NH-$ группа не реагирует с H_2 . При варьировании электронодонорных и электроноакцепторных параметров заместителей производных нитробензола наблюдается линейная зависимость между логарифмом констант скоростей реакции гидрирования и константами заместителей Гаммета.

Иные закономерности наблюдаются при гидрировании $PhNO_2$ в водно-спиртовом растворе при $25^\circ C$ на Ni-скелетном. Скорость поглощения H_2 в замкнутой системе сначала снижается по мере расхода $-NO_2$, затем резко возрастает и снова падает к концу опыта. Минимум на кинетической кривой появляется после поглощения 1 моля H_2 , а максимум — 2 молей H_2 . В области минимума реагирующая система содержит

$\begin{array}{c} O^- \\ | \\ -NO_2 \text{ и } -HNOH, \text{ а максимума } -N^+ = N - \end{array}$ Промежуточные вещества по начальной скорости гидрирования располагаются

так: $\begin{array}{c} O^- \\ | \\ -HNOH \gg -NO_2 > -HN - NH - > -N^+ = N - > -N = \\ = N - \gg -N = O. \end{array}$ Нитробензол плохо гидрируется, но сильно адсорбируется. При варьировании pH скорость гидрирования проходит через максимум, положение которого зависит от акцепторной силы заместителей. Донорные заместители сдвигают максимум в область более высоких значений pH. Электронодонорные заместители ($-NH_2$, $-OH$, $-CH_3$) увеличивают, а электроноакцепторные ($-COOH$, $-CHO$) снижают константу скорости реакции.

По удельной скорости гидрирования O-нитрофенола в 0,1 н. КОН при $20^\circ C$ катализаторы располагаются следующим обра-

зом: $Pt > Rh > Pd > Ir \gg Ru > Os$ [1], $Pt > Pd/CaCO_3 \gg Ni$ -скелетный, $Pt-Ru/TiO_2 \gg Pt/TiO_2 > Ru/TiO_2$. Смешанная система Pd/Sc_2O_3 на 1,5 порядка активнее Pd -черни при гидрировании $PhNO_2$ в водно-спиртовой системе при $20^\circ C$ [1].

Для объяснения приведенного фактического материала воспользуемся орбитальными правилами и построим базис промежуточных и активированных комплексов гидрирования нитробензола на металлах.

Каталитический цикл состоит из этапов диссоциации H_2 , гидрирования $-NO_2$, $-NO$ и гидрогенолиза $HO-NH-$ (схема 60).

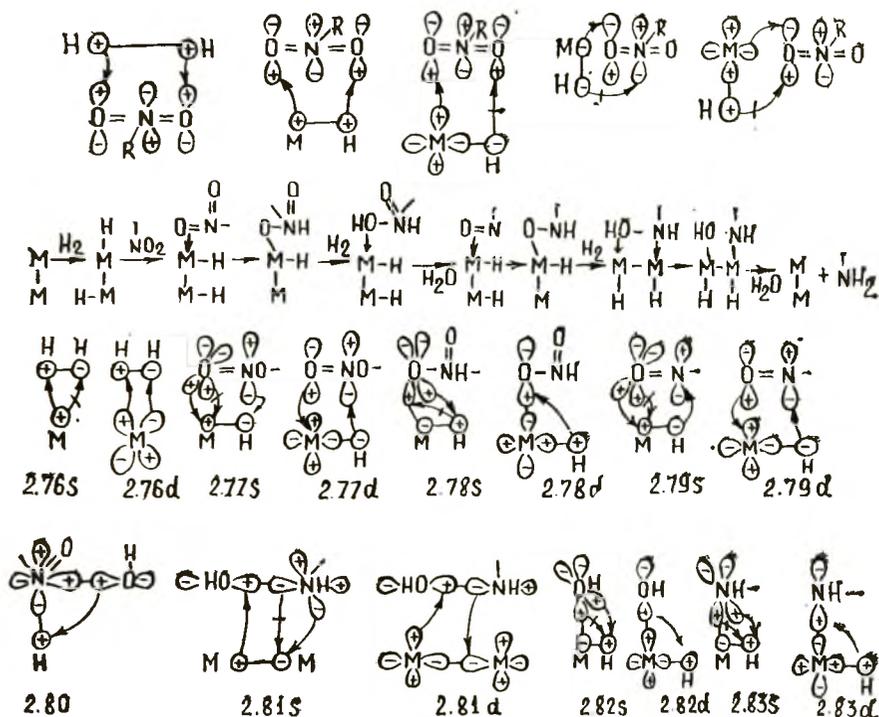


Схема 60. Гидрирование RNO_2

Процесс гидрогенизации, как обычно, начинается стадией активации H_2 . В результате активации H_2 образуются H -атомы. В каталитическом цикле она повторяется трижды, так как три молекулы H_2 уходят на превращение $-NO_2$ в $-NH_2$. Стартовый этап, генерирующий H -атомы, нуждается в $4d >^5 <^{10}$ - и $5d >^5 <^{10}$ -металлах. Остальные элементы наталкиваются на запреты по симметрии (s^0 , d^0 , d^5 , d^{10}) или не удовлетворяют правилам наименьшего движения ($d <^5$), орбитального и зарядного связывания ($3d >^5 <^{10}$) (см. главу 1).

Анализ орбитальной картины (2.74—2.83) показывает следующее. Реакция $-NO_2$ и H_2 запрещена правилами симмет-

рии и орбитального (зарядного) связывания. В переходном комплексе встречаются локализованная σ -связь H_2 и рыхлая π -связь $-NO_2$ (2.74). Неподделенная орбиталь O-атома $-NO_2$ путем координации связывает катализатор и не допускает его

к координации с π -связью $O=N=O$. Доля π -связывания $-NO_2$ растет при переходе от зарядных к орбитальным металлам. Поэтому на $4d^{>5<10}$ - и $5d^{>5<10}$ -металлах $-NO_2$ гидрируется в мягких условиях до $-NH_2$. На d -центрах весь цикл от начала до конца проходит без запретов по симметрии (2.76d—2.83d).

$3d^{>5<10}$ -Металлы также не встречают барьеров симметрии, но из-за склонности к умеренному зарядному связыванию они плохо активируют H_2 . Гидрирование $-NO_2$ в присутствии $3d^{>5<10}$ -металлов проходит в жестких условиях. В мягких условиях на таких катализаторах вследствие недостатка H-атомов развиваются побочные реакции промежуточных соединений. К тому же $3d^{>5<10}$ -металлы координируют $-NO_2$ при помощи как π -, так и n -связи. n -Координация промежуточных соединений $-N=O$, $-HNOH$ стимулирует реакции конденсации.

d^{10} -Металлы (Cu) встречают барьеры симметрии на всех этапах (2.76s—2.83s). От нарушения правил симметрии их выручают неподделенные орбитали N-, O-атомов. Однако несвязывающие орбитали находятся в другой плоскости и поэтому реагируют лишь при высокой температуре. Неподделенные орбитали N- и O-атомов, с одной стороны, мешают π -координации $-NO_2$ и NO и σ -связыванию $-HN-OH$, с другой — помогают d^{10} -металлам избежать заслонов симметрии. В промышленности нашли применение умеренно орбитальные d^{10} -металлы, ведущие процесс в жестких условиях, но не отравляющиеся орбитальными ядами и инертные к реакциям гидрогенизации ядра, гидрогенолиза C—C- и дегидрирования C—H-связей. Роль побочных реакций снижается при гидрировании в растворах. Компоненты растворителя (H_2O , ROH) обычно препятствуют адсорбции C—C- и C—H-функции, а также $-NO_2$, $-NO$ и др. за счет сольватации катализатора и реагентов. Фенилгидроксиламины по схеме активируются путем окислительного присоединения на парном центре. В результате диссоциации возникают ионы OH^- и $-HN^-$, отличающиеся зарядной активностью. Поэтому положительный эффект оказывают зарядные промоторы, облегчающие дегидроксилирование $-HNOH$. Окислительное присоединение $PhHNOH$ на d -металлах, видимо, облегчается тем, что $PhNH$ формирует многоцентровую связь n^7 с металлом (см. главу 1).

Приведенный механизм гидрогенизации $-NO_2$ согласуется

с фактическим материалом. Из орбитального анализа следует, что для приближения Ni по свойствам к Pt следует снизить роль неподеленной пары при адсорбции RNO_2 и RNO на Ni-катализаторе. Ni-контакт, как умеренно зарядный металл, стремится к взаимодействию с неподеленной парой, а не с π -связью RNO_2 и особенно RNO . Для предотвращения n -координации необходимо заслонить несвязывающие пары от Ni и обеспечить π -координирование $-\text{NO}_2$, $-\text{NO}$ и σ -связывание $-\text{HN}-\text{OH}$.

Учитывая зарядные требования O-атома, роль щита могут взять на себя зарядные катионы и растворители, сольватирующие RNO_2 и RNO . Действительно, ионы Na^+ и K^+ делают кинетические кривые гидрирования $-\text{NO}_2$ на Ni подобными кривым на Pt.

Гидрирование олефинов

Гидрирование органических молекул по $\text{C}=\text{C}$ -связи широко применяется при получении жиров, витаминов и других веществ. Реакция гидрирования $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{R}_2\text{HC}-\text{CHR}_2$ экзотермична, однако без катализаторов не протекает. Синхронная реакция H_2 и R_4C_2 запрещена по симметрии. Реакция гидрирования C_2R_4 катализируется металлами и оксидами. Удельная каталитическая активность оксидов в процессе гидрирования C_2H_4 при $100-120^\circ\text{C}$ в ряду $\text{Cr}_2\text{O}_3 \gg \text{Co}_3\text{O}_4 \gg \text{ZnO} > \text{NiO} > \text{V}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 \gg \text{TiO}_2$ падает на 5 порядков. Оксиды по каталитической активности можно разделить на 4 группы: 1) очень активные: Cr_2O_3 , La_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 ; 2) активные: Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Sm_2O_3 , Cu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Eu_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 ; 3) умеренно активные: Co_3O_4 , ZnO и 4) мало активные: V_2O_3 , NiO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , HfO_2 . Практически не обладают активностью ZrO_2 , MoO_3 , MgO , MnO , TiO_2 , CeO_2 , Pr_2O_{11} [144].

Высокой активностью при гидрировании C_2H_4 отличаются основные и поляризуемые d^3 -, d^{6-7} -оксиды, а низкой — кислые и неполяризуемые s^2 -, d^0 -, d^5 -, d^{10} -оксиды. Оксидные катализаторы дезактивируются легко поляризуемыми веществами. Токсичность ядов (H_2O , ROH) зависит от их кислотности. Удельная активность оксидов при повышении температуры прокаливания от 400 до 900°C возрастает до определенного предела (оксиды редкоземельных элементов, кроме La , Pr , Nd , Al_2O_3) или проходит через максимум (цеолиты, Cr_2O_3 , ZnO , La_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3). Дегидроксилирование оксидов прокаливанием увеличивает их активность. Оксиды CrO и CrO_3 (d^4 и d^0) неактивны, а Cr_2O_3 (d^3) весьма активен. В случае Ce , Pr , Tb каталитической активностью обладают полуторные оксиды (d^{1-2}), в то время как диоксиды (d^0) практически неактивны. Кинетические порядки по C_2R_4 и H_2 имеют значения от 0 до 1 [144].

Металлы на несколько порядков активнее оксидов и по удельной каталитической активности при гидрировании C_2H_4 образуют такой ряд: $Rh > Pd > Pt \gg Ni > Fe > Cr, Ta, W \gg Au, Ag$. Нанесенные металлы M/SiO_2 по удельной активности формируют последовательность $Rh > Ru > Pd > Ni > Pt > Ir > Co$. Удельная каталитическая активность в приведенных рядах меняется на шесть порядков. Подобные зависимости получены для пропилена: $Rh > Ir > Ru > Pt > Pd > Ni > Co > Os$, коричной кислоты: $Rh > Pd > Pt \gg Ru > Os > Ni$ [144].

Согласно правилу С. В. Лебедева, скорость гидрогенизации снижается на 6 порядков при увеличении числа заместителей у $C=C$ -связи: $RCH=CH_2 > RCH=CHR' > R'RC=CH_2 > R'RC=CHR'' > R'RC=CR''R'''$. Скорость реакции гидрирования C_2R_4 описывается уравнением $W = k_{C_2R_4} \cdot b_{C_2R_4} \cdot P_{C_2R_4}^m \times \times P_{H_2}^n$, где $k_{C_2R_4}$, $b_{C_2R_4}$ — соответственно константа скорости и адсорбционный коэффициент C_2R_4 . При низких температурах порядок реакции по C_2R_4 близок к нулю, при высоких — стремится к единице [40—60].

Влияние структуры C_2R_4 на скорость реакции описывается уравнением $\ln k/k_0 = \rho^* \sigma^* + \delta E_s$, где k и k_0 — константы скорости исследуемого и эталонного вещества; σ^* и E_s — константы, отражающие соответственно полярные и стерические эффекты заместителей; ρ^* и δ — постоянные. Прочность связи C_2R_4 —металл зависит от природы металла так: $Fe < Co < Ni < Ru < Ph < Os < Ir < Pt$.

Приведенные закономерности можно достаточно хорошо объяснить, если предположить, что $4d^{>5<10}$ - и $5d^{>5<10}$ -металлы, $3d^{>5<10}$ -металлы и оксиды ведут гидрогенизацию C_2R_4 по различным механизмам. Сначала рассмотрим последовательность промежуточных и активированных интермедиатов процесса гидрирования C_2R_4 на наиболее активных $4d^{>5<10}$ - и $5d^{>5<10}$ -металлах (схема 61).

Каталитический конвейер гидрирования C_2R_4 состоит из трех ключевых позиций. На первой ступени происходит гомолиз H_2 , на второй — H-атом реагирует с π -координированным олефином с выделением σ -металлоорганического соединения, а на третьей имеет место внутрисферное деметаллирование σ -металлоорганического интермедиата H-атомом с образованием алкана.

$4d^{>5<10}$ - и $5d^{>5<10}$ -Металлы ведут процесс от начала до конца без нарушения орбитальных правил ($2.84d$ — $2.86d$). s -Металлы ($s^0, d^0, d^5, d^{10}s^2$) не катализируют гидрирование C_2R_4 ($2.84s$ — $2.86s$). $d^{10}s^1$ -Металлы благодаря орбитальным параметрам и способности к промотированию p -состояний проявляют активность при гидрировании C_2R_4 только в жест-

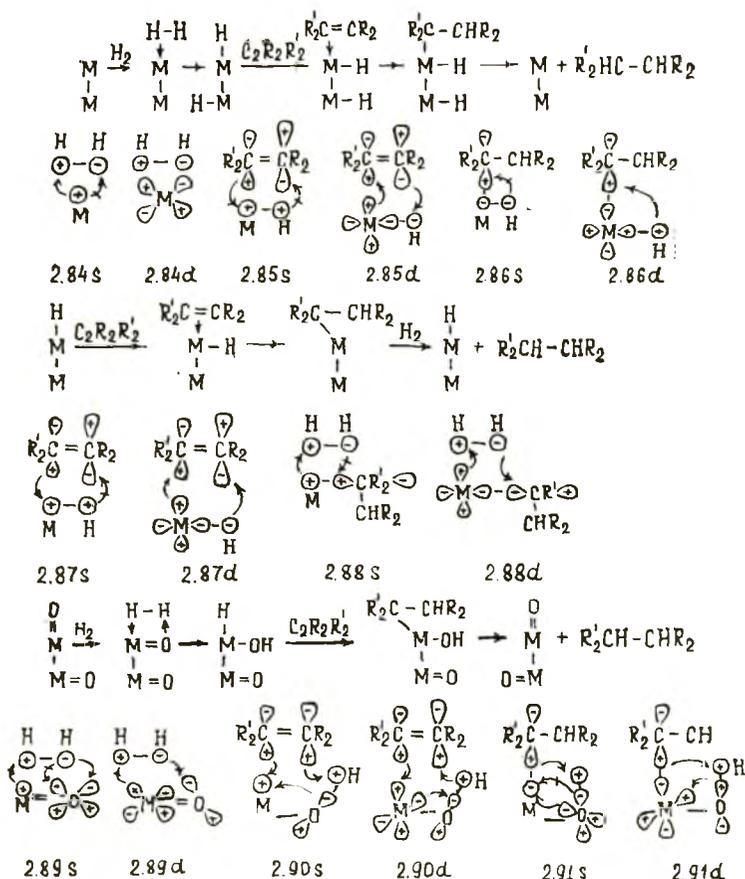


Схема 61. Гидрирование $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$

ких условиях. Остальные *s*-металлы на каталитическом пути встречают непреодолимые барьеры симметрии.

$3d >^5 <^{10}$ -Металлы осуществляют гидрогенизацию C_2R_4 по другому механизму. Этот маршрут отличается от предыдущего тем, что катализатором является не металл, а гидрид металла. Такие катализаторы получают путем высокотемпературного восстановления оксидов, выщелачиванием сплавов ($\text{Ni}-\text{Al}$, $\text{Co}-\text{Al}$, $\text{Fe}-\text{Al}$) и другими методами. Функции H-атома могут выполнять алкилы. Металл-алкильные системы ($\text{M}-\text{R}$) ведут процесс гидрирования C_2R_4 при использовании катализаторов типа Циглера—Натта.

d-Гидриды металлов на всех этапах маршрута выполняют правила симметрии (2.87*d*—2.88*d*), но не выполняют правила орбитального (зарядного) связывания. В переходном состоянии (2.88*d*) встречаются умеренно заряженный $3d >^5 <^{10}$ -металл (катион) и орбитальный ион H^- . Гидриды (алкилы) металлов гидрируют C_2R_4 в относительно мягких условиях, но теряют активность при удалении H-атомов или R-функций.

s-Гидриды (алкилы) металлов (s^0 , d^0 , d^5 , d^{10}) испытывают на всех стадиях непреодолимые барьеры симметрии. Результаты орбитального рассмотрения механизма гидрирования C_2R_4 на металлах хорошо согласуются с опытом. Так, замещение мешает гидрогенизации C_2R_4 вследствие препятствия π -координации непределной функции, а $4d^{5<10}$ - и $5d^{5<10}$ -металлы ($Rh > Pd > Pt$) значительно более активны, чем $3d^{5<10}$ -металлы ($Ni > Fe > Co$). *s*-Металлы (Au , Ag , Cu) работают лишь в жестких условиях. В ряду $4d^{5<10}$ - и $5d^{5<10}$ -металлов активность падает с увеличением *s*-характера и зарядной активности металлов: $Rh > Pt > Pd \gg Ru > Os$. $Pd(d^{10})$ отличается от $Rh(d^8)$ повышенным *s*-вкладом, а Ru и Os — зарядными свойствами.

Как отмечалось, оксиды катализируют гидрогенизацию C_2R_4 в жестких условиях при повышенной температуре и давлении. Они встречают термодинамический запрет на стартовой стадии диссоциации H_2 . Поэтому в активировании H_2 работает не отдельный атом, а металлоксидный фрагмент $M=O$. Базис промежуточных соединений и активированных комплексов гидрирования C_2R_4 на $M=O$ выглядит следующим образом (схема 61).

Каталитический цикл включает три маркирующих звена. Гидрирование C_2R_4 берет начало с реакции оксида с H_2 , в которой формируется гидридогидроксидный комплекс. На 2-й ступени π -координированный C_2R_4 реагирует с H -атомом с выделением σ -металлоорганического соединения. Завершается цикл реакцией электрофильного деметаллирования σ -металлоорганического соединения протоном поверхностной гидроксогруппы.

Стартовая реакция H_2 с $M=O$, как показывают волновые рисунки (2.89), легче осуществляется на $d(2.89d)$ -, нежели на $s(2.89s)$ -оксидах. *s*-Оксиды от запрета по симметрии вырывает неподеленная орбиталь O -атома. Гетеролиз H_2 на $M=O$ приводит к формированию орбитального H^- и зарядного H^+ . Поэтому орбитальные правила выполняют d -оксиды (d^3 , d^{6-7}), обладающие высокой основностью и поляризуемостью. *s*-Оксиды (s^0 , d^0 , d^5 , d^{10}), имеющие низкую основность и поляризуемость, не выполняют орбитальные правила.

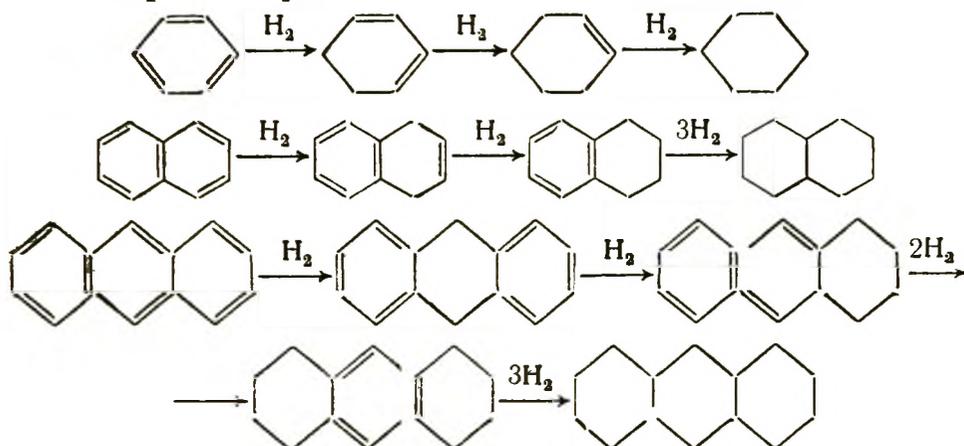
Вторая стадия является для оксидов наиболее трудной. Здесь в переходном состоянии встречаются орбитальная молекула C_2R_4 и зарядный протон гидроксидной группы. Образование σ -металлоорганического соединения путем синхронной атаки π -связи катионом и протоном запрещено правилом орбитального и зарядного связывания.

Низкая каталитическая активность оксидов по сравнению с металлами обусловлена высоким зарядом катиона, препят-

ствуюющим окислительному гетеролизу H_2 . *s*-Металлы (s^0 , d^0 , d^5 , d^{10}) неактивны, так как встречают запрет по симметрии на всех стадиях каталитического процесса. Гомолиз H_2 на $3d^{>5<10}$ -металлах затруднен правилом орбитального и зарядного связывания. Все орбитальные правила выполняют лишь $4d^{>5<10}$ - и $5d^{>5<10}$ -металлы. Частичное выполнение орбитальных правил ведет к резкому снижению каталитической активности.

Гидрирование аренов

В промышленности процессы гидрирования ароматических углеводородов применяют для синтеза циклогексана и других веществ [1, 31, 95]



Присоединение H_2 к любой двойной связи экзотермично, а гидрирование бензола до 1,2-дигидробензола эндотермично. Дигидробензол в отличие от C_6H_6 гидрируется легко и экзотермично. При гидрировании $C_6H_4R_2$ образуется до 4% производных циклогексена. Бензольные кольца гидрируются значительно труднее, чем непредельные алифатические соединения. Скорость гидрирования циклогексена до циклогексана на два порядка, а скорость гидрирования стирола до этилбензола и олефинов до алканов на 3—5 порядков выше скорости гидрирования бензола.

Особые свойства ароматических соединений обусловлены сопряжением π -электронов ядра. Согласно Хюккелю [25], частицы, содержащие $(4n+2)\pi$ -электронов, вовлеченных в замкнутую цепь сопряжения, обладают повышенной термодинамической устойчивостью. Дигидробензол в отличие от бензола антиароматичен, так как содержит не $4n+2$, а $4n$ электронов. Когда в делокализации участвуют $4n+2$ электрона, правило симметрии выполняется, а когда имеется всего $4n$ электрона, не выполняется.

Ароматические соединения активируются как зарядными, так и орбитальными комплексообразователями. Зарядные катализаторы активируют посредством образования σ -, а орбитальные — π -комплексов. При формировании σ -комплексов происходит перенос электронов от ядра к катализатору, а при π -комплексообразовании, наоборот, от катализатора к арену.

Орбитальные и зарядные комплексообразователи при комплексообразовании активируют арен, так как нарушают его ароматичность, т. е. количество π -электронов. Зарядный катализатор снижает число π -электронов, а орбитальный увеличивает количество этих электронов в замкнутой плоской системе. π -Электроны, находящиеся в другой плоскости, не участвуют в сопряжении из-за нарушения правила наименьшего движения.

Нуклеофильные заместители, имеющие неподеленные электроны ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OR}$, $-\text{NHC}(\text{O})\text{R}$), стабилизируют бензониевый катион, так как возмещают кольцу пару электронов, ушедшую на σ -взаимодействие с зарядным катализатором (протоном). Электрофильные заместители ($-\text{CN}$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{CO}_2\text{R}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{R}$), напротив, стабилизируют π -комплексы металла с аренами, так как забирают у кольца лишнюю пару π -электронов, пришедшую при координации с металлом. Перечисленные эффекты заместителей следует учитывать при обсуждении влияния заместителей на скорость гидрирования аренов.

Гомологи бензола гидрируются труднее, чем бензол. В ряду бензол > толуол > этилбензол > изопропилбензол > 1,3,5-триметилбензол >> пентаметилбензол > гексаметилбензол скорость падает на два порядка. В последовательности бензол < < нафталин < антрацен скорость возрастает на порядок. При гидрировании конденсированных систем скорость реакции падает по мере насыщения бензольных колец H_2 .

Скорость гидрирования крезолов, алкиланилинов, аминнофенолов и алкоксианилинов на $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ снижается при введении алкильных и ацетильных заместителей в аминогруппу, а также в ряду n - > m - > o -. В водной среде константа скорости гидрирования в 6—20 раз выше, чем в спирте. В мягких условиях гидрирования в основном (до 80%) происходит *цис*-присоединение H_2 , с повышением температуры (до 180°C) количество *транс*-изомеров значительно возрастает и становится преобладающим.

Катализаторами гидрирования аренов являются d^5 < 10 -металлы. В промышленности применяют $\text{Ni}-\text{Cr}_2\text{O}_3$. Процесс ведут при 120—200°C и 1—5 МПа. В растворе циклогексана на Ni -скелетном, Pd/C , Pt/C , Ru/C при 35°C скорость гидри-

рования C_6H_6 описывается уравнением $W = kP_{C_6H_6}^m P_{H_2}^n$. Порядок реакции по C_6H_6 и H_2 зависит от природы катализатора, температуры и давления. Порядок по бензолу обычно увеличивается с повышением температуры, а порядок по H_2 падает с возрастанием P_{H_2} .

При гидрировании C_6H_6 в водно-спиртовой среде наблюдается такой ряд каталитической активности металлов: $Rh > Pt \gg Ru \gg Pd$. Причем Rh и Pt гидрируют C_6H_6 при нормальных условиях, а Ru — только в жестких. Каталитическая активность при гидрировании анилина до циклогексиламина в спирте убывает в ряду металлов $Rh > Pt \gg Pd$. На Pd протекает преимущественно гидрогенолиз анилина с отщеплением аминогруппы [1]. При $100-200^\circ C$ и $1-10$ МПа C_6H_6 быстрее гидрируется на Rh/Al_2O_3 , чем на Ru/Al_2O_3 и особенно на Os/Al_2O_3 . Замена Al_2O_3 на оксиды La и Eu приводит к увеличению удельной активности на 2 порядка. На Ni/ZrO_2 , Ni/SiO_2 C_6H_6 гидрируется при $120-180^\circ C$ и 12 МПа.

Благодаря сопряжению C_6H_6 формирует многоцентровые π -комплексы типа $(\eta^6-C_6H_6)M$. В η^6 -бензольной группировке 6 электронов C_6H_6 переходят на d -орбитали металла. η^6 -Связывание проявляется в отсутствии акцепторных лигандов и при наличии вакансии в 18-электронной валентной оболочке металла (см. главу 1). Вследствие дефицита координационных мест у поверхностных атомов металлов η^6 -связывание менее выгодно, чем η^2 -сочетание. В присутствии донорных веществ наблюдается не плоскостная η^6 -координация, а реберная η^2 -адсорбция. Вклад η^2 -координации возрастает, а η^1 -сочетания падает с повышением P_{H_2} , увеличивающего π -дативные свойства катализатора. Способы активации C_6H_6 описаны в главе 1.

Приведенные лигандные свойства аренов позволяют предположить следующий базис промежуточных и активированных соединений процесса гидрирования C_6H_6 до C_6H_{12} на $3d^{5<10}$ -металлах (схема 62). Каталитический цикл гидрогенизации C_6H_6 состоит из двух повторяющихся позиций. Катализатором является гидрид металла, формирующийся в процессе восстановления оксидов и солей H_2 , выщелачивания сплава типа $Ni-Al$ и т. д. На первой стадии гидрид металла реагирует с η^2 -связанным ареном с образованием σ -металлоорганического соединения. На втором этапе σ -металлоорганическое соединение деметаллируется путем взаимодействия с H_2 . На этой ступени регенерируется катализатор гидрид металла и насыщается одна из кратных связей ядра. Органический лиганд увеличивает донорные свойства $3d^{5<10}$ -металла и стимулирует окислительное присоединение H_2 .

Из орбитальной схемы следует, что s -металлы в отличие от

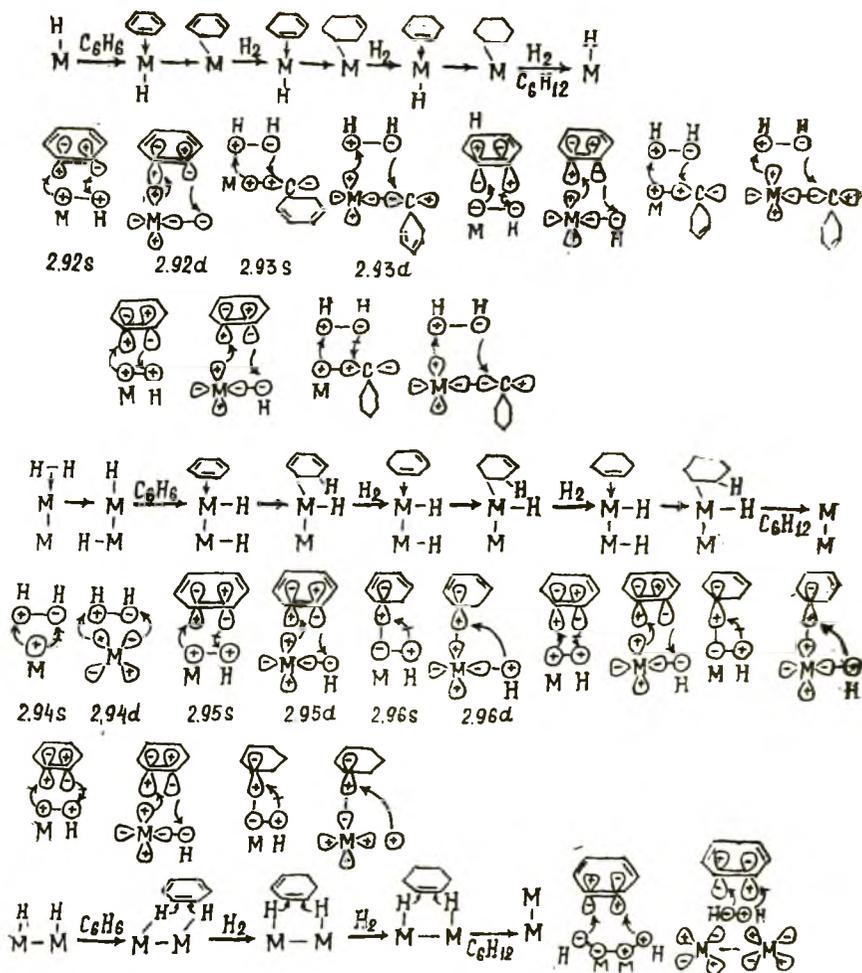


Схема 62. Гидрирование C_6H_6

d-металлов встречают непреодолимые барьеры симметрии на всех стадиях. Этот вывод орбитального подхода хорошо совпадает с экспериментом. Как известно [5], *s*-металлы ($3d^{10}$) не гидрируют арены.

На $4d^{>5<10}$ - и $5d^{>5<10}$ -металлах механизм гидрирования аренов другой. В таких системах катализатором является не гидрид металла, а поверхностные атомы металла.

Орбитальные свойства аренов и $4d^{>5<10}$ - и $5d^{>5<10}$ -металлов дают возможность предположить такой базис промежуточных и активированных комплексов гидрирования C_6H_6 до C_6H_{12} . Каталитический конвейер гидрирования включает три повторяющихся этапа (2.94—2.96). На первой позиции осуществляется диссоциация H_2 , на второй — образуется σ -металлоорганический комплекс путем *цис*-атаки H-атомом π -лиганда, на третьем — σ -металлоорганическое соединение внутрисферно

деметаллируется Н-атомом. *s*-Металлы в отличие от *d*-металлов (2.94*d*—2.96*d*) не выполняют орбитальные правила на всех стадиях (2.94*s*—2.96*s*). Поскольку Н-атомы и арены предпочитают орбитальное взаимодействие, то для гидрирования следует употреблять лишь орбитальные *d*-металлы. Поэтому каталитическая активность падает с увеличением *s*-характера и зарядных свойств в ряду $Rh > Pt \gg Ru \gg Pd \gg Au$.

На *s*-металлах запреты по симметрии затрудняют *цис*-присоединение Н-атомов к π -связи, но не препятствуют *транс*-атаке. Однако *транс*-присоединение запрещено правилом наименьшего движения. Поэтому *транс*-продукты получаются при повышенной температуре на металлах с высоким *s*-вкладом граничных орбиталей.

Известно, что Pt- и Pd-катализаторы обладают существенно разной стереоселективностью при гидрировании циклогексенов. На Pt в растворе уксусной кислоты продуктами гидрирования являются *цис*-изомеры, а на Pd — *транс*-изомеры. На Rh и особенно Ir в *n*-гексане из 1,2-диалкилциклопентенов формируются в основном *цис*-диалкилциклопентаны, тогда как на Pt и особенно на Pd — главным образом их *транс*-изомеры. На Os и Ir *транс*-изомеров формируется значительно меньше, чем на других платиновых металлах.

Закономерности гидрирования бензола и его полупродукта циклогексена на нанесенных катализаторах Pt/SiO₂, Pd/SiO₂ и Pd/Al₂O₃ существенно различаются. Гидрирование циклогексена на Pt/SiO₂ является структурно-нечувствительной реакцией, скорость которой не зависит от степени дисперсности Pt, Pd и природы носителя (Al₂O₃, SiO₂) и неароматического растворителя (*n*-гептан, метанол, этилацетат, циклогексан). Циклогексен на Pt—Au- и Pd—Au-сплавах гидрируется в 10²—10⁴ быстрее, чем бензол. Гидрирование C₆H₆ является структурно-чувствительной реакцией, скорость которой зависит от содержания Pt в катализаторе и резко падает при его уменьшении, причем при малом содержании Pt бензол не гидрируется при 20—160°C. При высоких давлениях H₂, когда Н-атомы закрывают поверхность катализатора, бензол, видимо, гидрируется без адсорбции непосредственно из газовой или жидкой фазы. Орбитальные *s*-металлы (Pd), видимо, выбирают этот путь гидрирования C₆H₆. По «ударному» механизму гидрирование могут осуществлять лишь орбитальные *d*-металлы, активирующие H₂.

Гидрирование алкинов

Реакция гидрирования C₂H₂ применяется для получения C₂H₄ (C₂H₂ + H₂ → C₂H₄), очистки C₂H₄ от примесей C₂H₂ и т. д.

Ацетилен и его гомологи гидрируются медленнее олефинов, но промежуточно образующиеся олефины легко вытесняются с поверхности катализатора и могут быть получены в качестве целевых продуктов [1, 5, 40—59].

Реакцию гидрогенизации C_2R_2 , запрещенную правилом симметрии (см. главу 1), катализируют металлы и оксиды. Удельная каталитическая активность металлов при гидрировании C_2H_2 , CH_3C_2H и $C_3H_7C\equiv CCH_3$ изменяется следующим образом: $Pd > Rh > Pt > Ni > Fe, W$. Нанесенные металлы по активности в этой реакции формируют такие ряды: $Pd > Pt > Ni > Rh > Co > Fe > Cu > Ir > Ru > Os$; $Pd > Pt > Rh > Ir$.

Важной особенностью реакции гидрирования C_2R_2 является формирование *цис*-продуктов. При гидрировании C_2R_2 происходит перемещение кратной связи. Выход продуктов изомеризации мал (1—5%) и падает в последовательности $Os > Fe > Ru > Rh > Ir > Pt, Co > Ni > Cu$.

Селективность гидрирования C_2H_2 , CH_3C_2H и $C_3H_7C\equiv CCH_3$ в зависимости от металла растет от 50 до 100% таким образом: $Ir < Os < Ru < Ni < Rh < Pt \ll Pd$ [48—54]. Для удаления C_2H_2 из C_2H_4 при нормальных условиях применяют Pd/Al_2O_3 , Pd/SiO_2 , $Pd-PbO/CaCO_3$, $Pd-CdSO_4$, $Pd-ZnSO_4$ [48—54], а при 150°C используют $Co-Ag/SiO_2$, $Pd-Cu$, $Pd-Ag$, $Pd-Au$ /диатомит и $Zn-Al$. Повышенную избирательность показывают оксиды ZnO , MgO , MnO , Cr_2O_3 . Высокой селективностью отличаются наиболее (Pd, Pt) и наименее (Cu, Au, Ag, ZnO) активные контакты.

Медные системы (Cu/Cr_2O_3 , Cu/TiO_2 , Cu/SiO_2) выделяют наибольшую избирательность при гидрировании гексина-1 до гексена-1 в спиртовом растворе при 30°C и 2—8 МПа. В ряду контактов скелетная $Cu > Pd/BaSO_4 > Pt > Pt$ и $Fe > Ru/Al_2O_3 > Pt$ избирательность снижается от 99 до 22%. Удельная активность при гидрировании диметилэтинилкарбинола в щелочном растворе при 40°C падает на полтора порядка в ряду скелетных металлов: $Pt > Pd > Ru > Rh > Ir > Os$. Смешанные контакты при гидрировании бутиндиола обладают более высокой удельной активностью, чем индивидуальные металлы: $Pt-Pd > Pd > Pd-Os > Pt > Pt-Os \gg Os$.

Заместители уменьшают адсорбционную способность алкинов ($\alpha-C_nH_{2n-2} > \beta-C_nH_{2n-2} > \gamma-C_nH_{2n-2}$) и увеличивают скорость их гидрирования ($\alpha-C_nH_{2n-2} < \beta-C_nH_{2n-2} < \gamma-C_nH_{2n-2}$). С увеличением углеродной цепи падает скорость реакции $C\equiv C$ с H_2 и снижается степень миграции образующейся олефиновой функции. В ряду $\alpha > \beta > \gamma$ -алкинов

возрастает избирательность насыщения $C\equiv C$ - до $C=C$ -связи, Нуклеофильные добавки (амины, иодид-ионы и др.) препятствуют восстановлению $C=C$ -группы.

Особые свойства алкинов обусловлены наличием двух π -орбиталей и высокой электроотрицательностью $C\equiv C$ (см. главу 1). Алкины в отличие от алкенов благодаря наличию двух π -орбиталей гидрируются в жестких условиях на умеренно орбитальных s -металлах и s -оксидах. Поэтому s -контакты (Cu, Pd, ZnO) отличаются высокой селективностью. Из-за высокой электроотрицательности ацетилены хорошо адсорбируются на металлах. Причем прочность адсорбции на металлах в отличие от оксидов возрастает при увеличении акцепторной силы заместителей и падает при усилении их донорной способности. Описанный эффект заместителей связан с тем, что адсорбция на металлах обусловлена π -дативным связыванием (см. главу 1). В результате π -связывания разрыхляется тройная связь и возрастает электронная плотность на алкине.

Приведенные в главе 1 лигандные свойства H_2 , алкинов и металлов позволяют предположить для процесса гидрирования ацетиленов следующую последовательность промежуточных и активированных комплексов (схема 63).

Синтез насыщенных веществ из ацетиленов и H_2 состоит из 5 основных этапов (2.97—2.101). Как и все процессы гидрогенизации, реакция C_2RR' начинается со стадии диссоциации H_2 (2.97). От энергетического барьера головной ступени зависят термодинамические условия (температура, давление) синтеза. На втором этапе π -координированный алкин реагирует внутрисферно с H-атомом с выделением σ -алкенильного аддукта. На третьем — σ -металлоорганическое соединение взаимодействует с H-атомом с формированием π -олефинового комплекса (2.99).

На следующих двух позициях каталитического конвейера алкен гидрируется до насыщенного вещества. Путем реакции H-атома с π -координированным олефином создается σ -алкильный комплекс (2.100). Завершается каталитический цикл взаимодействием σ -алкильного лиганда с H-атомом (2.100) с образованием насыщенного продукта.

Из орбитальной диаграммы следует, что s -металлы в отличие от d -контактов встречают барьеры симметрии на всех этапах (2.97s—2.101s). При гидрировании алкина до алкана s -контакты при высоких температурах избегают заслоны по симметрии при помощи второй π -связи. Однако при гидрировании олефина до алкана s -катализаторы из-за отсутствия второй π -орбитали не могут обойти запреты симметрии. Поэтому s -металлы и s -оксиды (Cu, Pd, ZnO) отличаются высокой избирательностью. Они ведут процесс гидрирования алки-

дается высокая селективность в мягких условиях. В смешанных контактах работают парные центры. На d -центре активируется H_2 , а на s -центрах происходят внутрисферные реакции алкина и алкенила с H -атомом, поступающим из d - на s -центры при помощи спилловера.

Функции s -центра могут выполнять оксидные носители, специфически адсорбирующиеся катионы ($Cd(II)$, $Zn(II)$). *Цис*-продукты формируются вследствие того, что процессы гидрирования алкина протекают во внутренней сфере поверхностного металла. Сильная адсорбция алкина препятствует активации H_2 . Благоприятные условия создаются, когда поверхностные атомы содержат и C_2R_2 , и H_2 .

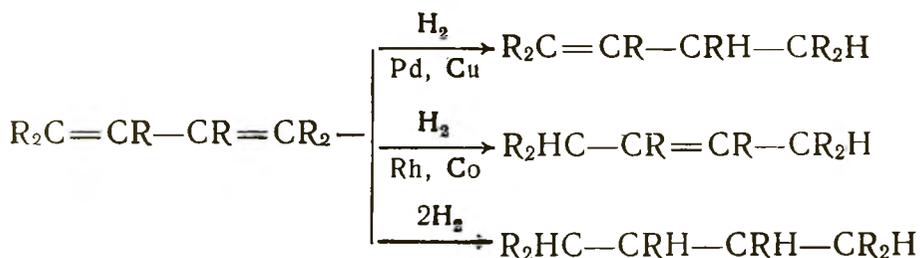
Селективность гидрирования алкинов до алкенов на металлах, как правило, возрастает при введении орбитальных нуклеофилов (I^- , амины) и при понижении давления P_{H_2} . Алкины и алкены различаются электроотрицательностью. Так как ацетилены имеют более высокую электроотрицательность, чем олефины, то доноры понижают адсорбцию $C=C$ и увеличивают координацию $C\equiv C$ -функции.

При варьировании P_{H_2} меняется механизм процесса гидрирования. В области низких и высоких давлений значительный вклад вносит «ударный» механизм гидрирования. Выше были приведены механизмы гидрирования алкинов до алканов при умеренных давлениях H_2 . При высоких давлениях преобладает маршрут, в котором $C\equiv C$ - и $C=C$ -функции гидрируются путем одновременного присоединения двух H -атомов. В области низких давлений H_2 господствует путь, в котором адсорбированные $C\equiv C$ - и $C=C$ -группы присоединяют недиссоциированную молекулу H_2 .

Из орбитальных диаграмм следует, что при высокой температуре и избытке H -атомов по «ударному» механизму ведут гидрирование не только d -, но и s -центры. При низком давлении H_2 «ударный» механизм осуществляют лишь d -катализаторы. Повышение давления H_2 усиливает орбитальные свойства поверхностных гидридов и их склонность к взаимодействию с орбитальным алкеном, а не с более зарядным алкином. Оксидные носители проявляют основные свойства по отношению к металлам и, подобно нуклеофилам, препятствуют адсорбции реагента посредством донорной группы.

Гидрирование сопряженных диенов

Катализаторы избирательного гидрирования сопряженных диенов часто применяют для получения моноолефинов и рафинации бензинов крекинга [1, 5, 40—59]:



Для практических целей обычно необходимы продукты либо с концевой С=С-связью, либо алкены с С=С-функцией посередине. Крайне важно удаление следовых количеств диенов из моноолефинов при синтезе спиртов, полимеров и смазочных масел.

Состав продуктов и скорость реакции гидрирования сопряженных диенов, запрещенной правилами симметрии и орбитального (зарядного) связывания (см. главу 1), зависят от природы катализатора, характера заместителей и состава растворителя. Четырехзамещенные производные дивинила присоединяют H_2 в основном в 1,4-положение. Сопряженные диены типа изопрена, пиперилена, диметилпентадиена, диметилбутадиена, дивинила дают смесь олефинов с различным положением С=С-функции. 1,2-Присоединения показывают сопряженные диолефины, у которых двойные связи отличаются друг от друга степенью замещенности. Причем прежде всего реагирует наименее замещенная кратная связь.

Из d^{5-10} -металлов наибольшей активностью отличается Pt, а наибольшей селективностью при получении моноенов из сопряженных диенов выделяются Ni и особенно Pd. На Pd и Ni, как правило, накапливается много α -олефинов, а на остальных металлах получаются преимущественно β -алкены. На Cu при 100°C из дивинила формируется 85% бутена-1 и всего 15% бутена-2. Выход пентена-1 при газофазном гидрировании *транс*-пентадиена на Cu/Al₂O₃ составляет 70%.

Характерные черты сопряженных диенов обусловлены наличием двух π -орбиталей и бидентатными свойствами (см. главу 1). Нуклеофилы способствуют адсорбции электроотрицательной сопряженной системы и мешают координации изолированных кратных связей. Поэтому нуклеофилы увеличивают селективность гидрирования диена до моноена. Сопряженные диолефины в отличие от моноенов благодаря присутствию взаимосвязанных двух π -орбиталей гидрируются в жестких условиях умеренно орбитальными s -металлами и s -оксидами. Поэтому s -контакты (Cu, Pd) в отличие от d -катализаторов (Rh) характеризуются высокой селективностью. Поскольку d - и s -центры ведут гидрирование сопряженных диолефинов по-разному, ниже приведены промежуточные и активированные

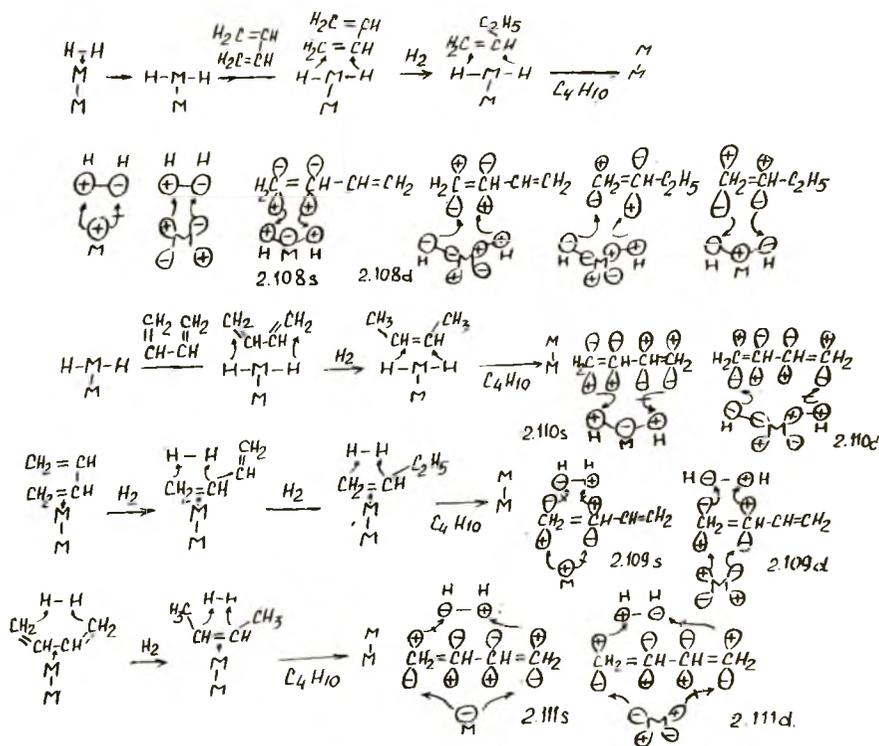


Схема 65. Гидрирование C_4H_6 на $M(H)_2$

внутрисферное взаимодействие Н-атома с π -координированной двойной связью сопряженной системы (2.103) и деметаллирование σ -алкенильного соединения (2.104). Все три маркирующих этапа первого маршрута требуют $4d^{>5<10}$ - и $5d^{>5<10}$ -металлов. Остальные элементы периодической системы непригодны из-за невыполнения правил симметрии (s^0 , d^0 , d^5 , d^{10} , $d^{10}s^1$, $d^{10}s^2$), принципа наименьшего движения ($d^{<5}$, $p^{<6}$) и правила орбитального (зарядного) связывания ($3d^{>5<10}$).

Действительно, наибольшей каталитической активностью выделяются платиновые металлы. $3d^{>5<10}$ -Металлы (Ni и особенно Co и Fe) обладают более низкой активностью. d^{10} -Металлы (Cu, Ag) гидрируют сопряженные диены при повышенной температуре и высоком давлении H_2 . Характер продукта на $4d^{>5<10}$ - и $5d^{>5<10}$ -металлах зависит от природы и распределения заместителей и нуклеофильной активности среды.

Если диен несимметричен, то направление электрофильной атаки гидроида металла определяется контуром ВЗМО сопряженной системы. Металлы присоединяются к С-атому, вносящему наибольший, а Н-атом — к С-атому, дающему наименьший вклад в ВЗМО сопряженной функции. d -Металлы в отли-

чие от *s*-контактов эффективно изомеризуют алкены (2.107) с образованием более устойчивых β -изомеров.

Второй маршрут ведут умеренно орбитальные *s*-катализаторы (Cu, Ag). Благодаря d^{10} -конфигурации они активируют H_2 лишь в жестких условиях, но при взаимодействии H-атома с сопряженной системой правила симметрии не нарушаются (2.105*s*—2.106*s*). *s*-Контакты в отличие от *d*-контактов присоединяются к сопряженному диолефину в положение-1,4. Деметаллирование σ -металлоорганического соединения на *s*-катализаторах происходит не в результате 1,2-сдвига, как на *d*-металлах, а благодаря 1,4-сдвигу. 1,4-Присоединение и 1,4-перегруппировка разрешены для *s*- и запрещены для *d*-центров (2.105*d*—2.106*d*). Поэтому на Pd и Cu получают преимущественно α -олефины, а на Rh, Co, Fe формируются главным образом β -моноены. Гидрирование в положение-1,4 реализуется, когда диен находится в *s*-цисоидной конформации.

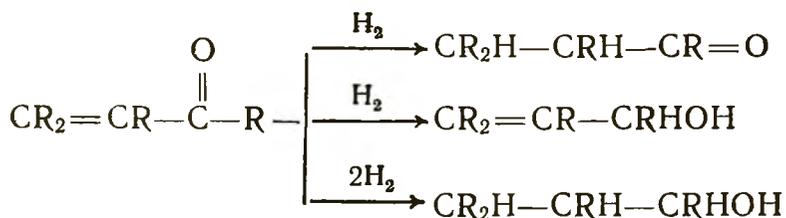
Важной чертой процесса гидрирования сопряженных диенов является то, что селективность насыщения одной из кратных связей снижается при увеличении давления H_2 . Этот эффект обусловлен тем, что при варьировании P_{H_2} изменяется механизм гидрирования сопряженного олефина. При недостатке H_2 поверхность закрывается непредельной молекулой и ди-водород без диссоциации присоединяется к C-атомам кратной связи. При избытке H_2 поверхность покрывается H-атомами и неактивированный субстрат реагирует одновременно с двумя H-атомами.

Из орбитальных диаграмм следует, что в избытке H-атомов и при высокой температуре 1,2-присоединение осуществляют как *s*-, так и *d*-центры (2.108). При недостатке H_2 по «ударному» механизму работают лишь *d*-центры (2.109). 1,4-Присоединение по «ударному» механизму не происходит ни на *s*-, ни на *d*-металлах (2.110—2.111).

Катализатор, закрытый H-атомами, проявляет орбитальные параметры и предпочитает реагировать с орбитальным моноеном, а не с более зарядным сопряженным диеном. Поэтому при повышении P_{H_2} растет вклад «ударного» механизма и падает избирательность гидрогенизации диолефинов до моноолефинов. При «ударном» механизме один из реагентов (H_2 или субстрат) реагирует без активации.

Гидрирование α , β -ненасыщенных альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, сложных эфиров и нитрилов

При гидрировании непредельных альдегидов и кетонов реакция может протекать в трех направлениях [1, 5, 40—59]:



Поскольку реакционная способность функциональных групп в реакции гидрирования снижается в ряду $\text{R}'_2\text{C}=\text{CH}_2 > > \text{R}'\text{C}\equiv\text{CR} > \text{RC}\equiv\text{CH} > \text{R}'_2\text{C}=\text{CHR} > \text{R}'_2\text{C}=\text{CR}_2 > \text{R}'_2\text{C}=\text{CR}-\text{COR} > \text{R}'_2\text{C}=\text{CRCOOR} > \text{HRC}=\text{O} > \text{R}_2\text{C}=\text{O} > > \text{R}'(\text{OR})\text{C}=\text{O} > \text{R}(\text{OH})\text{C}=\text{O} > \text{R}'\text{OR} > \text{ROH}$, то, чем дальше они расположены в приведенной последовательности, тем легче осуществляется селективное гидрирование.

При подборе катализаторов для избирательного гидрирования многофункциональных соединений определенную помощь могут оказать орбитальные правила (см. главу 1). Хорошим помощником при поиске селективных контактов является правило орбитального (зарядного) связывания. Карбонильный, карбалкоксильный, карбоксильный, карбинольный, с одной стороны, и олефиновый и алкиновый С-атомы — с другой, существенно различаются зарядными (орбитальными) параметрами.

При гидрировании функциональные группы присоединяют поверхностные Н-атомы, предпочитающие орбитальное взаимодействие. Алкиновый и особенно алкеновый С-атомы выделяются орбитальными, а карбонильный и карбоксильный С-атомы отличаются зарядными свойствами. Поэтому на орбитальных металлах легче гидрируются $\text{C}\equiv\text{C}$ - и $\text{C}=\text{C}$ -, нежели $\text{C}=\text{O}$ -функции. На умеренно орбитальных металлах быстрее гидрируются $>\text{C}=\text{O}$ -, а не $\text{C}\equiv\text{C}$ - и $\text{C}=\text{C}$ -группы. Дело в том, что зарядный О-атом требует зарядного сочетания в переходном состоянии. Орбитальные металлы плохо реагируют с О-атомом и способствуют увеличению энергетического барьера.

Эффективную помощь может оказать правило симметрии. Так как олефины s-металлы не гидрируют, а $>\text{C}=\text{O}$ -функцию гидрируют в жестких условиях, то орбитальные s-металлы и s-оксиды следует применять для получения ненасыщенных спиртов из α , β -непредельных карбонильных соединений.

