

А. А. БАЛАНДИН

МУЛЬТИПЛЕТНАЯ
ТЕОРИЯ КАТАЛИЗА

ЧАСТЬ I

ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

1963

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Московского университета

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние годы на границе между физической и органической химией выкристаллизовывается интереснейшая и увлекательнейшая наука — каталитическая химия. Она тесно связана, с одной стороны, с теорией строения вещества и теорией химических процессов, а с другой стороны, — с практикой. До 80% современной тяжелой химической промышленности и почти вся биохимия являются применением катализа. Получение аммиака, серной и азотной кислот, каталитический крекинг, нефтехимический синтез, получение синтетического каучука и многих других полимеров, синтез целого ряда растворителей, а также полупродуктов красочной, пищевой и фармацевтической промышленности основаны на катализе. В биохимии ферменты являются органическими катализаторами высокого избирательного действия.

Предметом каталитической химии являются:

1. Феноменология катализа, куда относится описание особенностей катализа (активность, избирательность, устойчивость катализаторов, действие малых количеств и т. д.) и явлений, не встречающихся в других, кроме катализа, отраслях химии (промотирование, отравление, регенерация катализаторов, действие носителей и т. п.).

2. Теория катализа.

3. Каталитический синтез.

4. Изучение механизма каталитических реакций (кинетическим, изотопным, стереохимическим, оптическим и другими методами).

5. Методы получения катализаторов.

6. Изучение катализаторов (адсорбционным, рентгеноструктурным, электронномикроскопическим, термографическим и другими методами).

7. Применение катализа в промышленности.

8. Ферментативный катализ.

Курс каталитической химии читается автором на химическом факультете Московского государственного университета.

Содержание предлагаемой вниманию читателей книги относится ко второму из названных выше разделов — теории катализа, хотя, по необходимости, касается и других разделов.

Практическая важность катализа настоятельно требует разработки его теории. Однако в настоящее время еще нет единой теории катализа, а существует ряд более частных теорий, относящихся к разным сторонам предмета. Ближайшее рассмотрение этих теорий показывает, что они взаимно дополняют друг друга и уже намечаются пути их сближения. Это позволяет надеяться на то, что они послужат основой для разработки будущей единой теории катализа.

Главная цель теории катализа — возможность сознательного подбора катализаторов. Разработка этой проблемы стоит в порядке дня. Разные теории указывают разные подходы к ее решению. Разработка теории должна идти рука об руку с экспериментальными исследованиями, которые должны питать теорию и давать материал для обобщений, тогда как теория должна стимулировать постановку новых опытов. Теория не может появиться сама собой, для ее построения необходима целеустремленная экспериментальная работа.

Можно сказать, что одной из главных современных теорий катализа стала мультиплетная теория, обобщающая опытные данные на основе современного учения о строении вещества. Области ее применения — это преимущественно реакции гидрогенизации, дегидрогенизации, дейтерообмена, гидрогенолиза, замыкания и размыкания циклов и ряд других важных реакций, в которых теория дает конкретные указания, содействующие проведению этих реакций и подбору соответствующих катализаторов.

Катализатор сравнивали с маслом в машине или с мостом через реку. К мультиплетной теории ближе всего то из подобных сравнений, в котором катализатор сравнивается с ключом, а реагирующие молекулы — с замком. Можно сказать, что в мультиплетной теории эта аналогия развивается на основе современных знаний о строении вещества. Поскольку атомы и молекулы реально существуют и их форма и размеры теперь известны, а радиус действия химических сил настолько мал, что взаимодействие молекул может происходить лишь при их соприкосновении, то это застав-

ляет ожидать существования геометрического соответствия между катализатором и атомами реагирующих молекул. Такими вопросами стереохимии катализа и занимается мультиплетная теория, отнюдь не отвергая существования других, связанных с этим химических факторов, в том числе энергетических (которыми она тоже занимается), а также электронных.