Известный практический материал хорошо согласуется с приведенным прогнозом. Для избирательного восстановления α , β -непредельных альдегидов и кетонов до енолов рекомендуются сплавы $\text{Cu}-\text{Cd}-\text{Al}$, $\text{Ag}-\text{Cd}$, $\text{Ag}-\text{Cd}-\text{Zn}$ и смешанные оксидные системы $\text{CdO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Ag}-\text{MgO}$, $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{BaO}$.

Так, Zn—Cu избирательно гидрирует $>C=O$ в оксиде мези-тила, Zn—Cu, Zn, Cd насыщают исключительно $>C=O$ в коричном альдегиде, Cd—Cu—Al переводит кротоновый альдегид в кротиловый спирт. *s*-Контакты встречают запрет по симметрии при активации H_2 , поэтому гидрируют в жестких условиях.

Зарядные свойства O-атома $>C=O$ обуславливают то, что селективность катализаторов при гидрировании кротонового и коричневого альдегидов до спиртов возрастает с увеличением зарядных свойств боридов: $Pd < Pt < Ni < Rh \ll Ru \ll Os$ [1, 52]. В бориде, как и в сульфидах, оксидах, карбидах, гетероатомом оттягивает электроны на себя, создавая и стабилизируя положительный заряд на металле. Бор тем самым ослабляет орбитальные и усиливает зарядные свойства металлов. Селективное гидрирование $>C=O$ ускоряется при увеличении зарядных свойств и *s*-характера рабочих орбиталей, а $>C=C<$, наоборот, при повышении орбитальных параметров и *d*-характера действующей орбитали.

Избирательное насыщение $C=C$ -функции в сопряженных кетонах, альдегидах, карбоновых кислотах осуществляют исключительно орбитальные металлы. Повышенной активностью и избирательностью при гидрировании линолевой кислоты до олеиновой выделяются Ni—Pd—Al- и Ni—Ru—Al-контакты.

Особые свойства α , β -непредельных кетонов, альдегидов, карбоновых кислот и сложных эфиров обусловлены тем, что ВЗМО являются не связывающие π -орбитали $C=C$ - и $>C=O$ -функций, а неподеленная орбиталь O-атома $>C=O$, OH или OR. Несвязывающие орбитали O-атома находятся выше по энергии, чем связывающие орбитали $>C=O$ - и $C=C$ -групп. Неподеленные орбитали представляют сильную конкуренцию связывающим за обладание активным центром. Неподеленная орбиталь координируется с металлом (оксидом), закрепляет его около соответствующего O-атома и не допускает к нему $C=C$ - и $>C=O$ -функции, нуждающиеся в активации. Поэтому эфиры непредельных карбоновых кислот гидрируются медленнее α , β -ненасыщенных кетонов, так как энергия неподеленной пары O-атома OR выше энергии несвязывающей орбитали O-атома $>C=O$. О степени доступности олефиновой группы можно судить по величине порядка π -связи в ней. Карбонильный, карбоксильный и карбалкоксильный фрагменты снижают порядок π -связи $C=C$ за счет высокой электроотрицательности $>C=O$ и эффекта сопряжения π -электронов $>C=C<$ -, $>C=O$ - и OR(OH)-функций. O-атомы, с одной стороны, активируют $C=C$ -группу, усиливая электрофильную реакционную способность, с другой —

экранируют от катализатора. Логарифм скорости гидрирования олефинового фрагмента α , β -непредельных кетонов и эфиров ненасыщенных кислот с различными заместителями обычно растет пропорционально порядку π -связи $C=C$ -группы. Чем больше порядок π -связи $C=C$, тем меньше степень экранизации олефинового фрагмента непредельного сложного эфира и кетона.

Эффективно защищают катализатор от неподеленной пары O-атомов $>C=O$ и OR оксидные носители. Последние, подобно анионам (OH^- , Y^-), обладают нуклеофильными свойствами по отношению к металлам и мешают координации α , β -непредельного карбонильного соединения при помощи неподеленной пары. Выход цитронеллала после поглощения одного моля цитралем в 96% этаноле при 60°C и 0,1 МПа составляет на Rh — 99, Ni — 89, Pt — 74, Pd — 44%. На нанесенных металлах выход цитронеллала значительно выше и достигает на Ni/Al₂O₃ — 99, Pd/Al₂O₃ — 92% [1, 52].

Далее при помощи орбитальных правил построим вероятные механизмы гидрирования α , β -непредельных карбонильных соединений в избытке, недостатке и умеренных концентрациях H₂. В бедных по H₂ системах катализатор покрывается непредельным соединением, реагирующим с молекулярной формой H₂. В богатых по H₂ средах контакт покрывается H-атомами и субстрат реагирует с ним без активации. В промежуточных случаях H-атомы взаимодействуют с адсорбированным органическим веществом (схемы 66—68).

Без катализаторов синхронное присоединение H₂ к изолированным функциям $C=C$ и $>C=O$ и сопряженной системе $>C=C-C=O$ запрещено по симметрии и правилом орбитального (зарядного) связывания (см. главу 1). В α , β -непредельных альдегидах и кетонах наблюдается различное распределение электронной плотности. H-атом у карбонильной группы объединяет $>C=C<$ и $>C=O$ -функции, а R-радикал разъединяет электронные системы указанных групп. В α , β -ненасыщенном альдегиде $C=C-C=O$ C-атом олефина обладает акцепторными, а O-атом — донорными зарядными свойствами. C-атом $C=C$ -функции требует зарядного нуклеофила, а O-атом $>C=O$ — зарядного электрофила. Поскольку H-атомы и металлы обладают орбитальными свойствами, то сопряженные непредельные альдегиды гидрируются труднее диена. Вследствие сопряжения $C=C$ -фрагмент приближается по электроотрицательности и зарядным свойствам к алкинам, а карбонильный — к олефинам.

В α , β -непредельном кетоне $>C=C-C=O$ расположение электронного заряда иное. Акцепторные зарядные свойства

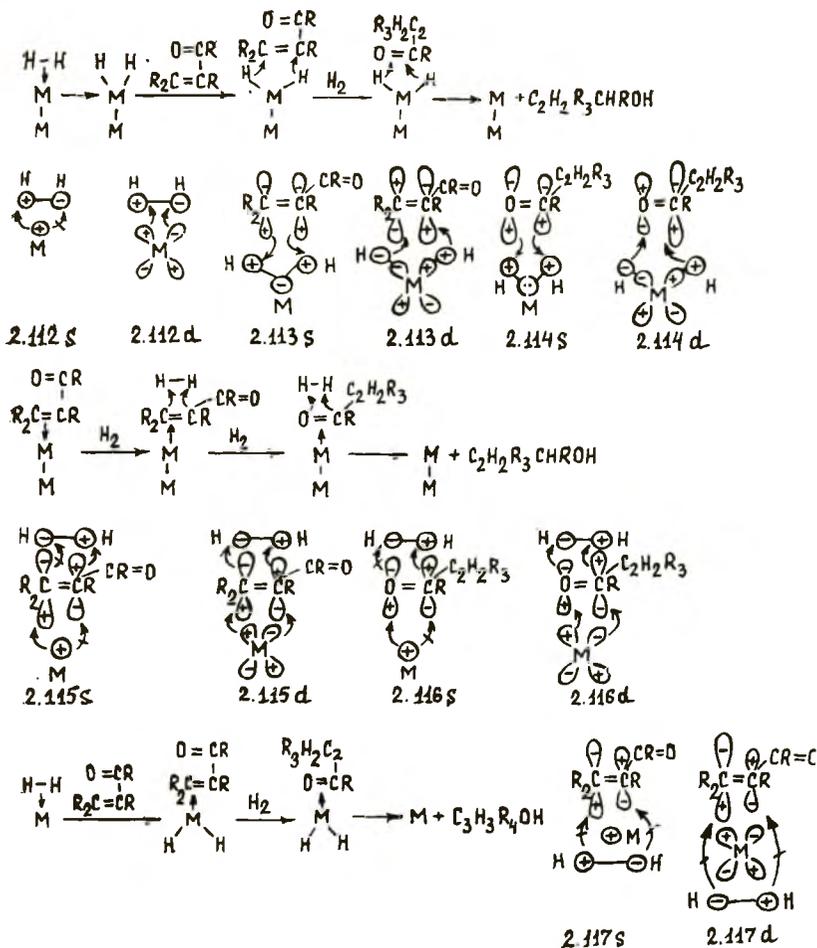


Схема 66. Гидрирование $R_2C=CR-CR=O$ на $M(H_2)$

имеет С-атом кетогруппы. Алкил уменьшает сопряжение, и фрагменты $>C=O$ и $>C=C<$ изолируются друг от друга. Поэтому поведение катализаторов при гидрировании сопряженных непредельных альдегидов и кетонов разное. Карбонильная группа в непредельном альдегиде благодаря сопряжению гидрируется легче, чем в ненасыщенном кетоне.

В отсутствие Н-атомов на поверхности сопряженный енон взаимодействует с неадсорбированной молекулой H_2 преимущественно олефиновой функцией. В избытке Н-атомов неадсорбированный сопряженный енон реагирует синхронно с двумя Н-атомами. Насыщение Н-атомами катализатора усиливает орбитальные свойства поверхности и стимулирует гидрирование $>C=O$ -группы в непредельном альдегиде и $C=C$ в ненасыщенном кетоне. В богатых Н-атомами средах и при высокой температуре работают как s -, так и d -контакты (2.112—

2.114). При недостатке Н-атомов на поверхности енон гидрируют по «ударному» механизму лишь d -центры (2.115—2.116). Взаимодействие адсорбированных молекул H_2 и енона запрещено по симметрии и для s -, и для d -центров (2.117). Поскольку избыток Н-атомов наблюдается только у орбитальных $4d^{>5<10}$ - и $5d^{>5<10}$ -металлов, то «ударный» механизм менее характерен для умеренно орбитальных $3d^{>5<10}$ -металлов и особенно для оксидов и s -контактов.

Остальные механизмы реализуются при промежуточных концентрациях Н-атомов и адсорбированного субстрата. Они отличаются от «ударного» тем, что Н-атомы последовательно по одному присоединяются к π -координированным ненасыщенным функциям.

Головной стадией процесса гидрирования, которая часто определяет термодинамические условия (мягкие или жесткие), является диссоциация H_2 . Волновые рисунки показывают, что на металлах происходит гомолиз (2.112), а на оксидах — гетеролиз (2.122) H_2 . Так как гомолиз и гетеролиз H_2 происходит в результате окислительного присоединения молекулы, то орбитальные правила выполняют только орбитальные $4d^{>5<10}$ - и $5d^{>5<10}$ -металлы. Умеренно орбитальные s -оксиды (ZnO , CdO) и s -металлы (Cu) гидрируют в жестких условиях лишь $>C=O$ -функцию (2.118s—2.121s и 2.122s—2.126s). Карбонильная группа в отличие от олефиновой гидрируется на s -оксидах и s -металлах благодаря неподеленной паре O -атома, снимающей барьер симметрии при высоких температурах (см. главу 1). Сопряженный непредельный альдегид гидрируется не только путем последовательного 1,2- или 3,4-присоединения, но и посредством 1,4-присоединения. На s -металлах в отличие от s -оксидов преобладает маршрут (2.127—2.128), в котором с поверхностным гидридом реагирует s -цисоидная конформация α , β -непредельного альдегида. Этот путь реализуется при высокой температуре, так как s -металлы испытывают барьер симметрии при активации H_2 . На s -оксидах этот способ гидрирования сопряженного енона не осуществляется, так как встречает заслон по симметрии (2.129s).

Результаты орбитального исследования процесса гидрирования сопряженных непредельных альдегидов и кетонов качественно согласуются с опытными данными [1]. Так, скелетная Cu ($Cu-Al$, $Cu-Zn$, $Cu-Cd$, $Cu-Al-Zn$, $Cu-Al-Ni$, $Cu-Al-Co$, $Cu-Al-Mn$, $Cu-Zn-Mn$) в непредельных сопряженных кетонах (оксид мезитила) при $250^\circ C$ и 0,1 МПа гидрирует исключительно олефиновую группу [1, 52], а Zn -, Cd -, $Cu-Zn$ -, $Cu-Cd-Al$ -контакты гидрируют только $>C=O$ -функцию в ненасыщенных α , β -альдегидах (коричный и кротоновый альдегиды). На скелетном $Cu-Fe-Al$ -контакте

фурфурол при 60°C и 0,4 МПа гидрируется до фурилового спирта. Последний переходит в тетрагидрофуриловый спирт лишь при 140°C. На нанесенном Ni в непредельном альдегиде (цитрале) гидрируется в первую очередь $>C=C<$ -, а в ненасыщенном кетоне (псевдоионе) — $>C=O$ -группа. На нанесенном Pd у псевдоиона и цитраля насыщается главным образом олефиновая система [52]. При повышении P_{H_2} скорость гидрирования $>C=O$ непредельного альдегида на Ni/Al₂O₃ растет быстрее, чем C=C-функции, а селективность гидрирования непредельных кетонов слабо зависит от P_{H_2} .

Роль электронного строения катализатора и заместителя при α -C-атоме хорошо прослеживается при гидрировании α, β -ненасыщенных нитрилов (акрилонитрил, метакрилонитрил, кротонитрил) в этиловом спирте при нормальных условиях. На Pd-черни у всех перечисленных нитрилов гидрируется исключительно C=C-связь. На Ni-скелетном восстанавливается избирательно лишь акрилонитрил. Pt-чернь гидрирует одновременно олефиновую и нитрильную группы (схема 69).

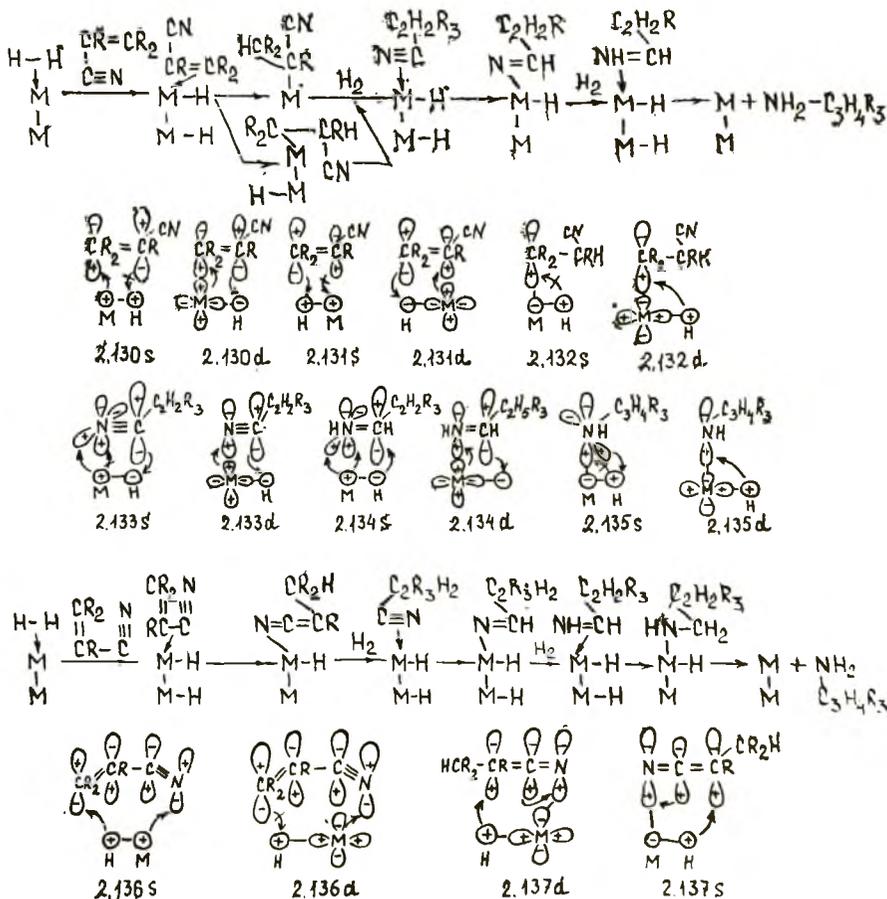


Схема 69. Гидрирование $CR_2=CR-C\equiv N$

Волновое исследование (2.130—2.135) показывает, что на орбитальных *s*-металлах преобладает 1,4-присоединение поверхностного гидрида, а на *d*-металлах господствует как 1,2-, так и 3,4-присоединение гидрида. *s*- и *d*-Металлы различаются способом присоединения гидрида к α , β -непредельному нитрилу. 1,4-Присоединение *s*-гидрида приводит к насыщению олефиновой функции без запретов по симметрии.

Вклад 1,4- и 1,2 (3,4)-присоединения зависит не только от катализатора, но и от характера заместителя при α -С-атоме. Донорные заместители (R) снижают акцепторную способность β -С-атома олефиновой группы и способность сопряженной системы к 1,4-присоединению.

В триаде Ni, Pd, Pt палладий отличается наибольшим *s*-характером (d^{10}), а Ni — наивысшей зарядной активностью. Возможно, поэтому на Pd гидрируется лишь С=С-группа, а на Pt — одновременно обе функции.

Значение симметрии ВЗАО катализатора и орбитальных (зарядных) свойств хорошо прослеживается при гидрировании псевдоиона на Pd/C и скелетных Ni и Co, Ni/Al₂O₃, Co/Al₂O₃. На Pd/C выделяется 5,6-дигидропсевдоион, а на Ni- и Co-контактах — цитронеллилацетон. Высокий *s*-характер Ni и особенно Pd препятствует гидрированию изолированной двойной связи, но позволяет гидрировать сопряженную систему. Так как Ni отличается умеренно орбитальными, а Pd — орбитальными свойствами, то Ni в переходном состоянии присоединяется к O-, а Pd — к С-атому (2.138—2.139).

Электрокаталитическое гидрирование

Электрокаталитическое гидрирование применяется для избирательного получения органических веществ. Электрокаталитические и каталитические процессы существенно различаются механизмами гидрогенизации. Источником H-атомов в каталитической системе является H₂, а в электрокаталитической — H₂O и ток. В катализе гидрогенизация осуществляется при некотором анодном смещении потенциала относительно водородного электрода, а в электрокатализе химическая реакция происходит на отрицательно заряженной поверхности. Поэтому гетероатомные и полярные непредельные молекулы легче гидрируются в электрокаталитических, а гомоатомные и неполярные — в каталитических условиях. В каталитических процессах протонирование субстратов мешает гидрогенизации, а в электрокаталитических, напротив, стимулирует восстановление.

Электрокаталитический и каталитический процессы имеют ряд общих свойств. Химические свойства обеих систем изме-

няются под действием нуклеофилов (OH^- , CNS^-), причем донорные добавки уменьшают скорость гидрирования слабых ($\text{C}=\text{C}$) и мало влияют на поведение сильных электрофилов ($\text{C}\equiv\text{C}$). В электрокатализе *s*-катоды (Zn , Cu , Hg) и *d*-катоды (Ni , Co , Fe) существенно различаются по механизму гидрирования. Так же, как и в катализе, наибольшей избирательностью отличаются умеренно орбитальные *s*- и *d*-катоды.

Все каталитические процессы гидрогенизации начинаются стадией диссоциации H_2 , определяющей условия (жесткие или мягкие) синтеза, а электрокаталитические реакции стартуют этапом диссоциации H_2O , от которой зависит потенциал катода [96—101].

Катодное выделение водорода

Скорости катодного выделения H_2 на разных материалах резко различаются. Это нашло свое выражение в уравнении Тафеля [96], связывающем величину перенапряжения при выделении $\text{H}_2(\eta)$ с плотностью тока (i): $\eta = a + b \lg i$. В этом уравнении константа a показывает зависимость скорости реакции (i) от природы электрода. Она меняется от 0,18 для Pt до 1,6 В для Pb . Поскольку величина коэффициента b для разных катодов колеблется в пределах всего от 0,06 до 0,12 В и растет с увеличением a , то скорость реакции выделения H_2 при $\eta = \text{const}$ в зависимости от металла меняется более чем на 10 порядков.

Значения константы Тафеля (B) в кислых растворах в зависимости от природы металла падают так: $\text{Pb}(1,56) > > \text{Tl}(1,55) > \text{Hg}(1,41) > \text{Cd}(1,40) > \text{Zn}(1,24) > \text{Sn}(1,20) > > \text{Be}(1,08) > \text{Al}(1,00) \cong \text{Sb}(1,00) > \text{Ge}(0,97) > \text{Ag}(0,95) > > \text{Cu}(0,87) > \text{Au}(0,85) > \text{Bi}(0,84) > \text{Ti}(0,82) > \text{Mn}(0,80) \sim \sim \text{Nb}(0,80) > \text{Fe}(0,70) > \text{Mo}(0,66) > \text{Ni}(0,63) > \text{Co}(0,62) > > \text{W}(0,43) > \text{Pd}(0,24) > \text{Pt}(0,10)$

Известны корреляционные связи между величиной перенапряжения выделения H_2 и другими физическими и физико-химическими свойствами катодов: каталитической активностью по отношению к рекомбинации свободных H -атомов, теплотой плавления металла или его испарения, работой выхода электрона, минимальным межатомным расстоянием в решетке металла, коэффициентом сжимаемости, свободной поверхностной энергией, количеством незаполненных *d*-уровней, энергией адсорбции H -атомов и т. д. [96].

Реакция катодного выделения H_2 является сложным многостадийным процессом (схема 70). Перенапряжение является следствием замедленности одной из стадий, составляющих суммарный процесс (2.140—2.141). При варьировании величи-

разряд H^+ легче происходит на зарядных, а электрохимическая рекомбинация и особенно димеризация H -атомов — на орбитальных материалах. Орбитальный прогноз благодаря учету симметрии, энергии, заселения и геометрии граничных орбиталей катода и H_2O хорошо согласуется с опытом. Как правило, s -металлы ($d^{10}s$, $d^{10}s^2$) характеризуются более высокими константами Тафеля, чем d -материалы. На зарядных s -металлах H_2 выделяется при более низких потенциалах, чем на орбитальных ($Hg > Cd > Zn$). Запрет орбитального (зарядного) связывания проявляется и при разряде H^+ на d - и p -катадах ($Fe > Ni$; $Mo > W$; $Pb > Sn > Ge$ и т. д.).

Поскольку при разряде H^+ образуется связь $M-H$, то коэффициент Тафеля зависит от энергии промотирования валентного состояния металла. Элементы Hg , Cd , Zn и Be имеют несвязывающую конфигурацию ns^2 . Для образования $M-H$ необходимо распаривание замкнутой s^2 -оболочки и возбуждение валентных конфигураций sp или sd и т. д. Энергия промотирования у Zn , Cd , Hg и Be имеет величину 320—480 кДж/моль с максимумом у Hg и минимумом у Be (240 кДж/моль). Поэтому потенциал выделения H_2 падает в ряду $Hg > Cd > Zn \gg Be$. d -Металлы в отличие от s - и p -элементов легко промотируются в валентное состояние и характеризуются низкими константами Тафеля.

Ниже анализируются типичные случаи электрокаталитического восстановления нитросоединений, предельных и α , β -ненасыщенных карбонильных соединений, нитрилов и алкинов на s - и d -металлах. s - и d -Катоды восстанавливают органические вещества по различным механизмам. Поэтому на s - и d -катадах в одинаковой среде, например щелочной, образуются разные продукты. Так, на s -катадах из нитросоединений получают гидросиламины, из кетонов — пинаконы, из нитрилов — синильная кислота, из алкинов — алкены, а из α , β -непредельных кетонов — дикетоны. На d -электродах из нитросоединений формируются амины, из кетонов — спирты, из нитрилов — амины, из алкинов — насыщенные соединения, а из α , β -непредельных кетонов — предельные кетоны.

Основная причина различного поведения s - и d -катодов состоит в том, что на s -электродах нет, а на d -катадах имеются H -атомы. Поэтому s -катод действует, как нуклеофил. В переходном состоянии s -электрод взаимодействует с атомом органической молекулы, вносящим наибольший вклад в НСМО, а протон среды из внешней сферы присоединяется к атому, определяющему ВЗМО. Энергию активированного комплекса, образующегося на s -катадах, можно определить при помощи правила орбитального (зарядного) связывания. Ион H^+ отличается зарядными свойствами и снижает энергетический барьер

ер, если ВЗМО субстрата тоже характеризуется зарядными параметрами. Орбитальные свойства катодов определяются потенциалом и природой металла. Орбитальная активность падает, а зарядная — растет с повышением катодного потенциала электрода. *s*-Катоды из нижних периодов периодической системы (Hg, Au, Ag) обладают орбитальными, а из верхних — умеренными зарядными свойствами (Zn, Cd, Cu). Орбитальная активность растет симбатно, а зарядная — антибатно окислительно-восстановительному потенциалу материала электрода.

При электрокаталитическом восстановлении *s*-катод взаимодействует не с протоном, а с акцепторным атомом органической молекулы. Так как Hg-катод предпочитает орбитальное связывание, а протон — зарядное, то органические вещества раньше ионов H^+ реагируют с электродом. Использование других катодов представляет интерес, если акцепторный атом субстрата предпочитает зарядное, а не орбитальное связывание.

На d^{5-10} -катадах значительную роль играют стадии выделения и накопления H-атомов. И. В. Кирилусом [101] показано, что значительное количество H-атомов можно накопить путем активирования электрода порошковыми скелетными металлами (Co, Fe, Ni, Cu, Zn). Порошковый скелетный катализатор выполняет роль деполяризатора. Он поглощает H-атомы и очищает от них электрод. Катализатор накапливает H-атомы в том случае, если его частицы разделены лишь адсорбированными молекулами растворителя. На активированных электродах резко возрастает плотность тока (скорость электрокаталитического гидрирования).

Эффект промотирования пропадает, когда между частицами нет адсорбированных молекул растворителя или их несколько слоев. В первом случае между частицами наблюдается металлическая проводимость, а во втором возникают непреодолимые барьеры для спилловера H-атомов. В случае отсутствия контакта первого рода между частицами на катализаторе стабилизируется обратимый водородный потенциал. Процесс гидрирования на активированных электродах осуществляется в потенциостатическом режиме при обратимом водородном потенциале. При увеличении расстояния между частицами катализатор не содержит H-атомов, а металлическая проводимость приводит к тафельской зависимости силы тока от потенциала электрода. Направление и скорость реакции электрогидрирования зависят от природы скелетного катализатора и не зависят от металла подложки.

Спилловер H-атомов в слое порошкового скелетного катализатора, как и на нанесенных контактах, имеет место, когда

энергии разрывающихся и образующихся связей М—Н приблизительно равны и больше половины энергии связи Н—Н. При переходе от одной частицы к другой Н-атом формирует связи с поверхностными атомами обеих частиц по типу боро-водородов. Для создания таких связей необходимо, чтобы расстояние между частицами, требующееся для эффективного перекрывания орбиталей, было не больше длины двух связей М—Н. В каталитических системах процесс гидрирования обычно происходит при некотором анодном смещении потенциала от обратимого водородного. Величина смещения зависит от соотношения скоростей диссоциации H_2 и реакции Н-атомов на поверхности с органической молекулой. Кроме того, потенциал сдвигается в анодную сторону за счет вытеснения Н-атомов. Чем больше смещение потенциала, тем больше дефицит Н-атомов. Для ликвидации дефицита Н-атомов катализатор промотируют эффективными активаторами H_2 , используют растворители, хорошо сольватирующие субстрат и продукт и препятствующие их адсорбции, и повышают давление H_2 .

В электрокаталитической системе, активированной скелетными порошками, катодный потенциал (подобно адсорбированным нуклеофилам) мешает адсорбции субстратов и обеспечивает гидрогенизацию при обратимом водородном потенциале. Такая ситуация реализуется при повышенных давлениях H_2 .

Электрокаталитическое гидрирование нитросоединений

На *s*-катадах первичные и вторичные нитроалканы восстанавливаются в кислых и нейтральных средах. В щелочных средах эти вещества не восстанавливаются на *s*-электродах. Электролиз нитроалканов и ароматических нитросоединений в кислых растворах при низкой температуре приводит к образованию соответствующих алкилгидроксиламинов и ароматических аминов в качестве основных продуктов (2.142*s*—2.147*s*): $\text{RNO}_2 + 4e + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{RNHOH} + \text{H}_2\text{O}$. На *d*-катадах из нитроалканов и ароматических нитросоединений получают соответствующие амины (2.142*d*, 2.145*d*, 2.147*d*): $\text{RNO}_2 + 6e + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{RNH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. На *s*-катадах процесс синтеза алкил- и арилгидроксиламинов состоит из 5 этапов. Нитросоединения сначала восстанавливаются до нитрозосоединений, которые затем превращаются в алкил- и арилгидроксиламины. *s*-Катод и H^+ синхронно атакуют функциональную группу, причем электрод присоединяется к N-атому, контролирующему НСМО, а H^+ — к O-атому, определяющему ВЗМО. Таким способом формируются поверхностные σ -металлоорганические со-

единения. Последние затем подвергаются электрофильному деме­таллированию протоном среды.

На катодах, активированных скелетными *d*-металлами (Ni, Co), гидрирование происходит по «ударному» механизму. Нитро- и нитрозосоединения, а также алкил- и фенилгидроксиламины атакуют поверхностные Н-атомы. Процесс гидрирования нитросоединений до аминов состоит из трех этапов. В каждом из этапов, идущих при обратимом водородном потенциале, синхронно присоединяются по два Н-атома. Этим путем из нитрометана в щелочной среде на скелетном Ni при 20°C и 3 кА/м² получается метиламин, а из нитробензола — анилин [101].

Электрокаталитическое гидрирование насыщенных карбонильных соединений

При восстановлении альдегидов и кетонов на *s*-электродах в щелочной среде получают гликоли и пинаконы: $2RCHO + 2H^+ + 2e \rightarrow RCH(OH) - CR(OH)R$, $2R_2C=O + 2H^+ + 2e \rightarrow CR_2(OH) - CR_2(OH)$. В ряду алифатических альдегидов выходы гликолей обычно высоки и увеличиваются с ростом алкильной цепи. Напротив, у алифатических кетонов рост алкильного остатка резко снижает выход димерных продуктов восстановления. Ароматические кетоны (альдегиды) более склонны к гидродимеризации, чем их алифатические аналоги. Выход гидробензоинов из бензальдегида и его производных достигает 95—97%. Заместители, обладающие положительным индукционным эффектом, существенно увеличивают выход гидродимеров. Для всех карбонильных соединений отмечено уменьшение потенциалов полуволны, т. е. облегчение восстановления, при введении электроотрицательных заместителей.

Орбитальное исследование показывает (2.148—2.149), что на *s*-электродах процесс синтеза пинаконов и гликолей из кетонов и альдегидов состоит из двух стадий (схема 71). На первой стадии *s*-катод и H₂O согласованно атакуют карбонильное соединение. *s*-Катод взаимодействует с С-атомом >C=O-функции, вносящим наибольший вклад в НСМО, а H₂O — с О-атомом, определяющим ВЗМО. Возникающее на этой ступени σ-металлоорганическое соединение электрофильно деме­таллируется карбонильным соединением, так как других электрофилов в щелочной среде нет. σ-Связь М—С атакуется НСМО >C=O-функции другой молекулы. С-атом карбонила среды присоединяется к С-атому поверхностного алкоголята. Электрофильное содействие оказывает H₂O. Щелочная среда и низкий отрицательный эффективный заряд на О-атоме >C=O препятствуют восстановлению карбонильных соединений на электродах.

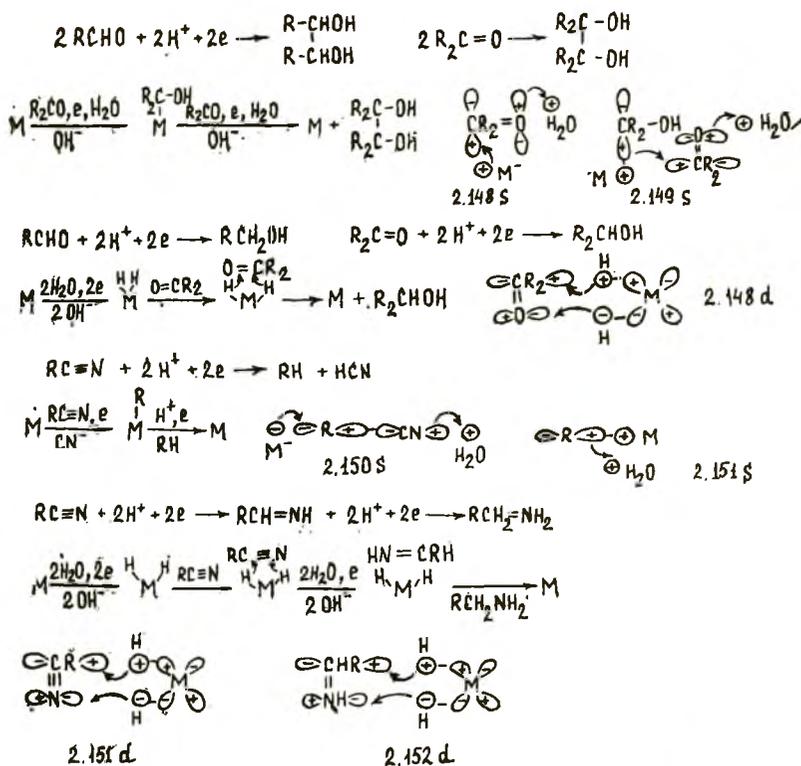


Схема 71. Электрогидрирование $RCH=O$ и $RC \equiv N$

На катодах, активированных скелетными d -металлами (Fe, Co, Ni), в щелочной среде из кетонов и альдегидов получают спирты: $RCHO + 2H^+ + 2e \rightarrow RCH_2OH$, $R_2C=O + 2H^+ + 2e \rightarrow R_2CHOH$. Волновое исследование (2.148d) показывает, что альдегид и кетон до спирта гидрируются в одну стадию посредством согласованного присоединения двух H-атомов. На катодах, активированных d -металлами, реализуется ситуация такая, как при высоких давлениях H_2 . При повышенных P_{H_2} карбонильные соединения тоже гидрируются при обратимом водородном потенциале [1]. При электрокаталитическом гидрировании ацетона и циклогексанона в щелочной и спиртово-щелочной средах на скелетном Ni при 20—40°C и 2 кА/м² получается соответственно изопропанол и циклогексанол [101].

Электрокаталитическое гидрирование нитрилов

В щелочных и нейтральных растворах на s -электродах происходит гидрогенолиз нитрилов по уравнению $RCN + 2H^+ + 2e \rightarrow RH + HCN$. Нуклеофильное замещение цианид-иона в

нитриле осуществляет катод (2.149). Электрофильное содействие катоду при нуклеофильной атаке оказывает H_2O . На этом этапе формируются синильная кислота и поверхностное σ -металлоорганическое соединение. На следующей стадии H_2O осуществляет электрофильное деме­таллирование σ -комплекса. Реакция нуклеофильного замещения цианид- и галогенид-ионов в органических галогенидах и нитрилах s -катодом является характерной особенностью электрохимического процесса восстановления приведенных субстратов.

На катодах, активированных скелетными d -металлами (Ni, Co, Fe), в щелочной среде при обратимом водородном потенциале получают амины (2.151*d*—2.152*d*). Электросинтез состоит из двух этапов. На первой стадии путем синхронного взаимодействия нитрила с двумя H-атомами формируется имин, а на второй ступени создается продукт реакции амин посредством согласованного присоединения двух H-атомов к имину. Так, электрогидрирование динитрила адипиновой кислоты протекает ступенчато через образование аминокaproнитрила. На скелетном Ni при 20°C и 3 кА/м² в щелочном электролите адипонитрил полностью восстанавливается до гексаметилендиамина [101].

Электрокаталитическое гидрирование алкинов

При электрогидрировании активированных (полярных) алкинов на s -катодах (Ag, Cu, Zn) получают алкены (2.153—2.156) (схема 72).

На катодах, активированных скелетными s -металлами (Zn), процесс гидрирования, видимо, состоит из стадий взаимодействия H-атома с π -координированным алкином, внутрисферного деме­таллирования H-атомом σ -алкенильного комплекса. Реакция H-атома с π -координированным олефином запрещена по симметрии. Поэтому процесс гидрирования ацетиленов останавливается на стадии образования алкенов. При электрогидрировании диацетиленового спирта на скелетном Zn выделяется диеновый спирт, а на скелетной Cu — моноолефиновый карбинол. Ацетиленовые спирты вследствие слабой полярности не протонируются и не взаимодействуют с s -катодом, как кетоны, нитрилы и нитросоединения. Алкины адсорбируются на s -катодах при помощи π -связи. На скелетном s -металле из-за недостатка H-атомов не реализуется «ударный» механизм, характерный для d -металлов.

На электродах, активированных скелетным Ni, ацетиленовые гликоли насыщаются до предельных диолов. Согласно орбитальному анализу (2.157*d*—2.158*d*), процесс электрогид-

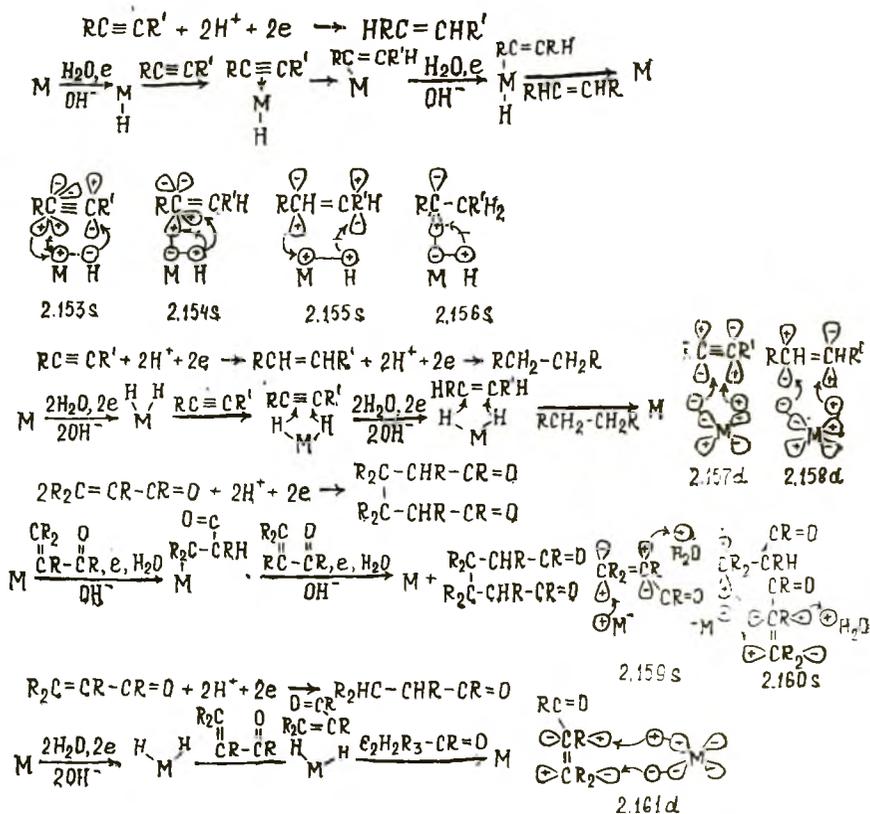
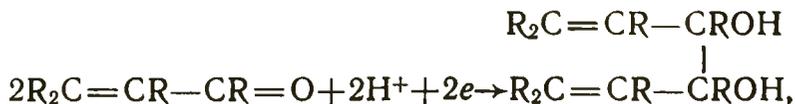
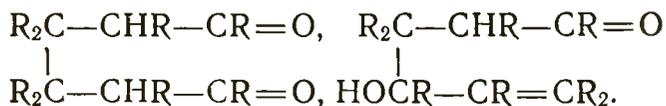


Схема 72. Электрогидрирование $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ и $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}-\text{CR}=\text{O}$ рирования алкинов состоит из двух актов. Сначала $\text{C}\equiv\text{C}$ -функция синхронно присоединяет два Н-атома и превращается в алкен. Затем аналогичным способом этиленовый спирт согласованно взаимодействует с двумя поверхностными Н-атомами и переходит в насыщенный спирт. Например, гидрирование тетраметилбутиндиола и бутин-2-диола-1,4 дает соответствующие предельные гликоли [101].

Электрокаталитическое гидрирование α, β -ненасыщенных карбонильных соединений

При электрокаталитическом восстановлении α, β -ненасыщенных карбонильных соединений на s -катодах (Hg) в нейтральных водно-спиртовых средах получают гликоли, дикетоны или γ -оксикарбинолы [97—99]:





Восстановительная димеризация α , β -непредельных карбонильных соединений на s -катодах состоит из двух ключевых этапов (2.159s—2.160s). На первой ступени s -катод реагирует с β -С-атомом, локализуящим НСМО, а H_2O — с α -С-атомом, концентрирующим ВЗМО. Синхронная реакция приводит к образованию σ -металлоорганического поверхностного соединения. Последнее на второй стадии димеризуется посредством электрофильного замещения β -С-атомом другой молекулы непредельного карбонильного соединения, так как в щелочной среде нет других электрофилов. Электрофильное действие на этом этапе оказывает H_2O . Продуктом второй ступени является дикетон.

При употреблении s -катода ион H^+ реагирует непосредственно с органическим субстратом. Поэтому скорость и направление электрохимического синтеза на s -катодах сильно зависят от рН среды. При использовании катодов, активированных скелетными d -металлами (Ni, Co, Fe), ионы H^+ преимущественно разряжаются на катоде и с органической молекулой взаимодействует Н-атом. Последний отличается от зарядного H^+ орбитальными свойствами. Кроме того, H^+ и s -катод атакуют субстрат с противоположных сторон, а d -катод и Н-атом присоединяются к непредельной молекуле с одной стороны.

На катоде, активированном скелетными d -металлами, гидрирование α , β -непредельного карбонильного соединения до насыщенного кетона или альдегида осуществляется в один этап. На нем происходит синхронное присоединение двух Н-атомов к олефиновой группе. Например, при гидрировании оксида мезитила на скелетном Ni в щелочном растворе при 4,0 кА/м² и 20°C получается метилизобутилкетон. При продолжении электролиза метилизобутилкетон переходит в метилизобутилкарбинол. Гидрирование псевдоиона при 20 кА/см² на скелетном Ni дает цитронеллилацетон [101].

Н—D-обмен алканов

Н—D-обмен происходит при взаимодействии насыщенных углеводородов с D_2 : $R_3CH + D-D \rightleftharpoons R_3C-D + D-H$, катализируется металлами и оксидами, что доказывает существование диссоциативной адсорбции алканов, D_2 и H_2 . Эта простая реакция дает богатую информацию о характере взаимо-

действия металлов и оксидов с органическими веществами и D_2 . На металлах и оксидах закономерности Н—D-обмена разные [93].

Связи С—Н в углеводородах прочные, но во многих случаях более реакционноспособны, чем связь С—С. Согласно Уолшу [93], энергия связи С—Н возрастает с усилением *s*-характера связывающей орбитали: $CH_3-H(435) < C_2H_5-H(444) < C_2H_5-H(507 \text{ кДж/моль})$; $CH_3-H(435) > RCH_2-H(431) > R_2CH-H(427) > R_3C-H(426 \text{ кДж/моль})$. *s*-Вклад повышается с ростом количества Н-атомов, связанных с насыщенным С-атомом, и степени неопределенности С-атома. Замещение в CH_4 одного Н-атома менее электроотрицательной группой повышает *p*- и понижает *s*-характер остальных связей С—Н. Электроотрицательность радикалов убывает в ряду $H > CH_3 > C_2H_5 > C_3H_7 > \text{изо-}C_3H_7 > \text{трет.}-C_4H_9$.

Углеводороды R_3C-H диссоциируют гетеролитически $R_3C-H \rightarrow R_3C^+ + H^-$, $R_3C-H \rightarrow R_3C^- + H^+$ и гомолитически $R_3C-H \rightarrow R_3C \cdot + H \cdot$. Энергии образования карбения R_3C^+ и карбаниона R_3C^- в зависимости от природы R изменяются в противоположных направлениях. Формирование карбения R_3C^+ облегчается в ряду $CH_4 < RCH_3 < R_2CH_2 < R_3CH$, а карбаниона R_3C^- , напротив, затрудняется в последовательности $CH_4 > RCH_3 > R_2CH_2 > R_3CH$. Ненасыщенные связи стабилизируют ионоподобные образования. В циклопарафинах деформация С—С—С усиливает *s*-характер связи С—Н, в результате чего предпочтительно формируются карбанионы R_3C^- , а не карбений (R_3C^+).

Обмен CH_4 с D_2 на металлах проявляется при 100—300°C, C_2H_6 обменивается при —50—200, циклогексан — при —50—30°C. Реакционная способность алканов на металлах возрастает при переходе от первичных к вторичным и третичным парафинам. При этом с самого начала наблюдается образование продуктов как простого CH_3D , так и множественного обмена CD_4 , CHD_3 , CH_2D_2 . Причем на некоторых металлах продуктов множественного обмена формируется значительно больше, чем простого. Температура реакции обмена D_2 с CH_4 , C_2H_6 и C_6H_{12} падает в рядах $Pd > Ni > Pt > W$; $Pd > Pt > Cr > V > Mo > Ta > W$; $Pd > Pt > Ni > Rh > W$. Суммарное число множественных и простых обменов в зависимости от природы металла уменьшается в следующей последовательности: $W > Rh > Pt > Ni > Pd$, а отношение числа множественных обменов к числу простых изменяется по-другому: $Ni > Rh > W > Pt > Pd$. В приведенных рядах каталитическая активность изменяется на два порядка, а температура реакции — на 150°C. Н—D-обмен является структурно-нечувствительным процессом. Прочность адсорбции парафинов на ме-

таллах увеличивается в ряду $\text{Pd} < \text{Pt} < \text{Ir} < \text{Rh} < \text{Ru} < \text{Os} < \text{Ni} < \text{Co} < \text{Fe}$.

Обмен у циклопарафинов имеет важную особенность, заключающуюся в том, что сначала в обмен вступает один из H-атомов каждого C-атома цикла. Второй H-атом входит в реакцию лишь после того, как все C-атомы обменивают один из своих H-атомов. Множественный обмен дает два максимума — при D_5 и D_{10} для циклопентана и при D_6 и D_{12} для циклогексана. D_5 , D_6 , D_{10} , D_{12} означают, что в данной молекуле 5, 6, 10 и 12 H-атомов заменены на D-атомы. Четвертичные C-атомы останавливают распространение обмена вдоль цепочки C-атомов.

H—D-обмен на оксидах проявляется при более высоких температурах, чем на металлах. CH_4 и C_2H_6 начинают обмениваться с D_2 только при 235°C . Второй особенностью оксидов является обращение реакционной способности парафинов. На оксидах первичные H-атомы обладают более высокой реакционной способностью, чем третичные. Третьей отличительной чертой является четкая стадийность обмена. Сначала всегда образуются продукты простого обмена.

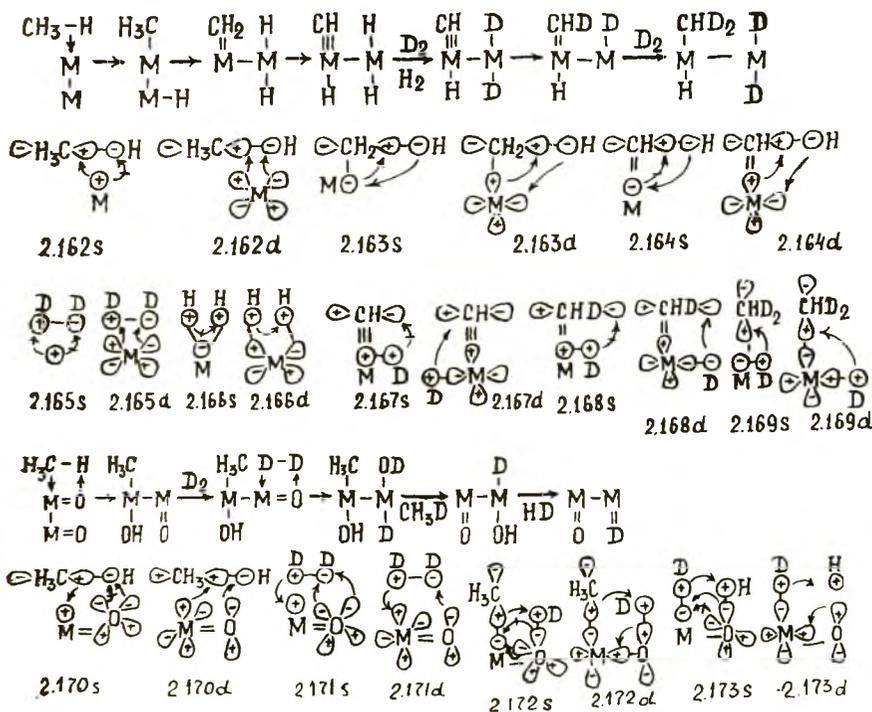


Схема 73. H—D-обмен алканов

На схеме 73 приведены механизмы H—D-обмена CH_4 на металлах (2.162—2.169) и оксидах (2.170—2.173), построенные при помощи орбитальных правил (см. главу 1). Головной

стадией Н—D-обмена CH_4 является гомолиз $\text{CH}_3\text{—H}$ -связи. Гомолиз алканов в отличие от H_2 запрещен принципом наименьшего движения, так как в переходном состоянии нарушается жесткое тетраэдрическое строение CH_4 . Запрет принципа наикратчайшего пути преодолевается повышением температуры, способствующей разрыхлению связей.

В результате гомолиза $\text{CH}_3\text{—H}$ образуются ионы H^- и CH_3^- , отличающиеся орбитальными (зарядными) свойствами. Ион H^- предпочитает орбитальное, а CH_3^- — умеренно зарядное сочетание. Поэтому гомолиз $\text{CH}_3\text{—H}$ в отличие от H_2 запрещен и правилом орбитального связывания. При гомолизе H_2 формируются два орбитальных иона H^- . Заслон орбитального (зарядного) связывания снижается употреблением промежуточно орбитальных металлов, способных к координации H^- и CH_3^- .

Барьер орбитального (зарядного) связывания уменьшается путем диссоциации CH_4 на CH_2^{2-} и два иона H^- . В этом случае получается карбен, который более склонен к орбитальному взаимодействию, чем CH_3^- . Последующее дегидрирование карбена приводит к появлению карбина, склонного к зарядному сочетанию.

Правило симметрии, как показывает орбитальное исследование, выполняют лишь *d*-металлы. *s*-Металлы встречают непреодолимые барьеры на всех этапах Н—D-обмена CH_4 . Возможно, поэтому *s*-металлы не проводят Н—D-обмен алканов. Множественный обмен CH_4 на металлах состоит из стадий гомолиза $\text{CH}_3\text{—H}$, образования карбенов, карбинов, гомолиза D_2 , дейтерирования карбенов, карбинов и алкилов. Заканчивается обмен димеризацией Н-атомов. Промежуточное образование карбенов, карбинов сопровождается переходом металла в высокие валентные состояния. Видимо, поэтому множественный обмен характерен для умеренно зарядных высоковалентных *d*-металлов, характеризующихся низкой энергией промотирования трех и более высоких валентных состояний (W, Rh, Mo, Ta).

Орбитальные правила умеренно зарядные *d*-металлы (Mo, W, Ta) выполняют лучше, чем орбитальные металлы (Pd, Pt). Множественный обмен характерен для умеренно зарядных *d*-металлов, а не для орбитальных, потому что продукты гомолиза: алкил, карбен, карбин и карбид — отличаются промежуточными орбитальными электрофильными параметрами.

Оксиды проводят Н—D-обмен парафинов в более жестких условиях, нежели металлы. Стартовой ступенью Н—D-обмена алканов на оксидах является гетеролиз $\text{CH}_3\text{—H}$ -связи [170—173]. Результатом гетеролиза, как и гомолиза, является окислительное присоединение CH_4 к металлу. Так как высокий за-

ряд катиона препятствует переносу электронов на алкил, то оксиды встречают запрет по термодинамике при гетеролизе CH_4 . Гетеролиз алканов запрещен также принципом наименьшего движения, так как в активированном комплексе изменяется тетраэдрическое строение CH_4 .

Реакции электрофильного замещения парафинов активируются сверхкислотами (HF-TaF_5 , HF-BF_3 , HF-SbF_5). Алканы выступают в качестве σ -доноров при образовании пентакоординированных карбониевых ионов CH_5^+ . σ -Доноры в отличие от n - и π -доноров образуют координационные соединения посредством локализованной σ -связывающей электронной пары. Так как n -доноры употребляют несвязывающую пару, а π -доноры используют рыхлые π -связи, то n - и π -доноры значительно легче формируют комплексы, чем σ -доноры.

Пентакоординированные карбониевые ионы CH_5^+ являются ключевыми промежуточными соединениями для электрофильных реакций σ -доноров, т. е. простых связей. Связывание в карбониевом центре включает три двухэлектронные ковалентные связи и четвертую — двухэлектронную трехцентровую связь. Этот тип связи реализуется в симметрично делокализованных ионах типа CH_5^+ . Взаимодействие включает главные лопасти ковалентных связей. Так как электрофил атакует положения с наибольшей электронной плотностью, то эта атака будет направлена на собственно ковалентные связи, а не на относительно второстепенные обратные лопасти.

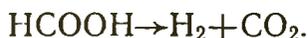
Под действием суперкислот C—H-связи всех типов (т. е. относящиеся к третичному, вторичному и первичному C-атому) реагируют с D_2 . В изоалканах реакционная способность третичных C—H-связей превышает реакционную способность вторичных и первичных простых связей. Сверхкислоты и оксиды, видимо, активируют C—H-функцию по-разному, так как наблюдается противоположное влияние замещения на скорость обмена. При гетеролизе парафинов под действием суперкислот происходит диссоциация по типу $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H}^-$, а оксиды расщепляют алкан по-другому: $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^- + \text{H}^+$. Формирование карбения CH_3^+ облегчается по мере уменьшения замещения, а образование карбаниона CH_3^- , напротив, замедляется при переходе от третичных к первичным углеводородам (см. главу 1).

H—D-обмен на оксидах состоит из четырех этапов. На первой стадии происходит гетеролиз алкана, на второй — гетеролиз D_2 , на третьей — электрофильное демеаллирование σ -алкильного комплекса дейтерием, а на четвертой — формирование HD путем взаимодействия H- и D-атомов (2.170—2.173).

При гетеролизе алканов на оксидах образуются CH_3^- и H^+ , поэтому орбитальные правила выполняют лишь d -оксиды, отличающиеся основностью и поляризуемостью, требующимися для образования связи с CH_3^- и H^+ в переходном комплексе. s -Оксиды в отличие от s -металлов барьеры симметрии обходят путем применения несвязывающей орбитали O-атома. Эту орбиталь можно привлечь для работы только при повышенной температуре, так как она находится вне плоскости реакции.

Дегидрирование карбоновых кислот

Дегидрирование карбоновых кислот целесообразно рассмотреть на примере хорошо изученного процесса разложения муравьиной кислоты:



Муравьиная кислота быстро адсорбируется на поверхности большинства металлов. Методом ИК-спектроскопии установлено, что НСООН при взаимодействии с металлом переходит в поверхностный формиат металла: $\text{НСООН} + \text{M} \rightarrow (\text{НСОО})\text{M}(\text{H})$. Суммарная реакция включает образование поверхностного формиата и его последующее разложение на металл, CO_2 и H_2 [16].

Разложение НСООН катализируют многие металлы. Зависимость каталитической активности металлов от теплоты образования формиата металла проходит через максимум.

Реакция протекает при $100\text{--}300^\circ\text{C}$. Каталитически активные металлы Pt, Ir, Pd, Ru, Rh разлагают НСООН при 100°C , а малоактивные (Au, Ag, Co, Fe, W) — при $250\text{--}300^\circ\text{C}$. На Ag и Au поверхностные формиаты практически не формируются. Теплота образования формиатов на Au и Ag составляет всего $240\text{--}300$ кДж/моль, а на W, Fe и Co — $400\text{--}440$ кДж/моль. Низкая активность Au и Ag обусловлена малой устойчивостью формиатов, а для W, Fe и Co она связана с высокой устойчивостью формиатов. В первом случае процесс контролируется стадией образования, а во втором — разложения поверхностных формиатов.

Дополнительные сведения о механизме разложения НСООН можно получить при помощи орбитальных правил. Для качественного применения орбитальных правил необходимы сведения о симметрии, энергии, заселенности и геометрии граничных орбиталей. Каталитическая реакция обычно состоит из ряда промежуточных стадий. При построении механизма реакции необходимо учитывать запреты симметрии, орбитального (зарядного) связывания, переноса спаренных электронов

и наименьшего движения. В присутствии оптимального катализатора все позиции каталитического конвейера осуществляются без нарушения орбитальных правил (схема 74).

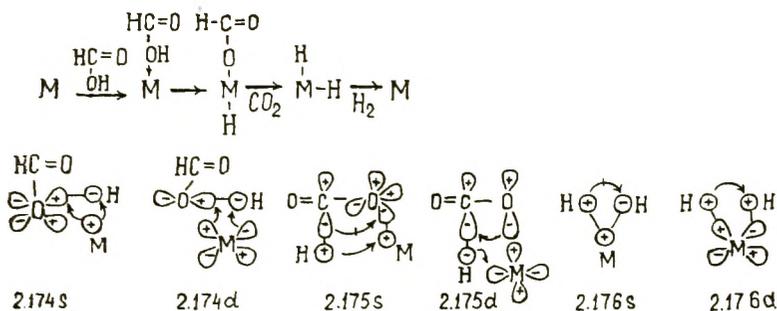


Схема 74. Разложение HCOOH

Для качественного прогноза достаточны следующие простые сведения о реагирующей системе: *s*- или *d*-симметрией обладает активный центр; орбитальное или зарядное сочетание предпочитают катализатор и реагирующие фрагменты молекулы; больше или меньше *5d*-электронов у действующих атомов металла и, наконец, какие лопасти орбиталей реагентов (связывающие или несвязывающие) соответствуют по симметрии орбитальным контактам. Перечисленные параметры закономерно изменяются в периодической системе.

В периодической системе элементов закономерно изменяется относительное положение *s*-, *p*- и *d*-зон. Энергия ионизации в ряду увеличивается слева направо, что указывает на понижение уровня Ферми (ВЗМО) металла в этом направлении. У элемента с левого края *s*-зона самая низкая, а *d*-зона наиболее высокая. У крайнего правого элемента *d*-зона низка и перекрывается *s*-зоной, а *p*-зона наиболее высока. У элементов, подобных Cu, Ag, Au, *d*-зона полностью заполнена и ВЗМО относится к *s*-типу, а у таких элементов, как Co, Fe, ВЗМО имеет *d*-симметрию. Степень заселенности зон электронами изменяется в ряду в зависимости от общего числа электронов и относительного положения зон. У элементов, стоящих в левой стороне ряда, заселяется только *s*-зона; у элементов, расположенных в середине ряда, частично заполняются *s*- и *d*-зоны, а у стоящих справа элементов *d*-зона закрыта полностью, а *s*-зона — частично.

Когда какая-либо зона, например *d*, полностью заполнена, она не может давать вклад в образование связи. Отсюда следует, что металлы Cs, K, Rb, Sr, Ba, Ca, а также Au, Cu, Pd, Ag, Zn, Mn, Cr, Cd имеют высокий *s*-характер рабочих орбиталей, а Sc, Zr, Ta, Nb, Os, Ir, Ti, V, Fe, Co, Mo, Rh, Ru, Y

характеризуются повышенным d -вкладом действующих орбиталей. Остальные металлы (Pt, Ni) отличаются промежуточными свойствами (см. главу 1).

Поверхностные атомы служат границей объемной структуры, каждый из них имеет меньшее число ближайших соседей и находится в асимметричном окружении. Наличие поверхности приводит к возмущению электронных состояний, локализованных на поверхности. Поэтому энергетические уровни поверхностных атомов выше, чем у объемных, а межфазная поверхность несет определенный положительный заряд. Акцепторные свойства поверхности способствуют адсорбции нуклеофилов.

Способность данного металла к орбитальному или зарядному связыванию можно оценить по теплоте образования оксида. Так как O-атом характеризуется зарядными свойствами, то прочные оксиды формируют зарядные, а непрочные оксиды создают орбитальные металлы (см. главу 1). Теплота образования оксида и зарядная активность понижаются вдоль рядов периодической системы слева направо и сверху вниз. Орбитальным правилам удовлетворяет следующая совокупность промежуточных и активированных комплексов, через которые протекает процесс разложения HCOOH. Реакция дегидрирования HCOOH состоит из трех маркирующих этапов. Окислительное присоединение HCOO—H приводит к формированию формиата, β -гидридный сдвиг заканчивается выделением CO₂, а в результате димеризации H-атомов выделяется H₂. Из орбитальной схемы следует, что применение s -металлов (Au, Ag, Cu) запрещено правилом симметрии (2.174s—2.176s), использование $d^{<5}$ -металлов (W) — принципом наименьшего движения, а $3d^{>5<10}$ — правилом орбитального (зарядного) связывания (Co, Fe). Не нарушают орбитальные правила лишь $4-5d^{>5<10}$ -металлы (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru).

Металлы, обладающие одинаковой симметрией, характеризуются разной активностью (Au < Ag < Cu; Ir > Rh) потому, что различаются склонностью к зарядному сочетанию. O-атом предпочитает зарядное взаимодействие, поэтому переходное состояние имеет низкую энергию, если металл обладает зарядными параметрами.

Дегидрирование парафинов в моно- и диолефины

Процессы дегидрирования имеют важное значение в промышленности. Дегидрированием получают мономеры для синтетического каучука (бутадиен-1,3, изопрен, стирол). Дегидрирование в отличие от гидрирования идет с поглощением тепла. Для эндотермических реакций дегидрирования благоприятна

высокая температура, а для экзотермических реакций гидрирования — низкая. Процессы дегидрирования осуществляются при 200—650°C. Так как при дегидрировании происходит увеличение объема, то повышению степени превращения способствует низкое давление. Инертные разбавители (He, N₂, H₂O) оказывают такое же воздействие, как и понижение давления [93].

Температура дегидрирования зависит от типа исходного вещества. Так, дегидрирование гексана, которое наиболее выгодно термодинамически, проводят при 450—550°C. Наименее выгодные термодинамически синтезы олефинов, диенов и арил-олефинов из алканов и алкилбензолов осуществляют при 500—650°C. С увеличением молекулярной массы парафина процессы дегидрирования облегчаются. Отщеплению H₂ способствуют фенильные заместители и разветвление углеродной цепи. Наиболее легко происходит дегидрирование шестичленных парафинов (C₆-дегидроциклизация) и пятичленных алканов (C₅-дегидроциклизация), что объясняется формированием устойчивых циклопентанов и особенно аренов. Элиминирование H₂ и выделение углеводородов с сопряженными двойными и особенно тройными связями термодинамически наименее выгодно.

Поскольку катализаторы в равновесных условиях одинаково ускоряют прямые и обратные процессы, то для дегидрирования применяют те же 4—5d^{5<10}-контакты, что и для гидрирования. Это орбитальные 4—5d^{5<10} (Pt, Pd) и умеренно орбитальные 3d^{5<10} (Fe, Co, Ni)- и d¹⁰ (Cu, Ag)-металлы, смешанные оксиды d^{3—d⁰}, d⁵, d⁰ (Cr₂O₃—ZnO, Cr₂O₃—Al₂O₃, MoO₃—Al₂O₃, CaO—WO₃, CaO—MoO₃, Fe₂O₃—Cr₂O₃—K₂CO₃, MgO—Fe₂O₃—K₂O, ZnO—Al₂O₃—CaO; Cr₂O₃—Na₂O—Al₂O₃). Металлические катализаторы по удельной активности при дегидрировании циклогексена располагаются в ряд Pt/Al₂O₃ > Rh/Al₂O₃ > Pd/Al₂O₃ > Ni/SiO₂ > Co/Al₂O₃. В этой последовательности активность металлов падает на 3 порядка. Однако худшие металлические контакты активнее на 2 порядка лучших оксидных систем (Cr₂O₃—Al₂O₃ и MoO₃—Al₂O₃). В контактах (NiO—WO₃, CuO—Cr₂O₃), содержащих легковосстанавливаемые оксиды (CuO, NiO), работают, видимо, металлы (Cu, Ni). Сильный промотирующий эффект оказывают оксиды щелочных металлов [93].

Несмотря на жесткие температурные условия, реакция дегидрирования нуждается в катализаторах, так как *транс*- и *цис*-отщепление H₂ запрещено по симметрии (2.177). Ниже обсуждаются механизмы дегидрирования на металлах и оксидах, построенные при помощи орбитальных правил.

Дегидрирование алканов до моноенов на металлах состоит

из трех ключевых этапов (2.177—2.178). Головной ступенью является гомолиз R_3C-H -связи, далее следует β -гидридный сдвиг, приводящий к превращению σ -алкильного комплекса в моноолефин. Завершает каталитический цикл дегидрирования алкана до моноолефина реакция димеризации n -атомов. Как следует из орбитальных диаграмм (2.177—2.178), синтез моноолефина ведут только d -металлы, а s -центры на всех шагах встречаются непреодолимый запрет по симметрии (схема 75).

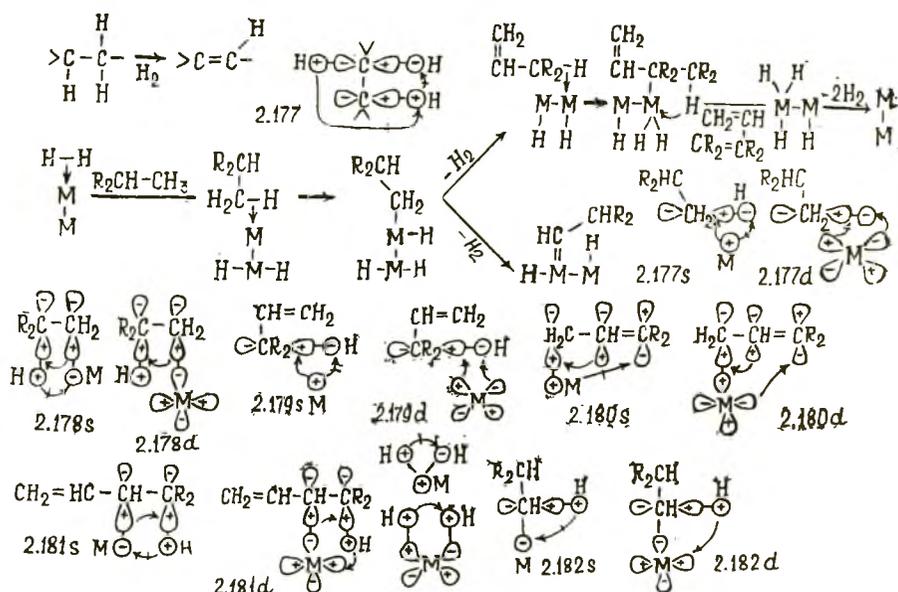


Схема 75. Дегидрирование C_nH_{2n+2} на металлах

Самой трудной ступенью дегидрирования парафина до моноалкена является гомолиз R_3C-H -связи. Эта реакция затруднена правилом наименьшего движения, так как в переходном состоянии нарушается тетраэдрическая конфигурация парафина. Лучшими параметрами характеризуются $4-5d > 10$ -металлы, выполняющие правила не только симметрии, но и наименьшего движения и переноса спаренных электронов.

Синтез диена из моноена также начинается гомолизом R_3C-H -связи (2.179—2.181). Разрушается $C-H$ -связь, находящаяся у β -атома углерода олефина, потому что она слабее связи $C-H$ у α -C-атома. Кроме того, в результате гомолиза формируется устойчивый σ -, π -аллильный комплекс. σ -Алкильные комплексы переходных металлов менее устойчивы, чем σ - и π -аллильные, так как не образуют многоцентровые (η^3)-связи.

Как отмечалось, лучшим катализатором дегидрирования является Pt, а Rh и особенно Pd характеризуются значитель-

но меньшей активностью. Возможно, это обусловлено тем, что в ряду $Rh < Pt < Pd$ растет s -характер, а в последовательности $Pd > Pt > Rh$ увеличивается способность к π -аллильному взаимодействию. Кроме того, у Rh в отличие от Pt валентность равна 3, что способствует формированию карбенов, отравляющих катализаторы дегидрирования.

Умеренно заряженные $3d^{5 < 10}$ -металлы не выполняют правила переноса спаренных электронов при димеризации H -атомов. Они плохо адсорбируют и десорбируют H_2 . При окислительном присоединении и восстановительном элиминировании H_2 имеет место перенос спаренных электронов, поэтому энергия активации снижается, если конфигурация со спаренными электронами имеет низкую энергию. Чем выше зарядные свойства элемента, тем больше энергетическая щель между возбужденными и основными состояниями.

Лучшие оксиды по активности на 5 порядков хуже Pt/Al_2O_3 . Ингибирующий эффект O -атома обусловлен тем, что при гетеролизе R_3C-H , как при гомолизе, электроны переходят от металла к алкилу. Высокий заряд металла мешает гетеролизу R_3C-H , являющемуся стартовой стадией дегидрирования алканов на оксидах. Как показывает орбитальный анализ, дегидрирование алканов до диенов лучше ведут смешанные системы, содержащие d - и s -центры, чем чистые d - или s -контакты. Дегидрирование парафина до диена включает 6 стадий (2.183—2.188). После стадии гомолиза R_3C-H имеют место 1,2-гидридный сдвиг, приводящий к созданию моноена, образование σ -аллильного комплекса, σ - π -изомеризация σ -аллильного соединения, 1,2-гидридный сдвиг, способствующий формированию диена, и выделение H_2 (схема 76).

Поскольку часть стадий на оксидах ведут d -, а другие — s -центры, то применение смешанных контактов, содержащих центры обоих типов, приводит к синергическому эффекту. Поэтому смешанные системы типа Cr_2O_3-ZnO , $CoO-MoO_3$, Cr_2O_3-CuO , $NiO-WO_3$ лучше простых — ZnO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 . Олефины и сопряженные диены формируются из алканов с числом C -атомов меньше 5 и 6. C_5 -углеводороды подвергаются C_5 -дегидроциклизации, а C_6 -системы дают арены. Одной из причин преимущественного образования аренов является то, что C_6 -парафины дегидрируются последовательно до олефинов, сопряженных диенов и сопряженных триенов, легко циклизующихся в арены. Промышленные оксидные контакты дегидрирования парафинов обычно промотируются оксидами щелочных металлов, очевидно, потому, что при образовании σ -аллильного комплекса и гетеролизе CR_3-H реагирует ион H^+ , нуждающийся в связывании с заряженным O -атомом щелочного оксида.

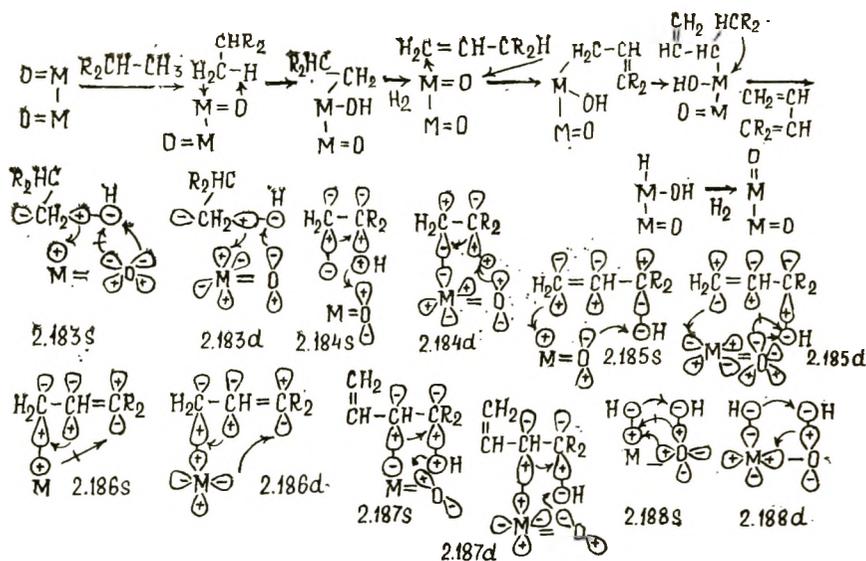
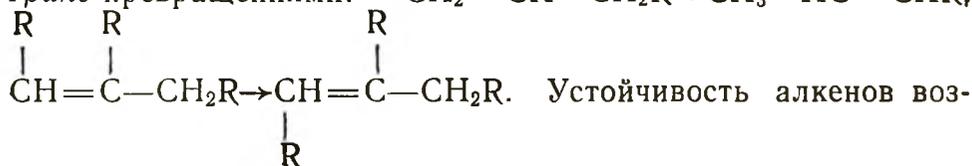


Схема 76. Дегидрирование C_nH_{2n+2} на $M=O$

Катализ реакций дегидрирования олефинов гидридом металла объясняет экстремальную зависимость скорости реакции от P_{H_2} . При низких концентрациях H_2 нет гидридов, препятствующих образованию карбенов, карбинов и карбидов (2.182), а при больших тормозится адсорбция алканов и олефинов. Н-атомы играют активную роль в гидрировании и удалении карбидов, карбинов и карбенов с поверхности (см. главу 1).

Позиционная и геометрическая изомеризация алкенов

Каталитическая гидрогенизация олефинов и диенов часто сопровождается процессами миграции двойной связи и *цис* — *транс*-превращениями:



Устойчивость алкенов возрастает по мере увеличения степени алкилирования при двойной связи, при переходе α -олефинов в β -олефины, *цис*-изомеров в *транс*-изомеры.

Ввиду малых различий в величинах энергий изомеров позиционная и геометрическая изомеризация сопровождается образованием сложной смеси продуктов. Равновесный состав смесей из-за малых энтальпий реакций медленно изменяется в зависимости от температуры. Ненасыщенные углеводороды

реагируют гораздо быстрее, чем насыщенные и ароматические.

Изомеризация моноенов запрещена правилами симметрии и наименьшего движения (2.189—2.190), а миграция двойной связи в полиенах разрешена по симметрии (2.191). Реакцию изомеризации олефинов катализируют все известные типы катализаторов: кислоты, основания, металлы и оксиды (схема 77). $d^{5 < 10}$ -Металлы, особенно Pd, отличаются повышенной скоростью к *цис*-, *транс*-изомеризации олефинов. Актив-

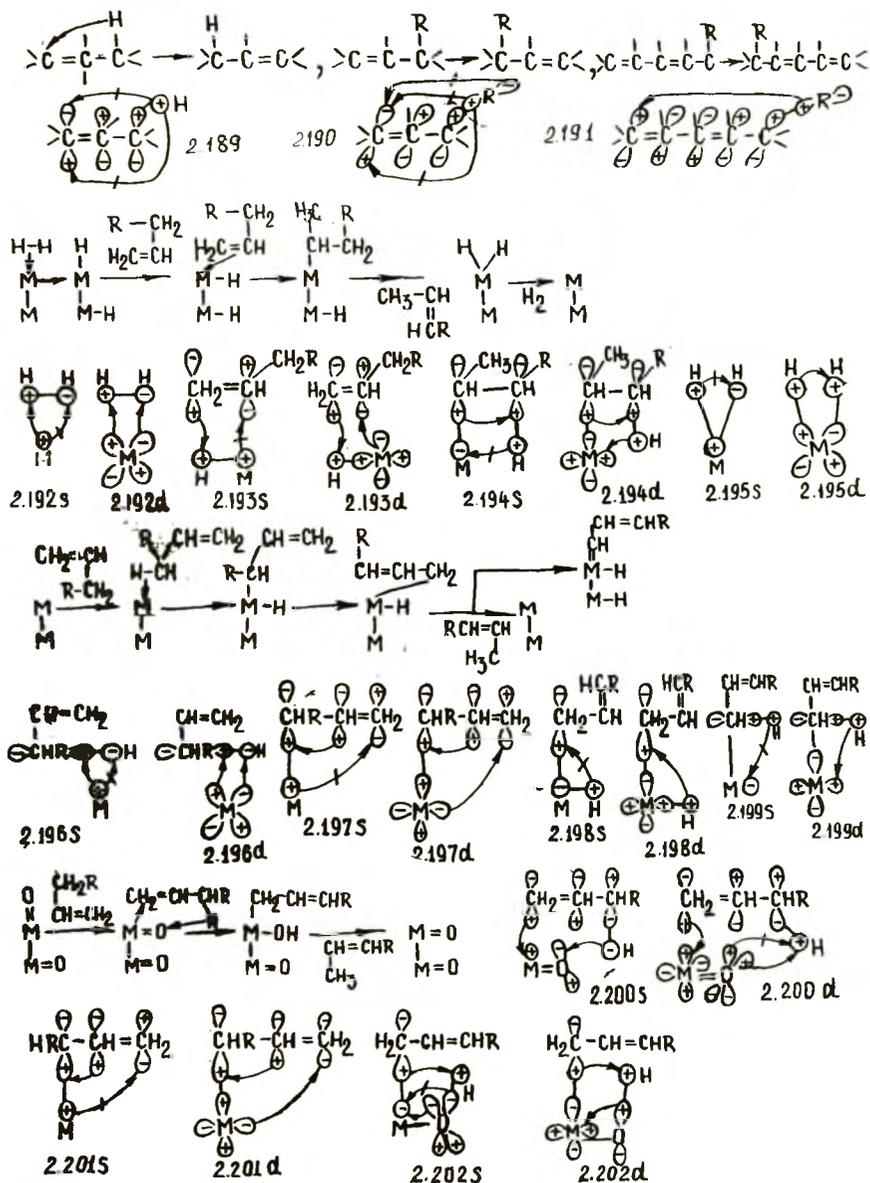


Схема 77. Изомеризация олефинов

ность металлов в реакции изомеризации олефинов в присутствии H_2 изменяется в последовательности $Pd > Ni > Rh > Ru > Os > Pt > Fe \gg Cu$ [1, 93].

Цис — *транс*-изомеризация и сдвиг двойной связи олефинов на металлах в атмосфере H_2 идет легче, чем в инертной атмосфере. Например, в газовой фазе позиционная изомеризация алкенов на Rt/C и Pd/C в отсутствие H_2 протекает при 200—300°C с той же скоростью, что и при 100°C, но с небольшой добавкой H_2 . В спиртовом растворе при 40—60°C на Pd/Al_2O_3 скорость изомеризации и выход изомеров в зависимости от строения непредельных соединений уменьшаются в ряду гептен-1 > аллилбензол > аллилфенол > эвгенол. Алифатические соединения охотнее поддаются изомеризации, нежели ароматические вещества. Первые изомеризуются в атмосфере H_2 , Ar и O_2 , а вторые — только в среде H_2 и O_2 . Скорость α , β -изомеризации гептена-1 уменьшается на 1,5 порядка при переходе от водородной атмосферы к аргоновой, особенно к воздушной среде. Аллилбензол, аллилфенол, эвгенол в Ar не изомеризуются, а при замене водородной системы на воздушную скорость изомеризации на Pt/Al_2O_3 падает на порядок.

Удаление H_2 из реагирующей системы приводит к подавлению процесса изомеризации потому, что катализатором изомеризации в атмосфере H_2 является поверхностный гидрид (2.192—2.193). В среде аргона изомеризация осуществляется с низкой скоростью, так как начинается реакцией гомолиза $C-N$, запрещенной правилом наименьшего движения. В присутствии кислорода уменьшается доля высокоактивных металлических и возрастает процент малоактивных оксидных центров (2.200—2.202).

Катализатором изомеризации в атмосфере H_2 является гидрид металла. Процесс изомеризации в присутствии H_2 состоит из четырех этапов (2.192—2.195). Сначала путем окислительного присоединения H_2 возникает ответственный за катализ гидрид металла. Затем поверхностный H -атом реагирует с π -координированным олефином. β -Гидридное элиминирование σ -металлоорганического соединения дает продукт изомеризации. Завершается каталитический цикл димеризацией $H_{адс}$. Все этапы проводят только $d^{5<10}$ -металлы. Уникальные *цис* — *транс*-изомеризирующие свойства Pd объясняются сочетанием высокой орбитальной активности и повышенным s -характером (d^{10}). Способность к орбитальному связыванию облегчает гомолиз H_2 , а усиленная s -симметрия рабочих орбиталей мешает β -гидридному сдвигу. Благодаря замедлению π — σ -перегруппировки σ -алкильных комплексов происходит *цис* — *транс*-изомеризация в сторону термодинамически устойчивого состояния.

Позиционная изомеризация олефинов на металлах в инертной атмосфере осуществляется по-другому (2.196—2.198). Каталитический конвейер состоит из трех ключевых позиций. Самой трудной является стартовая стадия, в которой происходит окислительное разрушение R_3C-H -группы. Запрет наименьшего движения на этой стадии преодолевается повышением температуры. Окислительное присоединение заканчивается формированием η^1 -аллильного комплекса, изомеризующегося в η^3 -аллильное соединение. Гомолиз $C-H$ -связи облегчается благодаря формированию устойчивого η^3 -аллильного комплекса. На заключительной позиции осуществляется α -гидридный сдвиг, регенерируется катализатор и выделяется продукт изомеризации. На всех стадиях работают лишь $d^{8/9} < 10$ -металлы. Особая активность Pd обусловлена повышенной склонностью к π -аллильному комплексообразованию.

В отсутствие H_2 алкильные комплексы переходят в карбеновые (2.199), карбиновые и даже в карбидные соединения, так как дегидрирование углеродного атома усиливает связь $M-C$. Карбены, карбины и карбиды снижают число металлических центров и мешают изомеризации. Умеренно заряженные свойства карбенов, карбинов и карбидов препятствуют их образованию на орбитальных (Pd, Pt, Rh) и стимулируют накопление на умеренно заряженных металлах (Ni, Ru, Os, Ir). Кроме того, скорость формирования карбенов, карбинов и карбидов падает при увеличении s -характера металла. Возможно, поэтому Pd, отличающийся высокой s -симметрией и орбитальными параметрами, лучше других металлов проводит изомеризацию.

В атмосфере O_2 изомеризацию осуществляет поверхностный оксид металла. В присутствии O_2 снижается скорость изомеризации, так как уменьшается доля высокоактивных металлических центров на поверхности и увеличивается вклад малоактивных оксидов в суммарную скорость процесса. Оксиды обладают низкой активностью, так как в окислительном разрушении $C-H$ -связи принимает участие катион. Каталитический цикл состоит из трех стадий (2.200—2.202).

Главным этапом является электрофильное присоединение π , σ -эквивалента ($CH_2=CH-CH_2R$) к $M=O$. Принцип наименьшего движения при разрыве $C-H$ -связи преодолевается повышением температуры и образованием устойчивого π -аллильного комплекса. На второй стадии осуществляется $\sigma-\pi$ -аллильная перегруппировка. Финиширует процесс электрофильным деметаллированием σ -металлоорганического соединения.

Из орбитальных диаграмм следует, что оптимальные условия достигаются при использовании смешанных систем, содер-

жащих *s*- и *d*-центры. Посредством спилловера в процессе реакции происходит переход промежуточных комплексов от одних на другие центры. О-атомы препятствуют гетеролизу C—H и образованию карбенов, карбинов и карбидов, так как при образовании перечисленных веществ происходит перенос пары электронов от катиона на H-атом.

C₅-дегидроциклизация парафинов

C₅-дегидроциклизация C₅-алканов, открытая Б. А. Казанским и А. Л. Либерманом [94], приводит к углеводородам с пятичленным циклом: CH₃CH₂—CH₂—C(CH₃)₂—CH₂CH₃ →

→ CH₃— (CH₃)₂ + H₂. Реакция идет с поглощением тепла, и поэтому равновесные концентрации циклопентанов возрастают при повышении температуры.

Лучшим катализатором C₅-дегидроциклизации является Pt/C. На этом контакте реакция при 270—300°C и 0,01 МПа не осложняется побочными и вторичными процессами. Нанесенный Pd/Al₂O₃ уступает по активности Pt/Al₂O₃. Выход циклопентанов зависит от строения исходного алкана (от 3% для *n*-гексана до 40% для 2,2,4-триметилпентана). Зависимость выхода циклопентанов от строения алканов обусловлена влиянием эффектов конформации на предэкспоненциальный множитель. Энергия активации C₅-дегидроциклизации алканов на Pt/C равна 84 кДж/моль, а алкилбензолов (*n*-пропил-, втор.-бутил- и изобутилбензола) составляет 115 кДж/моль. Реакция имеет первый порядок по углеводороду и проходит через максимум при варьировании *P*_{H₂}. С увеличением температуры максимум каталитической активности смещается в сторону более высоких *P*_{H₂}. Без H₂ реакция циклизации на Pt/Al₂O₃ не протекает.

При уменьшении концентрации Pt на носителе активность катализатора в реакции C₅-дегидроциклизации падает, а контакты, содержащие меньше 10% Pt, не проводят реакцию. Небольшие добавки КОН к готовому Pt/C активируют, а большие — дезактивируют катализатор. Выход продуктов дегидроциклизации возрастает с увеличением размера частиц Pt от 1,0 до 45,0 нм.

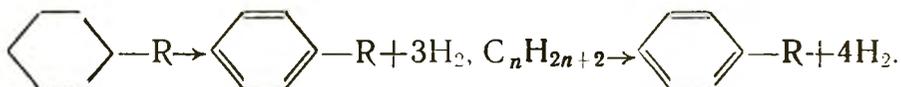
C₅-дегидроциклизация является характерной реакцией парафинов, так как при частичной или полной замене исходного алкана или алкилбензола на алкен или алкенилбензол скорость реакции на Pt/C заметно снижается. В присутствии H₂ циклопентаны формируются путем дегидроциклизации алканов. В отсутствие H₂ (в He) парафины сначала дегидрируются, а потом циклизуются. Скорость формирования цикло-

место антибатная зависимость. Выход циклопентана при использовании указанных веществ равен соответственно 4, 12 и 40%.

После формирования циклического промежуточного комплекса происходит образование связи С—С между С₁- и С₅-атомами парафина. Завершается каталитический процесс стадиями гидрирования σ-алкильного комплекса и димеризацией Н₂. Из орбитальной схемы следует, что лишь 4—5d^{>5<10}-металлы осуществляют все этапы без нарушения правил симметрии. С₅-дегидроциклизацию лучше всех 4—5d^{>5<10}-металлов осуществляет Pt. Другие металлы обладают либо повышенным s-характером (Pd), либо высокой валентностью (Rh, Ru, Os, Ir), способствующей образованию карбинов и препятствующей дегидроциклизации.

Ароматизация нафтенов и парафинов

Путем дегидрирования нафтенов и высших парафинов с числом С-атомов в основной цепи больше 6 (риформинг) получают арены:



Так как реакции дегидрирования идут с поглощением тепла, то риформинг осуществляют при повышенных температурах (500—600°C). При использовании контакта Pt/Al₂O₃ процесс называют платформингом, а при употреблении Pt—Re/Al₂O₃ — рениформингом. Оба процесса ведут при 470—570°C под давлением Н₂. В процессе риформинга кроме С₆-дегидроциклизации протекают реакции скелетной изомеризации и гидрогенолиза [93].

Первые синтез провел Н. Д. Зелинский [94]. Он показал, что на Pt и Pd без побочных реакций С₆-циклы дегидрируются в арены. С₆-дегидроциклизацию алканов в арены при 470°C на Cr₂O₃ выполнили В. Л. Молдавский и Г. Д. Камушер [94]. В. М. Каржев использовал для этой цели при 550°C CuO—Cr₂O₃, а Б. А. Казанский и А. Ф. Платэ [94] применяли Pt/C при 307°C. Наиболее активным оказался Pt/Al₂O₃. d^{>5<10}-Металлы ведут процесс при 250—300°C и по удельной активности при дегидрировании циклогексана располагаются в ряд Pt/Al₂O₃ > Rh/Al₂O₃ > Pd/Al₂O₃ > Ni/SiO₂ > Co/Al₂O₃. На оксидах Cr₂O₃—Al₂O₃, MoO₃—Al₂O₃, V₂O₅—Al₂O₃ С₆-дегидроциклизация осуществляется при 450—500°C. Активность металлов в приведенном ряду падает на 2 порядка. Активность лучшего металлического контакта превышает производительность лучшего оксидного катализатора на 3 порядка.

C_6 -дегидроциклизация на металлах и оксидах протекает по схеме алкан→алкен→алкадиен→алкатриен→циклодиен→→арен. В отсутствие H_2 дегидроциклизации *n*-гептана на Pt/Al₂O₃ не обнаруживается. Без H_2 интенсивно протекают реакции образования карбинов и карбидов. В результате этих реакций поверхность покрывается коксом. При увеличении P_{H_2} металл очищается от кокса и протекает C_6 -дегидроциклизация. При варьировании P_{H_2} скорость C_6 -дегидроциклизации проходит через максимум. В богатых по H_2 системах не протекает дегидрирование, а в бедных — поверхность металла закрывается коксом. На металлах в отличие от оксидов высокие выходы аренов получаются при значительно более высоких P_{H_2} .

В оптимальных условиях на Pt/Al₂O₃ при 1,5 МПа и 500°C 30% *n*-гептана превращается в арены. Аналогичный выход аренов достигается и на Cr₂O₃/Al₂O₃ и MoO₃/Al₂O₃, но при атмосферном давлении.

Реакционная способность алканов зависит от величины отношения числа изомерных олефинов с боковой C_6 -цепочкой (C=C—C—C—C—C), которые можно получить путем дегидрирования парафинов, к общему числу изомерных алкенов. Например, из *n*- C_6 -алкана при дегидрировании можно получить лишь один из трех изомеров олефина с C=C-связью в конце шестичленной цепи, а из *n*- C_{10} -парафинов образуются только подходящие олефины. Все 10 изомеров имеют C=C-функцию в конце шестичленной цепи. Отклонения от этой закономерности почти не наблюдается, так как скелетная изомеризация, связанная с разрывом C—C-связи, протекает медленнее C_6 -дегидроциклизации.

Алканы, содержащие 10 и более C-атомов, формируют арены с конденсированными кольцами. В результате дегидроциклизации алканов создаются гомологи бензола и нафталина с максимальным содержанием метильных заместителей в ядре, которое допускается строением исходного алкана. Ароматизация алкилциклопентанов предшествует скелетная изомеризация в циклогексаны. Производные бензола и нафталина характеризуются повышенной термодинамической стабильностью, так как их строение соответствует правилу ароматичности Хюккеля [25] (см. главу 1). По этому правилу повышенной стабильностью характеризуются карбоциклы, имеющие в плоской замкнутой системе сопряжения $(4n+2)$ π -электронов. C_6 — C_{10} -анулены, обладающие $(4n+2)$ π -электронами, ароматичны и стабилизируются при делокализации π -электронов. Анулены, имеющие $4n$ π -электронов, антиароматичны и дестабилизируются при делокализации π -электронов. Когда число

π -электронов равно $4n+2$, правило симметрии выполняется, а когда оно составляет $4n$, не соблюдается.

Далее для анализа механизма C_6 -дегидроциклизации применены орбитальные правила (см. главу I). Базисы промежуточных соединений и активированных комплексов C_6 -дегидроциклизации парафинов, содержащих шесть C-атомов в основной цепи, на металлах и оксидах таковы (схема 79):

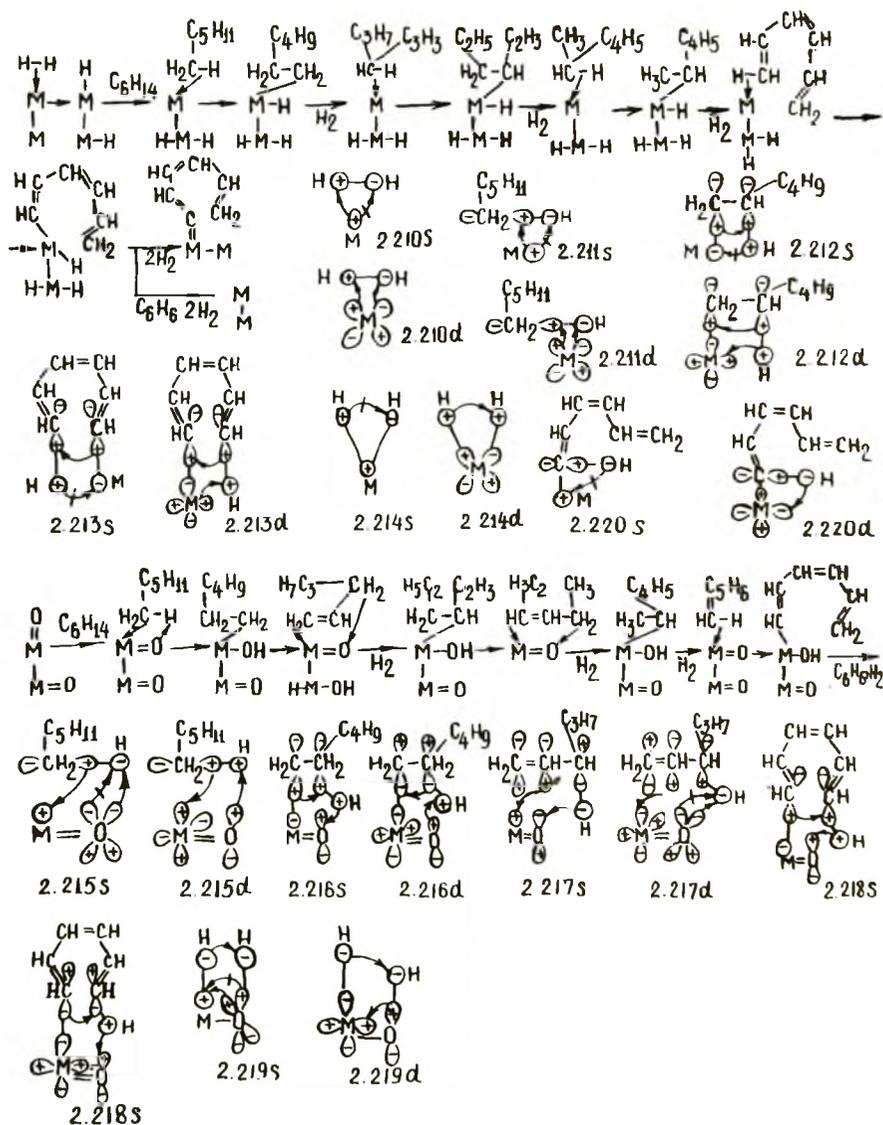


Схема 79. Ароматизация C_nH_{2n+2}

C_6 -дегидроциклизация парафинов на металлах состоит из повторяющихся 5 ключевых этапов (2.210—2.214). В первом

из них происходит гомолиз H_2 . Н-атомы не участвуют в процессе, а только препятствуют α -гидридному сдвигу и формированию карбенов, карбинов и карбидов (2.220), заслоняющих каталитические центры от алканов. Гомолиз H_2 приводит к некоторому окислению поверхностных атомов металлов. На второй позиции реализуется запрещенное наименьшим движением окислительное присоединение C—H-связи к металлу. σ -Гидридоалкильные соединения на третьей стадии изомеризуются в π -олефиновые комплексы путем β -гидридного сдвига. Путем гомолиза и β -гидридного сдвига получают олефины, диены и триены. На четвертом этапе β -гидридный сдвиг от C_6 триена дает арен. Этот этап затруднен конформационными препятствиями. Финиширует каталитический конвейер димеризацией H_2 .

Запрет наименьшего движения при гомолизе C—H-связей и конформационные препятствия система преодолевает благодаря высокой температуре. Однако запрет по симметрии нельзя устранить повышением температуры. Поэтому C_6 -дегидроциклизацию ведут лишь $4-5d^{5<10}$ -центры. *s*-Металлы на всех стадиях встречают непреодолимые заслоны симметрии. Возможно, поэтому только Pt, Rh и Pd применяют для C_6 -дегидроциклизации алканов. Среди выделенных металлов Pd отличается повышенным *s*-, а Rh — *d*-характером. Кроме того, Pt и Pd в отличие от Rh характеризуются двухвалентным состоянием. Указанные свойства Pt препятствуют образованию карбенов, карбинов и карбидов, так как α -гидридный сдвиг, запрещенный для *s*-центров, приводит к окислению металлов.

Поскольку α -гидридный сдвиг, ответственный за формирование карбенов, карбинов и карбидов, дезактивирующих катализатор, на *s*-центрах встречает запрет по симметрии, то введение *s*-металлов в Pt/ Al_2O_3 затрудняет коксообразование и повышает стабильность контакта. Добавки Re, Zr понижают рабочее давление H_2 , уменьшают долю побочных процессов и увеличивают продолжительность работы катализатора.

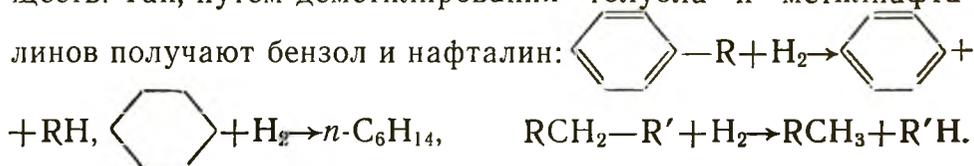
Оксиды C_6 -дегидроциклизацию парафинов ведут по-другому (2.215—2.219). Каталитический цикл превращения C_6 -парафина в арен на оксидах включает пять маркирующих звеньев. На первой позиции C—H-функция реагирует с монооксидом. Гетеролиз связи C—H заканчивается выделением σ -алкильных комплексов. На второй осуществляется демеаллирование σ -металлоорганического соединения и выделение олефина, диена и триена. На третьей монооксид $M=O$ взаимодействует с π - σ -эквивалентом $C=C-C-H$ (см. главу 1). Здесь формируются η^1 - и η^3 -аллильные комплексы. На четвертом этапе создается продукт реакции арен посредством демеаллирования σ -алкильного комплекса Н-атомом, связанным с C_6 -

атомом основной цепи. На финише регенерируется монооксидный центр благодаря внутрисферной реакции Н-атома и гидроксида.

Оксиды проявляют значительно более низкую активность по сравнению с металлами, потому что гетеролиз С—Н-связи ведут катионы, не способные к окислительному присоединению С—Н-функции. Однако оксиды хуже отравляются карбенами и карбидами, так как α -гидридный сдвиг также затруднен на катионах, не склонных к окислению Н-атомами. Из орбитальной схемы следует, что одни этапы ведут *s*-, а другие *d*-центры. Возможно, поэтому промышленные катализаторы содержат *s*- и *d*-оксиды ($\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{—Al}_2\text{O}_3$). Посредством спилловера центры обмениваются промежуточными соединениями. *d*-Оксиды ведут гетеролиз С—Н-связи, а *s*-оксиды осуществляют гетеролиз $\pi\text{—}\sigma$ -эквивалента ($\text{CH}_2=\text{CH—CH}_2\text{—H}$) и т. д. Кроме того, оксиды типа Al_2O_3 , SiO_2 как кислоты ведут процессы скелетной изомеризации.

Гидрогенолиз углеводородов

Гидрокрекинг (деструктивное гидрирование, гидродеалкилирование) широко применяется для синтеза органических веществ. Так, путем деметилирования толуола и метилнафталинов получают бензол и нафталин:



Тепловой эффект деструктивного гидрирования суммируется из экзотермических реакций крекинга и экзотермических реакций гидрирования [93, 94].

Перед рассмотрением механизмов деструктивного гидрирования напомним некоторые свойства С—С-связи (см. главу 1). Энергия связи С—С составляет ~ 250 кДж/моль. Она менее прочна, но и менее реакционноспособна, чем С—Н-функция. Характер связи С—С зависит от *p*-вклада С-атома. При увеличении *p*-симметрии связи С—Н в ряду $\text{CH}_3 < \text{CH}_2\text{R} < \text{CHR}_2 < \text{CR}_3$ возрастают *s*-характер и энергия связи С—С, т. е. энергии связей между С-атомами рядом расположенных С—С- и С—Н-групп при варьировании числа и природы заместителей изменяются антибатно.

В цепях *n*-парафинов концевые связи $\text{CH}_3\text{—CH}_2$ слабее внутренних $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$. Аналогичные, но более значительные эффекты ослабляют связи С—С в циклопарафинах с малыми кольцами. Энергия С—С-связи при переходе от C_6 -нафтеннов к C_3 -циклопарафинам падает на 40 кДж/моль. Эффективное экранирование тетраэдрического С-атома с кон-

фигурацией sp^3 его заместителями препятствует взаимодействию С—С с партнерами.

Повышенный s -характер связей, образованных sp^2 - или sp^3 -гибридными орбиталями С-атома, усиливает одинарные С—С-связи, присоединенные к кратным связям. Например, связи $=C-C$ и $\equiv C-C$ прочнее С—С на 27 и 74 кДж/моль соответственно. В боковой цепи ароматического соединения $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ энергия С—С уменьшается слева направо. Приведенные термодинамические сведения о характере влияния заместителей на энергию связи С—С помогают определить вероятное место гетеролиза или гомолиза С—С-связи, и чем больше различие в электроотрицательности С-атомов, тем сильнее тенденция к гетеролизу с появлением положительного заряда у более замещенного С-атома.

Электроотрицательность заместителей падает так: $H > > CH_3 > C_2H_5 > C_3H_7 > \text{изо-}C_3H_7 > \text{трет.-}C_4H_9$.

В процессе гидрогенолиза парафинов, например $n-C_7$, на металлах наблюдается неглубокий (простой) и глубокий гидрогенолиз. Неглубокий гидрогенолиз заключается в разрыве только одной связи С—С, в результате чего образуется эквимолекулярная смесь двух более легких углеводородов (C_1 и C_6 , C_2 и C_5 , C_3 и C_4). При глубоком гидрогенолизе разрушается несколько связей. Это приводит к избытку легких структур, в частности метана. Глубина гидрогенолиза зависит от природы металла и углеводорода, температуры и других факторов. Она возрастает с увеличением температуры и снижается с повышением P_{H_2} .

Скорость гидрогенолиза С—С-связей зависит от энергии связи С—Н и энергии образования связей С—М. Прочность С—Н-связей уменьшается при переходе от первичных к вторичным и третичным алканам, поэтому в молекуле изопентана преимущественно расщепляется связь при третичном С-атоме. Связь $C_{\text{перв}}-M$ прочнее, чем $C_{\text{втор}}-M$.

В случае углеводородов C_2-C_5 на Pt/Al_2O_3 при $260-380^\circ C$ и $0,01$ МПа наблюдается лишь простой гидрогенолиз. Скорость гидрогенолиза C_2H_6 была наименьшей по сравнению с другими углеводородами, а энергия активации — наибольшей (230 кДж/моль). Порядок реакции по парафину изменяется от 0 (изопентан) до 1 (этан). Порядок реакции по H_2 зависит от природы алкана и давления H_2 . Парафины по реакционной способности располагаются в ряд изопентан $>$ n -бутан $>$ изобутан $>$ неопептан $>$ пропан $>$ этан. Процесс гидрогенолиза состоит из двух этапов: 1) диссоциативная адсорбция алкана и его дегидрирование (быстрая стадия); 2) гидрогенолиз С—С-связи (медленная стадия). Разветвление парафина влияет на адсорбцию и не влияет на диссоциацию С—С-связи. Мак-

симальная реакционная способность наблюдается в случае $C_{\text{трет}}$ -атома. Для связей, в которых участвует $C_{\text{четв}}$, при рода C_{α} -атомов оказывает меньшее влияние, чем C_{β} -атомов.

Металлы проводят как простой, так и глубокий гидрогенолиз парафинов. По числу разложенных молекул 3-метилпентана при 300°C и избытке H_2 металлы располагаются так: $Ru > Ni > Ir > Rh > Os > Co > Pd > Re > Pt > Cu > Ag$, а по числу прореагировавших связей металлы образуют другой ряд: $Ru > Ni > Os > Rh > Ir > Co > Re > Pd > Pt > Cu > Ag$.

Удельная активность металлов в реакции гидрогенолиза при 205°C изменяется следующим образом: $Ru > Rh > Os > Ir > Ni > Co > Fe > Pt > Pd$; $Rh > Ni > Pt \gg Cu > Ag > Au$. Добавки Cu, Ag, Au к металлам Ru, Rh, Ir, Os, Ni, Co, Pt и Pd приводят к значительному снижению активности. При гидрогенолизе C_2H_6 активности Pt и Pd близки, но для более тяжелых молекул (н-неопентана, н-гептана, циклопентана, неогексана) они уже различаются. В приведенных рядах каталитическая активность металлов при гидрогенолизе алканов изменяется на 8—10 порядков. Реакция гидрогенолиза является структурно-чувствительным процессом.

Более высокая каталитическая активность Ru, Rh и Ir в реакции гидрогенолиза по сравнению с активностью Co и Ni и особенно Pt и Pd объясняется легкостью образования прочносвязанных (многоцентровая адсорбция) поверхностных частиц, ответственных за гидрогенолиз. Быстрый многократный разрыв C—C-связей алкана сопровождается медленной десорбцией продукта реакции. На Ru, Rh и Ir лимитирующей стадией является десорбция продуктов диссоциации C—C-связей. Ряд активности в реакции гидрогенолиза этана ($Ni > Co > Pt$) коррелирует с величинами необратимой адсорбции парафина.

Выше рассмотрены закономерности гидрогенолиза алканов. Аналогичные закономерности имеют место при гидрогенолизе циклоалканов. Так, циклопропан по свойствам близок к этилену и характеризуется π -сопряжением. При наличии заместителей раскрытие пропанового цикла происходит в основном по наиболее гидрогенизованным связям цикла, образуя изоалканы. Электронодонорная алкильная группа стремится локализовать электроны двух других C-атомов цикла, что благоприятствует разрыву связи между ними. Расщепляется связь, противолежащая заместителям.

Порядок активности металлов при гидрогенолизе циклопропана следующий: $Pt > Ir > Os$; $Pd < Ph > Ru$. Энергия активации гидрогенолиза циклопропана на Pd равна 67, а на Pt, Ir, Os, Rh и Ru — 46—54 кДж/моль. На Ni, Co, Mo и Rh проходят гидрогенолиз и гидрокрекинг циклопропана с обра-

зованием низших алканов, а на Pt и Pd крекинг не наблюдается. По общей активности металлы располагаются в ряд $Rh > Ni > Pd > Pt > Mo > Co$, а при определении активности в реакции гидрокрекинга получена иная последовательность: $Ni > Co > Mo > Rh \gg Pt, Pd$.

Направление гидрогенолиза алкилциклобутанов, отличающихся от циклопропанов отсутствием сопряжения, не столь специфично, как в случае алкилциклопропанов. В присутствии Pt и Pd разрыв циклобутанового кольца по всем четырем направлениям проходит с приблизительно одинаковой легкостью, особые свойства циклобутанового кольца объясняются тем, что эффект напряжения внутри кольца значительно сильнее эффекта заместителей.

Направление гидрогенолиза циклобутана не зависит от расположения заместителей, но зависит от природы катализатора. На Pt/C и Pd/C рвутся связи C—C, расположенные у C-атома, несущего заместитель, а на Ru, Rh и Ir преобладает гидрогенолиз неэкранированных C—C-связей.

Селективность гидрогенолиза 1,2-диметилциклобутанов по неэкранированной связи C—C возрастает в ряду $Pd, Pt < Ir < Rh < Ru$. При гидрогенолизе гем-диметилциклобутана на всех катализаторах получается 2,2-диметилбутан, т. е. расщепляется лишь неэкранированная C—C-связь. Особенностью Rh, Ir и Ru является склонность к глубокому гидрогенолизу циклобутана.

Энергия активации гидрогенолиза циклопентана на Pd равна 193, на Co, Ni — 150, на Rh, Ir — 110, на Ru и Os — 60 кДж/моль. Активность металлов в реакции гидрогенолиза циклопентанов по триадам периодической системы уменьшается слева направо: $Co > Ni$; $Ru > Rh \gg Pd$; $Ir \gg Pt$. Наименее активными катализаторами гидрогенолиза циклопентана являются Pd и Pt. По селективности в этой реакции $d^{5 < 10}$ -металлы располагаются так: $Co < Ru < Os < Ni < Rh < Ir < Pd, Pt$. Энергия активации реакции гидрогенолиза циклопентана растет в ряду $Ru < Os < Rh < Pt < Ir < Co < Ni$; $Pt < Ir < Os < Re$. По мере увеличения температуры восстановления Pt-катализатора H_2 снижается энергия активации гидрогенолиза циклопентана.

При гидрогенолизе циклопентанов связь, прилежащая к заместителю, претерпевает гидрогенолиз в значительно меньшей степени, чем неэкранированные связи. Неселективный гидрогенолиз, затрагивающий все связи кольца, протекает через образование триадсорбированных (α, β, γ) соединений. Селективный гидрогенолиз неэкранированных C—C-связей осуществляется через формирование $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -тетраадсорбированных соединений. Выход n-алканов из циклоалканов зависит не

только от строения цикла, но и от природы катализатора. Так, Pt/C является специфическим катализатором гидрогенолиза циклопентанов. На Pt не образуется побочных продуктов, Pd/C не проводит эту реакцию, Ni/Al₂O₃ осуществляет глубокий гидрогенолиз с образованием CH₄.

Шестичленные циклоалканы в присутствии Ru, Rh и Ir также претерпевают гидрогенолиз, причем на Pt и Pd образуется лишь гексан, а на Ru, Re и Tc получаются C₁—C₆-парафины. Скорость гидрогенолиза C₆-циклов падает в таком ряду металлов: Ru > Tc > Re. Энергия активации растет с увеличением размеров кольца (от C₃ до C₅) параллельно с увеличением стабильности цикла. Гидрогенолиз экранированных C—C-связей протекает с более высокой энергией активации, чем неэкранированных. Разница составляет 29—38 кДж/моль. Заместители препятствуют адсорбции C-атомов и увеличивают конформационные затруднения. При гидрогенолизе нафтеноев основное значение имеет не напряженность в цикле, а напряженность, возникающая при адсорбции.

На Pt/Al₂O₃ при 230°C при увеличении P_{H₂} метилциклопентан превращается в 3-метилпентан, а при уменьшении P_{H₂} получается 2-метилпентан. При варьировании P_{H₂} скорость гидрогенолиза метилциклопентана проходит через максимум. Насыщенные углеводороды адсорбируются слабее H₂, а это противодействует их диссоциативной адсорбции. На Pt/C и Ni/кизельгур при повышении P_{H₂} до 2—5 МПа степень гидрогенолиза циклопентана уменьшается. Отрицательное влияние H₂ снижается при повышении температуры. Порядок реакции по H₂ при гидрогенолизе циклобутана отрицательный, как и при гидрогенолизе этана и пропана.

Гидродеалкилирование толуола до бензола и CH₄ проводят при 580—680°C. Каталитическая активность металлов при 490°C в этой реакции изменяется следующим образом: Rh > Ir > Os > Pd > Ru > Pt. Селективность у Pd/Al₂O₃ равна 99, а у Ru/Al₂O₃ — 80%. Энергия активации гидродеалкилирования толуола падает на 100 кДж/моль в ряду Pd > Pt > Rh > Ru > Ir > Os.