Настоящая работа ставит себе целью дать сжатый очерк современного состояния мультиплетной теории, потому что рассмотрение связанных с этой теорией вопросов рассеяно по статьям и монографиям разных авторов в советской и иностранной литературе. Подобные обзоры уже появлялись в «Успехах химии» в 1935 г. и в «Ученых записках МГУ» в 1956 г. Недавно автор получил предложение от редакции одного из журналов дать обзор состояния мультиплетной теории на сегодняшний день. При выполнении этой задачи выяснилось, что фактический материал в данной области настолько разросся, что уже не уместится в журнальной статье. Поэтому появилась мысль выпустить этот обзор в виде отдельной монографии. Настоящий выпуск касается структурных факторов катализа, рассматриваемых в мультиплетной теории. Готовится к печати вторая часть, посвященная энергетическим факторам в катализе, рассмотрение которых составляет другую сторону мультиплетной теории.

Мультиплетная теория возникла в Московском университете. К ней благожелательно относился и содействовал ее развитию один из основоположников органического катализа, академик Н. Д. Зелинский, создавший в Московском университете большую школу своих учеников, к числу которых принадлежит и автор. Светлая память о Н. Д. Зелинском всегда будет жить в наших сердцах.

Автор считает своим приятным долгом выразить глубокую благодарность всем тем, кто совместной научной работой с ним содействовал появлению настоящего труда; фамилии их указаны в тексте. В особенности эта благодарность относится к сотрудникам руководимых им кафедры органического катализа Московского университета и лабораторий в Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР. Автор благодарит рецензентов — проф. А. Ф. Платэ, проф. К. В. Топчиеву и доктора химических наук Я. Т. Эйдуса за ознакомление с книгой, доц. А. Е. Агрономава за редактирование текста, Н. А. Ерохину за помощь в оформлении работы и работников Издатель-

ства Московского университета за их труд при выпуске в свет этой книги.

В случае разночтений с предыдущими статьями автора основным следует считать текст настоящей работы.

Автор будет счастлив, если его работа натолкнет кого-нибудь из читателей, особенно молодых, на мысли, полезные для развития теории катализа.

Академик А. А. Баландин

Москва

ОСНОВНЫЕ МОНОГРАФИИ И ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ИЗДАНИЯ ПО КАТАЛИЗУ

Долгов Б. Н. Катализ в органической химии. ГНХТИ, Л., 1958.

Emmett P. Catalysis. Vol. 1—7. Academ. Press. N. Y., 1954—1959.

Сабатье П. Катализ в органической химии. ГХИ, Л., 1932.

«Катализ». Сб. ст. под ред. А. А. Баландина и А. М. Рубинштейна. ИЛ, М., 1953—1961.

Проблемы кинетики и катализа. Сборники под ред. С. З. Рогинского, тт. 1—10. Изд-во АН СССР, М., 1935—1960.

Schwab G. M. Handbuch der Katalyse. Springer. Wien, 1940—1943.

«Кинетика и катализ», изд. с 1960 г.

«Journal of Catalysis», изд. с 1962 г.

Катализ является основой современной тяжелой химической промышленности и биохимии, поэтому разработка его теории имеет большое значение. В настоящее время имеется три главные теории катализа: промежуточных поверхностных соединений, мультиплетная и электронная. Каждая из них имеет свою область применения; они взаимно дополняют друг друга. На их основе можно начать построение единой теории катализа, которая решит проблему подбора катализаторов [1]. Решение этой проблемы даст широкую возможность управлять химическими реакциями и может привести к перевороту в материальной культуре [2].

1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ МУЛЬТИПЛЕТНОЙ ТЕОРИИ

Революция в физике, совершившаяся в начале XX в., привела к созданию современной теории строения вещества, на которой основана мультиплетная теория органического катализа, предложенная автором (1929) [3, 4]. С того времени вместе с ростом теории строения вещества развивалась и мультиплетная теория [5—8].

Мультиплетная теория до настоящего времени является единственной, в которой конкретные каталитические реакции систематически рассматриваются на атомном уровне, а именно с точки зрения конфигурации молекул и решеток твердых тел, а также длин и энергий химических связей.

Теория строения вещества основана на электронной теории и квантовой механике, поэтому последние являются также основанием для мультиплетной теории; конфигурация молекул, длины и энергии связей представляют собой тот устойчивый комплекс электронных свойств, который в значительной мере определяет протекание катализа [9]. На этой основе в мультиплетной теории производится обобщение опытных данных.