Поведение разных металлов, парафинов и нафтеноев в реакции гидрогенолиза далее рассматривается при помощи орбитальных правил (см. главу 1) (схема 80). Совокупность промежуточных соединений и активированных комплексов гидрогенолиза парафинов на металлах (2.221—2.229) показывает, что s-металлы на всех этапах встречают заслон симметрии. Возможно, поэтому s-металлы (Cu, Ag, Au, Zn, Re, Mn) не применяются для гидрогенолиза алканов и нафтеноев. На d⁵¹⁰-металлах процесс, видимо, может идти по трем маршрутам. Способ гидрогенолиза зависит от природы металла и

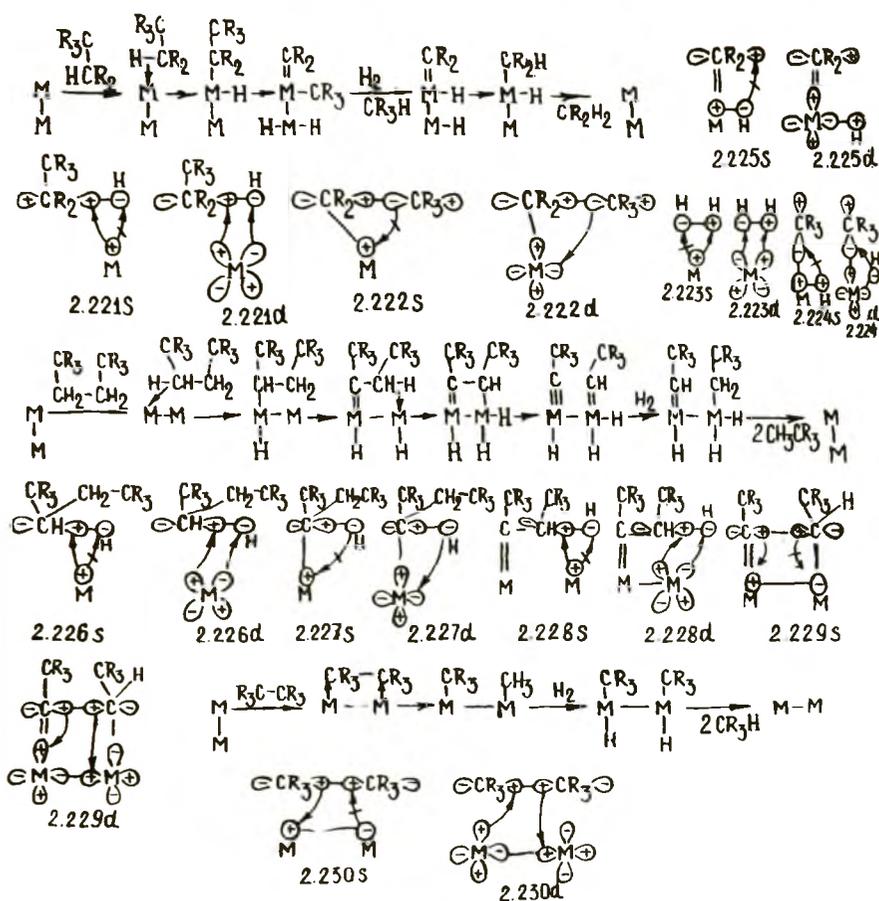


Схема 80. Гидрогенолиз C_nH_{2n+2}

степени замещения парафина. Первый маршрут (2.221—2.225) выбирают высокозамещенные алканы и умеренно валентные орбитальные $d^{5<10}$ -металлы (Rh). Второй маршрут (2.226—2.229) используется высоковалентными умеренно орбитальными $d^{5<10}$ -металлами (Ru, Os, Ni) при гидрогенолизе слабозамещенных алканов. Третий путь (2.230) применяют низковалентные орбитальные $d^{5<10}$ -металлы (Pd, Pt).

Первый маршрут начинается гомолизом C—H-связи, запрещенным принципом наименьшего движения. Так как при гомолизе C—H-связи нарушается тетраэдрическая структура алкана, то реакция гидрогенолиза осуществляется при высокой температуре. Непрочное σ -алкильное соединение далее посредством 1,2-алкильного сдвига переходит в более прочный карбеновый комплекс. σ -Алкильный и карбеновый комплексы затем гидрируются до соответствующих алканов (схема 80).

Стартовой стадией второго пути также является гомолиз C—H-связи. Стерические препятствия катализатор преодолели

вает лишь при высокой температуре. Карбены на этом маршруте формируются путем 1,2-гидридного сдвига. Диссоциация С—С-связи происходит в циклическом переходном состоянии. Гомолиз С—С-группы приводит к формированию карбина и карбена. Далее карбен и карбин гидрируются до парафинов. Этот маршрут могут вести только высоковалентные умеренно заряженные металлы.

При формировании карбенов и карбинов возрастает степень окисления поверхностных атомов. Поэтому у катализатора должна быть низкая энергия промотирования высоких валентных состояний (>2) и относительно слабая электроотрицательность, способствующие окислению металла при выделении карбенов. К тому же карбены и карбины склонны к умеренно зарядному сочетанию и предпочитают в переходном состоянии координироваться с промежуточно орбитальным катализатором.

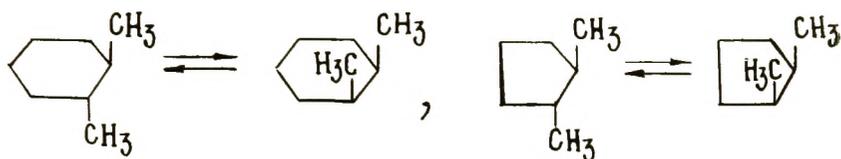
В головном этапе третьего маршрута осуществляется гомолиз С—С-связи, запрещенный принципом наименьшего движения. Этот самый трудный путь осуществляют малоактивные металлы (Pd, Pt). Они выделяются среди других катализаторов низким валентным состоянием и высокой электроотрицательностью, препятствующими образованию карбенов и карбинов, требующихся на первом и особенно на втором механизме. Вследствие малой склонности к формированию карбенов и карбинов Pt и Pd характеризуются повышенной стабильностью.

Результаты орбитального исследования согласуются с наиболее общими закономерностями гидрогенолиза парафинов и нафтеннов, приведенными в начале этого раздела. Так, вероятность разрыва $C_{\text{втор}}-C_{\text{втор}}$ больше, чем $C_{\text{трет}}-C_{\text{трет}}$ и особенно чем $C_{\text{четв}}-C_{\text{четв}}$, потому, что посредством гомолиза С—Н-связей удается закрепить алкан на поверхности, а последующее дегидрирование С-атома ослабляет стерические препятствия для гомолиза С—С-связи. На высоковалентных умеренно заряженных металлах карбены и карбины заслоняют поверхность от H_2 , поэтому стадия их гидрирования лимитирует процесс гидрогенолиза. Повышенной активностью обладают $d^{5<10}$ -металлы, имеющие высокую валентность (Ru, Ir, Os, Rh) и низкую электроотрицательность (Ni, Co). Металлы, обладающие низкой валентностью и высокой электроотрицательностью (Pt, Pd), характеризуются слабой активностью.

Цис — транс-изомеризация полиалкилциклоалканов

В процессе конфигурационной изомеризации стереоизомерных ди- и полиалкилциклоалканов скелет молекулы сохраня-

ется неизменным и лишь одна из алкильных групп переходит с одной стороны кольца на другую, т. е. изменяется конфигурация одного из С-атомов цикла [94]:



На Pt/C при 150—280°C стереоизомерные 1,2-диметилциклопентаны легко переходят друг в друга. При этом *цис*—*транс*-изомеризация проходит быстрее, чем гидрогенолиз пятичленного цикла. Скорость конфигурационной изомеризации 1, 1, 3, 4-тетраметилциклопентана и *цис*-1,2-диметилциклопентана на Pt, Pd, Ni, Rh описывается уравнением первого порядка по парафину. Между скоростью *цис*—*транс*-изомеризации и H—D-обменом *цис*-1,1,3,4-тетраметилциклопентана на Pd при 65—146°C имеет место линейная зависимость. Причем, чем глубже идет дейтерообмен, тем дальше проходит *цис*—*транс*-изомеризация. Однако скорость H—D-обмена больше конфигурационной изомеризации. Энергия активации *транс*→*цис*-перехода выше, чем *цис*→*транс*-изомеризации. Она зависит от длины алкильной цепи и уменьшается от 50 (42) для *транс*(*цис*)-1,2-диметилциклопентана до 38(21) для *транс*(*цис*)-1-метил-2*n*-пропилциклопентана. В скобках указана энергия активации *цис*→*транс*-изомеризации (кДж/моль).

Металлы по каталитической активности в реакции *цис*—*транс*-изомеризации *транс*-1,2-диметилциклопентана и *транс*-1-метил-2-этилциклопентана при 200°C располагаются в ряд Pt>Rh>Os>Pd>Ir>Ru. При 300°C ряд активности другой: Pt>Rh>Pd>Os>Ir>Ru.

По скорости реакции *транс*—*цис*-изомеризации *транс*-1-метил-3-этилциклобутана на Pt/C, Pd/C и Rh (150—330°C) металлы образуют ряд Rh/C>Pd/C>Pt/C, а в процессе изомеризации *цис*-1,2-диметилциклогексана (150—250°C) последовательность нанесенных на Al₂O₃ металлов другая: Ni<Ru<Pd<Pt<Ir<Rh. Энергия активации последней реакции падает от 73 до 13 кДж/моль в следующем ряду: Ni>Ir>Pd>Pt>Rh>Ru. Скорость взаимных переходов стереоизомеров 1,2- и 1,4-диметилциклогексанов в присутствии Ni при 100—180°C описывается уравнением $W = kP_R^{0.5}P_{H_2}^{0.5}$, где P_R — давление алкана. *Цис*—*транс*-изомеризация протекает лишь в присутствии H₂ или D₂.

Для получения дополнительных сведений о *цис*—*транс*-изомеризации диалкилциклопарафинов проанализируем базис промежуточных и активированных комплексов на металлах,

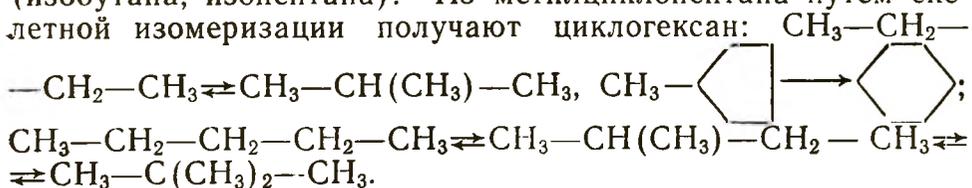
ществляет замещенный С-атом цикла, то при гидрировании С=С-функции η^1 -аллильного комплекса выделяется *транс*-изомер. Направление *транс* — *цис*-изомеризации зависит от положения термодинамического равновесия реакции при данной температуре. Водород по схеме (2.237—2.238) не принимает участия в процессе. Н-атомы лишь не допускают накопления карбенов и карбинов (2.239), заслоняющих поверхность от циклоалканов.

Орбитальное исследование показывает, что только $d^{>5}<10$ -металлы могут осуществлять *цис* — *транс*-изомеризацию циклоалканов. Каталитическая активность $d^{>5}<10$ -металлов в реакции конфигурационной изомеризации циклопарафинов зависит от способности к формированию карбенов и карбинов, отравляющих катализатор. Умеренно заряженные высоковалентные металлы, отличающиеся повышенной склонностью к созданию карбенов и карбинов, показывают низкую активность (Ru, Ir, Os). Эти металлы проявляют заметную активность при повышенных P_H , препятствующих 1,2-гидридному сдвигу, ведущему к карбенам и карбинам.

Благодаря высокой энергии промотирования высоковалентных состояний Pd, Pt с трудом формируют карбины и карбены. Pd обладает более низкой активностью, чем Pt, вследствие более высокого *s*-характера, затрудняющего β -гидридный сдвиг. К тому же для Pt и Pd как орбитальных центров в отличие от Ru, Ir, Os характерно π -аллильное комплексообразование.

Скелетная изомеризация углеводородов

Реакции скелетной изомеризации легких нормальных парафинов применяются для синтеза разветвленных углеводородов (изобутана, изопентана). Из метилциклопентана путем скелетной изомеризации получают циклогексан:



Реакции изомеризации являются обратимыми экзотермическими процессами, но количество выделяющегося тепла невелико — 6—8 кДж/моль. При низких температурах самым стабильным из углеводородов с открытой цепью является наиболее разветвленный изомер, а при высокой — *n*-парафин. Реакционная способность алканов увеличивается с удлинением цепи. Изомеризация протекает ступенчато. Как правило, последовательно образуются все более и более разветвленные изомеры.

Высокой активностью при селективной изомеризации отличаются кислоты. Их можно разделить на следующие группы в порядке убывания активности: 1) кислые галогениды (AlCl_3 , AlBr_3 , BF_3 , FeCl_3 , MgCl_2 , ZnCl_2) с промоторами, в качестве которых обычно используют олефины или алкилгалогениды; 2) водородные кислоты: хлорсульфоновая (ClSO_3H), фторсульфоновая (FSO_3H), *n*-толуолсульфоновая ($\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}$), фосфорная, серная и др.; 3) кислые оксиды (Al_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 , MoO_3 , ThO_2) и сульфиды (MoS_2 , MoS_3 , CoS) [93, 94].

Достаточно высокой изомеризирующей активностью обладают смешанные контакты, состоящие из переходных металлов или их оксидов (Co , Ni , Pt , Pd , MoO_3 , WO_3) и кислых оксидов (Al_2O_3 , SiO_2) или цеолитов (CaY , HY). Кислые галогениды проводят процесс изомеризации при $90\text{--}120^\circ\text{C}$, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ осуществляют реакцию при $350\text{--}400^\circ\text{C}$. Однако последние значительно более селективны, чем первые. Рабочую температуру изомеризации в присутствии $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ можно снизить до $100\text{--}130^\circ\text{C}$, если повысить кислотность носителя добавлением $7\text{--}10\%$ HCl . Частичный переход от полностью гидратированной поверхности Al_2O_3 к поверхности, содержащей Cl^- и OH^- (путем обработки поверхности HCl или HF), заметно усиливает кислотность оставшихся групп OH . Кислотность OH -группы постепенно возрастает по мере того, как все большее число OH -функций, окружающих ее, замещается на ионы Cl^- . Этим способом удается регулировать кислотность поверхности Al_2O_3 и скорость каталитических реакций.

Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ при 200°C ведет себя так же, как H_2SO_4 при 60°C . Al_2O_3 ниже 550°C почти неактивен в скелетной изомеризации, поскольку является слишком слабой кислотой. Увеличение кислотности и возбуждение активности достигаются обработкой Al_2O_3 HCl или HF . Смесь $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ является более сильной кислотой, чем Al_2O_3 , поэтому на смешанном контакте при 250°C устанавливается равновесие циклогексан — метилциклогексан. Компоненты катализатора Pt/SiO_2 в отдельности не катализируют реакцию изомеризации *n*-гексана при 450°C , а механические смеси этих веществ образуют изогексаны. Это указывает на совместное действие металла и носителя на разных стадиях каталитического цикла. Каталитический эффект проявляется благодаря спилловеру промежуточных соединений между центрами разной природы. Аналогичный синергический эффект обнаружен и при изомеризации цикланов. Компоненты контакта $\text{Pt}/\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ по отдельности неактивны, но их механическая смесь осуществляет изомеризацию метилциклопентана в циклогексан.

Для выяснения природы синергизма, проявляющегося при

использовании смешанных контактов, состоящих из $d > 5 < 10$ - металлов кислых оксидов (Al_2O_3 с HCl или HF), ниже рассматриваются базы промежуточных и активированных комплексов скелетной изомеризации на кислотах (2.240—2.243), металлах (2.244—2.247) и смешанных системах (2.248—2.252) (схема 82).

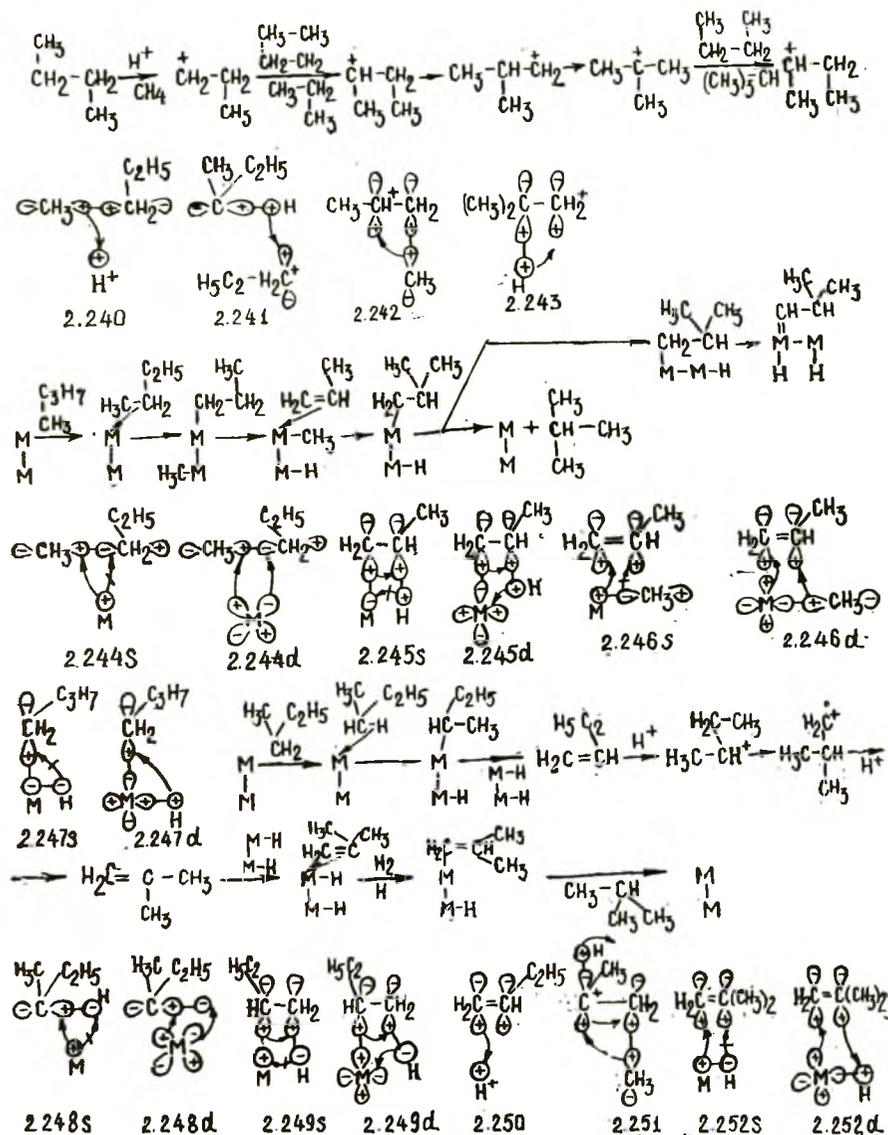


Схема 82. Скелетная изомеризация углеводородов

На кислотах скелетная изомеризация осуществляется в 4 этапа. Сначала путем внешнесферной электрофильной атаки H^+ бутан делится на части, отрываются CH_4 и $C_3H_7^+$. Ион кар-

бения, далее, также посредством электрофильного замещения отрывает $H_{\text{втор}}$ -атом от бутана. При этом формируются $C_4H_9^+$ и C_3H_8 . Изомеризация иона карбения $C_4H_9^+$ посредством внутрисферного алкильного сдвига (алкилолиз) приводит к трет.-карбениевому иону $H_3CCH(CH_3)(CH_2^+)$. Трет.-бутил-катион затем отщепляет от $n-C_4H_{10}$ H -атом с выделением продукта реакции изобутана и генерацией нового карбениевого иона.

Под действием сильных кислот алканы относительно легко подвергаются протолитическим реакциям, в которых могут участвовать трет.-, втор.- и первичные $C-H$ - и $C-C$ -связи. В изоалканах реакционная способность третичных $C-H$ -связей превышает реакционную способность и первичных $C-H$ - и $C-C$ -связей. В n -алканах реакционная способность $C-C$ -связей в общем случае выше $C-H$ -связей. Стерические факторы влияют на σ -основность так же, как на π - и n -основность.

Электрофильное замещение протекает через образование трехцентровой связи между занятой σ^2 -связывающей орбиталью $C-C$ - или $C-H$ -функции и пустой s - или p -орбиталью H^+ или R_3C^+ . β -Сдвиг метиланиона или гидрид-иона происходит быстро в направлении от первичного иона карбения к вторичному и особенно к третичному. Активность ионов карбения R_3C^+ в реакции отрыва гидрид-иона от парафина снижается в ряду $H_3C^+ > RH_2C^+ > R_3C^+$.

Изомеризация $n-C_4H_{10}$ на металлах осуществляется в четыре стадии. На первой позиции происходит крекинг C_4H_{10} на метильный и пропильный карбанионы путем окислительного присоединения $C-C$ -связи парафина. Эта реакция запрещена принципом наименьшего движения и поэтому осуществляется лишь при высокой температуре, когда все связи разрыхлены. На второй стадии β -гидридный сдвиг дает пропен. Олефин далее внутрисферно алкилируется метильным лигандом с формированием трет.-бутильного лиганда. На заключительной стадии путем внутрисферного деметаллирования σ -металлоорганического соединения конструируется продукт трет.-бутан. Из орбитальной схемы следует, что s -металлы скелетную изомеризацию не осуществляют. Среди d^{5-10} -металлов лучшими параметрами определяется Pt , так как она плохо отравляется карбенами и карбинами, образующимися по реакции (2.253). Карбены и карбины получают на умеренно заряженных высоковалентных d -металлах, склонных к формированию кратных связей с C -атомом.

На кислотах и металлах имеются трудные стадии. На кислотах повышенной сложностью отличается первая стадия электрофильного замещения $n-C_4H_{10}$, требующая применения сильной кислоты, способной к образованию ионов карбония R_4HC^+ . На металлах особую трудность представляет также

первый этап окислительного присоединения парафина по CR_3-CR_3 -связи. При использовании смешанного контакта скорость возрастает, так как металл осуществляет не скелетную изомеризацию, а более легкие процессы дегидрирования и гидрирования.

На сложном контакте функции H^+ и M строго разграничены. Металл дегидрирует $n-C_4H_{10}$ до α -олефина. Протон изомеризует α -алкен в изоалкен. Потом металл гидрирует изоолефин до изоалкана. Гомолиз $C-H$ -связи также запрещен принципом наикратчайшего пути, но требует для преодоления запрета более низкой температуры, чем гомолиз $C-C$ -функции. При гомолизе $C-C$ -связи стерические препятствия сильнее, чем при гомолизе $C-H$ -группы. Протон в смешанной системе атакует не локализованную и экранированную σ -связывающую орбиталь $C-C$ -связи, а присоединяется к рыхлой π -связи α -олефина.

* * *

В настоящей главе, посвященной процессам с участием H_2 , рассмотрены реакции гидрирования O_2 , N_2 , NO , CO , $C=C$, $C\equiv C$, гидрогенолиза $C-C$ -, $C-O$ -, $C-N$ -, $C-S$ -связей, дегидрирования парафинов и нафтенов, а также скелетная, конфигурационная, позиционная и геометрическая изомеризация алканов, олефинов и алкилциклоалканов в присутствии металлов, оксидов и кислот. Показано, что важнейшие особенности поведения веществ и катализаторов в каталитических реакциях удастся объяснить при помощи орбитальных правил симметрии, наименьшего движения, переноса спаренных электронов и орбитального (зарядного) связывания (см. главу 1). Для оценки реакционной способности молекул и каталитической активности катализаторов с помощью орбитальных правил процесс расчленяется на несколько предполагаемых элементарных актов. Этапы конструируются таким образом, чтобы в обменных и донорно-акцепторных (одно- и двусторонних) взаимодействиях реагировало четное число электронов. Правило зарядного (орбитального) связывания помогает выбрать преимущественное место атаки реагентов катализатором. Принцип наименьшего движения позволяет сократить число конкурирующих орбиталей, а правило орбитальной симметрии дает возможность путем сопоставления знаков реагирующих орбиталей без расчетов качественно оценить энергию активированного комплекса, составленного при помощи первых трех правил.

Использование этих правил облегчается, тем, что симметрия, энергия, геометрия и заселенность ВЗМО и НСМО, НСАО и ВЗАО большинства веществ и элементов известны,

закономерно изменяются в периодической системе и легко определяются путем сопоставления (см. главу 1). Так, симметрия ВЗМО и НСМО насыщенных и ненасыщенных органических веществ выводится путем сравнения с ВЗМО и НСМО трех молекул: этилена, аллил-аниона и бутадиена (метод эквивалентов). Для применения правил симметрии достаточно определить, d - или s -конфигурацией обладает металл или оксид. Конфигурация и заселение ВЗАО и НСАО всех элементов указаны в таблице Менделеева. Симметрия ВЗАО и НСАО (оксидов) оценивается путем вычисления количества d -электронов у катиона. s^0 , d^0 , d^5 , d^{10} -Катионы характеризуются повышенным s -, а d^{1-4} , d^{6-9} -катионы — усиленным d -вкладом. Способность к орбитальному и зарядному взаимодействию можно оценить из теплот образования оксидов. Прочные оксиды создают зарядные, а непрочные — орбитальные металлы. Орбитальная активность элементов растет слева направо и сверху вниз, а зарядная активность в периодической системе изменяется в обратном направлении.

Для облегчения применения в катализе правил орбитальной симметрии, орбитального и зарядного связывания приводятся простые способы выявления симметрии граничных орбиталей (ВЗМО и НСМО) активного центра катализатора и реагирующих фрагментов субстратов, а также их склонности к орбитальному и зарядному связыванию. Путем применения метода π -эквивалентов показано, что ВЗМО и НСМО всех существующих катализаторов, органических и неорганических молекул описываются всего тремя типами: π -этиленовой, π -аллильной и π -бутадиеновой. Известные катализаторы по механизму действия разделены на четыре группы: металлы и оксиды со сферической s -симметрией (s^{0-2} , d^0 , d^5 , d^{10} , f^7 , f^{14})-катиона, металлы и оксиды с несферической d -симметрией (d^{1-4} , d^{6-9} , f^{1-6} , f^{8-13})-катиона.

Носитель влияет на каталитический процесс, выполняя функции лиганда и сокатализатора. Лигандный эффект носителя заключается в стабилизации валентных состояний катализатора и повышении его донорных (или акцепторных) свойств. Оксиды непереходных металлов лучше стабилизируют высоко-, а переходных металлов — низковалентные состояния катализатора. Если реакция лимитируется окислением катализаторов, то следует применять зарядные носители, а когда медленным этапом является восстановление контакта, то положительный эффект могут оказать орбитальные носители.

Оксидные носители проявляют основные свойства по отношению к металлам и, подобно нуклеофилам, препятствуют адсорбции реагентов посредством их донорной функции и влияют на селективность и активность катализаторов.

ОКИСЛЕНИЕ, ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ И ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ АММОЛИЗ

Настоящая глава посвящена многочисленным процессам окисления неорганических и органических веществ диоксигородом в газовой фазе на металлах и оксидах. Исследованиями охвачен весь класс гетерогенных каталитических реакций. С помощью координационного подхода к катализу удается выяснить типичные закономерности, свойственные процессам глубокого и мягкого окисления [2, 5, 11—12, 20, 107—115].

Каталитические реакции окисления O_2 характеризуются тем, что органическое вещество может окисляться по нескольким термодинамически выгодным направлениям. Оптимальный катализатор направляет процесс по одному из них. Парциальное окисление неорганических и органических соединений используют для получения промышленных продуктов. Глубокое окисление веществ применяют для очистки отходящих газов [2, 11—12].

Известные в настоящее время селективные и активные катализаторы были открыты эмпирическим путем. При разработке новых эффективных катализаторов определенную помощь оказывают сведения о гетеролитических механизмах окисления типичных функций на металлах и оксидах. Особенностью настоящей работы является то, что для анализа механизмов реакции окисления веществ кислородом применены орбитальные правила симметрии, наименьшего движения, переноса спаренных электронов, орбитального (зарядного) связывания (см. главу 1). Хемосорбция на металле или оксиде рассматривается как координация на атоме или катионе, сопровождающаяся увеличением числа лигандов. Одним из лигандов на оксиде является адсорбированная молекула, а остальными — анионы (электроотрицательные атомы) кристаллической решетки. Во время адсорбции происходит увеличение координационного числа атома или катиона, при десорбции — его уменьшение. Поэтому в работе применены орбитальные пра-

вила, показывающие высокую эффективность в гомогенных процессах [5].

Гомомолекулярный обмен кислорода

Реакция гомомолекулярного обмена дикислорода: $O_2 + O_2^* \rightleftharpoons 2O^*O$, где $O_2^* = {}^{18}O_2$, практически термонейтральна. Однако в отсутствие катализатора обмен между O_2 и O_2^* наблюдается лишь при высоких температурах. В присутствии катализаторов реакция протекает достаточно быстро при 180—400°C. Порядок реакции по дикислороду равен 0,3—0,5. При 350—400°C у металлов наблюдается следующий ряд активности: $Ni > Pt > Pd > Rh > Ir > Ag \gg Au$ [2, 11]. Теплота активации в ряду $Pt > Pd > Ag$ возрастает от 64 до 125 кДж/моль, а удельная активность падает на 2 порядка.

Удельная каталитическая активность простых оксидов уменьшается в ряду $Co_3O_4 > MnO_2 > NiO > CuO \gg Mn_3O_4 > CdO > Pt_6O_{11} > Nd_2O_3 > Cr_2O_3 > Tb_4O_7 > Tm_2O_3 > Lu_2O_3 > Gd_2O_3 > Sm_2O_3 > Dy_2O_3 > CeO_2 > Ho_2O_3 > Yb_2O_3 > La_2O_3 > Fe_2O_3 > Al_2O_3 > Cr_2O_3 > PbO \gg MgO > ZnO > Bi_2O_3 > SnO_2 \gg TiO_2 \gg V_2O_5 \gg MoO_3 \gg Sb_2O_4$.

Удельная скорость обмена при 300°C и 10 торр падает на 10 порядков, а оптимальная температура реакции возрастает от 150 до 600°C. Теплота активации увеличивается от 64 до 200 кДж/моль. Высокой каталитической активностью характеризуются кобальтиты, хромиты и ферриты, образующие следующие ряды удельной активности: $CuCo_2O_4 > ZnCo_2O_4 > NiCo_2O_4 > CaCo_2O_4 > MgCo_2O_4 > MnCo_2O_4$; $MgCr_2O_4 > CuCr_2O_4 > MnCr_2O_4 > CoCr_2O_4 > NiCr_2O_4 > FeCr_2O_4 > ZnCr_2O_4$; $MnFe_2O_4 > CoFe_2O_4 > NiFe_2O_4 > MgFe_2O_4 > ZnFe_2O_4 > CdFe_2O_4 > CuFe_2O_4$. Активность кобальтитов, хромитов и ферритов близка соответственно к простым оксидам Co_2O_3 , Cr_2O_3 и Fe_2O_3 .

Кинетика реакции обмена на оксидах описывается уравнением $W = kP_{O_2}^{0.5}$. Логарифм удельной каталитической активности оксидов уменьшается при увеличении начальных теплот десорбции O_2 и энергии связи кислорода с поверхностью. Удельная каталитическая активность Co_3O_4 близка к активности Pt и Pd. Обработка катализаторов кислородом при нагревании понижает, а вакуумная тренировка при нагревании, напротив, стимулирует каталитическую активность. Реакция обмена на оксидах обычно протекает с участием O-атома катализатора, т. е. гомообмен $O_2 + {}^*O_2 \rightarrow 2{}^*OO$ и гетерообмен ${}^*O_2 + MO \rightleftharpoons {}^*OO + M{}^*O$ протекают одновременно.

Особые свойства O_2 обусловлены тем, что у него две ВЗМО, заселенные одним электроном, и склонностью к заряд-

ному сочетанию. Бирадикальные свойства O_2 снимают орбитальные, а прочные связи $O-M$ формируют зарядные d -центры. Принимая во внимание лигандные свойства и узловые структуры граничных орбиталей O_2 , металлов и оксидов (см. главу I), можно составить следующий базис промежуточных и активированных комплексов процесса $O_2-O_2^*$ -обмена (схема 83).

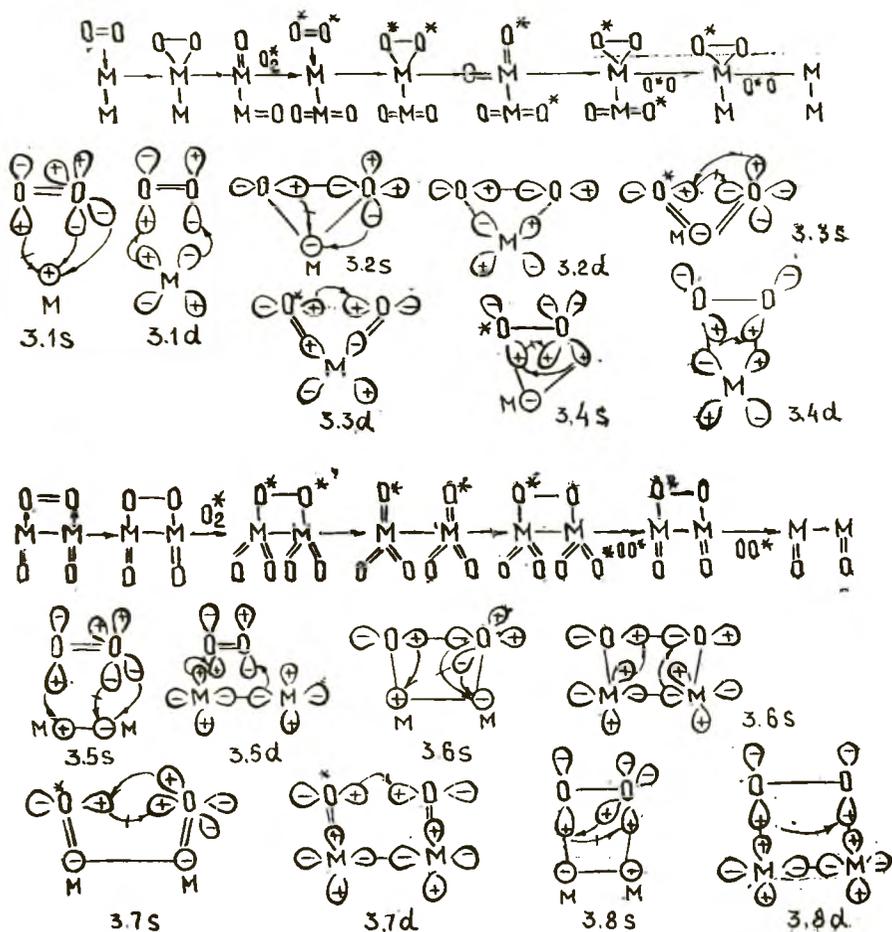


Схема 83. Изотопный обмен O_2

Как обычно, оптимальная электронная конфигурация является путем сопоставления характера работы d - и s -катализаторов на каждом этапе процесса обмена. Каталитический конвейер на металлах состоит из четырех ключевых позиций. Головной стадией является окислительное присоединение O_2 , затем следует реакция гомолиза перекисной связи, далее происходит восстановительное элиминирование перекисной функции и O^*O .

Из орбитальной схемы (1.1—1.4) следует, что правило симметрии выполняют только $d^{>5}<10$ -металлы. *s*-Металлы запрет симметрии преодолевают при помощи несвязывающей орбитали кислорода, находящейся в другой плоскости и вступающей в работу лишь при повышенной температуре.

Механизм обмена на оксидах (1.5—1.8) такой же, как на металлах. На оксидах в отличие от металлов работает центр

с высоким зарядом. Поскольку гомолиз O_2 и $O-O$ представляет собой окислительное присоединение, то скорость стартовой стадии возрастает с уменьшением заряда центра и энергии промотирования высоких валентных состояний. Низковалентные металлы и катионы плохо окисляются и нуждаются в дополнительной энергии на стартовых ступенях.

Необходимо отметить, что *O*-атом предпочитает зарядное сочетание. Поэтому при активации O_2 и O_2^{2-} значительную роль играют зарядные, а не орбитальные свойства металлов. Зарядные *d*-металлы и *d*-оксиды образуют прочные, а орбитальные формируют менее прочные кислородные соединения. Энергия связи *M—O* и теплота десорбции O_2 возрастают с увеличением зарядной активности *d*-оксида (см. главу 1).

Зарядные свойства элементов уменьшаются слева направо по периодам и сверху вниз по группам периодической системы. Однако энергия связи *M—O* в отличие от зарядных свойств элементов изменяется несколько по-другому. Зарядные *s*-металлы тратят дополнительную энергию на преодоление запрета по симметрии, снижающую энергию связи *M—O*. Поэтому *s*-металлы (*Ag, Au*) характеризуются более низкой теплотой образования низших оксидов, чем *d*-металлы (*Rh*). Результаты орбитального исследования неплохо согласуются с опытными данными [2, 11]. Удельная активность металлов и оксидов, как правило, возрастает с увеличением *d*-характера и склонности к орбитальному сочетанию: $Pt > Pd > Rh > Ir \gg \gg Ag \gg Au$; $Co_3O_4 > MnO_2 > NiO > CuO > Mn_3O_4 > Fe_2O_3 \gg \gg TiO_2 > V_2O_5 > MoO_3$.

Окисление аммиака

Реакция окисления NH_3 дикислородом лежит в основе современного промышленного производства HNO_3 . Она протекает по следующим трем основным направлениям: $2NH_3 + 1,5O_2 \rightarrow N_2 + 3H_2O$; $2NH_3 + 2O_2 \rightarrow N_2O + 3H_2O$; $2NH_3 + 2,5O_2 \rightarrow 2NO + 3H_2O$.

Все указанные превращения идут с выделением тепла и практически необратимы. Тем не менее без катализаторов они не протекают. Катализаторы необходимы вследствие того, что

реакции запрещены по спину, симметрии орбитальному (зарядному) связыванию. На V_2O_5 при 500—600°C получается N_2 , на Mn_3O_4 при 200—400°C — N_2O , а на Pt при 800—950°C — NO [2, 11].

Особые свойства NH_3 обусловлены жесткой тригонально-пирамидальной конфигурацией, наличием неподеленной пары, являющейся ВЗМО, и неодинаковым отношением N- и H-атомов к зарядному (орбитальному) сочетанию. N-атом предпочитает зарядное, а H-атом — орбитальное связывание. Несвязывающая *n*-орбиталь путем координации закрепляет катализатор около N-атома и не допускает его к связывающим орбиталям, нуждающимся в активации. Поскольку N-атом обладает зарядными параметрами, то степень экранирования неподеленной орбиталью уменьшается при увеличении орбитальных свойств катализатора. Как будет показано дальше, *n*-орбиталь, с одной стороны, препятствует активации σ -орбитали, с другой — помогает *s*-центрам активировать связь N—H.

Вследствие жесткой тригонально-пирамидальной конфигурации NH_3 активация N—H-связей запрещена принципом наименьшего движения, преодолеваемым при высокой температуре, разрыхляющей связи. Стандартная теплота образования нитридов снижается в ряду $ZrN > UN > HfN > TiN > LaN > YN > ScN > NbN > TaN > VN > CrN > Mn_3N_2 > Mo_2N > WN > InN > Fe_4N > Zn_3N_2 > Ni_3N \gg Hg_3N_2 > Cu_3N > Cd_3N_2 \gg Ag_3N$, а нитриды Ru, Rh, Pd, Os, Ir и Pt не известны. Оптимальные условия активации N—H-связи достигаются при употреблении контактов с умеренной орбитальной активностью, обеспечивающей необходимую доступность σ -связывающих орбиталей и необходимую энергию связывания N—M в переходном комплексе.

Удельная каталитическая активность металлов при 300°C снижается на три порядка в ряду $Pt \gg Pd \gg Cu > Ag > Ni > Au > Fe > W \gg Ti$. При низких температурах (200—300°C) на металлах формируется только N_2 , после 200—300°C образуется N_2O , выход которого с ростом температуры проходит через максимум, выше 300°C NH_3 окисляется до NO. Доля NO увеличивается с температурой и при 700—1000°C превышает 90%. Следовательно, при низких температурах конструируется N_2 , при средних — N_2O , высоких — NO. На переходных металлах селективность по N_2O повышается в следующей последовательности: $Ti < W < Fe < Ni < Pd, Pt$. Селективность в отношении N_2O изменяется симбатно активности суммарного процесса, а избирательность по N_2 изменяется антибатно общей скорости. На Ag N_2O появляется при 200, на Au — 250, а на Cu — 300°C. При 230°C на Pt селективность по N_2 падает,

а по N_2O растет с увеличением отношения P_{O_2}/P_{NH_3} . Возрастание P_{N_2O} в системе при $235^\circ C$ и $P_{O_2}/P_{NH_3} \sim const$ сопровождается падением селективности по N_2O .

Методом меченых атомов установлено, что на Pt при $200^\circ C$ происходит диссоциация NH_3 до NH_2 и NH , глубина диссоциации возрастает с увеличением температуры. NH_3 активируется на М-атоме, не содержащем О-атома. Например, механические добавки Pt к оксидам Co, Mn и V ускоряют восстановление оксидов NH_3 . Переходные металлы катализируют изотопный обмен между NH_3 и D_2 при более низкой температуре, чем окисление NH_3 .

Скорость образования N_2 и N_2O при температуре $200-300^\circ C$ описывается уравнением Марса—Ван-Кревелена: $W = 0,5k_{NH_3} k_{O_2} P_{O_2} P_{NH_3} / (k_{O_2} P_{O_2} + v k_{NH_3} P_{NH_3})$, а скорость суммарного синтеза N_2 , N_2O и NO при температуре выше $300^\circ C$ характеризуется формулой $W = k_{NH_3} P_{NH_3}$.

При $900^\circ C$ на Pt при увеличении отношения P_{O_2}/P_{NH_3} селективность по N_2 падает, по N_2O проходит через максимум, а по NO возрастает.

Зависимость логарифма удельной каталитической активности металлов при окислении NH_3 при $300^\circ C$ от энергии М—О проходит через максимум. Константа восстановления поверхностного оксида NH_3 (k_{NH_3}) тем ниже, чем выше энергия связи М—О, поэтому каталитическая активность падает с ростом энергии связи М—О. При конструировании N_2O разрывается больше связей М—О, чем при образовании N_2 , и с ростом энергии связи М—О возрастает селективность по N_2 и падает по N_2O . Суммарная активность и селективность в отношении N_2 изменяются антибатно. Наиболее селективными металлами являются Au и Cu, а наименее избирательными — Pt и Pd.

При варьировании концентрации Rh и Ir в сплавах Pt—Rh и Pt—Ir степень превращения NH_3 в NO проходит через максимум при 10% Rh и 1% Ir.

Электроноакцепторные гетероатомы (С, О) снижают каталитическую активность металлов пропорционально разности между электроотрицательностями металла и гетероатома. Чем больше различие в электроотрицательности металла и гетероатома, тем ниже каталитическая активность гетероатомной системы. Так, каталитическая активность карбидов на 2—5 порядков ниже активности металлов и снижается в ряду $Mo_2C > VC > Cr_7C_3 > WC > TiC > TaC > ZrC > NbC > HfC$, т. е. с увеличением энергии связи М—С. Избирательность по N_2O снижается в следующей последовательности: $Cr_7C_3 > ZrC > Mo_2C > WC > VC > TaC, TiC, NbC, HfC$, которая симбатна ряду каталитической активности карбидов. Логарифм

удельной каталитической активности карбидов падает при увеличении энергии связи $M-O$. Это указывает на то, что скорость реакции лимитируется стадией восстановления поверхностных оксидов NH_3 (k_{NH_3}). Селективность по N_2O также уменьшается с усилением энергии связи $M-O$, но растет с подъемом температуры. Так как для образования N_2O нужно больше O -атомов, чем при получении N_2 , то энергия активации синтеза N_2 меньше (80), чем у N_2O (160 кДж/моль).

Карбиды Ti , Zr , V , Nb , Ta , Mo , W активнее соответствующих оксидов, так как O -атом имеет более высокую электроотрицательность, чем C -атом. C -атом более склонен к орбитальному связыванию, чем O -атом. Среди простых оксидов наибольшая активность в реакции окисления NH_3 наблюдается у Co_3O_4 , MnO_2 , Mn_2O_3 , Cr_2O_3 , CuO ; промежуточной активностью характеризуются NiO , Fe_2O_3 , V_2O_5 ; малоактивны TiO_2 , ThO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , La_2O_3 , PrO_n , U_3O_8 , MoO_3 , WO_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 . Оптимальная температура колеблется в диапазоне $100-350^\circ C$. Заметной активностью обладают пероксиды BaO_2 , CaO_2 . В приведенной последовательности удельная каталитическая активность при $230^\circ C$ падает на 5 порядков, причем производительность наиболее активного оксида (Co_3O_4) на порядок ниже малоактивного металла (Ti). Оксиды и высокочargedные металлы труднее, чем орбитальные металлы, преодолевают заслон неподделенной орбитали, закрывающей связывающую орбиталь, нуждающуюся в активации.

На оксидах так же, как и на металлах, при низких температурах получается N_2 , при умеренных ($120-300$) — N_2O , высоких ($700-800^\circ C$) — NO . В области средних температур селективность по N_2 падает, а по N_2O растет с увеличением P_{O_2}/P_{NH_3} . Состав продуктов при каталитическом окислении NH_3 дикислородом и при восстановлении оксидом NH_3 одинаков. Скорости каталитического процесса и реакции восстановления оксидов NH_3 близки.

В области средних температур селективность до N_2O растет с температурой и падает в ряду $CaO_2 > MnO_2, NiO > Co_3O_4 > Fe_2O_3 > SnO_2 > CdO > TiO_2 > ZnO, Bi_2O_3, PbO, ZrO_2, MoO_3, WO_3$.

Максимальную селективность по N_2O , соответственно минимальную по N_2 проявляют наиболее активные оксиды. Как правило, избирательность по N_2 изменяется антибатно, а по N_2O — симбатно каталитической активности.

При $700-800^\circ C$, $P_{O_2}/P_{NH_3} = 10$ и $0,1$ МПа селективность по NO уменьшается так: $Co_3O_4 > MnO_2 > PbO > Cr_2O_3 > Fe_2O_3 > CuO > NiO > ZnO > SnO_2, MoO_3, WO_3, TiO_2, Al_2O_3$, т. е. симбатно изменению каталитической активности в отношении суммарного процесса. Наиболее активный катализатор

Co_3O_4 при низких температурах проявляет высокую селективность по N_2O , а при высоких — по NO .

Кинетика окисления NH_3 дикислородом на оксидах, как и на металлах, удовлетворяет уравнению Марса—Ван-Кревелена. Процесс окисления NH_3 дикислородом состоит из двух реакций. NH_3 и O_2 непосредственно между собой не реагируют. O_2 окисляет поверхностные атомы, а NH_3 восстанавливает межфазные оксиды. Константы скорости адсорбции O_2 (k_{O_2}) на активных оксидах (MnO_2 , Co_3O_4) выше, а на малоактивных (V_2O_5) ниже константы скорости реакции поверхностных оксидов с NH_3 . Теплота и энтропия активации реакции O_2 с M и $\text{M}=\text{O}$ с NH_3 близки и составляют 70—120 кДж/моль и 27—33 э. е. соответственно. Видимо, при активации NH_3 наблюдается сильное расслабление связей $\text{N}-\text{H}$ при участии двух M -атомов. Отщепление H -атомов от NH_3 имеет место в переходном комплексе, содержащем поверхностный O -атом, оксид (металл) и NH_3 . Промежуточными частицами являются NH и HNO . Поверхностная концентрация O -атомов пропорциональна содержанию окисленных, а концентрация свободных мест — восстановленных форм оксидов. Степень окисления поверхности определяется отношением $P_{\text{O}_2}/P_{\text{NH}_3}$. Отношение $k_{\text{O}_2}/k_{\text{NH}_3}$ зависит от природы оксида. Так, на Cu_2O в отличие от других оксидов установлен первый порядок по O_2 и нулевой — по NH_3 .

Кинетические закономерности окисления NH_3 дикислородом на металлах, оксидах и карбидах подобны, т. е. не зависят от эффективного заряда активного центра. Однако кинетические константы различаются на несколько порядков. Зависимость логарифма удельной активности оксидов в реакции окисления NH_3 от энергии связи $\text{M}-\text{O}$ проходит через максимум, отвечающий невысоким значениям прочности связи $\text{M}-\text{O}$. Причем на металлах и оксидах оптимальная энергия связи $\text{M}-\text{O}$ одна и та же. Эта закономерность указывает на то, что лимитирующей стадией каталитического процесса является реакция восстановления поверхностного оксида NH_3 . Металлы превосходят по каталитической активности оксиды и карбиды, видимо, потому, что по-другому активирует связь $\text{N}-\text{H}$. На оксидах, как и на металлах и карбидах, селективность по N_2 уменьшается, по NO возрастает, а по N_2O проходит через максимум по мере ослабления энергии связи $\text{M}-\text{O}$.

Сложные катализаторы на основе активных оксидов Co_3O_4 , MnO_2 и Fe_2O_3 способствуют образованию при 100—400°C N_2O , а при более высоких температурах — NO . Смешанные системы на основе малоактивных оксидов MoO_3 стимулируют синтез N_2 . Основные закономерности окисления NH_3 на сложных

оксидных системах такие же, как на простых оксидах. На сложном контакте, содержащем оксиды и металл (Co_3O_4 —Pt, MnO_2 —Pt), при 200°C с высокой скоростью, присущей металлическим контактам, получается не NO, а N_2O . Следует отметить важное отличие процесса окисления NH_3 от реакции окисления органических соединений. При окислении NH_3 продукты неполного окисления (N_2) более стабильны, чем продукты глубокого окисления (N_2O , NO), а при окислении органических веществ, наоборот, продукты неполного окисления (R_2CO) менее стабильны, чем продукты полного окисления (CO_2 , CO).

Для получения дополнительных сведений рассмотрим базис промежуточных и активированных комплексов процесса окисления NH_3 на металлах и оксидах, составленного при помощи орбитальных правил (см. главу 1).

Механизмы окисления NH_3 до N_2O , NO и N_2 на металлах и оксидах отличаются лишь стартовыми и финишными стадиями, т. е. способами диссоциации NH_3 , O_2 и выделения H_2O . На металлах происходит гомолиз, а на оксидах — гетеролиз NH_3 . Вола на металлах формируется из Н-атома и ОН-группы, на оксидах — из двух ОН-функций. На металлах и оксидах процесс стартует стадиями гомолиза O_2 , причем на металлах работает один атом, а на оксидах действуют два атома катализатора. Затем следуют этапы дегидрирования NH_3 посредством гомолиза на металлах и гетеролиза на оксидах. Последовательно формируются амид, имид и нитрид. Далее нитриды либо взаимодействуют с О-атомом и через оксид амида и нитрозил создают NO, либо реагируют между собой и конструируют N_2 через диамиды и диимиды. Оксонитрид синтезируется из нитрида и оксида азота через оксодиамид (схемы 84—85).

Первые шаги процесса на оксидах и металлах требуют высокой температуры. Как отмечалось, ВЗМО у NH_3 является *n*-несвязывающая орбиталь, преграждающая путь к σ -связывающей орбитали, расположенной ниже по энергии. К тому же гомолиз и гетеролиз NH_3 запрещен правилом наименьшего движения, преодолеваемым лишь при высокой температуре, разрыхляющей локализованные σ -связи. Оксиды обладают более низкой активностью, чем металлы, потому что гетеролиз, как и гомолиз NH_3 , представляет собой окислительное присоединение. Ингибирующий эффект гетероатомов (С, О) обусловлен тем, что они вследствие высокой электроотрицательности снижают энергию и изменяют симметрию ВЗАО работающего центра.

Из орбитальной схемы следует, что *d*-металлы и *d*-оксиды на всех стадиях ($3.9d$ — $3.27d$) выполняют правила симметрии,

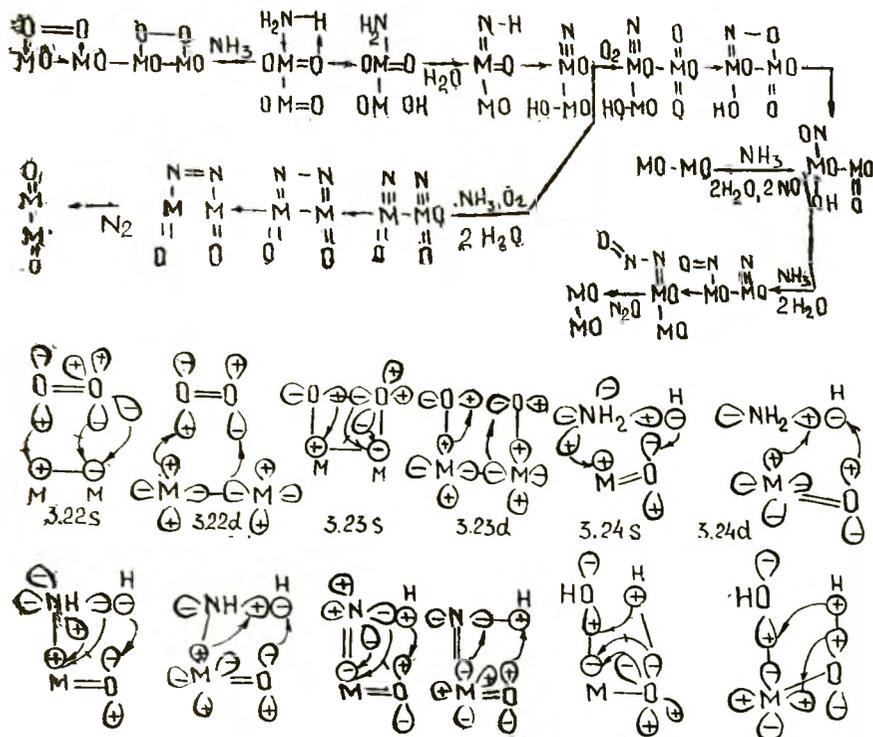


Схема 85. Окисление NH_3 на оксидах

реакции окисления NH_3 до N_2 отрицательна и равна -640 , до N_2O -530 и до NO -460 кДж/моль. Экзотермический тепловой эффект реакции понижается при переходе от N_2 к N_2O и NO , поэтому при повышении температуры возрастает вероятность образования кислородсодержащих соединений. При этом вероятность выделения N_2O больше при средней, а NO — при высокой температуре. Скорость реакций N-атомов между собой и с O-атомом зависит от соотношения их основных и кислотных свойств. На орбитальных металлах N- и O-атомы имеют более низкие отрицательные заряды, мешающие взаимодействию, чем на зарядных. O-атом обладает более высокой электроотрицательностью и зарядной активностью, чем N-атом. Поэтому он более резко реагирует на изменение орбитальных характеристик центра, чем N-атом. Высокая температура, разруляющая все связи, способствует снижению основных свойств O- и N-атомов, препятствующих их взаимодействию. Так как основность N-атомов меньше O-атомов, то N-атомы при низкой температуре легче реагируют между собой, чем с O-атомами.

На металлах больше формируется NO , чем на оксидах, вследствие разного заряда N-атома нитрозила (см. главу 1).