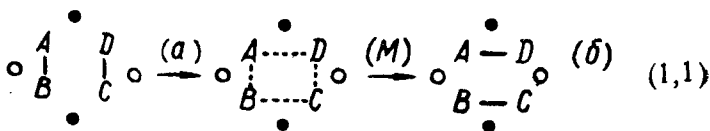
Мультиплетная теория исходит из того, что катализ —

явление химическое. Как известно из теории строения вещества, валентно-химические силы характеризуются потенциальными кривыми, передающими взаимную потенциальную энергию двух атомов, как функцию расстояния между последними. На этих кривых характерной является точка минимума (дно потенциальной ямы), отвечающая равновесному межатомному расстоянию — длине связи и равновесной энергии диссоциации (с учетом нулевой энергии) — энергии связи. Потенциальная яма узкая и стенки ее круты. Это значит, что радиус действия валентно-химических сил очень мал, так что с достаточной степенью приближения можно считать, что атомы химически взаимодействуют при соприкосновении, т. е. при своем сближении на расстояние длины связи. Длины и энергии связей измеряются рентгеноструктурным, электронографическим, спектроскопическим, термохимическим и другими современными физическими методами. Наблюдается далеко идущая аддитивность длин, а также аддитивность энергий связей, что важно для их практического применения.

Поэтому в каталитических химических реакциях должны участвовать не молекулы целиком, а отдельные их атомы, которые, согласно сказанному, должны соприкоснуться между собой (при этом не обязательно одновременно) — принцип контакта.

Принцип контакта позволяет в каждой элементарной реакции легко установить, какие атомы молекулы соприкасаются между собой. Группу таких атомов мы называем индексной группой; она является аналогом функциональной группы в органической химии. Реакции органического катализа на избирательных гетерогенных катализаторах, в отличие от реакций в растворах, чаще всего бывают элементарными или состоят из небольшого числа элементарных стадий. Согласно принципу контакта реагирующие атомы в определенный момент времени должны соприкоснуться и с катализатором [5].

Согласно мультиплетной теории, наиболее простым и наиболее часто встречающимся случаем являются реакции дублетного типа [10, 11]:



Здесь А, В, С, D — реагирующие атомы (при них могут быть и заместители, которые в (1, 1) не изображены).

Атомы А, В, С, D налагаются на поверхность катализатора. Атомы последнего, центры которых обозначены через точки и кружки, могут быть разной химической природы. Притяжение к катализатору обусловлено химическими силами, под действием которых связи А—В и С—D ослабляются. В результате образуется промежуточная форма М — мультиплетный, активный комплекс, который является неустойчивым и стремится перейти в более прочное состояние; в зависимости от термодинамических условий; таким более прочным состоянием может быть либо исходное состояние (а), либо конечное состояние (б).

Роль атомов, изображенных точками и обозначенных кружками, одинакова. Поэтому прямая и обратная реакции проходят через один и тот же комплекс М в противоположных направлениях. Точки означают только то, что в данных условиях термодинамика требует прохождения реакции в сторону разрыва вертикальных связей в (а) и образования горизонтальных в (б). Таким образом, соблюдается микрообратимость (подробнее об этом см. [11]); в то же время в (1, 1) расстояния между точками могут быть другими, чем между центрами кружков.

Схему (1, 1) можно упрощенно изобразить различными способами: мы можем опустить кружки и при А, В, С, D оставить только точки; иногда реагирующие атомы мы заключаем в рамку. Самый сжатый способ — это указание только атомов и связей индексной группы, расположенных так, что при реакции разрываются две вертикальные связи и возникают две горизонтальные. Тогда вся схема (1, 1) целиком передается индексом.



Заметим, что связи А—В и С—D могут принадлежать как двум, так и одной молекуле (например, при циклизации); поэтому индекс (1, 2) обозначает не только реакции двойного обмена, но и разложения и циклизации (а также присоединения, когда в индексе имеется кратная связь, например А=В). Если в индексе есть еще связи кроме напи-

санных выше (например, A—R); то при реакции они сохраняются (так же как сохраняются и заместители при A, B, C, D).

Следующей по сложности является триплетная реакция. Ее индекс—



В результате этой реакции разрываются три связи A—B, C—D и E—F и возникают B—C, D—E и F—A. Триплетные реакции могут быть сложными, что будет рассмотрено в гл. 8.