На металлах благодаря π -дативному связыванию NO превращается в основание и плохо реагирует с N-атомом, являющимся также основанием. Нитрозилы на оксидах имеют положительный заряд из-за донорно-акцепторного сочетания с катионом, поэтому легче реагируют с отрицательно заряженным N-атомом. Результаты орбитального исследования качественно объясняют основные закономерности процесса окисления NH_3 на металлах и оксидах. Так, d -оксиды (Co_3O_4 , CuO , MnO_2) и $d^{>5<10}$ -металлы (Pt, Pd) по удельной активности превосходят соответственно s (s^0 , d^0 , d^5 , d^{10})-оксиды (Fe_2O_3 , CdO , V_2O_5 , TiO_2 , ZnO , SnO_2 , MoO_3 , CeO_2 , WO_3), орбитальные s -металлы (Cu, Ag, Au) и зарядные d -металлы (Ni, Fe, W, Ti).

Окисление оксида углерода

Реакция окисления CO дикислородом $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ широко применяется в процессах очистки отходящих газов промышленности и автотранспорта [2, 5, 11, 60, 61, 113]. Несмотря на то что окисление CO сопровождается значительным уменьшением свободной энергии ($\Delta G_{298}^0 = -243$ кДж/моль), без катализаторов CO_2 не формируется. Катализаторы нужны, так как нецепное окисление CO дикислородом запрещено по спине и по симметрии.

Особые свойства молекулы CO обусловлены тем, что ВЗМО является несвязывающей орбиталью C-атома, экранирующая связывающие π -орбитали; двухвалентным состоянием C-атома, потребляющим много энергии при переходе в четырехвалентное состояние; неодинаковым отношением C- и O-атомов к орбитальному и зарядному взаимодействию; электрофильными свойствами C-атома, усиливающимися при адсорбции на оксидах и ослабляющимися на металлах; нуклеофильными свойствами O-атома. Металлы, применяющие π -дативный перенос электронов, разрыхляют CO, формируют прочные карбонилы и снижают положительный заряд на C-атоме, необходимый для атаки O-атома. Так как на металлах активируется один из компонентов реакции — O_2 , а активация CO лишь препятствует процессу, то на металлах реакция окисления CO протекает только при повышенных температурах.

На оксидах молекула CO координируется путем донорно-акцепторного переноса электронов, упрочняющего связь C—O, но и повышающего заряд на C-атоме, требующийся для атаки O-атома. На оксидах в отличие от металлов активируются оба реактанта — O_2 и CO. Поэтому реакция окисления CO на активных оксидах протекает при более низкой температуре, чем на активных металлах. Продукт реакции CO_2 образует

комплексы с основными оксидами. Карбонаты, формирующиеся при адсорбции CO_2 , препятствуют координации O_2 и дезактивируют катализатор. Однако прочность связи CO_2 с оксидами невелика и разрушается при повышенных температурах.

Основные черты молекулы O_2 связаны с тем, что у нее две ВЗМО, содержащие по 1 электрону, с высокой электроотрицательностью и зарядной активностью O-атомов, эндотермичностью одно- и экзотермичностью двухэлектронного окисления. В процессах окисления O_2 значительную роль выполняют перекисные соединения, образующиеся в результате двухэлектронного восстановления O_2 . Поведение пероксокомплексов обязано орбитальным акцепторным свойствам НСМО (см. главу 1).

Окисление осуществляют обычно либо адсорбированные молекулы O_2 , либо поверхностные оксиды, либо надпероксиды или же пероксиды. Причем пероксиды окисляют орбитальные нуклеофилы при средних температурах. Оксиды окисляют зарядные доноры при высоких, а надпероксиды — при низких температурах. Надпероксиды формируются на зарядных металлах, способных лишь к одноэлектронному взаимодействию с O_2 (KO_2 , NaO_2); пероксиды создаются на двухвалентных (BaO_2), а оксиды — на многовалентных металлах (см. главу 1).

В качестве катализаторов окисления CO применяют соли Pd(II) , Pt(II) , металлы и оксиды. Платиновые металлы работают при $100\text{--}600^\circ\text{C}$. Металлы, очищенные в ультравакууме, образуют следующие ряды активности: $\text{Pt} > \text{Pd} \gg \text{Ag}$; $\text{Pd} \gg \text{Au}$; $\text{Ni} \gg \text{Cu}$; $\text{AgO} \gg \text{Ag}$.

На Pt при 250°C избыток CO тормозит реакцию, а при варьировании P_{O_2} скорость реакции проходит через максимум. В области высоких температур ($350\text{--}400^\circ\text{C}$) скорость реакции не зависит от P_{O_2} и возрастает пропорционально P_{CO} . Оксид углерода окисляется как адсорбированной молекулой O_2 , так и O-атомом.

Адсорбированный CO только блокирует активные центры и не взаимодействует с O-атомами и O_2 . Адсорбированный оксид углерода неактивен вследствие высокой энергии связи M—CO . Методом меченых атомов показано, что на Pt в процессе реакции CO не диссоциирует, поверхно-

стный би- и монодентатный триоксокарбонат $\left(\text{M} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \right) \text{C}=\text{O}$, $\text{M—O—C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ не является промежуточным продуктом. Ана-

логичные закономерности установлены на Pd , Ag и Ni . На Ni методом ИК-спектроскопии найден поверхностный перкарбо-

натный комплекс $M-O-O-C=O$, возникающий при взаимо-



действии O-атомов с CO. Кинетические закономерности окисления CO на металлах описываются уравнением $W = \frac{k_{O_2} k_{CO} P_{O_2} P_{CO}}{(2k_{O_2} P_{O_2} + k_{CO} P_{CO} + k_{CO} K_{CO} P_{CO}^2)}$, где K_{CO} — адсорбционный коэффициент CO.

Высокую активность при окислении CO показывают и некоторые оксиды. Наиболее активные контакты (низковалентные $d^{>5} < 10$ -оксиды) MnO_2 , Co_3O_4 , CuO , NiO ведут процесс лучше металлов. Умеренно активны низковалентные d^0 -, d^5 - и d^{10} -оксиды Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Cu_2O , Ag_2O , CdO , SnO_2 , ZnO . Малоактивны многовалентные d^0 - и s^0 -оксиды TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , ThO_2 , V_2O_5 , WO_3 , BeO , MgO , HgO , Al_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 .

Диапазон изменения активности оксидов составляет 7 порядков. Активные оксиды действуют уже при $120-150^\circ C$, а малоактивные — при 450. Оксиды редкоземельных элементов Eu , Nd , Pr работают как CeO_2 , а оксиды La , Gd , Sm , Er , Y , Dy , Ho , Tm , Lu — как Al_2O_3 .

На оксидах в зависимости от катализатора и температуры реализуются два разных механизма. При высоких температурах на d -оксидах, как правило, CO окисляется по отдельному (механизм Марса—Ван-Кревелена), при низких температурах на s -оксидах — по слитному (ассоциативному) механизму. Раздельный и слитный механизмы существенно различаются кинетическими характеристиками и природой кислородсодержащей частицы. Первый маршрут ведут поверхностные оксиды, второй — пероксиды. При раздельном механизме скорость реакции описывается уравнением Марса—Ван-Кревелена $W = \frac{k_{O_2} P_{O_2} k_{CO} P_{CO}}{(k_{O_2} P_{O_2} + \nu k_{CO} P_{CO})}$. Особенностью этого уравнения является то, что сумма порядков по CO и O_2 равна единице, а порядки по CO и O_2 могут меняться от 0 до 1. Для этого маршрута характерно раздельное взаимодействие CO и O_2 с катализатором. Сначала поверхность окисляется O_2 до оксидов, затем CO восстанавливает поверхностные оксиды. Обычно в этом случае скорость восстановления поверхностных оксидов CO близка к скорости каталитической реакции окисления CO, т. е. в отсутствие и присутствии O_2 скорость поглощения CO одна и та же.

Слитный механизм реализуется при низких температурах и отличается от раздельного тем, что скорость превращения $CO \rightarrow CO_2$ в присутствии O_2 намного выше, чем без O_2 . Скорость реакции при ассоциативном механизме при варьировании P_{CO} и P_{O_2} проходит через максимум. Этот путь окисления CO характеризуется уравнением Лэнгмюра—Хиншельвуда $W = \frac{k K_{O_2} P_{O_2} K_{CO} P_{CO}}{(1 + K_{O_2} P_{O_2} + K_{CO} P_{CO})^2}$. Если при раз-

дельном механизме суммарный порядок равен 1, а порядок по CO и O₂ колебался от 0 до 1, то при слитном механизме суммарный порядок достигает 2, порядок по CO и O₂ изменяется от -1 до +1. Теплота активации суммарного процесса при ассоциативном механизме ниже, чем при отдельном, и равна разности между теплотой активации лимитирующей стадии и теплотами адсорбции CO и O₂.

Кинетика Лэнгмюра—Хиншельвуда, как правило, отмечается на *d*-оксидах (Co₃O₄, MnO₂, CuO) при низких температурах, а кинетика Марса—Ван-Кревелена на *s*-оксидах (Mn₂O₃, Cu₂O, V₂O₅, ZnO) — при высоких температурах. Удельная каталитическая активность оксидов проходит через максимум при варьировании энергии связи M—O и возрастает симбатно способности хемосорбировать CO.

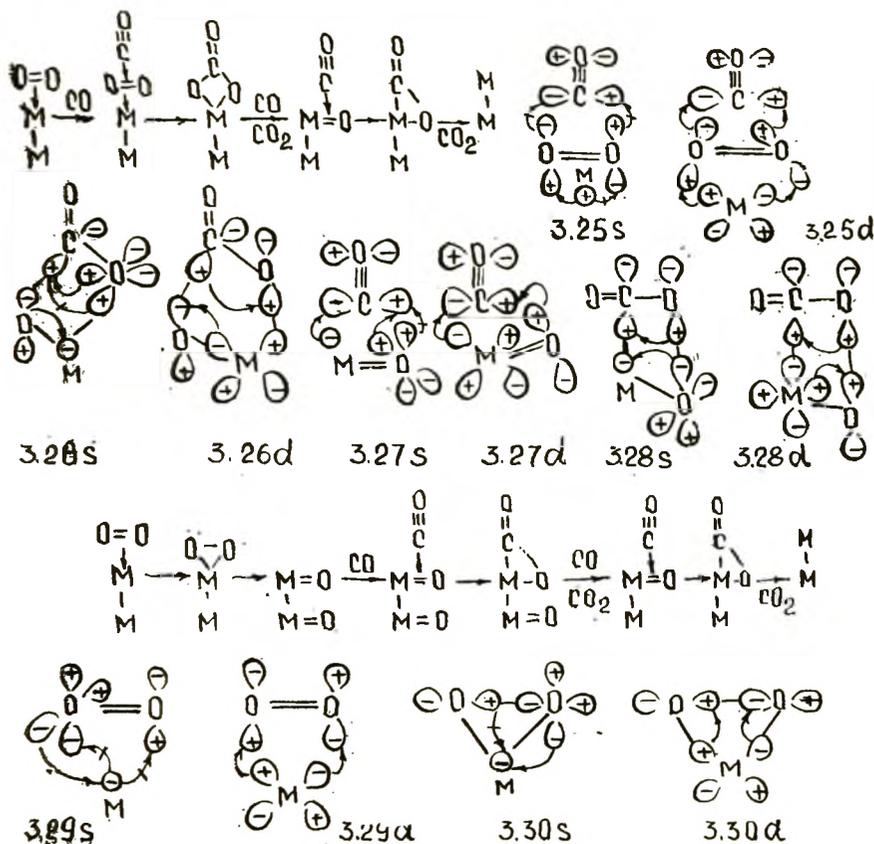


Схема 86. Окисление CO на металлах

Для получения дополнительной информации о катализаторах и механизмах окисления CO рассмотрим базис промежуточных и активированных комплексов слитного и отдельного маршрутов на металлах и оксидах (схемы 86—87).

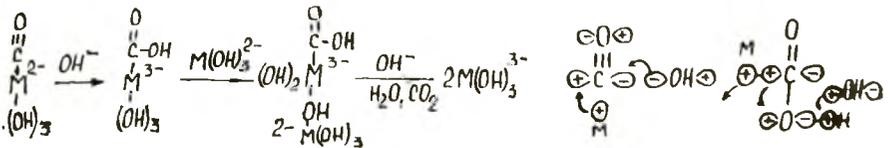
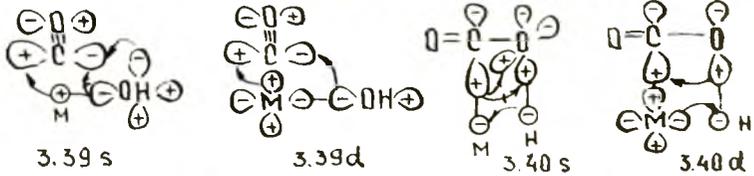
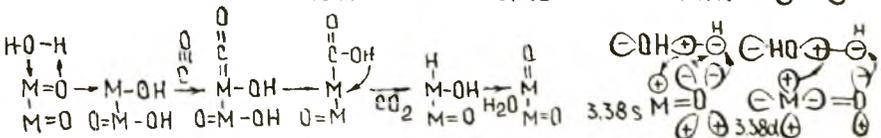
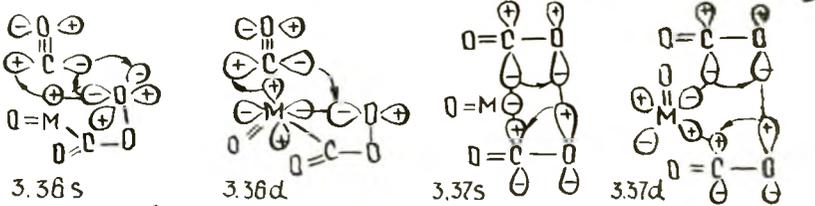
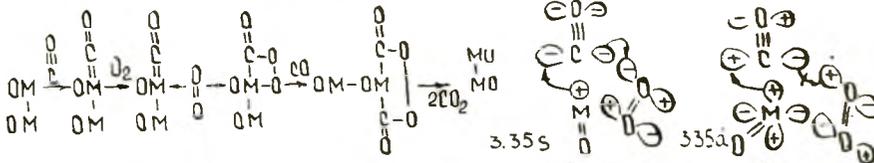
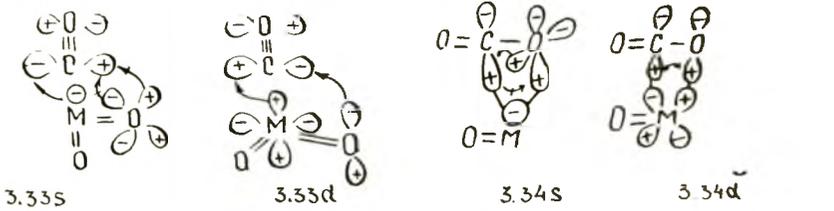
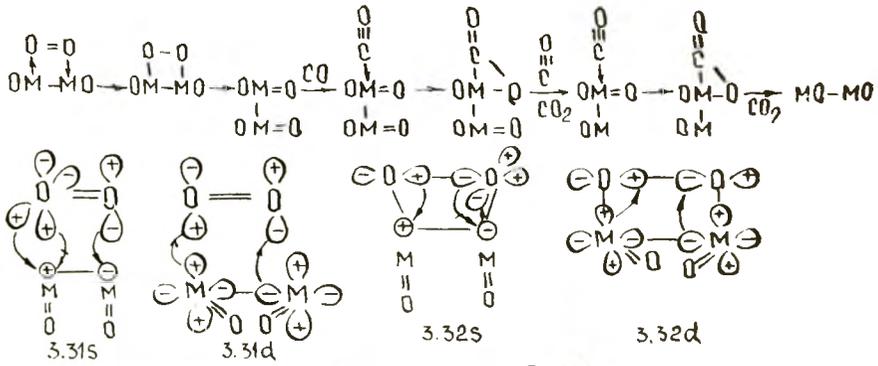
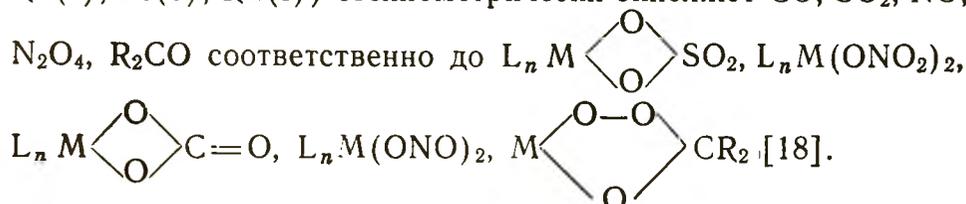


Схема 87. Окисление СО на оксидах

Как всегда, для выявления подходящей конфигурации катализатора сопоставим работу *d*- и *s*-центров на всех элементарных актах каталитического процесса (3.25—3.37). На орбитальных схемах приведены маршруты, ведущие металлы (3.25—3.30) и оксиды (3.31—3.37). На металлах молекула СО атакует либо координированную молекулу O₂, либо π-связь М=О. Оба варианта окисления СО лучше ведут *d*-металлы. *s*-Металлы для преодоления барьеров симметрии прибегают к помощи неподделенной пары O-атома. Реакции типа (3.25) хорошо изучены. Кислородные комплексы М(O₂)L_n(Ir(I), Ro(I), Pt(0), Rh(I)) стехиометрически окисляют СО, SO₂, NO,



На орбитальных металлах окисление СО протекает через стадии образования и разрушения карбонатных (3.25—3.26) и карбоксилатных (3.27—3.28) комплексов. В присутствии O₂ оксид углерода на металлах не активизируется, а реагирует либо с адсорбированной молекулой кислорода, либо с М=О. При координации O₂ переходит из триплетного в синглетное состояние и реагирует с СО. При координации O₂ снимается запрет по спине. Активации связывающих орбиталей СО мешает несвязывающая орбиталь, экранирующие свойства которой снижаются при повышении температуры. К тому же при координировании СО на металлах в результате π-дативного переноса электронов, закрепляющего и разрыхляющего СО, возрастает отрицательный заряд на С-атоме. Координированная на орбитальных металлах СО теряет зарядную электрофильную активность, требующуюся для реакции с нуклеофильным зарядным O-атомом (см. главу 1).

Специфические π-донорные свойства орбитальных *d*-металлов, отличающие их от оксидов, характеризующиеся σ- и π-акцепторными свойствами, при катализе реакции окисления СО оказывают отрицательное воздействие. В переходном состоянии реакции окисления СО→СО₂ валентность С-атома меняется от 2 до 4. Поэтому поверхностный оксид М=О реагирует лишь с С-атомом, а не одновременно с С- и O-атомами. Вследствие изменения гибридизации в переходном комплексе и нестабильности трехвалентного состояния С-атом взаимодействует с двумя другими атомами, а O-атом СО не принимает участия в катализе. Возможно, поэтому орбитальные *d*^{>5}<10-металлы ведут процесс окисления СО при высокой температуре (выше 100°C). Вследствие промежуточных зарядных

свойств С-атома СО только умеренно орбитальные металлы (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, Tc, Ru, Rh, W, Re, Os, Ir) создают бинарные карбонилы и карбонил-галиды, а орбитальные металлы (Cu, Pd, Pt, Au, Hg) — только карбонил-галиды. Атом галогена, подобно О-атому, увеличивает эффективный положительный заряд и зарядные свойства металла (см. главу 1).

Оксиды в отличие от металлов, предпочитающих σ - и π -акцепторные взаимодействия, при активации СО усиливают акцепторную реакционную способность С-атома и облегчают тем самым атаку зарядного О-атома. Вследствие этого на оксидах MnO_2 , Co_3O_4 окисление СО протекает при более низких температурах ($0^\circ C$), чем на металлах ($100^\circ C$). На оксидах при высоких температурах каталитический цикл состоит, так же как и на металлах, из четырех стадий. На стартовых этапах происходят диссоциация O_2 , образование и разрушение пероксидов. Затем поверхностные оксиды реагируют с координационной СО. Окисление СО осуществляется через формирование и разрушение карбоксилатных комплексов.

При низких температурах координированная СО окисляется поверхностным открытым оксигенильным комплексным соединением ($OM \leftarrow O=O$) в отличие от металлов, окисляющих

СО закрытым оксигенильным соединением $\left(M \leftarrow \begin{array}{c} O \\ || \\ O \end{array} \right)$. Из орби-

тальных диаграмм следует, что при высоких температурах d -оксиды окисляют СО легче s -оксидов. При низких температурах на стартовой стадии d -оксиды испытывают бóльшие затруднения, чем s -центры. Возможно, поэтому кинетические закономерности окисления СО на s -оксидах сильнее зависят от температуры, чем на d -оксидах.

Выше была промоделирована координационным методом реакция окисления СО дикислородом в отсутствие H_2O . Появление H_2O на поверхности оксидов приводит к торможению процесса. Вода способствует образованию гидроксидов, и в каталитическом цикле вместо оксидов принимают участие гидроксидные лиганды (3.38—3.40). s -Гидроксиды, как и s -оксиды, преодолевают все этапы каталитического процесса при помощи неподеленной пары О-атома. Напротив, d -оксиды ведут процесс от начала до конца, выполняя правила симметрии и наикратчайшего пути.

Однако действия не всех d -оксидов согласуются с правилами орбитального (зарядного) связывания. Одна из позиций каталитического конвейера, в котором происходит β -гидридный сдвиг, требует участия элемента с повышенными орбитальными параметрами. Гидрид-ион, предпочитающий орбитальное связывание, мигрирует в том случае, если атом металла

тоже склонен к орбитальному сочетанию. Поэтому СО в растворах восстанавливает гидроксиды и другие комплексы (МХОН, X=Cl⁻, Br⁻) преимущественно орбитальных $d^{>5<10}$ -металлов (Pd(II), Pt(II)). Причем Pt(0) и Pd(0) не катализируют окисление СО в растворах. Оксидом углерода восстанавливаются лишь окислители, способные окислять Pt(0) и Pd(0) в ионное состояние. От заряда металла зависят способ активации СО, заряд С-атома и электрофильная способность карбонила. Для взаимодействия СО с нуклеофилом (ОН⁻-ионом) необходимо усилить электрофильную активность С-атома. Катионизация Pt и Pd приводит к уменьшению π-дативного взаимодействия, повышающего нуклеофильность С-атома, и стимулирует σ- и π-акцепторный перенос электронов, усиливающий электрофильность С-атома СО. Поэтому каталитическую активность в растворах проявляют не металлы, а ионы металлов.

Окисление диоксида серы

Реакция окисления SO₂ в SO₃ используется для получения H₂SO₄ и очистки отходящих газов от SO₂ [2, 11]. Равновесие реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ ($\Delta Z_{298}^0 = -133$ кДж/моль) при нормальных температурах сдвинуто вправо. При 700°C преобладает обратный процесс, поэтому кинетические уравнения высокотемпературных процессов всегда учитывают вклады прямой и обратной реакций. Без катализаторов реакция окисления SO₂ в SO₃ диоксигородом не протекает, так как запрещена по спине и по симметрии. При координации O₂ с d-металлами снимается запрет по спине и симметрии. Координированная O₂ легко реагирует с SO₂. Особые свойства SO₂ обусловлены тем, что у нее две ВЗМО, сосредоточенные на S- и O-атомах. ВЗМО, локализованная на O-атоме, предпочитает зарядное, а на S-атоме — орбитальное сочетание. НСМО находится у S-атома и предпочитает умеренно орбитальное связывание. При окислении SO₂ в SO₃ валентность S-атома возрастает от 4 до 6. Поэтому в переходном комплексе стадии окисления S-атом сам реагирует с двумя другими атомами, а O-атом не принимает участия в процессе. От природы и заряда атома металла зависит электрофильность S-атома SO₂, требующаяся для эффективного взаимодействия с нуклеофильным O-атомом. При координации SO₂ с орбитальными металлами за счет повышенного вклада π-дативной компоненты увеличивается нуклеофильность S-атома, препятствующая атаке O-атома. При адсорбции SO₂ на оксидах благодаря усиленному σ-донорно-акцепторному переносу электронов возрастают нужные для реакции с O-атомом акцепторные параметры S-атома.

Продукт реакции SO₃ формирует прочные комплексы с

основными оксидами. Сульфаты, образующиеся в результате адсорбции SO_3 , препятствуют адсорбции O_2 и дезактивируют катализатор. На основных оксидах сульфаты не разлагаются даже при высокой температуре. При повышении степени окисления S-атома быстро возрастают его зарядная электрофильность и способность к прочной координации с зарядным O-атомом. Поэтому кислые оксиды образуют менее прочные сульфаты, чем основные. Кислые оксиды формируют зарядные *d*-металлы, отличающиеся прочной связью M—O, а основные — орбитальные *d*-металлы, характеризующиеся слабой связью M—O. Поэтому орбитальные оксиды проявляют низкую активность вследствие образования прочной связи с SO_3 , а зарядные показывают слабую активность из-за формирования прочной связи M—O.

Так как на металлах активируется только один из компонентов O_2 , а активация SO_2 лишь препятствует процессу, то окисление SO_2 протекает при высоких температурах. Наиболее активным катализатором окисления SO_2 является Pt. Ряд активности металлов при 430—580°C и $P_{\text{O}_2}/P_{\text{SO}_2} = 15$ имеет вид $\text{Pt} \gg \text{Pd} \gg \text{Rh} > \text{Ir} \gg \text{Au} > \text{W} > \text{Cr} \gg \text{Ag}$. В этой последовательности активность падает на четыре порядка. Небольшая добавка Au к Pt приводит к уменьшению активности на два порядка и увеличению теплоты активации от 85 до 160 кДж/моль. Продукт реакции SO_3 отравляет Rh, Ag, Pd, закрывая поверхность сульфатами.

Скорость реакции окисления SO_2 на Pt описывается уравнением $W = k_{\text{SO}_2} P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}^{0,2} P_{\text{SO}_3}^{-0,5} - k_{\text{SO}_3} P_{\text{SO}_3} P_{\text{O}_2}^{-0,2}$, в котором первый член отражает скорость прямой ($2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$), а второй — обратной ($2\text{SO}_3 \rightarrow 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$) реакции. Реакция протекает на поверхности, покрытой O_2 и SO_3 , стадии адсорбции O_2 и десорбции SO_3 равновесны. Лимитирующей стадией является взаимодействие SO_2 с поверхностным O-атомом. Энтропия активированного комплекса лимитирующей стадии при 427°C на Pt равна 42—45 э. е. Константы скорости k_{SO_2} и k_{SO_3} вблизи равновесия в несколько раз ниже, а теплоты активации прямой и обратной реакции выше, чем вдали от равновесия. Вдали и вблизи от равновесия, видимо, работают разные формы O_2 , отличающиеся степенью диссоциации. В равновесных условиях действуют оксигенильные комплексы, а в неравновесных — оксиды. Между удельной каталитической активностью металлов и энергией связи M—O имеет место линейная зависимость.

Среди оксидов наибольшей активностью при 400°C характеризуется V_2O_5 , т. е. кислый оксид, хуже других адсорбирующий SO_3 и сильнее остальных O-атом. Вследствие повышенной прочности связи M—O активность V_2O_5 при 550°C и

$P_{O_2}/P_{SO_2} = 10$ ниже Pt на 4 порядка. Умеренно активны слабоосновные *d*- и *s*-оксиды со средней прочностью M—O: Fe₂O₃ и Cr₂O₃, малоактивны кислые оксиды с очень прочной связью M—O: TiO₂, CeO₂, ThO₂, SnO₂, PbO₂, Ta₂O₅, Nb₂O₅, WO₃, UO₃, Al₂O₃, SiO₂, MoO₃ и орбитальные основные *d*-оксиды с непрочной связью M—O: CuO, MnO₂, Co₃O₄, NiO. Катализ на кислых *s*-оксидах осуществляется лишь при 700—800°C.

Кинетика реакции окисления SO₂ кислородом на V₂O₅ при 530—565°C характеризуется формулой $W = k_{SO_2} P_{SO_2}^{0,8} P_{O_2}^{0,5} - k_{SO_2} P_{SO_2}^{-0,2} P_{SO_2}$, на Fe₂O₃ скорость реакции описывается другим соотношением: $W = k_{SO_2} P_{SO_2}^{1,5} P_{O_2} P_{SO_2}^{-1,5} - k_{SO_2} P_{SO_2}^{-0,5} P_{SO_2}^{0,5}$. На V₂O₅ лимитирующей стадией является поверхностная реакция между адсорбированными SO₂ и O₂, а на Fe₂O₃ при 700—800°C медленной стадией является адсорбция O₂. На оксидах, работающих при повышенных температурах, как правило, адсорбция O₂ лимитирует процесс окисления SO₂.

В качестве промоторов V₂O₅ используют сульфаты или пиросульфаты щелочных и щелочно-земельных металлов. Промотирующий эффект солей щелочных металлов возрастает на 2,5 порядка в ряду Li < Na < K < Rb < Cs пропорционально усилению орбитальных свойств (см. главу 1). В смешанной системе работают сульфованадаты и пиросульфованадаты. Реакция окисления SO₂ при 450—550°C протекает в пленке раствора сульфованадата в пиросульфате, покрывающем SiO₂. Кислый сульфат ванадата более активен, чем более основной сульфат ванадила (VOSO₄). Поскольку сульфат-ионы склонны к зарядному взаимодействию, они формируют более прочные комплексы с V(5), чем с V(4), и препятствуют восстановлению V(5) → V(4) в пиросульфате.

При понижении температуры снижается скорость окисления V(4) → V(5), возрастают отношение V(4)/V(5) и теплота активации окисления SO₂. При 440°C теплота активации равна 280, а при 440—550°C — 80 кДж/моль.

Опыты, проведенные с изотопами (V₂O₅¹⁸), показали, что катализ протекает без участия поверхностного кислорода. Процесс окисления SO₂ в SO₃, как правило, состоит из двух этапов: окисления SO₂ поверхностным оксидом и реокисления поверхности кислородом. При низких температурах реакция лимитируется первым, а при повышенных — вторым этапом. Кроме V₂O₅—K₂SO₄ высокой активностью характеризуется Cr₂O₃—SnO₂.

Для получения дополнительных сведений об оптимальных катализаторах и механизме окисления SO₂ кислородом рассмотрим совокупность промежуточных и активированных комплексов каталитического процесса на металлах и оксидах,

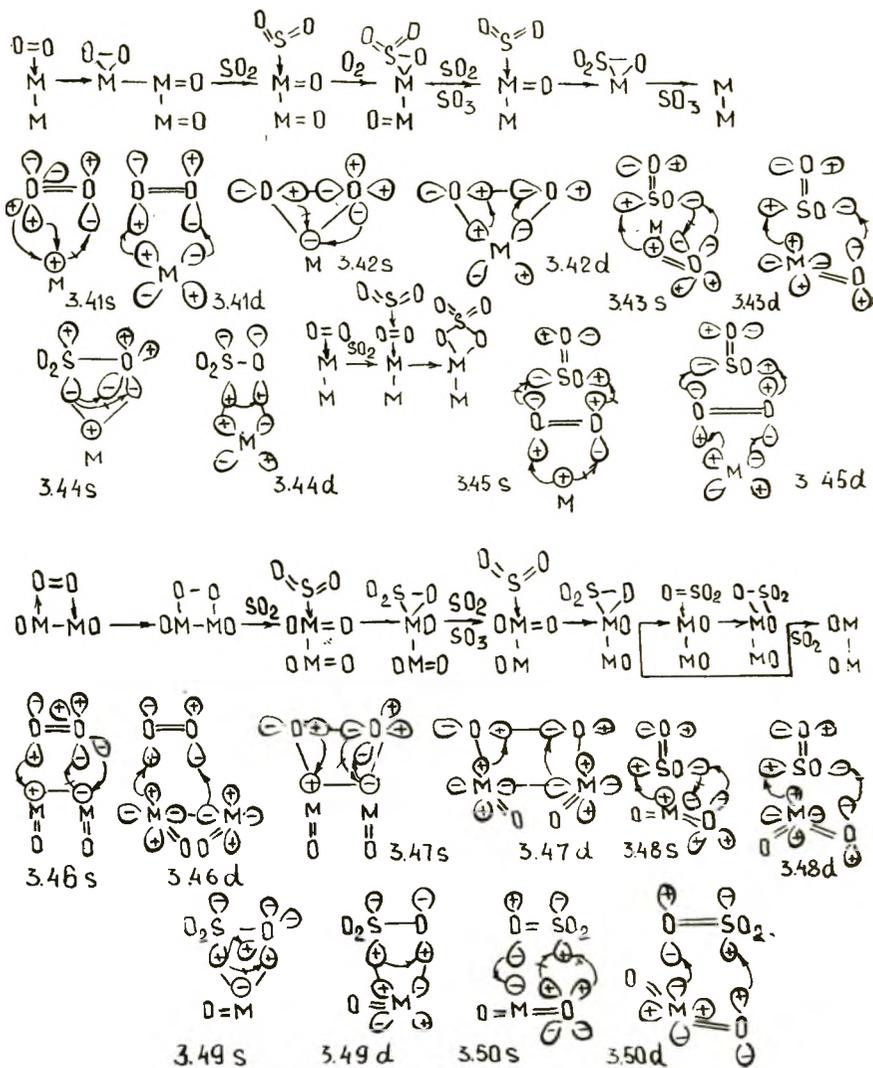


Схема 88. Окисление SO_2

составленную при помощи орбитальных правил (см. главу 1) (схема 88).

На металлах каталитический конвейер включает четыре позиции (3.41—3.44). На первой и второй ступени последовательно осуществляется гомолиз O_2 и O_2^{2-} на O-атомы. Затем SO_2 взаимодействует с $\text{M}=\text{O}$ с образованием сульфитного комплекса, характеризующегося умеренно орбитальной склонностью к координации. В конце пути сульфитный комплекс разрушается с выделением SO_3 и регенерацией катализатора. *s*-Металлы все этапы проделывают при помощи неподделенной пары O- или S-атомов, находящейся в другой плоскости и помогающей лишь при высокой температуре. *d*-Металлы все

стадии осуществляют без нарушения правил симметрии. Как видно из рисунка (3.45), *d*-металлы снимают запрет по спину и обеспечивают этим реакцию координированного O₂ с SO₂ с образованием сульфата. Вывод орбитального исследования хорошо согласуется с экспериментом. Как правило, *d*^{>5<10}-металлы (Pt, Pd) более активны, чем *s*-металлы (Ag, Au), а зарядные (W и Cr) малоактивны из-за склонности к формированию устойчивых сульфатов.

Оксиды окисляют SO₂ также в четыре этапа (3.46—3.49). Все этапы *s*-оксиды выполняют при содействии неподеленной пары O- или S-атомов. Однако *s*-оксиды отравляются хуже *d*-оксидов (3.50). Возможно, поэтому *d*⁰-оксид V₂O₅ является промышленным катализатором окисления SO₂ в SO₃.

Окисление спиртов

Процесс окислительного дегидрирования алифатических спиртов протекает по двум направлениям: $C_nH_{2n+1}OH + 0,5O_2 \rightarrow C_nH_{2n}O + H_2O$; $C_nH_{2n+1}OH + \frac{3n}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1) \times \times H_2O$. Из первичных спиртов получают альдегиды, из вторичных — кетоны. Третичные спирты на оксидах дают продукты дегидратации: трет.-C₄H₉OH → изо-C₄H₈ + H₂O, окисляющиеся затем в α, β-непредельные карбонильные соединения: изо-C₄H₈ + O₂ → CH₂=C(CH₃)CHO + H₂O. Нерадикальное взаимодействие спиртов с O₂ запрещено по спину и по симметрии. В присутствии катализаторов снимаются запреты и по спину, и по симметрии, поэтому удается с высоким выходом получать термодинамически менее устойчивые, чем CO₂, карбонильные соединения. В промышленности наиболее широко применяется процесс окисления CH₃OH в CH₂O в присутствии Ag или MoO₃—Fe₂O₃ [2, 12, 107].

Специфические свойства спиртов обусловлены тем, что ВЗМО локализована у O-атома и является несвязывающей орбиталью, основными зарядными свойствами O-атома и кислотными — H-атома гидроксида. Кислотно-основные свойства спиртов обуславливают склонность к формированию алколятов при взаимодействии с оксидами $M=O + HOR \rightarrow \rightarrow M(OH)(OR)$.

В отличие от оксидов металлы активируют спирты посредством окислительного присоединения: $M + HOR \rightarrow M(OH)R$. В отсутствие O₂ на металлах формируются другие вещества.

Повышенной подвижностью характеризуются α- и β-H-атомы спиртов. H_α-атомы более реакционноспособны, чем H_β-атомы, поэтому при наличии H_α-атомов получают продукты окисления: $M(OH)(OCH_2R) \rightarrow M(H_2O) + OCHR$, а в отсутствие — продукты дегидратации: $M(OH)OCR_2CH_3 \rightarrow M(OH)_2 +$

$+CR_2=CH_2$. В обоих случаях реагируют Н- и О-атомы, разделенные одним С-атомом. При дегидратации H_β -атом мигрирует к О-атому алкоголята, а при окислении Н-атом атакует О-атом оксида. Протонная подвижность Н-атомов спиртов убывает при удалении от О-атома, поэтому H_α -атом реагирует раньше H_β -атома. Активация спиртов путем образования алкоголятов заключается в увеличении протонной активности H_α - и H_β -атомов. Скорость окисления зависит от кислотности H_α -атома и основности О-атома оксида. Чем выше орбитальные свойства металла, тем выше основность оксида и ниже кислотность H_α - и H_β -атомов. Поэтому при варьировании орбитальных (зарядных) свойств оксидов каталитическая активность проходит через максимум.

Среди металлических катализаторов наибольшей эффективностью в процессе окислительного дегидрирования спиртов характеризуются Ag, а также Cu и Au. На Ag процесс осуществляют при 600—650°C и высокой концентрации CH_3OH в воздухе (30—40%). Степень превращения составляет 90%, а выход CH_2O достигает 80—90%. Кроме CH_2O образуются H_2 , CO , CO_2 , $HCOOH$. Из C_2H_5OH при 550—570°C на Ag получается CH_3CHO с выходом 85%. На практике применяются как нанесенные $Ag-Al_2O_3$, $Ag-MgO-Al_2O_3$, $Ag-BeO-Al_2O_3$, $Ag-ZrO_2$, так и сплавные контакты $Ag-Mg$, $Ag-Cu$, $Ag-Cd$, $Ag-Sb$. Хорошие выходы получаются при использовании первичных и вторичных спиртов. Третичные спирты подвергаются деструкции вследствие отсутствия H_α -атома и низкой кислотности H_β -атома в серебряном алкогольатном комплексе.

Процесс окисления спиртов на Ag описывается уравнением Марса—Ван-Кревелена: $W = k_R k_O P_R P_O / (k_O P_O (1 + K_{RO} P_{RO}) + v k_R P_R)$, где K_{RO} — адсорбционный коэффициент продукта окисления. Каталитический процесс состоит из двух этапов: диссоциации O_2 на атомы и реакции О-атомов со спиртом. Селективность по карбонильному соединению при варьировании температуры проходит через максимум. Уравнение для селективности окисления спирта до карбонильных соединений на Ag имеет вид $S_{RO} = 1 - (k_{RO} P_{RO} / k_R P_R)$, где k_{RO} , k_R — константы скорости окисления неадсорбированных карбонильных соединений и спиртов соответственно. Методом ИК-спектроскопии показано, что спирт в действующей системе на Ag адсорбируется слабо с некоторым возмущением О—Н-связи. Электропроводность катализатора при адсорбции спирта возрастает, что свидетельствует о восстановлении поверхностных оксидов при взаимодействии с ROH . Некоторые оксиды также проявляют высокую избирательность по карбонильным продуктам при окислительном дегидрировании спиртов. Причем селективность по продукту мягкого окисления CH_2O

изменяется антибатно каталитической активности. Так, по удельной каталитической активности при окислении CH_3OH при 300°C в избытке O_2 оксиды составляют следующий ряд: $\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{CuO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{V}_2\text{O}_5 \gg \text{NiO} > \text{Cr}_2\text{O}_3 \gg \text{Fe}_2\text{O}_3 \gg \text{TiO}_2 > \text{MoO}_3$, а селективность по CH_2O уменьшается в обратной последовательности: $\text{MoO}_3 > \text{TiO}_2 > \text{V}_2\text{O}_5 \gg \text{NiO} > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CuO} > \text{Co}_3\text{O}_4$. Активность в приведенном ряду изменяется на 3 порядка, а селективность — от 100 до 5%. Теплота активации колеблется в пределах 36—70 кДж/моль. Высокая селективность (80%) наблюдается также при использовании CeO_2 , Sb_2O_5 , WO_3 , SnO_2 . Избирательность оксидов редкоземельных элементов уменьшается от 90 до 20% в ряду $\text{Sm}_2\text{O}_3 > \text{La}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2 \gg \text{Nd}_2\text{O}_3 \gg \text{Pr}_6\text{O}_{11}$.

Процесс окисления CH_3OH на оксидах тормозится H_2O и характеризуется формулой Марса—Ван-Кревелена: $W = k_R k_{\text{O}_2} P_R P_{\text{O}_2} / (k_{\text{O}_2} P_{\text{C}_2} (1 + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}) + \nu k_R P_R)$, где $K_{\text{H}_2\text{O}}$ — коэффициент адсорбции H_2O . Зависимость избирательности по карбонильным соединениям от природы оксида описывается формулой $S_{\text{RO}} = [k'_{\text{RO}} / (k'_{\text{RO}} + 1)] - (k_{\text{RO}} P_{\text{RC}} / k_R P_R)$, где k'_{RO} — отношение констант скоростей десорбции и окисления адсорбированной RO . Так как отношение k_{RO} / k_R не зависит, а k'_{RO} увеличивается с ростом энергии связи M—O , то избирательность по R_2CO возрастает симбатно прочности связи M—O . Вода снижает скорость окисления, но увеличивает избирательность по карбонильным соединениям.

Промышленный катализатор окисления CH_3OH в CH_2O состоит из MoO_3 и Fe_2O_3 и ведет процесс при $350\text{—}400^\circ\text{C}$ и большом избытке воздуха. Селективность по CH_2O достигает 95%. Чистый MoO_3 показывает почти 100%-ную избирательность, но низкую активность. Смешанная система $\text{MoO}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$ проявляет высокую активность и избирательность. При варьировании отношения $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ удельная активность и избирательность проходят через максимум, так как активной и избирательной является фаза $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. Другие молибдаты также селективны, но менее активны. Удельная активность в ряду $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \gg \text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3 > \text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3 > \text{ZnMoO}_4 > \text{CuMoO}_4 > \text{MnMoO}_4 > \text{PbMoO}_4 > \text{CdMoO}_4 > \text{CoMoO}_4 > \text{NiMoO}_4 > \text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3 > \text{MgMoO}_4 > \text{CaMoO}_4 > \text{MoO}_3 \gg \text{Na}_2\text{MoO}_4, \text{K}_2\text{MoO}_4$ падает на 3 порядка.

Активность молибдатов увеличивается с ростом электроотрицательности и снижением основности второго оксида. Этанол селективно окисляется до CH_3CHO при 195°C на $\text{Co}_3\text{O}_4\text{—MoO}_3$, изопропанол — до ацетона на $\text{SnO}_2\text{—MoO}_3$ при 100°C и $\text{Co}_3\text{O}_4\text{—MoO}_3$ при 200°C . На этих контактах при повышении температуры активность возрастает, а селективность падает.

Пропанол избирательно переходит в пропионовый альдегид на $\text{CeO}_2\text{—MoO}_3$ при $190\text{—}250^\circ\text{C}$. Система $\text{SnO}_2\text{—MoO}_3$ при 100°C применяется для окисления втор.-бутанола до метилэтилкетона. Трет.-бутанол дегидратируется на $\text{SnO}_2\text{—MoO}_3$ при $100\text{—}160^\circ\text{C}$, а на $\text{Co}_3\text{O}_4\text{—MoO}_3$ при $230\text{—}250^\circ\text{C}$. Причем катализатор $\text{Co}_3\text{O}_4\text{—MoO}_3$ менее активен и менее селективен, чем $\text{SnO}_2\text{—MoO}_3$.

Подобным образом ведут себя V_2O_5 , WO_3 , TiO_2 и смешанные системы на их основе. Контакты на основе V_2O_5 восстанавливаются в ходе каталитического процесса, вследствие чего теряется активность. Избирательность сложных оксидных катализаторов определяется природой d -оксида (MoO_3 , V_2O_5 , WO_3 , TiO_4). При использовании смешанных систем на основе d^{5-10} -оксидов (Co_3O_4 , Fe_2O_3) селективность остается низкой.

Логарифм удельной каталитической активности оксидов в реакции окисления n -пропанола линейно увеличивается с уменьшением скорости, а селективность возрастает с повышением теплоты активации изотопного обмена кислорода. При конструировании CO_2 разрывается больше связей M—O , чем при образовании CH_2O , поэтому с ростом энергии связи M—O возрастает селективность по CH_2O и падает по CO_2 . Избирательность реакции окисления CH_3OH поднимается симбатно теплоте активации поверхностного восстановления оксидов водородом. Состав продуктов при каталитическом окислении CH_3OH и при восстановлении поверхности оксидов CH_3OH одинаков. ИК-спектроскопическое исследование показало, что при низких температурах адсорбция RON сопровождается формированием алкоголятов, при высоких температурах создаются поверхностные соединения карбоксилатного типа.

Приведенные выше основные закономерности процесса окисления RON на металлах и оксидах хорошо объясняются следующим механизмом, выбранным при помощи орбитальных правил и учитывающим образование продуктов полного и неполного окисления. На схеме 89 демонстрируются волновые диаграммы (3.51—3.58) стадий, ведущих к образованию CH_2O и CO_2 из CH_3OH на металлах. Поскольку окислительное дегидрирование CH_3OH и CH_2O происходит на поверхностных оксидах, то орбитальные картины на оксидах и металлах близки. Металлы и оксиды отличаются лишь количеством координированных O -атомов. На оксидах количество O -атомов больше, поэтому эффективный заряд и электрофильность M -атома на оксидах выше, чем на металлах.

Для выбора оптимальной электронной конфигурации катализатора на схеме сопоставляется работа d - и s -контактов на всех стадиях. Процесс окисления CH_3OH до CH_2O состоит из четырех этапов. Окисление CH_2O до CO_2 также протекает че-

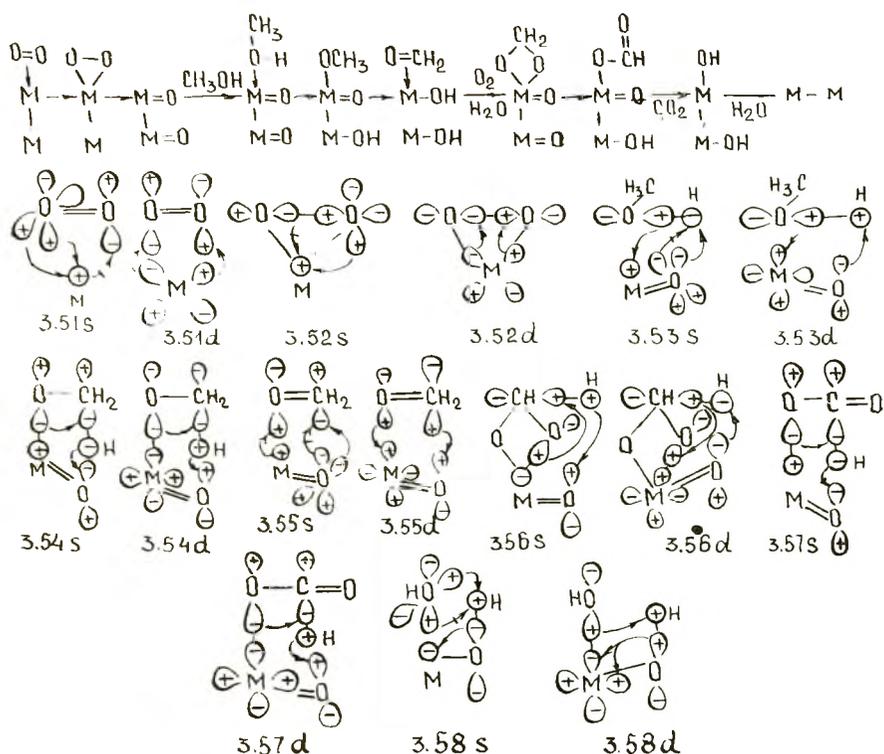


Схема 89. Окисление спиртов

рез четыре стадии. Реакция окисления CH_3OH , как и все процессы окисления, начинается стадиями гомолиза O_2 и O_2^{2-} на атомы. Далее следуют ступени депротонизации спирта и окислительного дегидрирования алкоголята с образованием CH_2O . Диоксид углерода получается из CH_2O через этапы формирования и окислительного дегидрирования карбоксилатного и карбонатного комплексов. Заканчивается каталитический конвейер реакцией дегидроксилирования катализатора. *d*-Оксиды все этапы окисления CH_3OH до CO_2 осуществляют без нарушения правил симметрии. *s*-Оксиды без помощи неподеленной орбитали O-атома проводят только стадию отщепления H_α -атома. Причем этот этап, заканчивающийся выделением CH_2O , *s*-оксиды производят проще, чем *d*-оксиды. На *d*-оксидах донором является $\text{M}=\text{O}$ -, а на *s*-оксидах — $\text{C}-\text{H}$ -связь. Поскольку перенос электронов от $\text{C}-\text{H}$ на $\text{M}=\text{O}$ происходит легче, чем в обратном направлении, то *s*-оксиды миграцию H_α -атома осуществляют легче *d*-оксидов.

Окисление CH_2O до CO_2 *d*-оксиды выполняют значительно проще *s*-оксидов. Последние на всех позициях для преодоления барьеров симметрии привлекают неподеленную орбиталь O-атома, находящуюся в другой плоскости. Особенно трудна

для *s*-оксидов стадия образования карбоксилатного комплекса из $M=O$ и CH_2O . На *d*-оксидах нуклеофилом является $H_2C=O$, а на *s*-оксидах — $M=O$. Так как CH_2O в каталитическом процессе является донором, а $M=O$ — акцептором, то *s*-оксиды встречают более высокий барьер на этом этапе, чем *d*-оксиды. Возможно, поэтому d^0 -оксиды (WO_3 , TiO_2 , MoO_3 , V_2O_5) и d^{10} -металлы (Cu , Ag , Au) отличаются от $d^{5<10}$ -оксидов (Co_3O_4 , CuO , Mn_2O_3 , NiO) значительно более высокой селективностью. В связи с тем, что *s*-оксиды почти на всех этапах пользуются неподеленной парой *O*-атома, помогающей лишь при высокой температуре, то *s*-оксиды ведут процесс медленнее *d*-оксидов.

Вода отравляет оксиды, но повышает избирательность потому, что в процессе окислительного дегидрирования на ряде стадий происходит кислотно-основное взаимодействие между H_a -атомом и $M=O$. Связь $M-OH$ отличается от $M=O$ большей кислотностью и меньшей подвижностью неподеленной пары *O*-атома. Вследствие низкой основности $M-OH$ и повышенной локализации неподеленной пары *O*-атома *s*-гидроксиды преодолевают барьеры симметрии при более высокой температуре и с более низкой скоростью, чем *s*-оксиды.

Окисление парафинов

Реакция окислительного дегидрирования алканов $C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2} O_2 = nCO_2 + (n+1)H_2O$ используется для очистки отходящих газов [2, 12]. Процессы полного и неполного окисления парафинов выгодны термодинамически, однако без катализаторов при относительно невысоких температурах практически не протекают, так как запрещены по симметрии, спину и наименьшему движению. Они окисляются хуже других углеводородов. Тепловой эффект реакции окисления углеводородов увеличивается с удлинением цепи в ряду $CH_4 < C_2H_6 < C_3H_8 < n-C_4H_{10} < n-C_5H_{12} < n-C_6H_{14}$ от 800 до 3700 кДж/моль [2, 5, 12, 107].

Инертность парафинов обусловлена высокой прочностью и малой полярностью $C-C$ - и $C-H$ -связей и жесткостью тетраэдрической структуры, создающей стерические препятствия при активации молекулы. Энергия связи $C-H$ уменьшается с удлинением парафина. При увеличении числа *C*-атомов снижается потенциал ионизации и возрастает полярность, то есть орбитальные свойства алкана. Связь $C-H$ в углеводородах прочнее, но вследствие меньших стерических препятствий более реакционноспособна, чем связь $C-C$. Замещение в CH_4 *H*-атомов менее электроотрицательными группами повышает *p*-характер и понижает *s*-характер остальных связей

C—H. Энергия связи C—H возрастает с усилением *s*-характера связывающей орбитали. Заместители по убывающей электроотрицательности располагаются так: $H > CH_3 > C_2H_5 > C_3H_7 > \text{изо-}C_3H_7 > \text{трет.-}C_4H_9$ [93].

Алканы активируются посредством либо гетеролитического ($CH_4 \rightarrow CH_3^+ + H^-$, $CH_4 \rightarrow CH_3^- + H^+$), либо гомолитического ($CH_4 \rightarrow CH_3^\cdot + H^\cdot$) разрыва C—H- и C—C-связей ($R_3C—CR_3 \rightarrow R_3C^\cdot + R_3C^\cdot$; $R_3C—CR_3 \rightarrow R_3C^+ + R_3C^-$). Образование карбений-ионов ($CH_4 \rightarrow CH_3^+ + H^-$) легче протекает с третичными, а карбанионов ($CH_4 \rightarrow CH_3^- + H^+$) — с первичными C-атомами. В циклопарафинах деформация углов C—C увеличивает *s*-характер связи C—H, в результате чего повышается энергия связи C—H-функций и при активации предпочтительно формируются карбанионы, а не ионы карбения.

По мере увеличения *p*-характера связи C—H в ряду $CH_4 < RCH_3 < R_2CH_2 < R_3CH$ усиливаются *s*-характер и энергия связи C—C. В цепях нормальных парафинов концевые связи $CH_3—CH_2R$ слабее неконцевых связей $RCH_2—CH_2R$. Из-за экранирования заместителями тетраэдрического C-атома многие каталитические процессы начинаются с разрыва C—H-связи. После отрыва H-атома тризамещенный C-атом (нейтральный или заряженный) становится доступным для реагирующих молекул и для активных центров катализатора. Повышенный *s*-характер связей, образованных *sp*²- или *sp*-C-атомами, усиливает C—C-связи, присоединенные к кратным связям. Связь $\equiv C—C$ прочнее связи $=C—C$ на 50 кДж/моль. Связь C—C уменьшается при удалении от кратной связи.

Вероятность гомо- или гетерополярного разрыва $C_1—C_2$ -связей можно оценить по энергии ионизации и по сродству к электрону алкильных радикалов. Энергия ионизации падает с уменьшением числа заместителей у C_1 , сродство к электрону поднимается с возрастанием числа H-атомов при C_2 . Наиболее благоприятной комбинацией для разрыва C—C является четверт. C_1 и перв. C_2 : $CR_3—CH_3 \rightarrow CR_3^+ + CH_3^-$. Чем больше различие в электроотрицательности партнеров C—C-связи и значительнее асимметрия C—C-связи, тем сильнее тенденция к гетеролизу с появлением положительного заряда у более замещенного и отрицательного — у менее замещенного C-атома.

Метан окисляется медленнее других алканов. В качестве катализаторов окисления CH_4 применяются металлы и оксиды. Причем активность орбитальных металлов близка к активности оксидов. Установлен следующий ряд активности металлов в реакции окисления CH_4 при 260—710°C: $Ir > Pd > Pt > Rh \gg Au > Ag$. В обратном направлении растет теплота активации от 70 до 150 кДж/моль. *s*-Металлы значительно

менее активны, чем *d*-металлы. Порядок реакции по CH_4 , как правило, равен единице, а по O_2 переменный: на Pt, Rh он равен нулю, а на Au — 0,25. При варьировании P_{O_2} скорость реакции проходит через максимум. При отрицательном порядке по O_2 кажущаяся теплота активации превышает теплоту активации лимитирующей стадии на теплоту хемосорбции O_2 .

Лимитирующей стадией реакции окисления CH_4 является взаимодействие CH_4 с O-атомами. В стадии, определяющей скорость процесса, происходит разрыв связи M—O.

При окислении C_3H_8 , как и CH_4 , каталитическая активность орбитальных металлов и оксидов близка. Добавки Ag не влияют на активность оксидов Co, Mn, Fe. Отсюда следует, что при окислении парафинов на металлах и оксидах работает поверхностный оксид M=O. Удельная активность в ряду $\text{Pt} > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Pd}$ меняется лишь на два порядка. Порядок реакции окисления по C_3H_8 и другим алканам близок к единице, а по O_2 — к нулю. Теплоты активации реакций окисления C_3H_8 и CH_4 одинаковые. Относительная реакционная способность парафинов снижается в следующей последовательности: н-гексан \sim 2,3-диметилбутан $>$ 2,2-диметилбутан. Гексан окисляется на Pt уже при 300°C , а на CH_4 — при 440 .

Важной особенностью реакции окисления парафинов является то, что лучшие металлические и оксидные катализаторы характеризуются близкой удельной активностью. Среди простых оксидов наибольшую активность при 300°C в реакции окисления CH_4 показывают умеренно орбитальные $d^{5 < 10}$ -оксиды (Co_3O_4 , NiO, MnO_2 , PdO). Промежуточную удельную активность проявляют d^3 — d^5 - и d^9 -оксиды (Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , CuO), а низкую активность имеют d^{10} -, d^0 - и s^0 -оксиды (CeO_2 , ZnO, TiO_2 , V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 и SiO_2). Удельная активность оксидов в приведенной последовательности падает на 5—6 порядков, а энергия активации возрастает от 72 до 120 кДж/моль.

В катализаторах шпинельного типа (кобальтитах, хромитах, ферритах двухвалентных металлов) основную роль играет оксид трехвалентного катиона. Продукты реакции H_2O и CO_2 снижают скорость реакции на оксидах за счет сильной адсорбции и образования неактивных карбонатов и гидроксидов.

При 280 — 480°C и $P_{\text{O}_2}/P_{\text{CH}_4} = 3$ —0,25 выход CH_2O на PdO составляет всего $5 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-2}\%$. Кроме CH_2O обнаружены следы H_2 , C_3H_8 , CH_2O , CH_3OH , мешающие окислению CH_4 . Реакционная способность кислородсодержащих веществ выше алканов: $\text{CH}_3\text{OH} > \text{CH}_2\text{O} > \text{C}_3\text{H}_8 > \text{CH}_4$. Галогенметаны ($\text{CH}_n\text{X}_{4-n}$, X=I, Br, Cl, F) распадаются на PdO на галогенид-ионы, которые тормозят окисление CH_4 и увеличивают

выход CH_2O . Ингибирующее действие галогенметанов падает в ряду $\text{CH}_2\text{I}_2, \text{CH}_2\text{Br}_2 > \text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{CH}_2\text{F}_2 > \text{CH}_3\text{Cl}, \text{CHCl}_3 > \text{CCl}_4$. Чем выше орбитальные свойства X^- , тем выше избирательность и ниже активность PdO .

При взаимодействии CH_4 с O-атомом образуются сначала метильные (CH_3), потом метиленовые (CH_2) радикалы, затем CH_2O . Последние окисляются до формиатных ($\text{M}-\text{O}-\text{CH}=\text{O}$) и карбонатных ($\text{M}-\text{O}-\text{CO}-\text{OM}$, $\text{M} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{C}=\text{O}$) комплексов.

Адсорбция CH_4 на оксидах, согласно ИК-спектроскопическим данным, сопровождается накоплением карбонатно-карбоксилатных структур. Карбонатно-карбоксилатные поверхностные соединения достаточно устойчивы в вакууме и удаляются на Cu_2O при 400°C . В присутствии O_2 эти промежуточные вещества разлагаются быстро и при более низкой температуре. При 400°C на Cu_2O и других оксидах скорость каталитической реакции на порядок выше скорости восстановления оксида CH_4 .

Кинетика реакции окисления CH_4 описывается уравнением типа Марса—Ван-Кревелена: $W = k_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2} k_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} / (k_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2} + (1 + K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2}) k_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4})$.

Увеличение P_{CO_2} тормозит процесс и повышает селективность процесса окисления CH_4 . Избирательность по CH_2O зависит от концентрации O-атомов на поверхности и падает с увеличением степени заполнения катализатора O-атомами. Селективность по CH_2O зависит от отношения констант десорбции CH_2O и окисления CH_2O . Низкая селективность по CH_2O говорит о том, что CH_2O легче окисляется, чем десорбируется. CH_2O окисляется до CO_2 и H_2O быстрее CH_4 .

Основными продуктами окисления гомологов CH_4 на оксидах являются также CO_2 и H_2O . Кроме продуктов полного окисления наблюдается заметный выход олефинов: $2\text{C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{C}_n\text{H}_{2n} + 2\text{H}_2\text{O}$. Ряды каталитической активности оксидов при окислении парафинов от C_1 до C_8 подобны. Наибольшую активность, как правило, показывают d^6 -, d^3 -, d^8 -, d^9 - ($\text{Co}_3\text{O}_4, \text{MnO}_2, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{NiO}, \text{CuO}$), умеренно активны d^5 -, d^{10} - ($\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Cu}_2\text{O}, \text{ZnO}$), малоактивны d^0 -оксиды ($\text{TiO}_2, \text{CeO}_2, \text{V}_2\text{O}_5, \text{MoO}_3, \text{WO}_3, \text{Nb}_2\text{O}_5, \text{ThO}_2, \text{ZrO}_2, \text{La}_2\text{O}_3, \text{PbO}_2$) и s^0 -оксиды ($\text{BeO}, \text{MgO}, \text{CaO}, \text{BaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$). В катализаторах шпинельного типа (хромиты, ферриты, алюминаты двухвалентных металлов) каталитическую функцию несут оксиды трехвалентного катиона.

Скорость окисления парафинов на оксидах снижается так: n -гексан $>$ n -пентан $>$ 2,3-диметилбутан $>$ 2-метилбутан $>$ метан. В ряду нормальных парафинов реакционная способность

увеличивается по мере роста числа С-атомов, а в ряду изоалканов — с понижением степени разветвления. Скорость окисления *n*-парафинов на CuO при 300°C возрастает антибатно энергии связи C—C и C—H . Реакционная способность *n*-алканов при 300°C на $\text{CuO—Al}_2\text{O}_3$ усиливается при возрастании их поляризуемости и снижается с повышением потенциала ионизации. На Cu_2O при 200°C скорость глубокого окисления уменьшается, а на CuO при 300°C возрастает при увеличении длины цепи парафинов. Зависимость удельной каталитической активности оксидов при окислении *n*- C_5H_{12} и C_3H_8 при 300°C от энергии связи M—O проходит через максимум.

ИК-спектроскопическое исследование показало, что при взаимодействии парафинов с Cu_2O при 200°C создаются карбоксилатные комплексы, быстро превращающиеся в формиатные соединения. Без O_2 последние медленно разлагаются до CO_2 и H_2O . В присутствии O_2 формиатные поверхностные интермедиаты быстро превращаются в CO_2 и H_2O . Реакционная способность и строение формиатных комплексов при 200°C не зависят от строения алкана. На Cu_2O при 200°C имеет место первый порядок по O_2 и нулевой по парафину. Скорость восстановления Cu_2O при 200°C алканом существенно ниже скорости каталитической реакции.

При 400°C карбонатно-карбоксилатные соединения быстро разрушаются и в отсутствие O_2 , а скорость восстановления поверхностных оксидов равна скорости каталитического процесса. При окислении CH_4 и C_2H_6 на Cu_2O , NiO , Cr_2O_3 наблюдается значительный изотопный эффект.

На Cr_2O_3 при 350°C из изобутана получают кроме CO_2 продукты окислительного дегидрирования. Из *n*-бутана на V_2O_5 при 360°C до 10% образуются малеиновая и уксусная кислоты, CH_2O . Довольно значительное количество альдегидов формируется из легких алканов на $\text{WO}_3\text{—P}_2\text{O}_5$, $\text{WO}_3\text{—Sb}_2\text{O}_5$, $\text{V}_2\text{O}_3\text{—MoO}_3$. Этилен конструируется из C_2H_6 на $\text{V}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$, $\text{V}_2\text{O}_3\text{—MoO}_3$, $\text{WO}_3\text{—P}_2\text{O}_5$, $\text{WO}_3\text{—Sb}_2\text{O}_5$.

Относительная активность оксидов на $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ при 500°C при полном окислении C_2H_6 до CO и CO_2 убывает в ряду $\text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{V}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{PbO} > \text{MnO}_2 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{NiO}$. Выход продуктов неполного окисления CH_2O и C_2H_4 изменяется по-другому: $\text{V}_2\text{O}_3 > \text{PbO} > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{MnO}_2 > \text{Co}_3\text{O}_4 > > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{NiO}$; $\text{NiO} > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{PbO} > \text{V}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > > \text{MnO}_2 > \text{Cr}_2\text{O}_3$. В реакции глубокого окисления наиболее активны Cr_2O_3 и Co_3O_4 . Оксиды NiO и ZnO проявляют высокую дегидрирующую активность, а V_2O_3 и PbO избирательны по CH_2O . На CuO , NiO и MnO_2 при окислении C_2H_6 наблюдается коксообразование. Кок закрывает поверхность и снижает количество активных центров. Относительная скорость об-

разования как C_2H_4 , так и CO_2 , CO возрастает антибатно энергии связи $M-O$. Формальдегид в отличие от C_2H_4 формируется на оксидах со средней энергией связи $M-O$ (Fe_2O_3 , Bi_2O_3 , PbO , V_2O_5). Оксиды с низкой и высокой (Co_3O_4 , CuO , NiO , MnO_2 , ZnO , CdO) подвижностью O -атомов малоактивны. Скорость суммарного превращения C_2H_6 на бинарных оксидах $WO_3-M_nO_m$ и $P_2O_5-M_nO_m$ возрастает симбатно скорости восстановления максимально окисленной поверхности.

Низкий выход продуктов неполного окисления обусловлен высокой температурой катализа, требующейся для преодоления стерических препятствий при активации $C-C$ - и $C-H$ -связей. Продукты мягкого окисления — олефины и альдегиды, не имеющие стерических затруднений, окисляются быстрее парафинов. Высокая селективность имеет место, если полупродукт либо медленнее реагирует, либо хуже адсорбируется, чем исходное вещество. Алканы вследствие стерических препятствий плохо адсорбируются и трудно окисляются.

Теплота активации глубокого окисления обычно выше теплоты активации мягкого окисления, так как для неполного окисления меньше требуется O -атомов, чем для полного. Чем меньше связей $M-O$ разрывается, тем меньше энергия активации реакции окисления. При повышении температуры возрастает доля процессов с высокой энергией активации и падает вклад реакции с низкой энергией активации.

Дополнительную информацию можно найти, если проанализировать совокупность промежуточных и активированных комплексов процесса окисления CH_4 и C_2H_6 до CH_2O , C_2H_4 и CH_3COOH на металлах и оксидах. Механизм окисления CH_4 и C_2H_6 зависит от природы катализатора, температуры и отношений P_{CH_4}/P_{O_2} и $P_{C_2H_6}/P_{O_2}$ (схемы 90, 91).

Процесс окисления метана на металлах состоит из 9 этапов (3.59—3.67). На старте формируются O -атомы посредством гомолиза O_2 и O_2^{2-} . Затем образуется карбен путем гетеролиза метана и метила. Из карбена и оксида создается CH_2O . Формальдегид через гошдиалкоголятные комплексы превращается в карбонатные соединения, а последние разлагаются до CO_2 . Завершает каталитический цикл реакция дегидроксилирования. Из орбитальной схемы следует, что d -металлы лучше, чем s -металлы, выполняют все стадии процесса. Возможно, поэтому Pt на два порядка активнее Pd , а Au и Ag слабоактивны. Продуктом неполного окисления CH_4 является CH_2O .

Этан на металлах окисляется до C_2H_4 , CH_2O и CO_2 , CO . Каталитический конвейер окисления C_2H_6 , как обычно, начинается стадиями гомолиза O_2 и O_2^{2-} , далее последовательно осуществляются реакции гетеролиза этана и этила с выделением

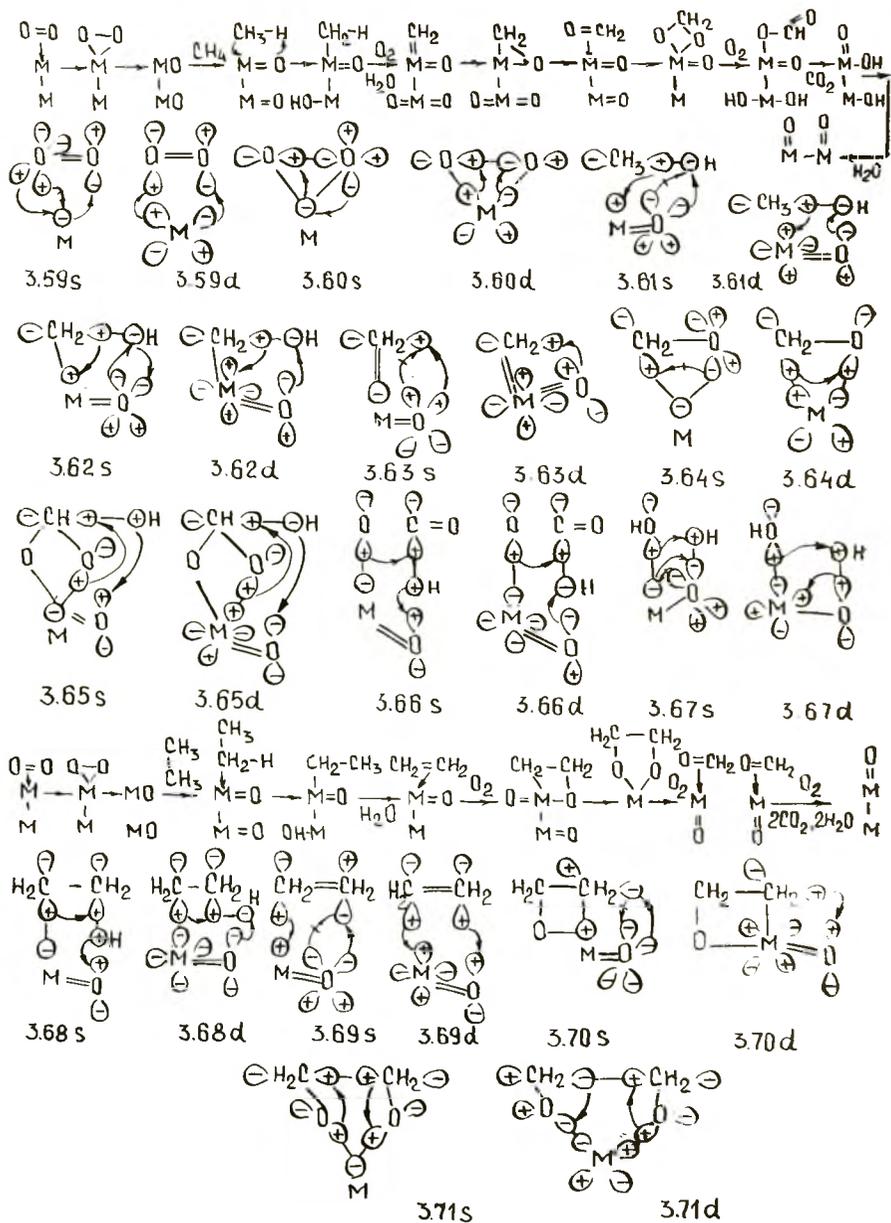


Схема 90. Окисление алканов на металлах

C_2H_4 . Последний взаимодействует с двумя O-атомами с образованием гемдиалкоголятного комплекса, разлагающегося до CH_2O . Формальдегид окисляется до CO_2 и H_2O . *s*-Металлы в отличие от *d*-металлов на многих позициях пользуются услугами неподеленной пары O-атома. Так как несвязывающая орбиталь находится вне плоскости реакции, то *s*-металлы проявляют более низкую активность, чем *d*-металлы, при окислении алканов.

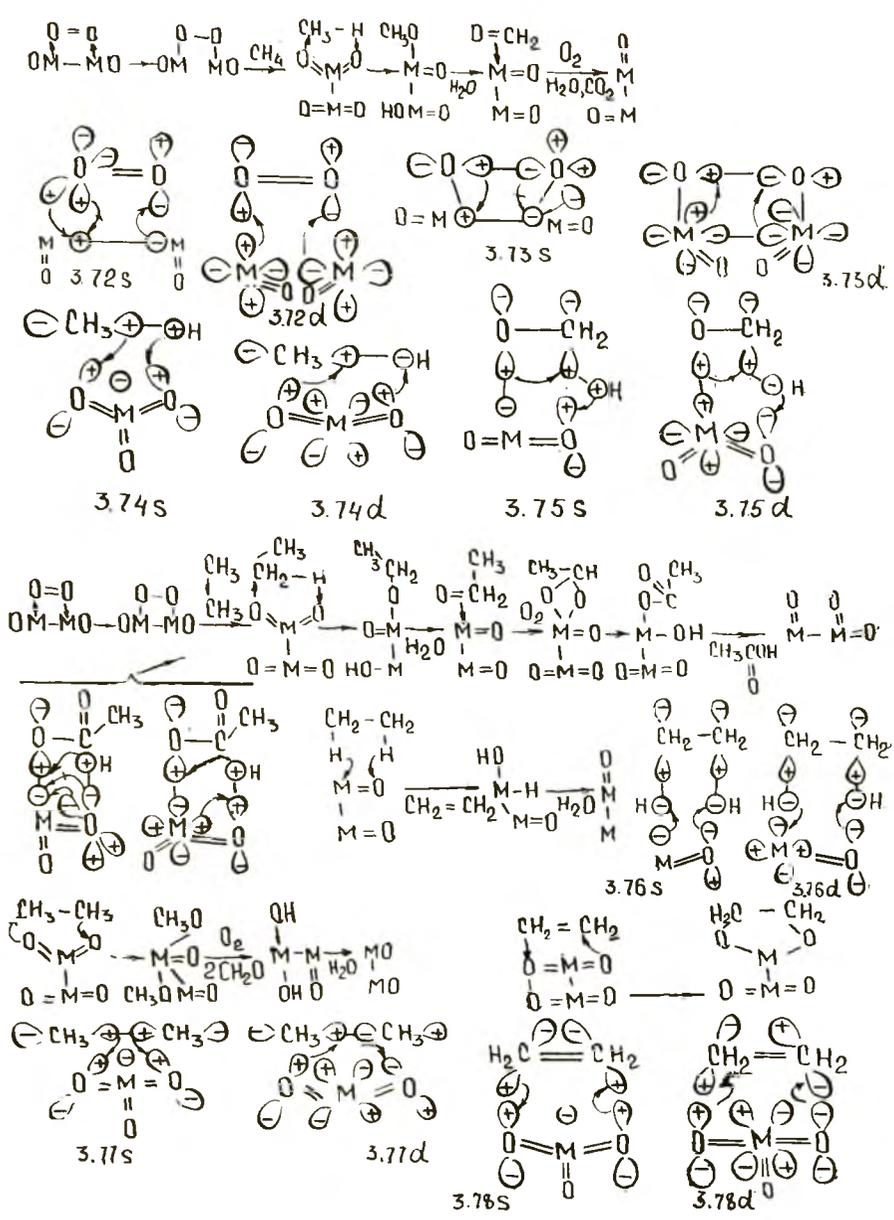


Схема 91. Окисление алканов на оксидах

На орбитальных d -металлах и d -оксидах процесс окисления, видимо, протекает через одинаковые промежуточные соединения. На d -металлах и умеренно орбитальных d -оксидах работает монооксидный фрагмент $\text{M}=\text{O}$. Поэтому умеренно орбитальные $d^{5<10}$ -металлы и $d^{5<10}$ -оксиды показывают близкую активность, а зарядные s -оксиды малоактивны.

На зарядных *s*-оксидах значительный вклад вносит диоксидный центр $O=M=O$. *s*-Диоксидный фрагмент лучше, чем *d*-диоксидный центр, осуществляет реакции диссоциации $C-H$, $C-C$, $C=C$, $H-C_2H_4-H$ (3.74, 3.76, 3.78). На *s*-диоксидах органические молекулы являются донорами, а на *d*-диоксидах — акцепторами. Узловая структура зарядных *s*-оксидов способствует образованию CH_2O (3.77), а симметрия орбитальных *s*-оксидов стимулирует выделение C_2H_4 (3.68). Последующее окисление CH_2O и C_2H_4 на *s*-оксидах более затруднено, чем на *d*-оксидах. Дегидрирующую активность проявляют орбитальные *s*-оксиды, а альдегиды проще получают на зарядных *s*-оксидах. На *d*-металлах и *d*-оксидах алканы легче окисляются до CO_2 , CO и H_2O , чем до CH_2O и C_2H_4 .

Окисление этилена

Этилен окисляется O_2 до C_2H_4O , CH_3CHO , CH_3COOH , CH_2O , CO_2 , CO и H_2O : $C_2H_4 + 0,5O_2 \rightarrow C_2H_4O$; $C_2H_4 + 0,5O_2 \rightarrow CH_3CHO$; $C_2H_4 + O_2 \rightarrow 2CH_2O$; $C_2H_4 + O_2 \rightarrow CH_3COOH$; $C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$. Продукты неполного окисления C_2H_4 — оксид этилена, ацетальдегид, уксусная кислота — имеют промышленное значение [2, 5, 12, 20]. Этиленоксид применяется для синтеза поверхностно-активных веществ. Без катализаторов реакция O_2 и C_2H_4 запрещена по спине. Запрет по спине легко снимают *d*-металлы [5].

Характерные черты симметричной и неполярной C_2H_4 связаны с тем, что ВЗМО является π -связывающая орбиталь, отличающаяся высокой поляризуемостью, невысоким потенциалом ионизации и низкой прочностью. Благодаря доступности и слабой устойчивости π -связывающей орбитали C_2H_4 легко окисляется. Отсутствие асимметрии затрудняет направленную атаку *C*-атома. Поэтому преобладают процессы глубокого окисления C_2H_4 . На *Pt* C_2H_4 окисляется уже при 5—100°C. Каталитическая активность металлов зависит от *d*-характера и падает с увеличением *s*-вклада: $Pt > Pd > Rh \gg Au > W$; $Pt/Al_2O_3 > Pd/Al_2O_3 > Cu/Al_2O_3 > Ag/Al_2O_3$. Температура процесса при переходе от *d*- к *s*-металлам поднимается на 250°C от 50 до 300°C. На *Pd* окисление C_2H_4 описывается уравнением $W = k_{O_2} P_{O_2} k_{C_2H_4} P_{C_2H_4} / (k_{O_2} P_{O_2} + \nu k_{C_2H_4} P_{C_2H_4} (1 + K_{HAc} P_{HAc}))$ и тормозится продуктом реакции CH_3COOH . Металлы и оксиды по-разному активируют C_2H_4 . На металлах значительную роль играет π -дативный перенос электронов, закрепляющий и разрыхляющий молекулу, а также увеличивающий отрицательный заряд на алкане, препятствующий взаимодействию с нуклеофильным *O*-атомом.

На оксидах C_2H_4 активируется посредством донорно-акцепторного перехода электронов, расслабляющего связь $C-S$ и

повышающего положительный заряд на олефине. Положительный заряд алкена облегчает атаку O-атома. На металлах C_2H_4 сильнее разрыхляется, чем на оксидах, однако электрофильные свойства C_2H_4 на оксидах выше, чем на металлах. В результате удельная каталитическая активность лучших оксидов всего на два порядка ниже активности оптимальных ($5d^{5-10}$)-металлов.

На d -металлах обнаруживаются главным образом продукты глубокого окисления CO_2 и CO . Только на Pd появляется немного CH_3COOH . s -Металлы, напротив, выделяются повышенной избирательностью образования этиленоксидов. Особенно селективен Ag . Нанесенные серебряные контакты Ag/Al_2O_3 применяют в промышленности для синтеза этиленоксида. В промышленности эпоксидирование C_2H_4 ведут на Ag/Al_2O_3 при $200-300^\circ C$ и $2 \cdot 10^6-3 \cdot 10^6$ Па. Селективность по эпоксиду составляет 50% [2, 12, 107].

Смешанный контакт, содержащий Ag и соединения Ag (галогениды, сульфиды, сульфаты, селенаты, теллулаты Ag), осуществляют процесс с более высокой избирательностью, достигающей 70%. Однако сложные катализаторы менее активны, чем однокомпонентные. Перечисленные анионы благодаря орбитальным свойствам стабилизируют одновалентное состояние $Ag(I)$. При малых концентрациях соединения Cl, Br, I, S, Te, P, Bi являются промоторами, а при больших — ядами. Оптимальная концентрация зависит от орбитальной активности добавки и возрастает в ряду $Cl > Te > Se \gg S$. Добавки солей катионов s -элементов с зарядными характеристиками (Na, K, Ba, Be, Ca), напротив, увеличивают производительность, но уменьшают избирательность Ag -контакта.

Кислород стимулирует адсорбцию C_2H_4 на Ag . Без O_2 C_2H_4 на Ag не адсорбируется. Добавки модифицирующих веществ, повышающих избирательность контакта, снижают теплоту адсорбции O_2 . Адсорбция O_2 на Ag приводит к накоплению поверхностных оксидов Ag_2O, Ag_2O_2 и Ag_2O_3 . Методом ИК-спектроскопии установлено, что хемосорбция C_2H_4 на Ag , покрытом O_2 , сопровождается формированием структур типа $-CH_2-CH_2-O_2-$.

Реакция эпоксидирования C_2H_4 на Ag тормозится C_2H_4O, CO_2 и H_2O и является обратимой. Специфика Ag как уникального катализатора окисления C_2H_4 до C_2H_4O объясняется тем, что только на Ag при высоких температурах ($200-300^\circ$) O_2 находится в молекулярной форме. На промотированном Se и Cl Ag -контакте селективность возрастает с увеличением P_{O_2} и уменьшением $P_{C_2H_4O}$. Теплота активации образования CO_2 (80 кДж/моль) выше, чем C_2H_4O (56 кДж/моль). Это обусловлено тем, что при формировании CO_2 разрывается больше

связей М—О, чем при конструировании С₂Н₄О. Поэтому с повышением температуры скорость глубокого окисления С₂Н₄ возрастает быстрее, чем эпоксицирования. Реакционная способность поверхностных оксидов Ag возрастает при повышении числа координированных О-атомов в ряду Ag₂О < Ag₂О₂ < Ag₂О₃. Продукты глубокого окисления С₂Н₄ не формируются из эпоксида.

Скорость эпоксицирования С₂Н₄ описывается формулой типа Марса—Ван-Кревелена: $W = k_{O_2} k_{C_2H_4} P_{O_2} P_{C_2H_4} / (k_{O_2} P_{O_2} + v k_{C_2H_4} P_{C_2H_4})$. С₂Н₄О получается при взаимодействии С₂Н₄ с адсорбированным молекулярным О₂. Избыток О-атомов димеризуется в О₂. Продукты глубокого окисления СО₂ и Н₂О создаются не из С₂Н₄О, а из СН₃СНО. Промоторы Cl, Br, S, Se, Te снижают энергию связи Ag—О.

Оксиды металлов также проявляют высокую активность при глубоком окислении С₂Н₄ до СО₂ и Н₂О. Простые оксиды по удельной каталитической активности при 300°С и избытке О₂ образуют такой ряд: Со₃О₄ > МпО₂ > СuО > Сг₂О₃ > NiО > Fe₂О₃ >> СеО₂. Активность в этой серии контактов изменяется на 4 порядка. Оптимальная температура реакции поднимается от 200 до 400°С. Нанесенные на Al₂О₃ и Al₂О₃—SiО₂ оксиды по величине удельной активности формируют подобную последовательность: Со₃О₄ > Сг₂О₃ > Ag₂О > Мп₂О₃ > СuО > NiО > V₂О₅ > CdО > Fe₂О₃ > МоО₃, WО₃ > TiО₂. Высокой каталитической активностью характеризуются $d^{>5<10}$ -оксиды, а низкой — d^0 -, d^5 -, d^{10} -оксиды. Эпоксицирование С₂Н₄ на оксидах не протекает.

ИК-спектроскопическим методом найдено, что при глубоком окислении С₂Н₄ на СuО в качестве промежуточных продуктов формируются карбоксилатные (R—COOM) и формиатные (H—COOM) поверхностные комплексы. При 200°С они разрушаются до СО₂ и Н₂О только под воздействием О₂. В интервале 300—400°С карбоксилатные и формиатные соединения распадаются на СО₂ и Н₂О в вакууме в отсутствие О₂. При 400°С скорость каталитической реакции равна скорости поверхностного восстановления оксида С₂Н₄. В каталитическом цикле О₂ окисляет катализатор, а С₂Н₄ восстанавливает поверхностные оксиды. Удельная каталитическая активность оксидов при варьировании энергии связи М—О проходит через максимум.

Далее, при помощи орбитальных правил построим совокупность промежуточных и активированных комплексов процесса окисления С₂Н₄ до С₂Н₄О, СН₃СНО, СО₂ и Н₂ на металлах и оксидах и попытаемся обосновать уникальную способность Ag к эпоксицированию С₂Н₄ и разное поведение С₂Н₄ при взаимодействии с О₂ и О-атомом (схема 92).

На орбитальных схемах сопоставляется работа d - и s -центров на всех стадиях эпоксицирования (3.79—3.82) и окисления C_2H_4 до CO_2 и H_2O (3.83—3.90). Синтез C_2H_4O состоит из четырех стадий. Стартует процесс диссоциацией O_2 на O_2^{2-} . Причем AgO_2 на O -атомы не расщепляется, так как Ag отличается от других s -металлов (Cu, Au, Hg) повышенной устойчивостью s -состояния. Энергия промотирования $d^{10}s \rightarrow d^9sp$ составляет у Ag 730 кДж/моль, а у Au и Cu она существенно ниже (~ 500 кДж/моль). Hg не может быть использована из-за высокого давления паров. Щелочные и щелочноземельные s -элементы в отличие от Ag предпочитают зарядное сочетание.

d -Металлы и d -оксиды не встречаются при диссоциации O_2 и O_2^{2-} на O -атомы и при переносе спаренных электронов запретов по симметрии. Ag вследствие высокой устойчивости одновалентного s -состояния не разделяет пероксид на O -атомы. На Ag C_2H_4 реагирует с поверхностным пероксидом. Акцепторная НСМО пероксида предпочитает орбитальное взаимодействие и легко реагирует с ВЗМО C_2H_4 . Реакция нуклеофильного замещения завершается образованием C_2H_4O и $M=O$. Процесс эпоксицирования C_2H_4 финиширует димеризацией монооксидных центров в пероксид (см. главу 1).

На умеренно зарядных металлах и оксидах C_2H_4 взаимодействует с монооксидом $M=O$ (3.83—3.88), а на зарядных оксидах C_2H_4 реагирует с оксидом (3.89). На орбитальных металлах C_2H_4 атакует адсорбированную O_2 (3.90).

Каталитический процесс окисления C_2H_4 до CO_2 и H_2O на умеренно орбитальных металлах и оксидах состоит из 8 этапов (3.79—3.80, 3.83—3.88). Окисление C_2H_4 начинается стадиями диссоциации O_2 и O_2^{2-} на O -атомы. Далее, C_2H_4 реагирует последовательно с двумя O -атомами с образованием гемдиалкоголята. Последний диссоциирует на две молекулы CH_2O . Формальдегид окисляется O -атомами до CO_2 и H_2O через формирование и разрушение гошдиалкоголята и карбоксилата. На последней стадии происходит дегидроксилирование катализатора. На стартовых шагах s -металлы и s -оксиды преодолевают запрет по симметрии при участии неподеленной пары O -атома, которая помогает лишь при высокой температуре. Поэтому s -оксиды и s -металлы, как правило, значительно менее активны, чем d -металлы и d -оксиды при окислении C_2H_4 .

Только Ag отличается высокой избирательностью при окислении C_2H_4 до C_2H_4O кислородом в газовой фазе. На остальных металлах и оксидах C_2H_4 окисляется обычно лишь до CO_2 . Это обусловлено тем, что C_2H_4 при взаимодействии с O -атомом формирует неустойчивые напряженные гетероциклы (3.83—3.86, 3.89—3.90). Разрушение гетероциклов сопровождается

Уксусный альдегид получается при $X=OH$. Реакция $M-OH$ с $C=C$ приводит к формированию σ -алкильного соединения. CH_3CHO выделяется на второй стадии в результате α -гидридного сдвига H -атома от C_β -атома к C_α -атому. Миграция H -атома от C_β -атома к C_α -атому сопровождается отщеплением H^+ от гидроксила и MX^+ от C -атома. Ион металла на этой стадии принимает пару электронов и восстанавливается. α -Гидридный сдвиг проходит успешно, если катион MX^+ легко восстанавливается, а H^+ — прочно связывается с основаниями среды.

Ненасыщенный эфир создается при $X=OAc$. При взаимодействии C_2H_4 с $M-OAc$ формируется σ -металлоорганическое соединение. $CH_2=CH-OAc$ выделяется на второй стадии в результате β -гидридного сдвига H -атома от C_β -атома к металлу. Катион металла на этом этапе присоединяет пару электронов и восстанавливается. При $X=OH$ имеет место α -гидридный сдвиг, а при $X=OAc$ — β -гидридный сдвиг. Такой эффект лиганда связан с тем, что OAc^+ — орбитальный, а H^+ — зарядный акцептор. Благодаря зарядным свойствам H^+ легко поглощается нуклеофилами среды. β -Гидридный сдвиг проходит успешно, если катион обладает орбитальными свойствами и координируется с H^- , предпочитающим орбитальное сочетание.

Насыщенные эфиры синтезируются в присутствии окислителей ($CuCl_2$, HNO_3 , HNO_2). Электрофилы замещают орбитальный катион (PdX^+) в σ -металлоорганическом соединении. Вследствие появления зарядного акцептора в координационной сфере β -гидридный сдвиг не происходит и формируется насыщенный эфир. Следует отметить, что во всех случаях работает катион, а не металл. На катионе создаются благоприятные условия для атаки нуклеофила (OH^- , OAc^-) благодаря донорно-акцепторному переносу электронов от C_2H_4 на катион. На металлах преобладает π -дативный переход электронов, способствующий разрыхлению молекулы, но препятствующий атаке OH^- и OAc^- .

Катионы переходных металлов ($Ti(IV)$, $V(V)$) в присутствии алкоголятов $Al(R)_3$ осуществляют полимеризацию этилена (3.98—3.99). Активность катиона повышается с увеличением d -характера, а длина цепи возрастает с повышением s -симметрии рабочей орбитали. d -Конфигурация нужна для ускорения реакции алкила с координированным C_2H_4 , а s -симметрия требуется для предотвращения обрыва цепи в результате β -гидридного сдвига. Вероятность β -гидридного сдвига усиливается с ростом d -характера и орбитальных свойств катиона. Поэтому $3d^{>6<10}$ -катионы образуют олигомеры, а $3d^{<4}$ -катионы формируют полимеры.

Окисление пропилена

Путем окислительного дегидрирования $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ получают акролеин: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$; ацетон: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3$; акриловую: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCOOH} + \text{H}_2\text{O}$ и уксусную: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 + 2,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ кислоты; гексадиен: $4\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_{10} + 2\text{H}_2\text{O}$ [2, 12, 20].

Особые свойства пропилена связаны с тем, что ВЗМО является π -связывающая орбиталь, обуславливающая высокую реакционную способность C_3H_6 . Пропилен асимметричен, ВЗМО сосредоточена на олефиновой, а НСМО локализована на метильной группе. Поэтому пропилен легко теряет кислый Н-атом метильной функции и превращается в аллильный анион: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{H} + \text{M}=\text{O} \rightarrow \text{M}-(\text{CH}_2\text{---}\text{CH}\text{---}\text{CH}_2)$ ($-\text{OH}$). В довольно редких случаях аллильная группа связана с переходным металлом простой σ -связью (η^1). Значительно чаще аллильная система соединена с металлом всеми тремя С-атомами (η^3). На металлах преобладает π -дативный перенос электронов и аллильная группа ведет себя как анион. Локализация отрицательного заряда на аллильном лиганде сильно разрыхляет молекулу, тормозит атаку нуклеофильного О-атома.

На оксидах имеет место донорно-акцепторный переход электронов и аллильная группа ведет себя как катион. Донорно-акцепторная подача электронов слабее активирует, но создает благоприятные условия для взаимодействия с донорным О-атомом. Поэтому оксидные и металлические катализаторы характеризуются близкой активностью. Акцепторные лиганды способствуют η^3 -связыванию, а донорные — η^1 -сочетанию. При окислении C_3H_6 в отличие от C_2H_4 не формируются промежуточные напряженные гетероатомные циклы, способствующие деструкции молекулы. Отсутствие промежуточных напряженных гетероциклов, высокая прочность и электрофильность аллильных комплексов на оксидах обуславливают широкие синтетические возможности реакции C_3H_6 . Как будет показано ниже, правила симметрии при образовании аллильного комплекса выполняют лишь *s*-оксиды, а не *d*-оксиды. Однако при активации O_2 *s*-оксиды в отличие от *d*-оксидов нарушают правила симметрии. Поэтому *d*-оксиды отличаются высокой активностью, а *s*-оксиды — повышенной селективностью. Смешанные системы, содержащие оба типа центров, проявляют одновременно оптимальную активность и селективность.

Из металлических контактов наибольшей производительностью обладают $d^{5<10}$ -металлы. Удельная активность па-

дает с увеличением *s*-характера и зарядных свойств металлов: Pt > Pd > Rh > Au > W. Оптимальная температура реакции в этом ряду поднимается от 70 до 300°C. На $d^{5 < 10}$ -металлах происходит полное окисление C₃H₆ до CO₂ и H₂O, что необходимо в процессах очистки газов. Только на Pd/C при 125°C накапливается в значительных количествах акролеин. *s*-Металлы проявляют низкую активность, но высокую селективность. На Cu при 320°C получается CH₂=CH—CHO с селективностью 90%. На Ag обнаруживаются главным образом CO₂ и H₂O и небольшое количество C₂H₄O.

Интересно, что на Ag C₂H₄ селективно окисляется до C₂H₄O, а на Cu CH₃—CH=CH₂ избирательно превращается в CH₂=CH—CHO. Такой эффект катализатора и субстрата обусловлен тем, что на Ag вследствие устойчивости одновалентного состояния O₂ находится в молекулярной форме, а на Cu — в атомарном состоянии. В C₂H₄ ВЗМО сосредоточена между C-атомами, а в C₃H₆ локализована на C₁-атоме олефина. В результате на Cu не формируется C₂H₄O, так как O-атом присоединяется лишь к одному из C-атомов C₂H₄, а не к двум C-атомам, как пероксид на Ag. В то же время пероксид Ag из-за асимметрии CH₃—CH=CH₂ реагирует не с двумя C-атомами C=C-группы, а только с C₁-атомом, локализуя ВЗМО.

На Pt-металлах и Ag кинетика окисления C₃H₆ описывается уравнением $W = kP_{C_3H_6}^m P_{O_2}^n$, где $m \sim -0,5$, $n \sim 1,2$. Торможение реакции пропиленом обусловлено π-дативными свойствами $4-5d^{5 < 10}$ -металлов, закрепляющих адсорбат, но снижающих склонность к взаимодействию с O-атомом. Каталитическая активность металлов изменяется антибатно энергии связи M—O. Методом меченых атомов показано, что на Pd/C при 120°C в отличие от Cu при 300—400°C акролеин формируется не из поверхностных O-атомов, а из O-атомов H₂O, имеющих в реакционной смеси. Образующийся из C₃H₆ на Pd аллильный радикал (M+CH₃CH=CH₂→HM—CH₂—CH=CH₂) атакуется не O-атомами, а гидроксид-ионами с образованием α, β-ненасыщенного спирта (M—CH₂—CH=CH₂+OH⁻→M⁻+CH₂OH—CH=CH₂). Последний затем путем окислительного дегидрирования переходит в акролеин. На медном катализаторе в отличие от Pd работает не металл, а оксид металла.

По удельной каталитической активности оксиды составляют последовательность: Co₃O₄ > CuO > Mn₂O₃ > Cr₂O₃ > CeO₂ > Fe₂O₃ > Ti₂O₃ > SnO₂ > NiO > TiO₂ > CdO > U₂O₃ > In₂O₃ > MoO₃ > ThO₂ > V₂O₅ > WO₃ > Bi₂O₃ > Ta₂O₅ > La₂O₃ > ZnO > ZrO₂ > Nb₂O₅ > Pb₃O₄ > Ga₂O₃ > TeO₂ > Sb₂O₄. Оптимальная температура реакции в этом ряду воз-

растает от 200 до 600°C. Умеренно орбитальные *d*-оксиды (Co_3O_4 , CuO , Mn_2O_3 , Cr_2O_3) проявляют максимальную, а зарядные d^0 -, d^{10} -, s^0 -оксиды показывают минимальную активность. На большинстве индивидуальных оксидов формируется в основном акролеин. Избирательность по акролеину при 500°C изменяется в обратном порядке: $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MoO}_3 > \text{Sb}_2\text{O}_4 > > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{WO}_3 > \text{CuO} > \text{SnO}_2 > \text{NiO} > \text{Co}_2\text{O}_3 > > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{CdO} > \text{In}_2\text{O}_3 > \text{ZnO} > \text{MnO}_2 > \text{MgO} > \text{PbO}$, Tl_2O_3 , CeO_2 , CaO , Bi_2O_3 .

Кроме акролеина и CO_2 на некоторых оксидах формируются продукты окислительной димеризации. Вклад последних возрастает при увеличении температуры до 550°C и падает в ряду оксидов: $\text{ZnO} > \text{Bi}_2\text{O}_3 > \text{In}_2\text{O}_3 > \text{SnO}_2 > \text{CdO}$; $\text{Tl}_2\text{O}_3 > > \text{CdO} > \text{Bi}_2\text{O}_3 > \text{Sb}_2\text{O}_3 > \text{In}_2\text{O}_3 > \text{SnO}_2$. Окислительная димеризация протекает в основном на оксидах металлов главных подгрупп II—V групп периодической системы. CH_3CHO из C_3H_6 образуется на Ag_2O и Tl_2O_3 . Скорость образования продуктов мягкого окисления изменяется симбатно с общей активностью оксидов, однако суммарная активность и селективность меняются антибатно. При повышении температуры селективность в отношении парциального окисления C_3H_6 в большинстве случаев падает.

Среди индивидуальных оксидов наибольшей селективностью по акролеину выделяется CuO — Cu_2O , работающий при 240—400°C. Степень превращения C_3H_6 составляет 10—20%, селективность достигает 80—85%. Побочными продуктами являются CO_2 , H_2O , $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$. CuO в процессе реакции восстанавливается до Cu_2O , а Cu , наоборот, в реагирующей системе окисляется до Cu_2O . Оксиды Cu_2O и CuO различаются активностью и избирательностью. При увеличении заряда Cu и *d*-характера ($\text{CuO} > \text{Cu}_2\text{O}$) повышается скорость окисления, но снижается селективность. Напротив, при возрастании *s*-характера Cu -контакта ($\text{CuO} < \text{Cu}_2\text{O}$) падает активность, но растет избирательность. Окисление C_3H_6 на CuO при 320—380°C тормозится продуктами $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ и H_2O . На CuO в этих условиях порядок по O_2 около единицы, а по C_3H_6 близок к нулю. Селективность окислительной димеризации C_3H_6 на Cu_2O увеличивается с повышением $P_{\text{H}_2\text{O}}$ и $P_{\text{C}_3\text{H}_6}$ и уменьшением P_{O_2} в реагирующей системе.

Подобные закономерности проявляются на PbO_2 , V_2O_5 . Некоторое восстановление оксидов реакционной смесью, содержащей воздух и 10% C_3H_6 , приводит, как правило, к снижению активности и увеличению селективности по продуктам мягкого окисления. Для оксидов переходных металлов порядок по O_2 меняется антибатно порядку по C_3H_6 . Порядок O_2 увеличивается при понижении температуры и уменьшении

энергии связи М—О. Каталитическая активность и избирательность оксидов являются функцией энергии связи поверхностного О-атома. Удельная суммарная скорость и скорость мягкого окисления на оксидах проходят через максимум при варьировании энергии связи М—О. Однако скорость суммарного процесса окисления C_3H_6 снижается более резко, чем скорость неполного окисления при повышении устойчивости поверхностных оксидов. Селективность оксидов по C_3H_4O возрастает симбатно прочности поверхностного кислорода.

На Cu_2O при $200^\circ C$ скорость катализа примерно в пять раз превышает скорость поверхностного восстановления оксида C_3H_6 . При $200^\circ C$ на Cu_2O C_3H_6 формирует с О-атомом карбо-

натно-карбоксилатные комплексы ($M-O-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}$, $M \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} C=$
 $=O$, $H-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O_M \end{array}$), разрушающиеся очень медленно в вакууме.

В присутствии O_2 эти интермедиаты разлагаются быстро. При $300^\circ C$ карбонатно-карбоксилатные соединения превращаются в CO_2 и H_2O быстро без O_2 . В этой области температур скорость восстановления поверхностных оксидов на Cu_2O в атмосфере O_2 и без него одинаковая [115].

При термодесорбции C_3H_6 с поверхности оксидов CuO , Cr_2O_3 , MoO_3 обнаруживается C_3H_4O . Наибольший выход C_3H_4O при термодесорбции показывают образцы оксидов, не содержащие радикала O_2^- на поверхности. Методом меченых атомов показано, что промежуточным продуктом окисления C_3H_6 в C_3H_4O является аллильный комплекс $M(CH_2=CH=CH_2)$, в котором отрыв Н-атома от любой из метиленовых групп равновероятен. На катализаторах глубокого окисления (CuO , Cr_2O_3) преобладает прочносвязанная форма адсорбции C_3H_6 , десорбирующаяся при $300^\circ C$ в виде CO_2 и H_2O . На контактах мягкого окисления (Cu_2O , MoO_3/Al_2O_3) господствует слабо связанная модификация, удаляющаяся при $100^\circ C$ в неизменном состоянии. Слабоадсорбированный C_3H_6 окисляется до $CH_2=CHCHO$, а прочноадсорбированный C_3H_6 дает CO_2 и H_2O .

Замена метильного Н-атома C_3H_6 на бром (C_3H_5Br) приводит к резкому возрастанию адсорбционной способности. Выход C_3H_4O при десорбции бромистого аллила в 30—40 раз выше, чем при десорбции C_3H_6 в одинаковых условиях. На умеренно орбитальных центрах (NiO , Cu_2O) преобладают π -аллильные, а на зарядных центрах (Cr_2O_3 , MoO_3) — σ -аллильные комплексы.

Селективность Cu_2O-CuO возрастает при введении не-

больших количеств добавок (Cl, S, Se, P, Br), стабилизирующих Cu_2O и препятствующих переходу $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}$. На $\text{Cu}_2\text{O} - \text{CuO} - \text{SeO}_2$ окисление проводится в избытке O_2 . Причем высокая степень превращения C_3H_6 (80—90%) при 310—330°C сочетается с высокой избирательностью по $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ (90%). H_2O увеличивает селективность $\text{Cu}_2\text{O} - \text{CuO}$.

Значительно большей селективностью по отдельным продуктам ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, C_6H_{10}), чем простые оксиды, характеризуются смешанные оксидные системы. В промышленности для получения $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ применяется $\text{MoO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$. В отличие от $\text{Cu}_2\text{O} - \text{CuO}$ он работает при более высокой температуре 450°C и в избытке O_2 в реагирующей системе. Избирательность по $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ достигает 90% при степени превращения 20—40%. При повышении температуры селективность проходит через максимум. Суммарная удельная каталитическая активность при варьировании $C_{\text{V}_2\text{O}_5}/C_{\text{Mo}}$ проходит через максимум, отвечающий равному количеству атомов V и Mo.

На $\text{Co}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ и $\text{SnO}_2 - \text{MoO}_3$ при 450°C окисление C_3H_6 приводит к $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$, а при 200—300°C и повышенном содержании H_2O (30—40%) из C_3H_6 формируется $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$. Многокомпонентные системы в отношении избирательности отчетливо проявляют синергизм. Так, индивидуальная MoO_3 окисляет C_3H_6 при 490°C до $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$. C_3H_6 на Co_3O_4 с высокой скоростью сгорает до CO_2 и H_2O . Добавка MoO_3 к Co_3O_4 до соотношения $\text{Co}/\text{Mo}=9-3$ совершенно меняет его каталитические свойства. C_3H_6 уже не сгорает, а превращается в $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ или CH_3COCH_3 . Направление реакции зависит от температуры. На $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{MoO}_3$ при 200°C в избытке H_2O формируется CH_3COCH_3 , а при 450°C — $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$.

Аналогичный синергический эффект проявляется в смешанной системе $\text{MoO}_3 - \text{SnO}_2$. SnO_2 ведет процесс окисления при 420°C главным образом до CO_2 и H_2O . Добавка к SnO_2 MoO_3 до соотношения $\text{Sn}/\text{Mo}=9$ совершенно меняет контакт. При 280°C на нем практически формируется только CH_3COCH_3 с селективностью 90%. При повышении температуры выход CH_3COCH_3 падает, вместо него конструируется $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$. Подобным образом ведут себя и другие смешанные системы: $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$, $\text{NiO} - \text{MoO}_3$, а также $\text{MgO} - \text{MoO}_3$, $\text{CaO} - \text{MoO}_3$, $\text{ZnO} - \text{MoO}_3$, $\text{SrO} - \text{MoO}_3$, $\text{CdO} - \text{MoO}_3$, $\text{BaO} - \text{MoO}_3$. Однако на смешанных системах $\text{Sb}_2\text{O}_4 - \text{MoO}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3$ образуется в основном альдегид и температура мало влияет на характер продуктов неполного окисления. На $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5$ при 500—600°C из C_3H_6 создаются продукты окислительной димеризации: $4\text{C}_3\text{H}_6 + 3\text{O}_2 = 2\text{C}_6\text{H}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$.

На $\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_4$ при 380—480°C формируются преимуще-

ственно альдегиды с избирательностью до 93—95%. Индивидуальные компоненты SnO_2 и Sb_2O_4 проявляют совершенно другие свойства. Оксид Sb_2O_4 малоактивен, а SnO_2 — мало-селективен. Так же ведет себя сложная система Bi_2O_3 — Sb_2O_4 . Катализаторы, богатые сурьмой, малоактивны, но на них с высокой избирательностью (85%) выделяется $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$. На Bi_2O_3 — MoO_3 функции компонентов катализатора при синтезе $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$ разделены, Bi_2O_3 превращает C_3H_6 в аллильный радикал, а MoO_3 переводит аллильные радикалы в $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$. Смешанные системы, один из компонентов которых всегда отличается способностью к неполному окислению C_3H_6 , а другой характеризуется переменной валентностью, обладают малой суммарной удельной активностью.

Источником О-атомов в CH_3COCH_3 является H_2O , присутствующая в реакционной смеси, а не поверхностный О-атом оксида. Этот факт говорит о том, что CH_3COCH_3 формируется через гидратацию C_3H_6 до вторичного спирта и окислительное дегидрирование изопропанола. Изопропанол действительно окисляется до ацетона на типичных контактах синтеза CH_3COCH_3 из C_3H_6 (SnO_2 — MoO_3 , Co_3O_4 — MoO_3).

Для получения дополнительной информации о механизме окисления C_3H_6 оксидами приведем несколько примеров окисления C_3H_6 солями PdX_2 (d^8) и HgX_2 (d^{10}) в жидкой фазе. Комплексы $\text{Pd}(\text{II})$ в растворе HOAc в отсутствие NaOAc окисляют C_3H_6 в изопропенилацетат: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Pd}(\text{OAc})_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{C}(\text{OAc})=\text{CH}_2 + \text{Pd}^0 + \text{HOAc}$, тогда как добавка NaOAc , равная 1 моль/л, резко меняет направление реакции и получается аллилацетат: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Pd}(\text{OAc})_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OAc} + \text{Pd}^0 + \text{HOAc}$. Аналогичная ситуация имеет место и при окислении C_3H_6 солями HgX_2 . В водной среде C_3H_6 окисляется солями $\text{Hg}(\text{II})$ до ацетона: $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HgX}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3 + \text{Hg} + 2\text{HX}$, в растворах карбоновых кислот обычно образуется акролеин: $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Hg}(\text{OAc})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCHO} + \text{Hg}^0 + 2\text{HOAc}$, а в карбоновой кислоте выделяется ненасыщенный эфир: $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Hg}(\text{OAc})_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OAc} + \text{Hg}^0 + \text{HOAc}$.

Направление реакции окисления C_3H_6 солями $\text{M}(\text{II})$ зависит от основности ацидолиганда, симметрии и заряда комплексного иона. У C_3H_6 ВЗМО сосредоточена на C_1 -атоме, а НСМО локализована на C_2 -атоме олефиновой функции. Поэтому катионные комплексы PdX_2 и HgX_2 атакуют ВЗМО, а анионные комплексы PdX_3^- и HgX_3^- взаимодействуют с НСМО. Для солей s-металлов характерна реакция аллильного окисления C_3H_6 , ведущая к образованию ненасыщенного эфира, а для солей орбитальных d-металлов присуща реакция β-гидридного сдвига Н-атома от C_2 -атома к металлу, ответ-

ственная за формирование непредельного эфира. Далее, путем сопоставления работы *d*- и *s*-оксидов, *d*- и *s*-металлов найдем оптимальную конфигурацию катализатора (схема 94).