Далее следует отметить секстетный тип реакций, подробное рассмотрение которого будет проведено в гл. 4; к нему относятся дегидрогенизация циклогексана и гидрирование бензола на металлических катализаторах.

Замечательно, что дублетными, триплетными и секстетными реакциями практически с исчерпывающей полнотой охватывается все богатство известных гетерогенно-каталитических реакций органической химии. Реакции, при которых валентность индексных атомов изменяется, в настоящее время мультиплетная теория не рассматривает. Однако по сравнению с общим числом реакций их немного.

Схема (1, 2) и другие схемы мультиплетной теории имеют определенный физический смысл. Для его выяснения следует обратиться к теории строения вещества, и в частности к теории твердого тела.

На гранях кристаллической решетки катализатора имеются выступы, соответствующие атомам решетки (рис. 1).

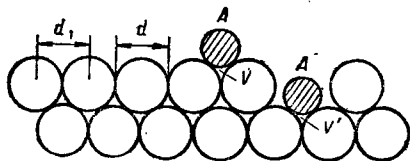


Рис. 1. Межатомные расстояния (d_1), атомные диаметры (d) и расположение атома реагирующей молекулы в более мелких (V) и более глубоких (V') углублениях на поверхности

Хотя расположение атомов на поверхности не вполне соответствует их расположению внутри кристалла (вследствие появления микрошероховатости, дислокаций и т. д.), однако такие фундаментальные характеристики, как атомный радиус, и на поверхности будут играть важную роль. Возможная деформация не может превышать нескольких процентов. Действительно, сравнение электронограмм и рентге-

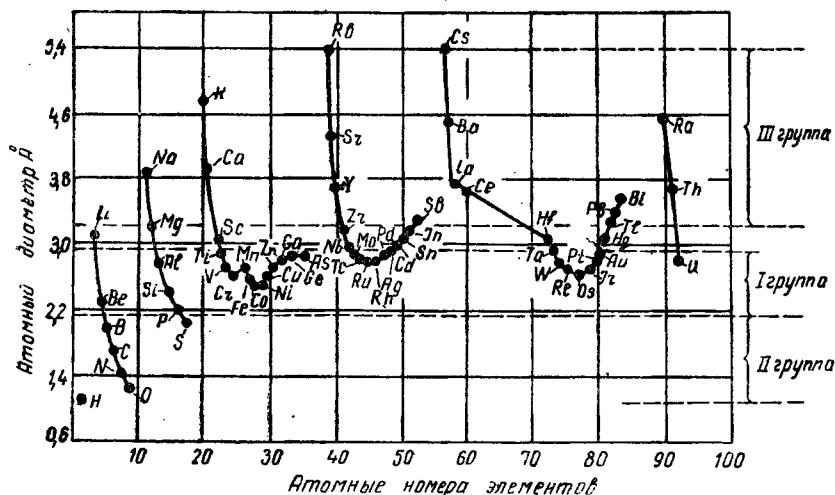


Рис. 2. Атомные диаметры d элементов в зависимости от их порядкового номера n . Металлы с $d = 2,2 - 3,0$ наиболее склонны к образованию с железом непрерывных твердых растворов замещения (по И. И. Корнилову [13])

нограмм показывает, что структуры поверхностных и внутренних слоев твердого тела обычно мало различаются между собой. Стремление к наиболее плотной упаковке при приблизительно сохранении атомного радиуса должно приводить к практически одинаковой структуре внутри решетки и небольших участков поверхности, содержащих всего несколько атомов. Так, наиболее плотная упаковка трех одинаковых жестких атомов должна быть треугольной с углами в 60° , безразлично, находятся ли они внутри решетки или на поверхности. Аналогичное относится и к более плотной плоской упаковке четырех атомов — если ее мысленно продолжить в плоскости, она будет соответствовать грани (111) гранцентрированной кубической или (0001) гексагональной решеток. Все это позволяет (с известным приближением)

пользоваться для поверхностных форм средними аддитивными длинами связей, известными для объемных соединений.