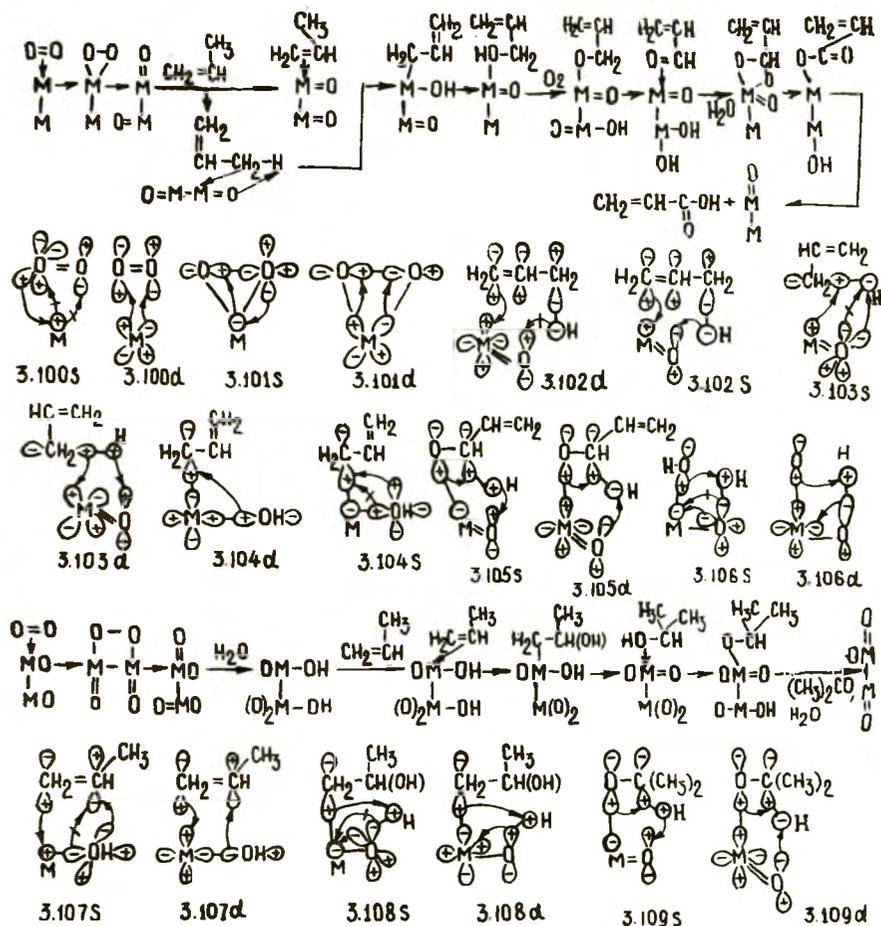


Схема 94. Окисление C_3H_6 на металлах и оксидах

На металлах и оксидах действует поверхностный оксид $M=O$. Поэтому механизм действия металлов и оксидов обусловлен симметрией, геометрией, заселением и энергией граничных орбиталей $M=O$. На металлах $M=O$ проявляет более слабые акцепторные и более сильные основные свойства, чем на оксидах. Синтез C_3H_4O из C_3H_6 состоит из 7 позиций (3.100—3.106). Процесс окисления, как обычно, начинается реакциями диссоциации O_2 и O_2^{2-} на O -атомы. *s*- и *d*-Оксиды реагируют с C_3H_6 по-разному. *s*-Оксиды отрывают H -атом от метильной группы путем взаимодействия всей молекулы C_3H_6 с $M=O$. Бутадиеновый π -эквивалент C_3H_6 совпадает по симметрии с *s*-оксидом (3.102) и не соответствует структуре *d*-оксида.

d-Оксид забирает Н-атом у метильной группы путем гетеролиза связи С—Н (3.103).

Далее аллильный комплекс взаимодействует с гидроксидом с выделением α , β -непредельного спирта. β -Гидридный сдвиг в алкоголятном комплексе приводит к продукту реакции акролеину. *d*-Оксиды в отличие от *s*-оксидов не встречаются запретов по симметрии при гетеролизе С—Н-связи. Поэтому *d*-оксиды, как правило, ведут процесс глубже, чем *s*-оксиды. *s*-Оксиды отрывают Н-атом от молекулы, не нарушая симметрии, только в том случае, если реагирующий фрагмент подобен бутадиеновому π -эквиваленту (см. главу 1). Поэтому d^0 -, d^5 -, d^{10} -оксиды (Cu_2O , MoO_3 , V_2O_5 , Fe_2O_3) отличаются высокой селективностью, но низкой активностью, а d^3 -, d^6 -, d^7 -, d^8 -оксиды (Co_3O_4 , CuO , Mn_2O_3 , Cr_2O_3) выделяются слабой селективностью, но повышенной активностью. Смешанные контакты показывают значительную активность и избирательность, так как содержат, как правило, *d*- и *s*-центры, обменивающиеся в процессе катализа промежуточными соединениями ($\text{CuO—Cu}_2\text{O}$, $\text{MoO}_3\text{—BiO}_3$, $\text{Co}_2\text{O}_3\text{—MoO}_3$).

Синтез ацетона из C_3H_6 включает пять ключевых ступеней (3.100—3.101, 3.106—3.109). После расчленения O_2 на О-атомы и гидроксирования поверхностных оксидов H_2O происходит внутрисферная реакция гидроксида с С=С-группой C_3H_6 . Затем σ -металлоорганическое соединение путем электрофильного замещения протоном переходит в изопропанол. Последний депротонируется, а алкоголят путем γ -гидридного сдвига превращается в ацетон. *s*-Оксиды селективнее *d*-оксидов в этой реакции потому, что без запретов по симметрии осуществляют ключевую стадию — γ -гидридный сдвиг, ведущий к продукту. На *s*-оксидах донором служит субстрат, а на *d*-центрах — поверхностный оксид (3.109).

Процессы в жидкой и газовой фазах имеют свои особенности. В газовой фазе нет внешнесферных лигандов, но имеются кластерные центры. Газофазные процессы обычно осуществляются при высокой температуре, способствующей участию неподделенной пары гетероатома в переходном состоянии. Жидкофазные реакции протекают при низких температурах, неблагоприятных для работы несвязывающей орбитали гетероатома в переходных состояниях. В высокотемпературных газофазных процессах барьеры симметрии преодолеваются путем привлечения неподделенной пары гетероатома, а в низкотемпературных жидкофазных процессах заслоны симметрии убираются посредством участия анионов среды.

Например, реакция π - и σ -лигандов на *s*-центрах запрещена по симметрии (3.110, 3.112). Однако *s*-катионы вырывают внешнесферные анионы, атакующие π -лиганд вместо внутри-

сферных (3.113, 3.115). В результате C_3H_6 окисляется как комплексами Pd(II), так и комплексами Hg(II). Тем не менее имеются специфические стадии, присущие лишь *s*- или *d*-катионам. На *s*-катионах не происходит β -гидридный сдвиг, запрещенный по симметрии (3.111), а на *d*-катионах не осуществляется реакция π — σ -эквивалента с $M-X$, противоречащая принципу сохранения узловой топологии (3.117) (схема 95).

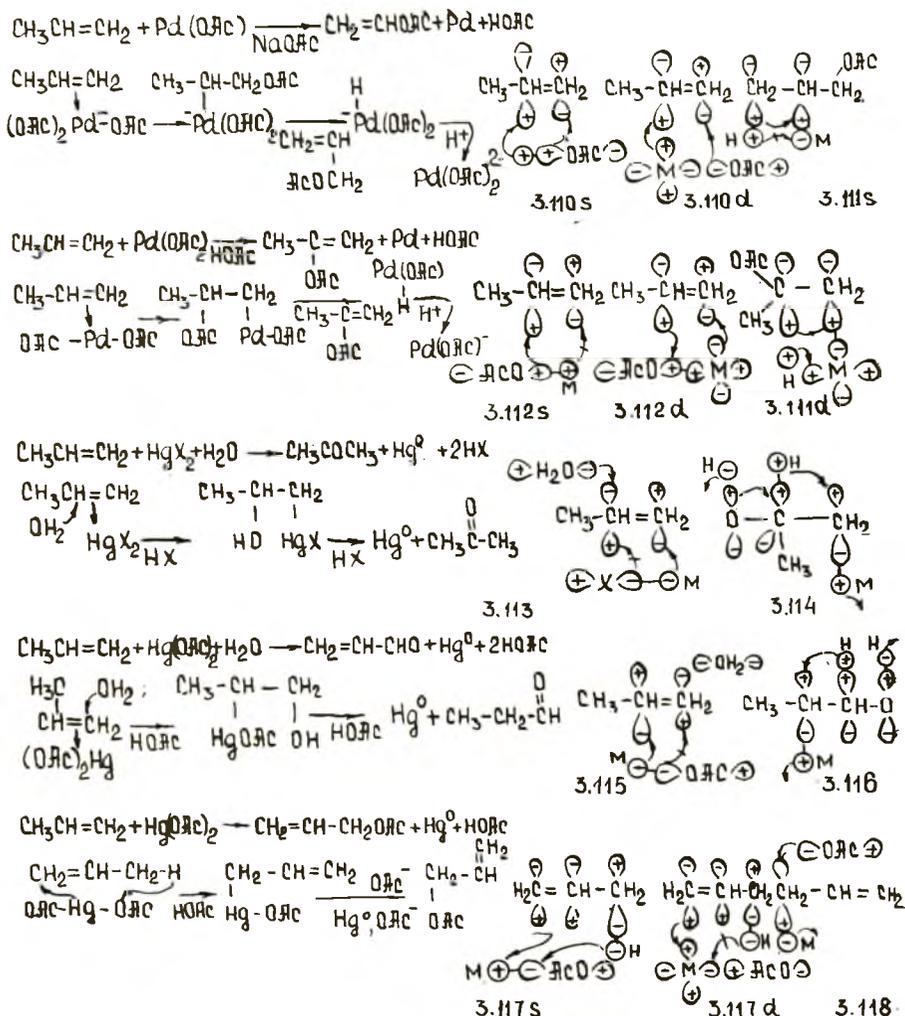
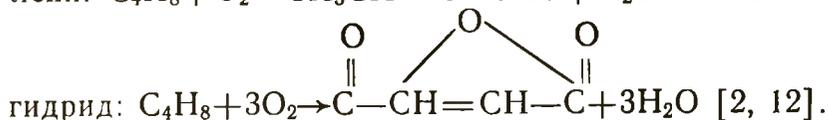


Схема 95. Окисление C_3H_6 комплексами

Окисление бутилена

При окислении бутилена получаются дивинил: $H_2C=CH-CH_2-CH_3 + 0,5O_2 \rightarrow H_2C=CH-CH=CH_2 + H_2O$, метилакролеин: $C_4H_8 + O_2 \rightarrow CH_3CH=CHCHO + H_2O$ и малеиновый ангидрид:



С усложнением органической молекулы возрастает число возможных превращений в окислительной среде при высоких температурах. Повышенная температура способствует ослаблению всех связей и, самое главное, снимает локализацию σ -связей, делает их более рыхлыми, диффузными. При выявлении направления реакции окисления большую помощь может оказать метод π -эквивалентов (см. главу 1). Дело в том, что d -металл может реагировать с $C=C$ -, $C-C$ - и $C-H$ -функциями, а s -металл встречает запреты по симметрии при гомолизе $C=C$ -, $C-C$ - и $C-H$ -связей. Поэтому на d -металлах органические молекулы быстрее сгорают до CO_2 и H_2O , чем на s -металлах.

На оксидах работают два типа центров: монооксид ($M=O$) и диоксид ($O=M=O$). Диоксид, как правило, действует на многовалентных зарядных оксидах, а монооксид — на низковалентных умеренно орбитальных оксидах. Симметрия граничных орбиталей d -монооксида совпадает по структуре с граничными контурами $C=C$ -, $C-C$ - и $C-H$ -групп, а конфигурация s -монооксида не соответствует топологии $C=C$ -, $C-C$ - и $C-H$ -связей. Поэтому d -монооксиды, как и d -металлы, эффективно разрушают молекулу и окисляют ее до CO_2 и H_2O . Однако скорость горения органических веществ на умеренно орбитальных d -монооксидах меньше, чем на орбитальных d -металлах, так как $C=C$ -, $C-C$ - и $C-H$ -связи на металлах подвергаются гомолизу, а на оксидах — гетеролизу (см. главу 1).

s -Монооксиды в отличие от d -оксидов не взаимодействуют с $C=C$ -, $C-C$ - и $C-H$ -связями и не разрушают их. Они могут забрать H -атом у субстрата только в аллильном положении путем взаимодействия с четырехатомным фрагментом молекулы, напоминающим по узловой структуре бутадиеновый π -эквивалент ($C=C-C=C$). Топологию бутадиенового π -эквивалента имеют фрагменты типа $CH_2=CH-CR_2-H$.

d -Монооксид в первую очередь отрывает наиболее кислый и наименее экранированный H -атом посредством взаимодействия с двухатомным этиленовым π -эквивалентом ($C-H$), а s -монооксид элиминирует H -атом только в аллильном положении путем сочетания с четырехатомным бутадиеновым π -эквивалентом ($CR_2=CR-CR-H$). Деструкцию молекулы ведут лишь d -оксиды, так как s -оксиды не могут разорвать $C-C$ -связь. d -Диоксиды в отличие от d -монооксидов и d -металлов не расчленяют связи $C=C$, $C-C$ и $C-H$, так как в переходном состоянии выступают в качестве донора, а субстрат — в роли акцептора электронной пары. s -Диоксиды в отличие от s -монооксидов и s -металлов разрушают $C=C$ -, $C-C$ - и $C-H$ -связи, так как в активированном комплексе вы-

полняют функции электрофила, а органическая молекула — нуклеофила. Диоксиды возникают обычно на зарядных многовалентных металлах при высокой температуре и повышенном P_{O_2}/P_R .

Необходимо отметить, что оксиды активируют бутилен путем донорно-акцепторного переноса электронов, создающего положительный заряд на субстрате и облегчающего взаимодействие с отрицательно заряженным O-атомом. Орбитальные металлы активируют бутилен посредством π -дативного переноса электронов, локализуя отрицательный заряд на органической молекуле и препятствующего сочетанию с O-атомом. Поэтому на металлах адсорбция олефина тормозит, а на оксидах ускоряет процесс окисления.

Посредством совместного применения правил симметрии, наименьшего движения, орбитального (зарядного) связывания и переноса спаренных электронов, характеризующих структуру, геометрию, заселение и энергию граничных орбиталей катализатора и органической молекулы, можно качественно выбрать оптимальные условия реакции окисления сложной молекулы. Когда соблюдаются перечисленные правила, рассматриваемая стадия протекает синхронно, если не выполняются — ступенчато. Согласованный процесс требует меньшую энергию активации, так как обеспечивает высокую степень компенсации энергии (χ): $\chi = \Sigma D_i - E^*/\Sigma D_i$, где E^* — энергия активации; D_i — сумма энергий разрываемых связей [2].

Металлические катализаторы проявляют высокую суммарную удельную каталитическую активность при окислении C_4H_8 до CO_2 и H_2O , уменьшающуюся в ряду $Pt, Pd \gg Ag$. На Ag C_4H_8 горит при $200^\circ C$, а на Pt и Pd — при 100 . Порядок по C_4H_8 на Pt и Pd отрицательный и колеблется в пределах $0,2-0,4$, а по O_2 — положительный ($0,8-1,0$).

На оксидах при избытке воздуха эффективно осуществляется изомеризация C_4H_8 . Из α - C_4H_8 формируется β - C_4H_8 , из *цис*- создаются *транс*- C_4H_8 . При $500^\circ C$ $\alpha \rightarrow \beta$ -переходы наблюдаются на простых оксидах $CuO, V_2O_5, NiO, MoO_3, WO_3, ZnO, Sb_2O_4, P_2O_5$. При $425^\circ C$ изомеризацию ведут сложные системы $Bi_2O_3-MoO_3, Fe_2O_3-MoO_3, Bi_2O_3-Fe_2O_3-MoO_3$; при $350^\circ C$ — $V_2O_5-MoO_3$; при $240-270^\circ C$ — $Co_3O_4-MoO_3$; при $135-210^\circ C$ — SnO_2-MoO_3 .

Удельная активность лучших оксидов на 3 порядка меньше, чем металлов (Pt, Pd). На большинстве оксидов основным продуктом мягкого окисления α - C_4H_8 является дивинил. При $500^\circ C$ селективность по этому продукту превышает 30% на $MnO_2, SnO_2, Cr_2O_3, Bi_2O_3, In_2O_3$. Менее селективны $NiO, Co_2O_3, V_2O_3, CuO$. Доля C_4H_6 в продуктах реакции n - C_4H_8 с O_2 про-

ходит через максимум с повышением температуры и числа координированных О-атомов $\text{Mo}_2\text{O}_5 > \text{MoO}_2 > \text{MoO}_3$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_3\text{O}_4$. На Fe_2O_3 при 365°C C_4H_6 формируется с избирательностью 65%. Повышенной избирательностью неполного окисления при $350\text{--}400^\circ\text{C}$ отличается Cu_2O . $n\text{-C}_4\text{H}_8$ дает $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$, а изобутилен образует $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$. Выход метилакролеина на Cu_2O достигает 80%.

Среди оксидов на носителе (фаянсе) при $300\text{--}550^\circ\text{C}$ наибольшей активностью характеризуются умеренно орбитальные d -оксиды NiO , Co_3O_4 , MnO_2 , CuO ; менее активны SnO_2 , Ag_2O , Bi_2O_3 , In_2O_3 , V_2O_5 , Cr_2O_3 ; малоактивны зарядные s^0 -, d^0 -, d^5 -, d^{10} -оксиды ZnO , CdO , La_2O_3 , PbO_2 , WO_3 , MoO_3 , Sb_2O_4 , Al_2O_3 , MgO . На Cu_2O образуется метилвинилкетон, на Fe_2O_3 — дивинил, на V_2O_5 — малеиновый ангидрид. На $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—MoO}_3$ при $450\text{--}550^\circ\text{C}$ из α - и β - C_4H_8 получается C_4H_6 , а изо- C_4H_8 дает метилакролеин при 400°C . При окислении $n\text{-C}_4\text{H}_8$ на $\text{V}_2\text{O}_5\text{—P}_2\text{O}_5$ при 450°C выделяется малеиновый ангидрид (выход 75%, степень превращения 80—85%). Без P_2O_5 выход малеинового ангидрида на V_2O_5 при $400\text{--}440^\circ\text{C}$ составляет всего 20%. На $\text{P}_2\text{O}_5\text{—V}_2\text{O}_5\text{—SiO}_2$ при полном превращении C_4H_8 селективность по малеиновому ангидриду достигает 72%. Направление реакции C_4H_8 с O_2 зависит от температуры. Так, на $\text{Co}_3\text{O}_4\text{—MoO}_3$ при $130\text{--}106^\circ\text{C}$ из $\alpha\text{-C}_4\text{H}_8$ получается метилэтилкетон, при 180°C уксусная кислота, а при 400°C — малеиновый ангидрид. Избирательность по C_4H_8 при окислении $n\text{-C}_4\text{H}_8$ на $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—Sb}_2\text{O}_4$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—MoO}_3\text{—P}_2\text{O}_5$ увеличивается с уменьшением отношения $P_{\text{O}_2}/P_{\text{C}_4\text{H}_8}$. На $\text{SnO}_2\text{—MoO}_3$ и $\text{Co}_3\text{O}_4\text{—MoO}_3$ в атмосфере O_2 C_4H_8 превращается в метилэтилкетон. Доказано, что C_4H_8 сначала подвергается гидратации до спирта, который затем окисляется в насыщенный кетон.

Сопоставление скоростей поверхностного восстановления сложных оксидов и реокисления восстановленной поверхности O_2 со скоростями стационарно протекающего каталитического процесса показывает, что в процессе участвуют поверхностные анионы кислорода. Кинетика суммарного превращения изо- C_4H_8 на простых оксидах описывается уравнением $W = kP_{\text{C}_4\text{H}_8}^m P_{\text{O}_2}^n$, где $1 > m > 0$, $1 > n > 0$. При окислении C_4H_8 на C_4H_6 на CuO $m = -0,5$, а процесс окисления C_4H_8 в метилвинилкетон тормозится продуктом реакции. ИК-спектроскопические данные свидетельствуют о двух формах адсорбированного C_4H_8 . Слабые обратимые формы адсорбции C_4H_8 в виде σ - и π -аллильных комплексов приводят к продуктам мягкого окисления. Прочные необратимые формы адсорбции C_4H_8

карбонатного ($\text{M—O—C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$, $\text{M} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{C=O}$) и карбоксилат-

ного ($\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OM} \end{array}$) типов дают продукты деструктивного и глубокого окисления. На CuO , катализирующем глубокое окисление, C_4H_8 адсорбируется преимущественно необратимо. *d*-Оксид в первую очередь реагирует с $\text{C}=\text{C}$ -связью, на которой расположена ВЗМО. При этом разрывается $\text{C}=\text{C}$ -связь и формируются поверхностные карбонаты и карбоксилаты Cu(II) . Адсорбция $\alpha\text{-C}_4\text{H}_8$ на Cu_2O , катализирующем мягкое окисление, главным образом обратимая. *s*-Оксид в отличие от *d*-оксида предпочтительно отрывает H-атом в аллильном положении.

Для выявления причин образования на Cu_2O метилвинилкетона, на Fe_2O_3 — дивинила, а на V_2O_5 — малеинового ангидрида рассмотрим совокупность промежуточных и активированных комплексов окисления пропилена на оксидах.

На схемах 96, 97 представлены механизмы изомеризации (3.119—3.123), синтеза дивинила (3.119—3.126), метилвинилкетона (3.119—3.122, 3.126—3.128) и малеинового ангидрида (3.119—3.122, 3.126—3.132). α — β -Изомеризация осуществляется в 4 этапа. Все процессы в окислительной среде стартуют стадиями диссоциации O_2 и O_2^{2-} на атомы. Затем O-атом в составе поверхностного оксида $\text{M}=\text{O}$ отрывает аллильный H-атом от субстрата. *s*- и *d*-Оксиды элиминируют H-атомы по-разному. *s*-Оксиды взаимодействуют с четырехатомным фрагментом $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{H}$ (3.121), а *d*-оксиды — с двухатомной $\text{C}-\text{H}$ -связью (3.122). Заканчивается процесс изомеризации электрофильным демеаллированием σ -металлоорганического соединения (3.123).

Синтез дивинила из $n\text{-C}_4\text{H}_8$ состоит из семи этапов (3.119—3.126). На первых четырех стадиях осуществляется изомеризация $\alpha\text{-C}_4\text{H}_8$ в $\beta\text{-C}_4\text{H}_8$. Далее *d*- и *s*-оксиды отрывают аллильный H-атом от $\beta\text{-C}_4\text{H}_8$. Причем *s*-оксиды реагируют с бутадиеновым π -эквивалентом ($\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{H}$), а *d*-оксиды — с этиленовым π -эквивалентом ($\text{C}-\text{H}$) (см. главу 1). На следующей стадии происходит γ -гидридный сдвиг, ведущий к продукту реакции дивинилу и осуществляемый также проще *s*-оксидами, чем *d*-оксидами. Поэтому *s*-оксиды типа Fe_2O_3 (d^5) ведут синтез дивинила легче *d*-оксидов. Fe_2O_3 отличается от Cu_2O и V_2O_5 кислотностью. Cu_2O более основной, а V_2O_5 более кислый, чем Fe_2O_3 .

На основном *s*-оксиде (Cu_2O) осуществляется синтез метилвинилкетона. На ключевой стадии происходит нуклеофильное демеаллирование σ -металлоорганического соединения с образованием α , β -ненасыщенного спирта (3.127). На Fe_2O_3 и V_2O_5 на этой позиции имеет место электрофильное демеалли-

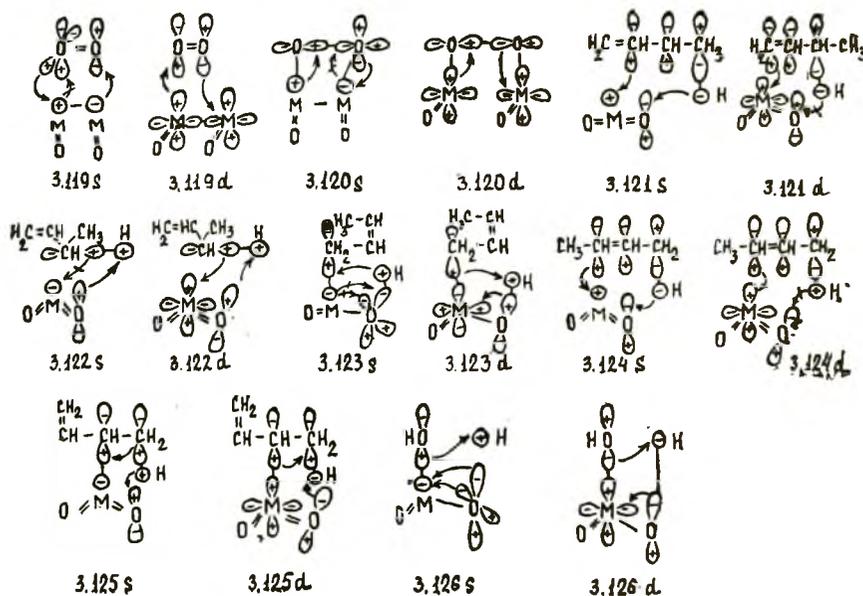
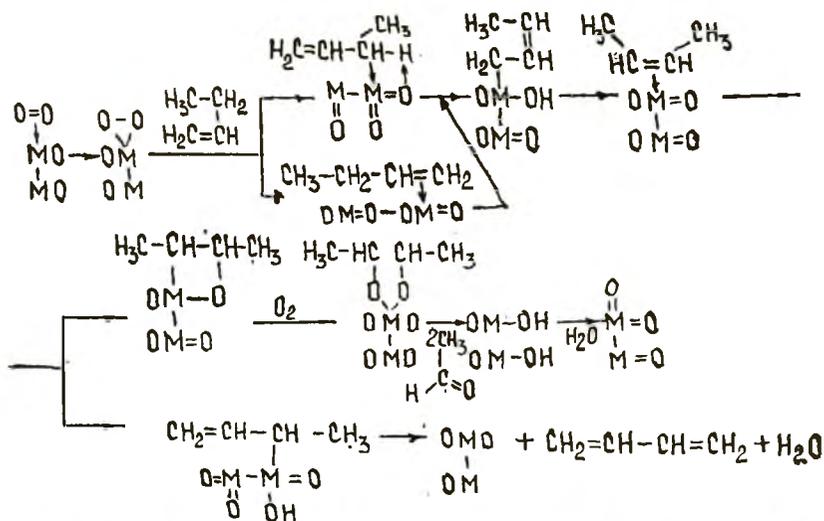


Схема 96. Изомеризация и окислительное дегидрирование C_4H_8

рование с выделением $\beta-C_4H_8$. Для осуществления нуклеофильного деметаллирования необходимы гидроксил-ионы, имеющиеся на основном оксиде Cu_2O и отсутствующие на кислых оксидах Fe_2O_3 и особенно на V_2O_5 .

На кислом s -оксиде $V_2O_5 (d^0)$ получается малеиновый ангидрид. Важнейшей стадией этого направления является взаимодействие карбонильной группы α, β -ненасыщенного альдегида с $M=O$. О-атом в α, β -ненасыщенном альдегиде отличается высокой зарядной основностью. Для обеспечения избирательной атаки $M=O$ на $C=O$ группу необходим зарядный катион, способный в переходном состоянии образовать прочную связь

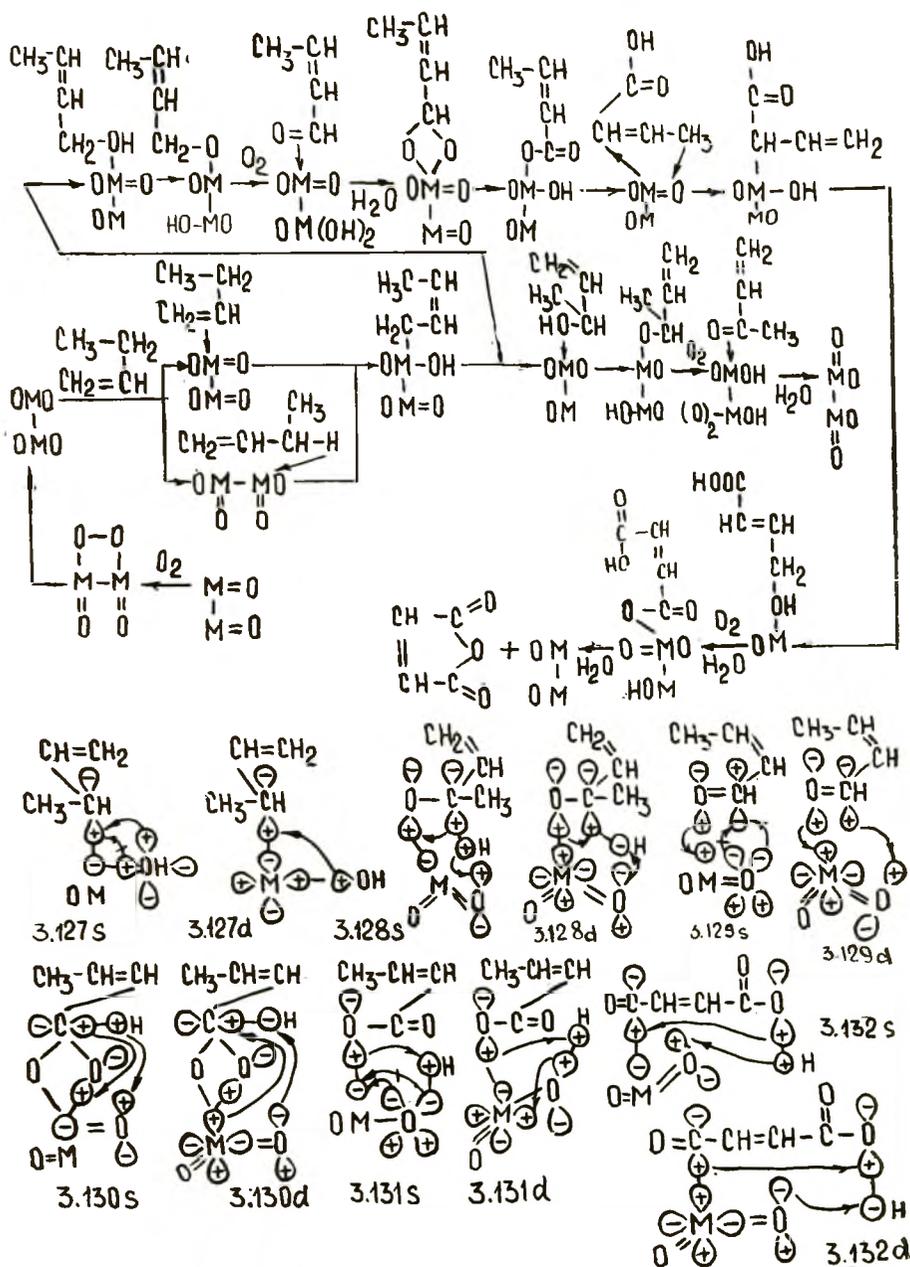
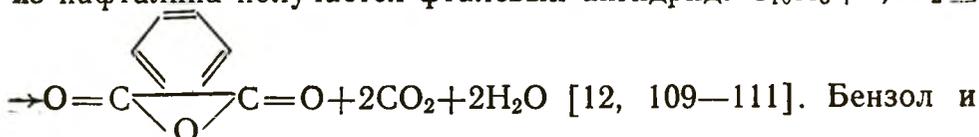
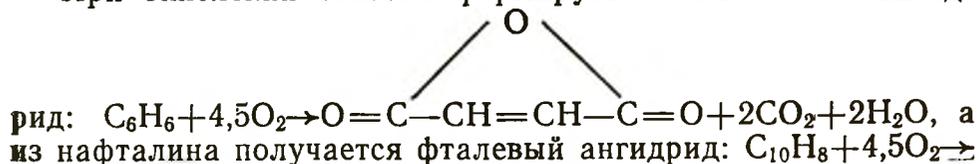


Схема 97. Синтез C₄H₆O и C₄H₂O₃ из C₄H₈

с O-атомом карбонильной системы. Возможно, поэтому на V₂O₅ с высокой избирательностью получается малеиновый ангидрид. Он формируется путем последовательного окисления метильных функций. Причем одна из них превращается в карбоксильную, другая — в карбонильную группу, взаимодействие которых приводит к малеиновому ангидриду.

Окисление бензола и нафталина

При окислении бензола формируется малеиновый ангид-



нафталин вследствие сопряжения π -связей отличаются отсутствием полярности, высокой кинетической и термодинамической устойчивостью (ароматичностью). Согласно правилу Хюккеля [25], повышенной стабильностью обладают моноциклические карбоциклы, имеющие в плоской замкнутой системе $(4n+2\pi)$ -электронов (n — целое число). Если в сопряжении принимают участие $4n$ π -электронов, то карбоцикл является нестабильным (антиароматичным). При окислении бензола и нафталина разрываются $C=C$ - и $C-H$ -связи. *d*-Монооксиды ($M=O$) расчленяют как $C=C$ -, так и $C-H$ -группы. Эту работу выполняют и *s*-диоксиды ($O=M=O$). *d*-Диоксиды и *s*-монооксиды вследствие нарушения правил симметрии не разрушают $C=C$ - и $C-H$ -связи.

d-Монооксиды формируются на низковалентных орбитальных и умеренно орбитальных металлах, а *s*-диоксиды создаются при высокой температуре на многовалентных зарядных элементах. Орбитальные и умеренно орбитальные оксиды характеризуются высоким окислительно-восстановительным потенциалом, а зарядные оксиды — низким потенциалом. Поэтому на *d*-оксидах органические вещества окисляются быстрее и при более низкой температуре, чем на *s*-оксидах. Монооксидный ($M=O$) и диоксидный ($O=M=O$) центры различаются полярностью. В диоксидном центре ($O=M=O$) оба O -атома равноценны, а в монооксиде ($M=O$) O -атом имеет отрицательный, а M -атом — положительный заряд. Диоксиды легче реагируют с неполярными $C-C$ - и $C=C$ -связями, а монооксиды с полярными $C-C$ -, $C=C$ - и $C-H$ -группами. *s*-Диоксиды отличаются от *d*-монооксидов большей селективностью, так как промежуточные полярные кислородсодержащие соединения проще окисляются *d*-оксидами, чем *s*-оксидами. Кроме того, с увеличением глубины окисления усиливается акцепторная способность промежуточных соединений, препятствующая окислению *s*-диоксидами.

Учитывая приведенные свойства *s*- и *d*-моно- и диоксидов,

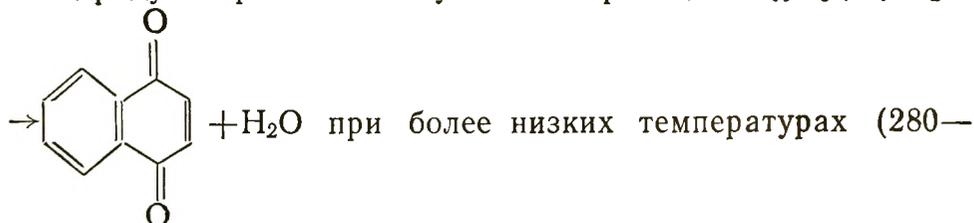
а также бензола и нафталина, проанализируем важнейшие закономерности окисления C_6H_6 и $C_{10}H_8$. На металлах C_6H_6 окисляется до CO_2 и H_2O . Скорость горения C_6H_6 на металлах падает в ряду $Pt > Ru > Pd > Ag > Au$. На большинстве оксидов получаются главным образом CO_2 и H_2O . Последовательность удельной каталитической активности оксидов при $400^\circ C$ выглядит так: $Co_3O_4 > Mn_2O_3 > Cr_2O_3 > NiO > CuO > Fe_2O_3 > > SnO_2 > V_3O_8 > TiO_2 > V_2O_5 > ThO_2 > ZnO > Bi_2O_3 > Nb_2O_3 > > WO_3 > Ta_2O_3 > ZrO_2 > MoO_3 > Sb_2O_4$. В указанном ряду контактов удельная каталитическая активность при $400^\circ C$ снижается на 5—6 порядков, а температура одинаковой активности изменяется на $540^\circ C$ (от 170 до 700). Наиболее избирательными оксидами являются V_2O_5 , MoO_3 и WO_3 . На этих контактах при 400 — $450^\circ C$ формируется малеиновый ангидрид с селективностью 35—40% (V_2O_5), 42—44 (MoO_3), 28—30 (WO_3). Среди продуктов окисления C_6H_6 в небольших количествах обнаружены фенол, гидрохинон и хинон.

Кинетика окисления C_6H_6 характеризуется уравнением Марса — Ван-Кревелена: $W = k_{O_2} P_{O_2} k_{C_6H_6} P_{C_6H_6} / (k_{O_2} P_{O_2} + v) (1 + K_{H_2O} P_{H_2O}) k_{C_6H_6} P_{C_6H_6}$. Порядок реакции по C_6H_6 растет с увеличением энергии $M-O$. Зависимость удельной каталитической активности оксидов при варьировании энергии связи $M-O$ проходит через максимум. Избирательность по малеиновому ангидриду возрастает при усилении связи поверхностных O -атомов. Промышленные контакты синтеза малеинового ангидрида содержат несколько оксидов. В смешанной системе $V_2O_5-MoO_3$ активность симбатна селективности по малеиновому ангидриду. Выход малеинового ангидрида на сложном контакте достигает 62%.

Неполное каталитическое окисление нафталина является одним из важнейших методов синтеза фталевого ангидрида. Самую высокую общую активность проявляют Co_2O_3 , CuO , Mn_2O_3 , V_2O_5 , U_3O_8 . Наибольшую селективность по фталевому ангидриду обнаруживают V_2O_5 , WO_3 и MoO_3 . Селективность на V_2O_5 достигает 80—90%. Избирательность оксидов Co_2O_3 , CuO , NiO , Fe_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 весьма мала. Промежуточное положение по величине селективности занимают оксиды U_3O_8 , Mn_2O_3 , Cr_2O_3 , Nb_2O_5 . В рабочем состоянии катализаторы содержат оксиды в разной степени окисления. Причем смешанные системы активнее и избирательнее высших простых оксидов. Так, удельная активность V_2O_5 при $390^\circ C$ в отношении реакции окисления $C_{10}H_8$ до $C_8H_4O_3$ на порядок выше, чем V_2O_5 . До температуры $550^\circ C$ окисление $C_{10}H_8$ на V_2O_5 протекает по гетерогенному механизму без участия радикально-цепных стадий.

Высокой активностью при $450^\circ C$ характеризуются сложные

контакты $V_2O_5-TiO_2$, $V_2O_5-SnO_2$, $WO_3-P_2O_5-V_2O_5$, $V_2O_5-K_2SO_4-SiO_2$. Последний контакт применяют в промышленности. Однако хорошие результаты показывает и плавленный V_2O_5 , обеспечивающий 80—90% селективность по фталевому ангидриду. Нафтахинон получается по реакции $C_{10}H_8 + 1,5O_2 \rightarrow$



300°C), чем фталевый ангидрид (290—550°C).

Для выяснения причины, почему высоковалентные зарядные оксиды V_2O_5 , MoO_3 и WO_3 проявляют повышенную избирательность, но низкую активность, а низковалентные умеренно орбитальные оксиды Co_2O_3 , CuO , NiO показывают слабую избирательность, но высокую активность, проанализируем базис промежуточных и активированных комплексов процесса окисления C_6H_6 (3.133—3.146). Механизмы окисления нафталина и бензола близки. Орбитальные диаграммы (3.133—3.139) характеризуют работу *s*- и *d*-диоксидов, а рисунки (3.133—3.134, 3.140—3.146) демонстрируют поведение *s*- и *d*-монооксидов. Синтез малеинового ангидрида на диоксидных центрах состоит из 7 ключевых этапов. За стартовыми стадиями диссоциации O_2 и O_2^{2-} следуют гомолиз $C=C$ -группы и γ -гидридный сдвиг в гемалкоголятном комплексе, конструирующие неустойчивый *o*-бензохинон. Таким способом окисляются четыре *C*-атома бензола и получается циклическая непредельная тетракетоновая система. Последняя посредством диссоциации $C-C$ -связи превращается в непредельный дикетонный дикарбоксилат, окислительное декарбоксилирование которого приводит к малеату. Малеиновый ангидрид формируется в результате элиминирования малеатом оксида (схемы 98—99).

Из диаграмм (3.133—3.139) следует, что ключевые стадии (3.135—3.138) *s*-диоксид выполняет лучше *d*-диоксида, так как на *s*-диоксидах субстрат является донором, а на *d*-диоксидах — акцептором.

На монооксидных центрах синтез малеинового ангидрида включает 9 маркирующих позиций. Следом за головными ступенями диссоциации O_2 и O_2^{2-} происходит гетеролиз $C=C$ -группы и α -сдвиг *C*-атома к кислороду с образованием гемгликолята. Далее гемгликолят путем диссоциации $C-C$ -связи превращается в диеновый α -диальдегид. Повторная диссоциация второй $C=C$ -связи приводит к выделению α -диальдегида и

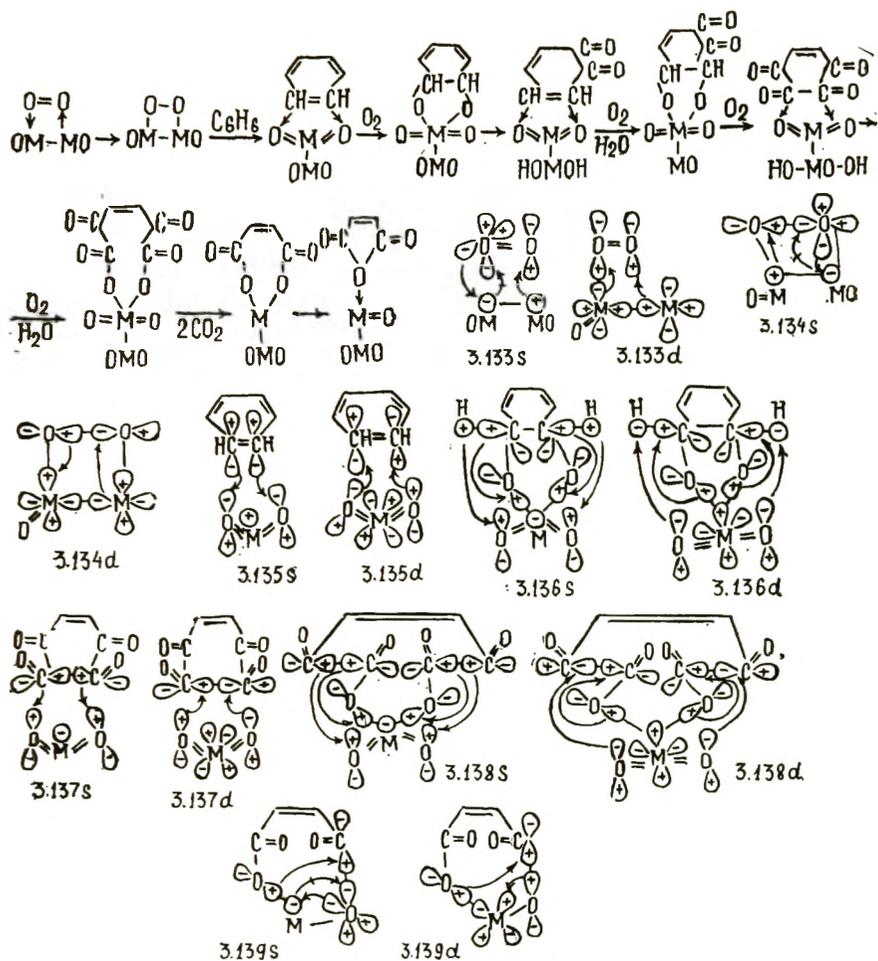


Схема 98. Синтез $C_4H_2O_3$ из C_6H_6 на MO_2

непредельного γ -дальдегида. Моноеновый γ -дальдегид окисляется до непредельного γ -альдегидкарбоксилата, превращающегося в ненасыщенную γ -альдегидкарбоновую кислоту. Продукт реакции — малеиновый альдегид — выделяется из малеата.

Из диаграммы (3.140—3.146) вытекает, что *d*-монооксиды этот маршрут окисления бензола до малеинового ангидрида ведут проще *s*-монооксидов. Так как *d*-монооксиды в отличие от *s*-монооксидов не встречают запретов по симметрии при окислении малеинового ангидрида до CO_2 , то *d*-монооксиды менее селективны, чем *s*-монооксиды. Относительно низкий выход (62%) малеинового ангидрида даже на лучших оксидах обусловлен участием в каталитическом процессе напряженных циклических структур, способствующих деструкции.

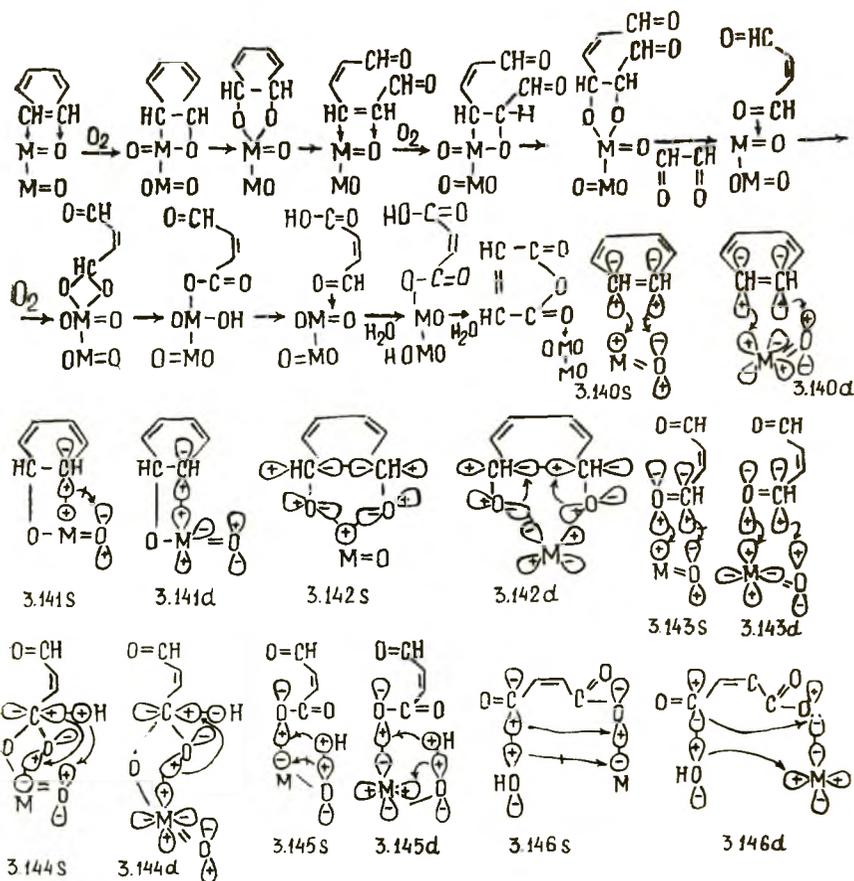
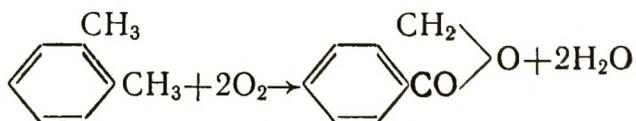
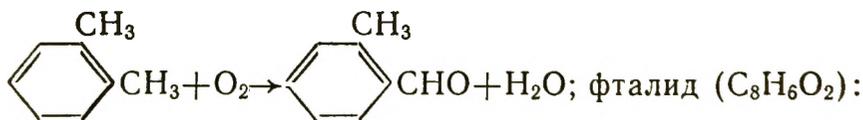


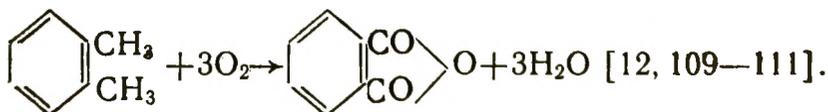
Схема 99. Синтез $C_4H_2O_3$ из C_6H_6 на $M=O$

Окисление алкилбензолов

При окислении *o*-ксилола (C_8H_{10}) получаются *o*-толуиловый альдегид (C_8H_8O):



и фталевый ангидрид ($C_8H_4O_3$):



Производные бензола полярны, но благодаря сопряжению π -связей характеризуются высокой термодинамической стабильностью (ароматичностью). По Хюккелю [25], высокую стабильность имеют моноциклические карбоциклы, обладающие в плоской замкнутой системе $(4n+2)$ π -электронами (n — целое число). Карбоциклы, имеющие $4n$ π -электронов, нестабильны (антиароматичны).

Металлы активируют ароматические соединения путем π -дативного переноса электронов, увеличивающего отрицательный заряд на ядре и препятствующего взаимодействию с O-атомом (см. главу 1). Оксиды активируют производные бензола посредством донорно-акцепторного перехода электронов, повышающего положительный заряд в цикле и стимулирующего сочетание с O-атомом.

Донорные заместители (OH, NH₂, NHR, NR₂, OR, NHC(O)R, R, Ar), стабилизирующие бензониевый катион C₆H₆M⁺, снижают энергию переходного состояния взаимодействия производных бензола с оксидом. Напротив, электрофильные заместители (CN, CO₂H, CO₂R, CHO, COR, NO₂, NR₃⁺, SO₃H, SO₂OR), дестабилизирующие бензониевый ион, увеличивают энергию активированного комплекса реакции образования σ -комплекса с оксидом. Металлы в отличие от оксидов не обладают положительным зарядом. Поэтому донорные заместители, помогающие реакции арена с оксидом, отрицательно влияют на реакцию его с металлом. Наоборот, акцепторные заместители, ингибирующие реакцию арена с оксидом, активируют реакцию его с металлом.

Металл, как и оксид, при формировании σ -комплекса с ареном дестабилизирует его, так как нарушает его ароматичность. Оксид снижает число π -электронов, а металл повышает количество π -электронов в замкнутой системе. Нуклеофильные заместители, имеющие неподеленные электроны (OH, NH₂, NHR, NR₂, OR, NHC(O)R), стабилизируют бензониевый катион, так как возмещают кольцу пару электронов, ушедшую на взаимодействие с оксидом. Электрофильные заместители (ON, CO₂H, CO₂R, CHO, COR, NO₂, SO₃H, SO₃R), напротив, стабилизируют σ -комплексы металла с аренами, так как забирают у кольца лишнюю пару π -электронов, появившуюся при координации с металлом.

Ксилолы — полярные соединения, поэтому каталитический процесс ведут полярные s - и d -монооксиды. d -Монооксиды характеризуются симметрией аллильного π -эквивалента. Поэтому d -монооксиды относительно легко расщепляют C=C; C—C и C—H-связи. s -Монооксиды имеют топологию этиленового π -эквивалента, вследствие этого они не разделяют C=C-, C—C- и C—H-связи. Структура этиленового π -эквивалента

помогает *s*-монооксидам отрывать от субстратов Н-атом лишь в аллильном положении. По этой причине *d*-монооксиды менее селективны, так как подвергают деструкции органическую молекулу.

Суммарная (по всем направлениям) удельная активность у Pt при 300°C на 3--4 порядка выше, чем у наиболее активных оксидов (Co₃O₄, CuO). *o*-Ксилол на Pt при 300°C сгорает до CO₂ и H₂O. По суммарной удельной активности оксиды располагаются так: Co₃O₄ > CuO > V₂O₅ > Cr₂O₃ > MnO₂ > Fe₂O₃ > SnO₂ > TiO₂ > NiO > MoO₃ > ZnO. Рабочая температура в приведенном ряду возрастает на 150°C (от 200 до 350°C). По величине селективности неполного окисления оксиды при 300°C образуют другой ряд: TiO₂ > MoO₃ > V₂O₅ > NiO > Fe₂O₃ > CuO > Co₃O₄ > ZnO, SnO₂. Повышенную избирательность и активность проявляет V₂O₅, а оксиды SnO₂, ZnO показывают и слабую производительность, и плохую селективность.

Избирательность превращения алкилбензолов на V₂O₅—TiO₂ в кислородсодержащие продукты зависит от взаимного расположения метильных групп у ароматического цикла [12, 109—111]. Окисление толуола, *m*- и *n*-ксилолов, псевдокумола протекает с низкой селективностью вследствие элиминирования изолированных заместителей путем декарбонилирования и декарбоксилирования продуктов их окисления. Окисление метилбензолов с заместителями в *орто*-положении осуществляется на V₂O₅—TiO₂ с высокой избирательностью по кислородсодержащим продуктам с исходным числом С-атомов. В механизме окисления метилбензолов решающую роль играет реакция внутримолекулярной циклизации промежуточных продуктов окисления заместителей в *орто*-положении, предотвращающая их окислительное элиминирование. Высокая селективность образования ангидридов фталевой и пиромелитовой кислот из *o*-ксилола и дурола обычно связана с образованием промежуточных веществ с фурановым циклом, количественно превращающихся в ангидридный. По относительной реакционной способности на V₂O₅—TiO₂ арены располагаются в ряд дурол > *n*-ксилол > *o*-ксилол > толуол > псевдокумол > бензол.

Начальная скорость окисления *o*-C₈H₁₀ на оксидах выше рабочей. Селективность и активность исходного и работающего контактов имеют обратное соотношение. Эффект реакционной среды особенно заметен на Co₃O₄, MnO₂, NiO и отсутствует на MoO₃, TiO₂, ZnO. Реакционная смесь приводит к уменьшению количества координированных О-атомов до стационарного значения, зависящего от $P_{C,H} / P_{O_2}$ и температуры. Методом ЭПР показано, что компоненты реакции C₈H₁₀ и O₂ переводят

V(V) в V(IV), и $C_{V(V)}/C_{V(IV)}$ определяется $P_{C_8H_8}/P_{C_8H_4O}$ (V(IV) парамагнитен, V(V) диамагнитен). С увеличением $P_{C_8H_8}/P_{C_8H_4O}$ повышается отношение $C_8H_8O/C_8H_4O_3$.

Методом меченых атомов (изотоп C входил в метильную группу C_8H_{10}) с использованием V_2O_5/Al_2O_3 установлено, что при формировании диметилмалеинового ангидрида метильные группы $o-C_8H_{10}$ не затрагиваются, а в образовании фталевого ангидрида, напротив, метильные радикалы принимают активное участие. В реагирующей системе реализуются два пути реакции C_8H_{10} с O_2 , различающиеся первичными промежуточными продуктами. В одном из них на первых шагах процесса в работу вступают метильные группы $o-C_8H_{10}$, а ароматический скелет остается нетронутым. В другом в первую очередь реагируют C-атомы бензольного кольца, а метильные радикалы $o-C_8H_{10}$ не затрагиваются. Смешанный $V_2O_5-TiO_2$ при низком отношении $V_2O_5/TiO_2 < 0,2$ предпочтительно окисляет ядро, а при высоком ($> 0,2$) проявляет высокую селективность по отношению к метильным группам. В богатых по V_2O_5 системах на поверхности находится $VO_2-TiO_2-V_2O_5$, в бедных — $VO_2-TiO_2-V_2O_3$ [111].

При каталитическом окислении $o-C_8H_{10}$ и восстановлении поверхностных оксидов $o-C_8H_{10}$ формируются одни и те же продукты. Глубина окисления $o-C_8H_{10}$ определяется степенью заполнения поверхности катализатора O-атомами. Распределение продуктов окисления на V_2O_5 , Co_3O_4 , Fe_2O_3 зависит от времени окисления адсорбированных $o-C_8H_{10}O_2$ и продолжительности восстановления поверхностных оксидов $o-C_8H_{10}$. При увеличении времени окисления адсорбированных $o-C_8H_{10}O_2$ возрастает доля продуктов глубокого окисления; наоборот, при повышении продолжительности восстановления поверхностных оксидов растет количество продуктов мягкого окисления. Селективность по бензальдегиду при окислении толуола симбатна избирательности по o -толуилловому альдегиду при окислении o -ксилола. Зависимость удельной каталитической активности оксидов в реакции окисления $o-C_8H_{10}$ от энергии связи M—O проходит через максимум. Повышенной активностью и селективностью по фталевому ангидриду характеризуются смешанные и нанесенные контакты $V_2O_5-TiO_2$, $SnO_2-V_2O_5$, $V_2O_5-K_2SO_4-SiO_2$. На последнем катализаторе при $310^\circ C$ выход фталевого ангидрида составляет 52%, а малеинового ангидрида — 15. При $370^\circ C$ основными продуктами являются o -толуилловый альдегид и фталевый ангидрид. В низкотемпературном режиме ($290-310^\circ C$) формируется только o -толуилловый альдегид. С ростом P_{H_2O} селективность по C_8H_8O увеличивается, а по $C_8H_4O_3$ падает. Добавки оксидов типа Bi_2O_3 к V_2O_5 и MoO_3 , повышающих избирательность окис-

ления пропилена, не влияют на характер окисления $o\text{-C}_8\text{H}_{10}$. Направление реакции окисления $o\text{-C}_8\text{H}_{10}$ на $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ зависит от содержания V_2O_5 . На 0,02% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ получается только $o\text{-C}_8\text{H}_8\text{O}$, а на 0,4% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ образуются $o\text{-C}_8\text{H}_8\text{O}$ и $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$.

Дополнительные сведения о причинах высокой селективности V_2O_5 и низкой селективности CuO , Co_3O_4 можно найти, если проанализировать базис промежуточных соединений и активированных комплексов окисления $o\text{-C}_8\text{H}_{10}$ до o -толуилового альдегида, фталида и фталевого ангидрида на оксидах (3.147—3.154). d -Монооксиды преимущественно атакуют $\text{C}=\text{C}$ -связь ядра вследствие активирующего влияния метильных групп o -ксилола. Каталитический конвейер синтеза фталевого ангидрида состоит из 8 повторяющихся позиций. Как обычно, на всех позициях для сопоставления представлена работа d - и s -монооксидов. На стартовых стадиях происходит расчленение O_2 и O_2^{2-} на O -атомы. Затем $\text{M}=\text{O}$ отрывает H -атом от одной из метильных групп. s -Оксиды элиминируют H -атом путем взаимодействия с четырехатомным бутадиеновым π -эквивалентом ($\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{H}$), а d -оксиды — с двухатомным этиленовым π -эквивалентом ($\text{C}-\text{H}$). На этой позиции формируется o -ксилольный комплекс, образующий как η^1 -, так и η^7 -связи. Возможно, поэтому V_2O_5 , WO_3 и MoO_3 плохо ведут аллильное окисление без оксидов типа Bi_2O_3 . При бензильном окислении добавки таких оксидов не приводят к увеличению селективности. Для аллильного окисления требуются три вакантных места (η^3), для бензильного — семь (η^7) (см. главу 1). Оксиды типа Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , SnO_2 , P_2O_5 , стабилизирующие высоковалентные состояния оксида переходного металла и снижающие его окислительную способность, уменьшают и координационное число поверхностных оксидов. При образовании η^3 -связи Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , SnO_2 , P_2O_5 оказывают положительный эффект, а при формировании η^7 — отрицательный (схема 100).

Внутрисферное нуклеофильное деметаллирование σ -бензильного комплекса гидроксид-ионом приводит к o -толуиловому спирту. Далее o -толуиловый спирт депротонируется и дегидрируется до o -толуилового альдегида. Окислительное дегидрирование o -толуилового алкоголята на s -монооксидах происходит легче, чем на d -монооксидах. На s -оксидах органическая молекула является донором, а на d -монооксидах — акцептором.

После превращения метильной группы в альдегидную в окислительный процесс на s -монооксидах вступает вторая метильная группа, так как дальнейшее окисление альдегидной системы запрещено правилом симметрии. На d -монооксидах

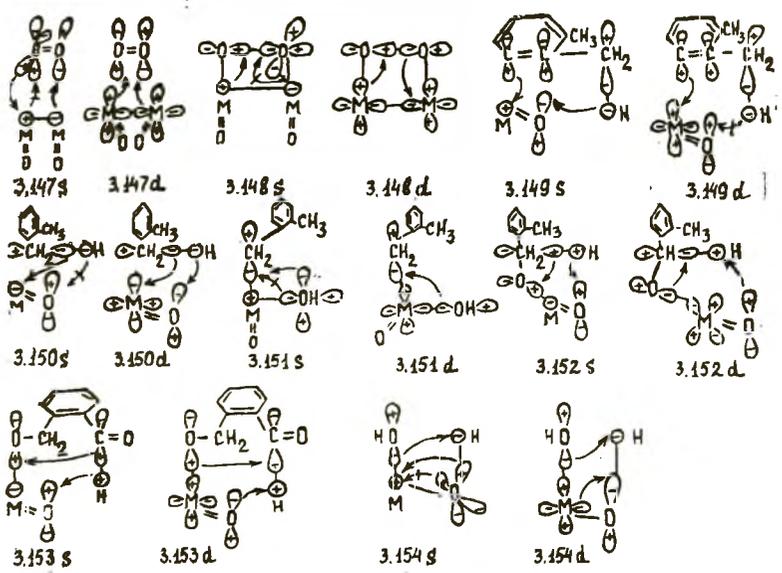
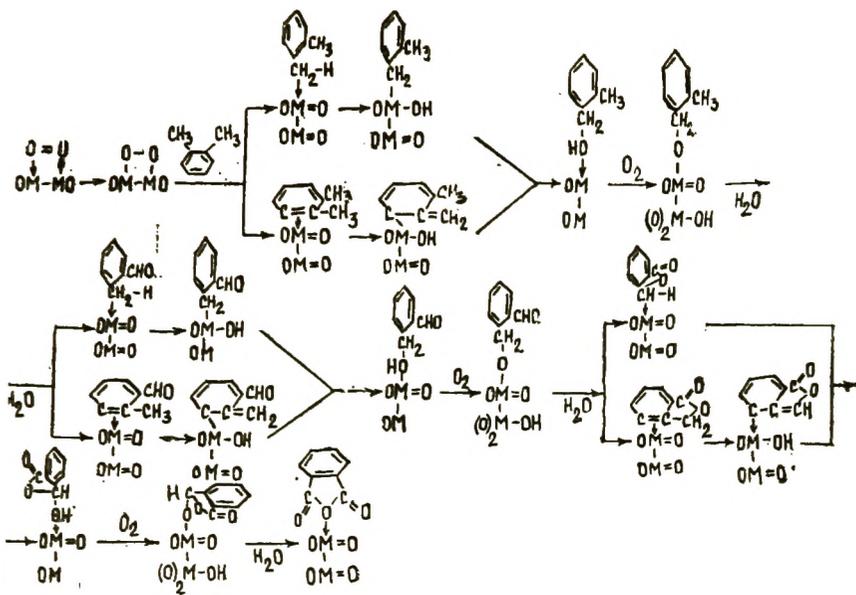


Схема 100. Окисление *o*-ксилола

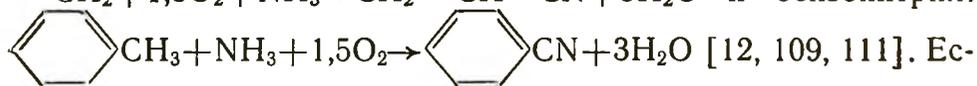
протекает дальнейшее окисление *o*-толуилового альдегида в *o*-толуиловую кислоту и декарбоксилирование. На *s*-оксидах метильная функция *o*-толуилового альдегида последовательно окисляется в *o*-оксотолуиловый спирт и фталид. Фталид формируется из *o*-оксотолуилового алкоголята в результате гидридного сдвига Н-атома альдегида к О-атому $M=O$. На *s*-оксидах органический лиганд служит донором, а на *d*-оксидах — акцептором. Фталид подобным способом окисляется до фталевого ангидрида. Из орбитальной схемы следует, что мягкое

окисление метильных групп *s*-оксиды ведут легче *d*-оксидов. *d*-Оксиды проще проводят окисление ядра, активированного метильными функциями.

Бензильное окисление V_2O_5 ведет лучше, чем WO_3 и MoO_3 , а аллильное окисление, наоборот, WO_3 и MoO_3 осуществляют эффективнее V_2O_5 . Это обусловлено тем, что олефины отличаются от аренов меньшим редокс-потенциалом, и WO_3 , MoO_3 имеют более низкий окислительно-восстановительный потенциал, чем V_2O_5 . Поэтому V_2O_5 применяют для окисления аренов, а WO_3 , MoO_3 — олефинов. Суммарная активность с увеличением редокс-потенциала оксида непрерывно возрастает, а селективность проходит через максимум. Дело в том, что оксиды с низким редокс-потенциалом (Bi_2O_3 , SnO_2 , Sb_2O_3 , TiO_2) окисляют при помощи *s*-диоксидного центра, а оксиды со средним и особенно с высоким редокс-потенциалом действуют посредством *s*- и *d*-монооксидных центров. *s*-Диоксидный ($O=M=O$) и *d*-монооксидный ($M=O$) центры имеют симметрию аллильного π -эквивалента и реагируют с $C=C$ -связью кольца. Поэтому *s*-диоксиды и *d*-оксиды осуществляют деструкцию арена. Симметрия *s*-монооксидов характеризуется этиленовым π -эквивалентом. *s*-Монооксиды реагируют с бутадиеновым π -эквивалентом и осуществляют только аллильное или бензильное окисление.

Окислительный аммонолиз пропилена и алкилбензолов

При окислении пропилена и алкилбензолов на оксидах в присутствии NH_3 получается акрилонитрил: $CH_3-CH=CH_2 + 1,5O_2 + NH_3 \rightarrow CH_2=CH-CN + 3H_2O$ и бензонитрил:



Если вместо неустойчивой альдегидной группы ($-CHO$) в присутствии NH_3 формируется устойчивая нитрильная функция ($-CN$), то окислительный аммонолиз отличается от окисления повышенной избирательностью. Механизмы окисления и окислительного аммонолиза подобны и различаются лишь тем, что в присутствии NH_3 на ранних стадиях формируется не связь $C-O$, а $-C-N$. В качестве нуклеофила при окислительном аммонолизе выступает не только зарядный O -атом, но и менее зарядная NH_2 -группа.

Селективными катализаторами для окислительного аммонолиза C_3H_6 , как и при окислении C_3H_6 , являются смешанные системы, содержащие, по крайней мере, два разных оксида. Как правило, катализаторы содержат оксиды *p*-элементов P_2O_5 , As_2O_5 , Sb_2O_4 , Bi_2O_3 , SnO_2 и оксиды *d*-элементов Bi_2O_3 —

MoO_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{—Sb}_2\text{O}_4$, $\text{UO}_3\text{—Sb}_2\text{O}_4$, $\text{SnO}_2\text{—Sb}_2\text{O}_4$. Простые оксиды показывают низкую селективность. Удельная активность при 480°C уменьшается в ряду $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{SnO}_2 > \text{MoO}_3 > \text{WO}_3 > \text{Sb}_2\text{O}_5$, Bi_2O_3 , а избирательность снижается в обратном направлении: $\text{MoO}_3 > \text{WO}_3 \gg \text{SnO}_2$, Fe_2O_3 .

На практике окислительный аммонолиз ведут на $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—MoO}_3$ при $400\text{—}500^\circ\text{C}$ и стехиометрическом соотношении реагентов. При степени превращения $40\text{—}50\%$ селективность равна $75\text{—}80\%$. Активность и селективность $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—MoO}_3$ при варьировании $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ проходит через острый максимум, соответствующий $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3 = 1$. Если на простых оксидах активность и селективность изменяются антибатно, то на смешанных контактах ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—MoO}_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—WO}_3$) активность и селективность изменяются симбатно.

Реакция окислительного аммонолиза пропилена имеет первый порядок по C_3H_6 , нулевой по O_2 и не тормозится продуктом. При варьировании P_{NH_3} скорость реакции проходит через максимум. В области низких P_{NH_3} возрастает выход карбонильных соединений. Введение в реакционную смесь акролеина при низком P_{NH_3} приводит лишь к увеличению выхода CO_2 . При высоких P_{NH_3} весь введенный акролеин превращается в акрилонитрил. В присутствии NH_3 акролеин в продуктах наблюдается лишь в малых количествах. Поэтому акролеин, по-видимому, не является промежуточным продуктом окислительного аммонолиза пропилена. Аммиак препятствует образованию акролеина, т. е. связи C—O .

Методом меченых атомов установлено, что образование акрилонитрила из пропилена на $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—MoO}_3$ и Cu_2O проходит через формирование и разрушение промежуточного аллильного комплекса. В реакции участвуют O -атомы и NH -группы, возникающие при взаимодействии NH_3 с O -атомами. Формирование O -атомов и NH -групп проходит быстро. На оксидах встречается прочная и слабая адсорбция олефинов и NH_3 . Прочная адсорбция наблюдается для бутадиена, акролеина и NH_3 . Теплоты адсорбции составляют $80\text{—}120$ кДж/моль. Предварительное восстановление катализатора вызывает уменьшение прочной адсорбции, и существует линейная зависимость между уменьшением максимума адсорбции и степенью восстановления. Слабая адсорбция обычна для олефинов, бутадиена, NH_3 и акролеина. Количество слабо адсорбированных форм обычно в два раза больше прочных.

Пропилен адсорбируется диссоциативно с образованием H -атома и σ - или π -аллильной группы. Центры прочной адсорбции не удаляются предварительным восстановлением до 400°C . Предполагается, что слабая и прочная адсорбция происходит на оксидах разных металлов. Прочную адсорбцию

осуществляют *p*-оксиды, а слабую — *d*-оксиды. Между тепловой и энтропией адсорбции C_3H_6 наблюдается линейная зависимость. Чем отрицательнее энтропия адсорбции, тем меньше активность и больше селективность катализатора. Катализаторы с низкими теплотами и энтропиями адсорбции и высокой подвижностью C_3H_6 неактивны.

Оксиды атакуют у C_3H_6 либо связь $C=C$, либо связь $C-H$. Оксиды, взаимодействующие с $C=C$ -связью, осуществляют деструкцию молекулы и полное окисление через комплексы

карбонатного типа $\left(M-O-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}, M \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} C=O \right)$. Оксиды,

реагирующие с $C-H$ -связью в аллильном положении, формируют непрочные аллильные комплексы, превращающиеся в акрилонитрил.

Установлена качественная корреляция между активностью катализаторов на основе MoO_3 и долей кратных связей $M=O$ ($900-1000\text{ см}^{-1}$). Малоактивные системы не имеют таких связей.

На оптимальных катализаторах окислительного аммонолиза в отсутствие C_3H_6 NH_3 окисляется до N_2 , а C_3H_6 без NH_3 окисляется до акролеина. Между каталитической активностью оксидов в реакции окисления NH_3 и окислительного аммонолиза наблюдается линейная зависимость.

При окислении C_3H_6 до акролеина и при окислительном аммонолизе C_3H_6 до акрилонитрила применяются, как правило, смешанные оксиды на основе $MoO_3-Vi_2O_3$. Для окисления алкилбензолов до ароматических альдегидов и для окислительного аммонолиза аренов до ароматических нитрилов используются обычно смешанные оксиды на основе $V_2O_5-TiO_2$, $V_2O_5-SnO_2$. На $V_2O_5-TiO_2$ и $V_2O_5-SnO_2$ в избытке O_2 и NH_3 при $430-450^\circ C$ толуол, этилбензол и кумол на 95% превращаются в бензонитрил, из ксилолов на V_2O_5/Al_2O_3 и $V_2O_5-SnO_2$ при $360-395^\circ C$ в зависимости от P_{C_3}/P_{NH_3} и температуры выделяется толунитрил или динитрил. Нитрильная группа дезактивирует вторую метильную группу алкилбензолов. Поэтому динитрилы формируются при более высоких температурах и P_{O_2}/P_{NH_3} . *o*-Ксилолы в отличие от *m*- и *p*-ксилолов на $V_2O_5-SnO_2$ дают фталимид (65—75%).

Толуол, как и пропилен, адсорбируется в двух формах. При прочной адсорбции оксид реагирует с $C=C$ -связями арена, при непрочной — с $C-H$ -связью в бензильном положении. H -атом в аллильном положении активируется олефиновой функцией, а в бензильном — ароматическим кольцом. Бензильный, как и аллильный, комплекс далее в зависимости от P_{NH_3}/P_{O_2} реагирует или с NH_2 -группами, или с O -атомами.

Взаимодействие аллила или бензила с О-атомами приводит к альдегиду, а с NH₂-группой — к нитрилу. Прочная адсорбция, формирующаяся за счет С=С-связи, ведет к деструкции арена.

Аммиак влияет на скорость полного окисления и окислительного аммонолиза. Скорость суммарного процесса и селективность при высоких P_{NH_3} не зависят от P_{NH_3} , но при малых P_{NH_3} селективность и скорость глубокого окисления аренов падают с увеличением P_{NH_3} . При окислении и окислительном аммонолизе ксилолов количество образующихся альдегидных и нитрильных групп возрастает симбатно отношению P_{O_2}/P_R . Возрастанию избирательности по динитрилам способствует увеличение расстояния между метильными группами, P_{NH_3} и P_{H_2O} . о-Ксилол легче превращается во фталимид, чем в динитрил.

Методом π -эквивалентов (см. главу 1) можно найти оксиды, предпочитающие взаимодействие с С=С-связью и С—Н-связями пропилена и арена. Оксиды, реагирующие с С=С-связями, осуществляют деструкцию и глубокое окисление углеводорода, а оксиды, атакующие С—Н-связи в бензильном и аллильном положениях, ведут мягкое окисление. *d*-Монооксиды, характеризующиеся симметрией аллильного π -эквивалента, сочетаются с С=С-группой, а *s*-монооксиды, имеющие структуру олефинового π -эквивалента, координируются с бутадиеновым π -эквивалентом (аллильной или бензильной системой). Поэтому *d*-оксиды (Co₃O₄, Mn₂O₃, NiO, CuO) не применяются для окисления и окислительного аммонолиза пропилена и алкилбензолов. Зарядные *s*-оксиды SnO₂, TiO₂, Sb₂O₄, Bi₂O₃ малоактивны из-за низкого окислительно-восстановительного потенциала. Умеренно зарядные *s*-оксиды (V₂O₅, WO₃, UO₃, MoO₃), отличающиеся высокой избирательностью и активностью в мягком окислении, характеризуются промежуточным окислительно-восстановительным потенциалом.

Оксиды *p*-элементов SnO₂, TiO₂, Bi₂O₃ и Sb₂O₃ играют роль лигандов, регулирующих кислотно-основные свойства, окислительно-восстановительный потенциал и координационное число поверхностных оксидов *d*-элементов. Олефины отличаются от аренов более низким окислительно-восстановительным потенциалом. Поэтому при окислении аренов и окислительном аммонолизе применяются контакты на основе V₂O₅, а для аналогичных реакций олефинов используются смешанные системы, содержащие WO₃, MoO₃. Оксид V₂O₅ — более сильный окислитель, чем WO₃ и MoO₃. Бензильный Н-атом отличается от аллильного Н-атома более высокой кислотностью, поэтому аллильное окисление ассистируют более основные оксиды, чем бензильное окисление. На *s*-оксидах с низким окислительно-

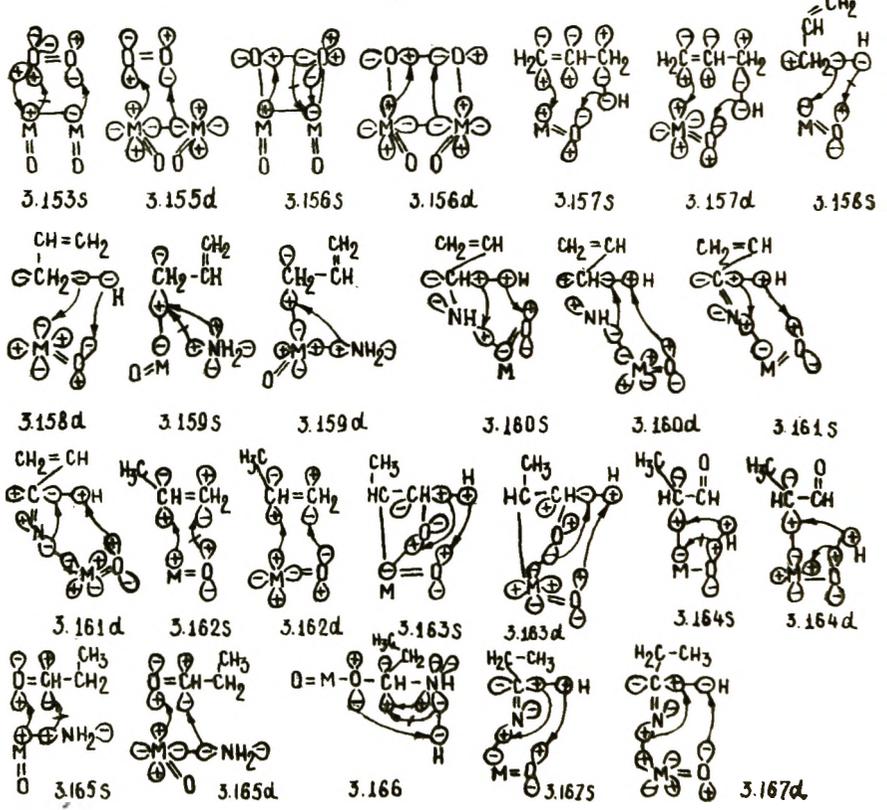
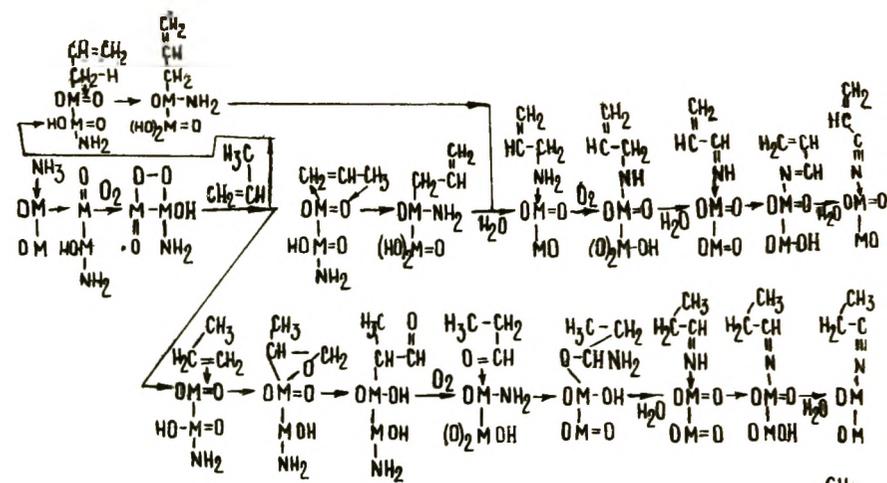


Схема 101. Окислительный аммонолиз C_3H_6

восстановительным потенциалом действует поверхностный диоксид $O=M=O$, характеризующийся симметрией аллильного π -эквивалента. s -Диоксиды, появляющиеся при высокой температуре и P_{O_2} , в отличие от s -монооксидов реагируют с $C=C$ -группой и, подобно d -монооксидам, ведут деструктивное окисление.

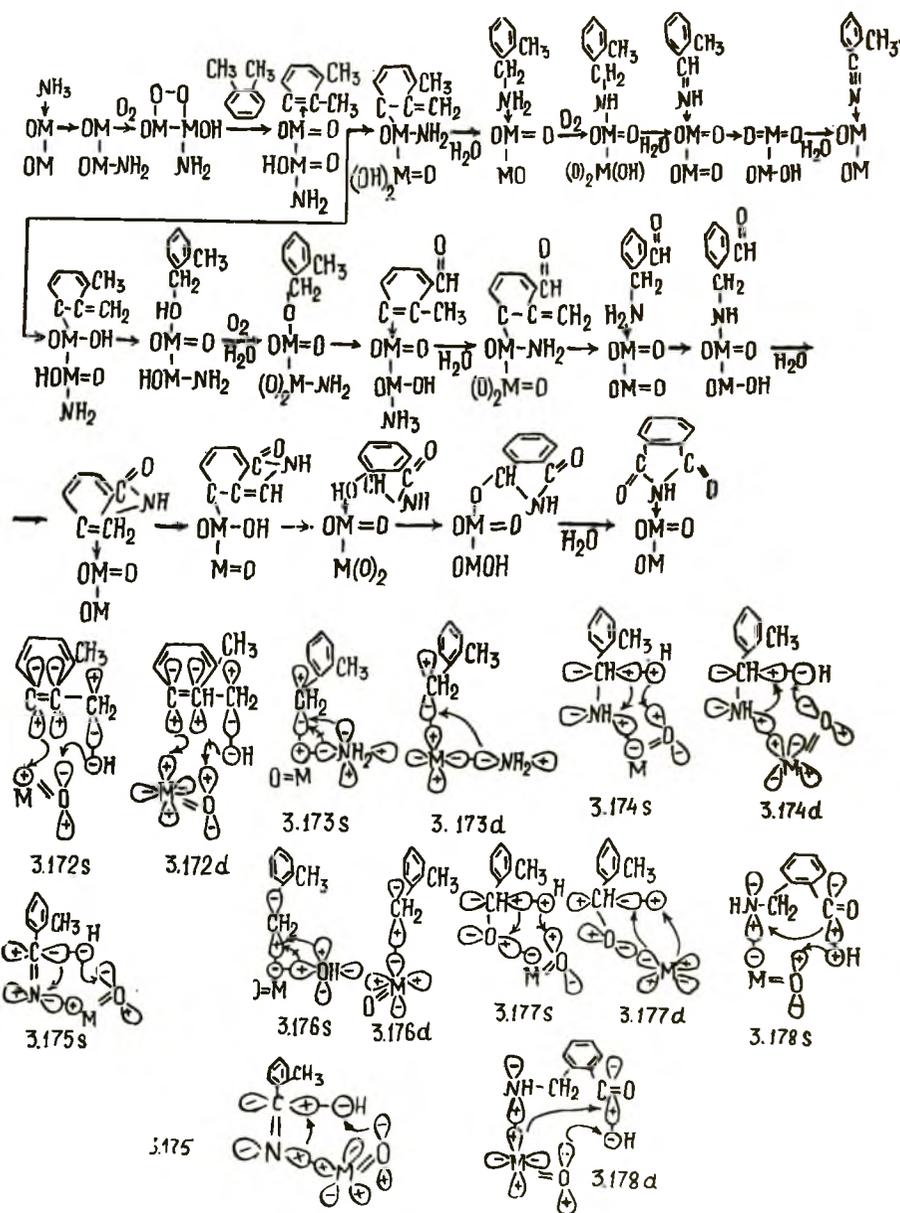


Схема 103. Окислительный аммонолиз ксилола

Из *o*-ксилола на *s*-монооксидах получается либо *o*-толунитрил (3.172—3.175), либо фталимид (3.176—3.178). Направление реакции зависит от температуры и соотношения P_{O_2}/P_{NH_3} .

У пропилена и ксилолов ВЗМО является π -связь $C=C$, поэтому *d*-монооксиды и *s*-диоксиды, обладающие симметрией аллильного π -эквивалента, реагируют не $C-H$ -связью в аллильном и бензильном положении, а $C=C$ -функцией. *s*-Диоксиды (Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , SnO_2 , TiO_2) обладают низким редокс-потенциа-

лом, *s*-монооксиды (V_2O_5 , MoO_3 , WO_3) — средним, а *d*-монооксиды (Co_2O_3 , NiO , CuO , Mn_2O_3) — высоким. Поэтому при увеличении окислительной способности оксида скорость суммарного процесса непрерывно возрастает, а селективность неполного окисления проходит через максимум.

* * *

В работе рассмотрены катализаторы и механизмы окисления H_2 , CO , NH_3 , SO_2 , ROH , C_2H_4 , олефинов, алканов, бензола, алкилбензолов и окислительный аммонолиз олефинов и аренов. Направление и скорость реакции зависят от природы катализатора, соотношения реагентов и температуры. При помощи орбитальных правил удается объяснить характерные черты окисления разных веществ на различных катализаторах. *d*- и *s*-Металлы, *d*- и *s*-монооксиды, *d*- и *s*-диоксиды характеризуются различными структурами и энергиями граничных орбиталей. Путем сопоставления симметрии и энергии граничных орбиталей катализаторов и субстратов удается в ряде случаев установить причину высокой избирательности и активности катализаторов. В процессах окисления действуют металлические *d*- и *s*-центры, *s*- и *d*-монооксидные, *s*- и *d*-диоксидные центры, адсорбированные O_2 , и пероксид. Металлические *d*-центры относительно легко активируют O_2 и разрушают гомолитически $C-H$, $C-C$ - и $C=C$ -связи. Направление атаки зависит от расположения ВЗМО и стерических факторов. *d*-Контакты, как правило, высокоактивны, но малоселективны. Металлические *s*-центры плохо активируют O_2 и не разрушают $C-H$, $C-C$ - и $C=C$ -связи. Они обычно малоактивны и неизбирательны. Только при окислении неполярного этилена *s*-металлы оказываются полезными вследствие того, что окисляют органические молекулы адсорбированным пероксидом, а не O -атомами. *d*-Монооксиды, как и *d*-металлы, разрушают $C=C$ -, $C-C$ - и $C-H$ -связи, но с меньшей скоростью, чем металлы, так как гетеролиз этих групп протекает медленнее гомолиза. Они, как и металлы, высокоактивны, но малоселективны. *s*-Монооксиды не диссоциируют $C=C$ -, $C-C$ - и $C-H$ -связей, а лишь отрывают H -атом в аллильном или бензильном положении. Поэтому они малоактивны, но высокоселективны.

s-Диоксиды расчлняют $C=C$ -, $C-C$ - и $C-H$ -связи, но с низкой скоростью, так как характеризуются слабым редокс-потенциалом. При варьировании редокс-потенциала оксидов окислительная активность непрерывно возрастает, а селективность проходит через максимум, вследствие того что оксиды типа Vi_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 с низким редокс-потенциалом окисляют *s*-диоксидным, оксиды с повышенным потенциалом Co_2O_3 , Mn_2O_3 , CuO — *d*-монооксидным, а оксиды с умеренным потенциалом — *s*-монооксидным центром.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сокольский Д. В. Гидрирование в растворах. Алма-Ата: Наука, 1979. 362 с.
2. Боресков Г. К. Избранные статьи. Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1982. 250 с.
3. Киперман С. Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 350 с.
4. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М.: Химия, 1976. 462 с.
5. Дорфман Я. А. Жидкофазный катализ. Алма-Ата: Наука, 1981. 360 с.
6. Полторацк О. М. Лекции по теории гетерогенного катализа. М.: МГУ, 1968. 130 с.
7. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа, 1978. 346 с.
8. Чувылкин Н. Д., Жидомиров Г. М. — В кн.: Итоги науки и техники: Кинетика и катализ. М.: ВИНТИ, 1980, т. 8, с. 3—100.
9. Темкин О. Н. Химия и технология металлокомплексного катализа. М.: МИТХТ, 1980, 410 с.
10. Моисеев И. И. π -Комплексы в жидкофазном окислении олефинов. М.: Наука, 1970. 315 с.
11. Голодец Г. И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. Киев: Наукова думка, 1977. 354 с.
12. Голодец Г. И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ. Киев: Наукова думка, 1978. 367 с.
13. Зимараев К. И. — Кинетика и катализ, 1980, т. 21, № 2, с. 295—310.
14. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А. Координация и гидрирование на металлах. Алма-Ата: Наука, 1975. 220 с.
15. Миначев Х. М., Антошин Г. В., Шпиро Е. С. Фотоэлектронная спектроскопия и ее применение в катализе. М.: Наука, 1981. 210 с.
16. Гейтс Б., Кетцир Д., Шуйт Г. Химия каталитических процессов. М.: Мир, 1981. 550 с.
17. Слинкин А. А. — В кн.: Итоги науки и техники: Кинетика и катализ. М.: ВИНТИ, 1982, т. 10, с. 3—115.
18. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ. М.: Мир, 1980. 420 с.
19. Яцимирский К. Б. и др. Биологические аспекты координационной химии. Киев: Наукова думка, 1979. 350 с.
20. Крылов О. В., Киселев В. Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М.: Химия, 1981. 285 с.

21. *Накамура А., Цуцуи М.* Принципы и применение гомогенного катализа. М.: Мир, 1983. 220 с.
22. *Берсукер И. Б.* Строение и свойства координационных соединений. М.: Химия, 1971. 280 с.
23. *Щукарев С. А.* Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1974. 580 с.
24. *Чаркин О. П.* Стабильность и структура газообразных неорганических молекул, радикалов и ионов. М.: Наука, 1980. 300 с.
25. *Пирсон Р.* Правила симметрии в химических реакциях. М.: Мир, 1979. 588 с.
26. *Клопман Г* — В кн.: Реакционная способность и пути реакций. М.: Мир, 1977, с. 63—180.
27. *Хадсон Р. Ф.* — Там же, с. 181—260.
28. *Ола Дж. А.* — Там же, с. 261—281.
29. *Кукушкин Ю. Н., Бобоходжаев Р. Н.* Закономерность транс-влияния. М.: Наука, 1977. 310 с.
30. *Шонов Д., Андреев А.* Химическая связь при адсорбции и катализе. Металлы. София: ВАИ, 1975. 278 с.
31. *Лебедев Н. Н.* Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1981. 610 с.
32. *Ахметов Н. С.* Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1975. 670 с.
33. *Некрасов Б. В.* Основы общей химии. М.: Химия, 1974. 625 с.
34. *Яцимирский К. Б.* — Теорет. и эксп. химия, 1974, т. 10, с. 44—52.
35. *Жигач А. Ф., Стасиневиц Д. С.* Химия гидридов. Л.: Химия, 1969. 676 с.
36. *Казанский В. Б.* — Журн. Всесоюзн. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, 1977, т. 22, № 5, с. 506—514.
37. *Шилов А. Е.* — Там же, с. 521—540.
38. *Лихолобов В. А., Ермаков Ю. И.* — Кинетика и катализ, 1980, с. 21, № 4, с. 904—920.
39. *Закумбаева Г. Д.* Взаимодействие органических соединений с поверхностью металлов VIII группы. Алма-Ата: Наука, 1978. 300 с.
40. *Гильдебранд Е. И., Фасман А. Б.* Скелетные катализаторы в органической химии. Алма-Ата: Наука, 1982. 133 с.
41. *Клабуновский Е. И., Веденяпин А. А.* Асимметрический катализ. Гидрогенизация на металлах. М.: Наука, 1980. 210 с.
42. *Сокольский Д. В., Носкова Н. Ф.* Катализаторы типа Циглера — Натта в реакции гидрирования. Алма-Ата: Наука, 1977. 117 с.
43. *Маквиллин Ф. Дж.* Гомогенное гидрирование в органической химии. М.: Химия, 1980. 140 с.
44. *Коффи Р. С.* — В кн.: Аспекты гомогенного катализа. М.: Мир, 1973, с. 7—95.
45. *Ермаков Ю. И., Захаров В. А., Кузнецов Б. Н.* Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. М.: Наука, 1980. 250 с.
46. *Джеймс Б.* Гомогенное гидрирование. М.: Мир, 1976. 340 с.
47. *Сокольский Д. В., Друзь В. А.* Введение в теорию гетерогенного катализа. М.: Высшая школа, 1981. 200 с.
48. *Сокольский Д. В., Сокольская А. М.* Металлы — катализаторы гидрогенизации. Алма-Ата: Наука, 1970. 245 с.
49. *Сокольская А. М.* Родий — катализатор гидрогенизации. Алма-Ата: Наука, 1974. 390 с.
50. *Сокольский Д. В., Закумбаева Г. Д.* Адсорбция и катализ на металлах VIII группы. Алма-Ата: Наука, 1973. 320 с.
51. *Сокольский Д. В., Жубанов К. А.* Гидрирование растительных жиров. Алма-Ата: Наука, 1972. 216 с.
52. *Пак А. М., Сокольский Д. М.* Селективное гидрирование непредельных оксосоединений. Алма-Ата: Наука, 1983. 232 с.

53. Сокольский Д. В., Сокольская А. М., Закумбаева Г. Д., Попова Н. М., Жубанов К. А. Катализаторы гидрогенизации. Алма-Ата: Наука, 1975. 250 с.
54. Сокольская А. М., Анисимова Н. В. Гидрогенизация соединений с сопряженными углерод-углеродными кратными связями. Алма-Ата: Наука, 1972. 98 с.
55. Анчевская М. Н. Влияние катионов щелочных металлов на адсорбционные и каталитические свойства платиновой черни. — Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Алма-Ата: КазГУ, 1975.
56. Надиров Н. К., Слуцкий Р. Л. Каталитическое гидрирование и гидрогенолиз углеводов. М.: Химия, 1976. 210 с.
57. Ержанова М. Е. — В кн.: Каталитическое гидрирование и окисление. Алма-Ата: Наука, 1971, с. 89—108. Попов Н. Н., Бижанов Ф. Б. — Там же, с. 108—120.
58. Сармурзина А. Г., Сокольский Д. В. — В кн.: Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата: Наука, 1980, с. 115—130.
59. Закумбаева Г. Д., Закарина Н. А., Бекетаева Л. А., Найдин В. А. Металлические катализаторы. Алма-Ата: Наука, 1982. 288 с.
60. Попова Н. М. Влияние носителя и структуры металлов на адсорбцию газов. Алма-Ата: Наука, 1980. 130 с.
61. Попова Н. М., Бабенкова Л. В., Савельева Г. А. Адсорбция и взаимодействие простейших газов с металлами VIII группы. Алма-Ата: Наука, 1979. 310 с.
62. Рудаков Е. С., Шилов А. Е., Штейман А. А. — В кн.: Роль координации в катализе. Киев: Наукова думка, 1976, с. 148—154.
63. Рудаков Е. С., Замашников В. В. — В кн.: Металлокомплексный катализ. Киев: Наукова думка, 1977, с. 129—155.
64. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А. Катализ лигандами в водных растворах. Алма-Ата: Наука, 1972. 320 с.
65. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Ракитская Т. Л. Протонно-апротонный катализ в растворах. Алма-Ата: Наука, 1975. 256 с.
66. Ракитская Т. Л. и др. — В кн.: Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1978, с. 159—170.
67. Праздникова З. Ф. Окислительное хлорирование ацетиленов хлоридами меди в присутствии фосфина. — Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Алма-Ата: ИХН АН КазССР, 1972. 20 с.
68. Кизанцева И. А. Каталитическая очистка ацетиленов от фосфина в присутствии комплексов ртути (II) и меди (I, II). Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Алма-Ата: ИХН АН КазССР, 1972. 21 с.
69. Эрнестова Л. С. Каталитические свойства галогенидов меди (I, II) в реакции окисления фосфина кислородом. — Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Алма-Ата: ИОКЭ АН КазССР, 1972. 22 с.
70. Шиндлер Ю. М. Окислительно-восстановительные реакции соединений ванадия (V—II) в водных растворах. — Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Алма-Ата: ИОКЭ АН КазССР, 1973. 20 с.
71. Поле Г. П. Кислотный катализ в реакции окисления фосфина растворами положительных ионов галогенов. — Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Алма-Ата: ИОКЭ АН КазССР, 1973. 21 с.
72. Емельянова В. С. Восстановление галогенидов платины (IV), ванадия (V), золота (III), меди (II) фосфином. — Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Алма-Ата: ИОКЭ АН КазССР, 1974. 21 с.
73. Евтиков Н. И. Восстановление хинонов фосфином в присутствии бромидов меди и иодидов калия. — Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Алма-Ата: ИОКЭ АН КазССР, 1975. 21 с.
74. Кайдарова Р. К. Протонно-апротонный катализ реакции окисления фосфина кислородными соединениями галогенов. — Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Алма-Ата: ИОКЭ АН КазССР, 1975. 21 с.
75. Ракитская Т. Л. Окисление фосфина кислородом в присутствии

комплексов железа и иодид-иона. — Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Алма-Ата: ИХН АН КазССР, 1972. 22 с.

76. *Полимбетова Г. С.* Протонно-апротонный катализ в реакции окисления фосфина хромом (VI). — Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Алма-Ата: ИОКЭ АН КазССР, 1976. 23 с.

77. *Рогоза З. И.* Окислительное хлорирование ацетилен, окисление гидридов фосфора и серы церием (IV) и кислородом в присутствии меди (I, II). — Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Алма-Ата: ИОКЭ АН КазССР, 1977. 19 с.

78. *Тюленева Л. В.* Окисление сероводорода озоном в присутствии галогенидов церия. — Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Алма-Ата: ИОКЭ АН КазССР, 1980. 20 с.

79. *Аманжолова А. С.* Протонно-лигандный катализ реакций восстановления селена (IV) и теллура (IV) фосфином и двуокисью серы. — Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Алма-Ата: ИОКЭ АН КазССР, 1982. 21 с.

80. *Дорфман Я. А., Петрова Т. В., Аманжолова А. С.* и др. — В кн.: Гомогенное окисление. Алма-Ата: Наука, 1978, с. 34—89.

81. *Дорфман Я. А., Шокорова Л. А.* и др. — Там же, с. 90—160.

82. *Дорфман Я. А., Супиева Х. Т., Шалабаева Г. Б.* и др. — В кн.: Каталитическое соединение в катализе. Алма-Ата: Наука, 1980, с. 64.

83. *Дорфман Я. А., Алешкова М. М., Праздникова Г. А., Зильберт И. Г.* и др. — Там же, с. 3—63.

84. *Дорфман Я. А., Камалетдинова А. К., Аманжолова А. С., Петрова Т. В.* и др. — В кн.: Координационный катализ. Алма-Ата: Наука, 1977, с. 3—40.

85. *Дорфман Я. А., Протопопова Г. Д.* и др. — Там же, с. 41—120.

86. *Дорфман Я. А., Праздникова Г. А., Зильберт И. Г.* — В кн.: Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1980, с. 144—210.

87. *Мансуров Б. А., Супиева Х. Т., Бикмухаметова А. К., Шокорова Л. А.* — В кн.: Металлокомплексный катализ окислительно-восстановительных процессов. Алма-Ата: Наука, 1981, с. 3—80.

88. *Петрова Т. В., Алешкова М. М., Праздникова Г. А., Зильберт И. Г.* — Там же, с. 81—140.

89. *Дорфман Я. А., Полимбетова Г. С., Кельман И. В.* и др. — В кн.: Каталитическое гидрирование и окисление. Алма-Ата: Наука, 1983, с. 42—95.

90. *Цигуров Н. Г., Гавриленко Н. Д.* и др. — Кинетика и катализ, 1978, т. 19, № 1, с. 136—142.

91. *Долгопоск Б. А., Тинякова Е. И.* Генерирование свободных радикалов и их реакции. М.: Наука, 1982. 242 с.

92. *Реутов О. А., Белецкая И. П., Артамкина Г. А., Кашин А. Н.* Реакции металлоорганических соединений как редокс-процессы. М.: Наука, 1981. 336 с.

93. *Жермен Дж.* Каталитические превращения углеводов. М.: Мир, 1972. 302 с.

94. *Брагин О. В., Либерман А. П.* Превращения углеводов на металлсодержащих катализаторах. М.: Химия, 1981. 261 с.

95. *Богомолов А. И.* и др. Химия нефти и газа. Л.: Химия, 1981. 332 с.

96. *Багоцкий В. С.* и др. Проблемы электрокатализа. М.: Наука, 1980. 265 с.

97. *Рифи М.* — В кн.: Электрохимия органических соединений. М.: Наука, 1976, с. 210—232.

98. *Лунд Х.* — Там же, с. 234—279.

99. *Байзер М.* — Там же, с. 285—292.

100. *Дамаскин Б. Б., Петрий О. А.* Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1975. 401 с.

101. *Кириллос И. В.* Электрокаталитическое гидрирование. Алма-Ата: Наука, 1981. 130 с.
102. *Скурлатов Ю. И.* Элементарные механизмы активации O_2 и H_2O_2 в водных средах. — Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1980. 42 с.
103. *Сапунов В. Н.* Исследование гидроперекисного эпоксирирования олефинов. — Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: МХТИ, 1980. 28 с.
104. *Толстиков Г. А.* Реакции гидроперекисного окисления. М.: Наука, 1976. 202 с.
105. *Гриненко С. Б., Белоусов В. М.* — В кн.: Металлокомплексный катализ. Киев: Наукова думка, 1977, с. 40—63.
106. *Савицкий А. В., Нелюбин В. И.* — Успехи химии, 1975, т. 44, № 2, с. 214—235.
107. *Киперман С. Л.* — В кн.: Итоги науки и техники: Кинетика и катализ. М.: ВИНТИ, 1979, с. 3—162.
108. *Гороховатский Я. Б., Корниенко Т. П., Шаня В. В.* Гетерогенно-гомогенные реакции. Киев: Техника, 1972. 202 с.
109. *Суворов Б. В., Букейханов Н. Р.* Окислительные реакции в органическом синтезе. М.: Химия, 1978. 182 с.
110. *Марголис Л. Я.* Окисление углеводов на гетерогенных катализаторах. М.: Химия, 1977. 325 с.
111. *Суворов Б. В.* Окислительный аммонолиз органических соединений. Алма-Ата: Наука, 1971. 176 с.
112. *Сокольский Д. В., Заботин П. И.* Электрохимические аспекты гетерогенного катализа окислительно-восстановительных реакций. Алма-Ата: Наука, 1979. 220 с.
113. *Сокольский Д. В., Алексеева Г. К.* и др. — В кн.: Труды IV Международного симпозиума по гетерогенному катализу. Варна, 1979. София: БАН, 1979, с. 283—290.
114. *Сокольский Д. В., Алексеева Г. К., Котова Г. Н.* и др. — Докл. АН СССР, 1972, т. 203, № 2, с. 398—402.
115. *Соколовский В. Д.* Исследование механизма окисления углеводов и СО на окисных катализаторах. — Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Киев: ИФХ АН УССР, 1975. 54 с.
116. *Бакуменко Т. Т.* и др. Каталитические свойства веществ. Киев: Наукова думка, 1968. 1200 с.
117. *Александров Ю. А.* Жидкофазное автоокисление элементоорганических соединений. М.: Наука, 1978. 280 с.
118. *Фридман Я. Д.* Окислительно-восстановительные свойства комплексных соединений металлов и их устойчивость в растворе. Фрунзе: Илим, 1966. 280 с.
119. *Шилов А. Е.* — В кн.: Проблемы фиксации азота. М.: Мир, 1982, с. 37—102.
120. *Аууму Одзаки, Кен-Ичи-Анка.* — Там же, с. 154—225.
121. *Боттомли Ф.* — Там же, с. 104—147.
122. *Темкин М. И., Пыжев В. М.* — Журн. физ. хим., 1939, т. 13, № 7, с. 851—867.
123. *Товбин М. М., Забуга В. Я., Яцимирский В. К.* Каталитические свойства сплавов в реакции синтеза аммиака. Киев: КГУ, 1973. 200 с.
124. *Вольпин М. Е., Шур В. Б.* — Докл. АН СССР, 1964, т. 156, № 4, с. 1102—1106.
125. *Фронинг К. Д.* и др. — В кн.: Химическое вещество из угля. М.: Химия, 1980, с. 284—392.
126. *Маршнер Ф.* и др. — Там же, с. 393—423.
127. *Корнилис Б., Ротиг В.* — Там же, с. 424—430.
128. *Фронинг К. Д., Хаммер Х.* — Там же, с. 231—249.
129. *Нефедов Б. К.* Синтезы органических соединений на основе окиси углерода. М.: Наука, 1978. 201 с.

130. *Липидус А. Л., Пирожков С. Д.* — В кн.: Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. М.: ВИНТИ, 1980, т. 7, с. 58—112.
131. *Фальбе Ю.* Синтезы на основе окиси углерода. Л.: Химия, 1971. 200 с.
132. *Ганкин В. Ю., Гуревич Г. С.* Технология оксосинтеза. Л.: Химия, 1981. 281 с.
133. *Голодов В. А., Шелудяков Ю. Л.* — В кн.: Координационный катализ. Алма-Ата: Наука, 1977, с. 95—105.
134. *Получение акриламида каталитической гидратацией акрилонитрила.* Сер. Акрилаты и поливинилхлориды. М.: НИИТЭхим., 1978. 53 с.
135. *Сумарокова Т. Н.* — В кн.: Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата: Наука, 1980, с. 154—182.
136. *Сетчел Д. П., Сетчел Р. С.* — Усп. хим., 1973, т. 42, № 5, с. 1010—1020.
137. *Зильберман Е. И.* Реакции нитрилов. М.: Химия, 1972. 342 с.
138. *Матвеев К. Н.* Исследование по каталитическому окислению этилена в ацетальдегид. — Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1969. 62 с.
139. *Volpin M. E., Kolomnikov I. S.* — Organometal. Reactions. I. Wiley. Sous. Inc., 1957, v. 5, p. 313—386.
140. *Этигоя Э., Нишяма Х.* — В кн.: Новые подходы в катализе. III советско-японский семинар по катализу. Алма-Ата: ИОКЭ АН КазССР, 1975, препринт № 5. 10 с.
141. *Глазнева Г. В.* Исследование реакции восстановления окиси азота окисью углерода на окислах металлов. — Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1979. 22 с.
142. *Богданчикова И. С.* Исследование каталитической реакции между окисью азота и окисью углерода на Ru, Rh, Pd и Ag. — Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1980. 21 с.
143. *Волкова Л. Д.* и др. — В кн.: Каталитическое гидрирование и окисление. Алма-Ата: Наука, 1974, с. 132—154.
144. *Миначев Х. М., Ходаков Ю. С., Антошин Г. В., Марков М. А.* Редкие земли в катализе. М.: Наука, 1972. 260 с.
145. *Заворохина Н. А., Цай Э. М., Босякова Е. Н.* Каталитическая гидрогенизация окиси углерода. Алма-Ата: Наука, 1983. 184 с.
146. *Мастерс К.* Гомогенный катализ переходными металлами. М.: Мир, 1983. 300 с.
147. *Чат Дж., Тамару К., Вольнин М. Е., Шур В. Б., Шрауцер Дж., Шилов А. Е.* и др. Новое в химической фиксации азота. М.: Мир, 1983. 304 с.
148. *Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р.* Равновесие в растворах. М.: Мир, 1982. 320 с.
149. *Сайто К., Хсякава С.* и др. Химия и периодическая таблица. М.: Мир, 1982. 320 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1	
Гетерогенный катализ и координация	5
Термодинамика, кинетика и механизм	6
Термодинамика	7
Макрокинетика	11
Кинетика и механизм	12
Влияние растворителя	17
Кинетико-потенциометрический метод	19
Адсорбция и координация	21
Металлы и сплавы	22
Оксиды	23
Нанесенные катализаторы	24
Координационная связь	25
Строение комплексов	25
Прочность комплексов	28
σ - и π -Связи	31
Орбитальные правила	37
Граничные орбитали	42
Орбитальная симметрия	44
Наименьшее движение	47
Перенос спаренных электронов	49
Орбитальное и зарядное связывание	50
π -Эквиваленты	53
Реагирующие фрагменты	57
Активация простых молекул	60
Активация H_2	61
Активация $\text{C}-\text{H}$	68
Активация $\begin{array}{c} \diagup \text{C}-\text{C} \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	75
Активация $\text{H}-\text{X}$	81
Активация $\text{R}-\text{X}$	83
Активация $-\text{O}-\text{O}-$	85
Активация непредельных молекул	87
Активация O_2	88
Активация N_2	94
Активация NO	97

Активация CO	101
Активация $-\text{C}\equiv\text{N}$	105
Активация $>\text{C}=\text{C}<$	106
Активация $-\text{C}\equiv\text{C}-$	109
Активация 	112
Активация $>\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{H}$	113
Активация CO_2	115
Активация SO_2	116
Реакции координированных реагентов	117
Изомеризация $\text{XM}=\text{Y}$	117
Изомеризация $\text{XM}-\overset{ }{\text{C}}=\text{C}<$	119
Изомеризация $\text{XM}-\text{COR}, \text{XM}-\text{CR}_3$	120
Изомеризация $\text{XM}(\text{CO})$	121
Изомеризация $\text{XM}(\overset{ }{\text{C}}\equiv\overset{ }{\text{C}})$	123
Изомеризация $\text{XM}(\overset{\vee}{\text{C}}=\overset{\vee}{\text{C}})$	125
Изомеризация $\text{XM}(>\text{C}=\text{O})$	126
Изомеризация $\text{XM}(-\text{C}\equiv\text{N})$	128
Изомеризация $\text{XM}(\text{CO}_2)$	129
Изомеризация $\text{XM}(\text{SO}_2)$	130
Катализатор и периодический закон	131

Глава 2

Гидронолиз, дегидрирование, изомеризация, циклизация и гидрирование	135
Н — D-обмен	137
Гидрирование N_2	139
Гидрирование O_2	144
Гидрирование NO	151
Восстановление NO оксидом углерода	155
Гидрирование CO	159
Гидрирование CO_2	169
Гидрирование кетонов и альдегидов	173
Гидронолиз спиртов, фенолов и простых эфиров	178
Гидронолиз серосодержащих соединений	182
Гидрирование карбоновых кислот и сложных эфиров	185
Гидронолиз азотистых соединений	188
Гидрирование нитрилов	190
Гидрирование нитросоединений	194
Гидрирование олефинов	199
Гидрирование аренов	203
Гидрирование алкинов	207
Гидрирование сопряженных диенов	211
Гидрирование α, β -ненасыщенных альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, сложных эфиров и нитрилов	215
Электрокаталитическое гидрирование	223
Катодное выделение водорода	224
Электрокаталитическое гидрирование нитросоединений	228
Электрокаталитическое гидрирование насыщенных карбонильных соединений	229
Электрокаталитическое гидрирование нитрилов	230
Электрокаталитическое гидрирование алкинов	231

Электрокаталитическое гидрирование α , β -ненасыщенных карбо- нильных соединений	232
H—D-обмен алканов	233
Дегидрирование карбоновых кислот	238
Дегидрирование парафинов в моно- и диолефины	240
Позиционная и геометрическая изомеризация алкенов	244
C ₅ -дегидроциклизация парафинов	248
Ароматизация нафтенов и парафинов	250
Гидрогенолиз углеводов	254
<i>Цис</i> — <i>транс</i> -изомеризация полиалкилциклоалканов	260
Скелетная изомеризация углеводов	263

Глава 3

Окисление, окислительное дегидрирование и окислительный аммонолиз	239
Гомомолекулярный обмен кислорода	270
Окисление аммиака	272
Окисление оксида углерода	280
Окисление диоксида серы	287
Окисление спиртов	291
Окисление парафинов	296
Окисление этилена	304
Окисление пропилена	311
Окисление бутилена	319
Окисление бензола и нафталина	326
Окисление алкилбензолов	330
Окислительный аммонолиз пропилена и алкилбензолов	336
Л и т е р а т у р а	344

Яков Аврамович Дорфман

КАТАЛИЗАТОРЫ И МЕХАНИЗМЫ ГИДРИРОВАНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ

*Утверждено к печати Ученым советом
Института органического катализа и электрохимии
Академии наук Казахской ССР*

Зав. редакцией *Н. Д. Жукова*
Редактор *И. Л. Федорова*
Худ. редактор *А. Б. Мальцев*
Оформление художника *И. З. Уразаева*
Техн. редактор *В. К. Горячкина*
Корректор *Т. В. Павлова*

ИБ № 1475

дано в набор 2.12.83. Подписано в печать 4.04.84. УГ14151.
Формат 60×90¹/₁₆. Бум. тип. № 1. Литературная гарнитура.
Высокая печать. П. л. 22. Уч.-изд. л. 22,9. Тираж 1000.
Заказ 20. Цена 3 р. 70 к.

Издательство «Наука» Казахской ССР.
480100, Алма-Ата, Пушкина, 111/113.
Типография издательства «Наука» Казахской ССР.
480021, Алма-Ата, Шевченко, 28.