Кроме выступов атомных размеров на гранях кристалла, очевидно, существуют выемки V в промежутках между выступами (см. рис. 1). Расстояния между выемками d равны расстояниям между выступами d_1 . Атомы, попадающие в выемки, притягиваются особенно сильно, по той же причине, по которой атомы металла при его кристаллизации стремятся расположиться в наиболее плотной упаковке — здесь находится минимум потенциальной энергии вследствие возможности взаимодействия с несколькими окружающими атомами. Рост кристаллов происходит на местах с особенно благоприятным для этого расположением атомов — в так называемых точках роста и центрах кристаллизации [12].

Если в выемки V или более глубокие, например V' (см. рис. 1), попадают атомы другого вещества с близким атомным радиусом, то рост кристалла тоже может происходить, причем (при определенных условиях) кристаллизуется твердый раствор. Перед нами будет случай изоморфизма. В кристаллохимии и в учении о сплавах атомные (и ионные) радиусы находят себе повседневное применение (правила Гольдшмидта). В качестве примера широкого обобщения в учении о сплавах приведем рис. 2, взятый из работы И. И. Корнилова [13]. Структурное соответствие играет также большую роль в области клатратов [14] и молекулярных сит [15].

При определенных геометрических соотношениях решетка одного вещества может также регулярно надстраиваться решеткой другого вещества. Это будет случай эпитаксии, при которой на границах раздела твердых фаз существует кристаллохимическое соответствие (П. Д. Данков [16], Зейферт [17]).

При ориентированной адсорбции части молекул, соприкасающиеся с решеткой адсорбента, тоже могут находиться в кристаллографическом соответствии с последним. Это не что иное, как стереоспецифическая адсорбция.

В случае гетерогенного катализа реагирующие атомы A , B , C и т. д. попадают в углубления V между поверхностными атомами катализатора. Мы здесь имеем своего рода монослойный поверхностный сплав. Таким образом, с реагирующими атомами (индексной группой) соприкасается несколько атомов катализатора — мультиплет. При этом части молекул, наружные по отношению к катализатору, в общем случае не должны иметь какого-нибудь соответствия с по-

верхностью катализатора. Наоборот, части молекул, соприкасающиеся с катализатором, входящие в его углубления атомных размеров, должны находиться с катализатором в отношениях поверхностного изоморфизма. Отсюда вытекает принцип структурного соответствия между реагирующими молекулами и катализатором. На основании сказанного выше следует думать, что активными центрами для катализа являются места поверхности, активные для кристаллизации, т. е. центры роста и кристаллические зародыши.

В ферментативном катализе не только индексные атомы, но и внеиндексные заместители должны соприкасаться с катализатором. Структурное соответствие должно быть еще более точным, чем объясняется высокая избирательность ферментов (см. гл. 9).

С некоторыми изменениями то же самое относится к антиметаболитам (гл. 9) и, по-видимому, к антителам [18].

Таким образом, мы имеем непрерывный ряд явлений, где структурное соответствие играет важную роль, причем эти явления относятся к разным разделам науки: к кристаллохимии, к учению о сплавах, об эпитаксии, о стереоспецифической адсорбции, о гетерогенном катализе, о ферментах, об антиметаболитах, к иммунологии и вообще к молекулярной биологии. В области эпитаксии подобные взгляды недавно высказал Зейферт [19].

2. МУЛЬТИПЛЕТНАЯ ТЕОРИЯ И ДРУГИЕ ТЕОРИИ КАТАЛИЗА

Мультиплетная теория связана с другими теориями катализа.

Так, хотя понятие активных центров появилось ранее (Констебл [20], Тейлор [21]), однако вопрос о структуре активных центров был впервые поставлен в мультиплетной теории [3].

Для структурного соответствия в мультиплетной теории важно определенное взаимное расположение атомов в каталитически активном центре, в который входит небольшое число атомов, и обычно не обязательно, чтобы в окрестности этого центра миллионы раз повторялось определенное расположение атомов (хотя такое повторение и может влиять на свойства активных центров). Поэтому активными центрами могут быть не только кристаллы, но и определенные небольшие части больших молекул, например высокополимерных аминокислот в ферментативном катализе, и отдельные рентгеноаморфные осколки кристаллической решетки, со-

держащие для секстетов шесть, а для дублетов и триплетов и еще меньшее число атомов. Кристаллические решетки мультиплетная теория рассматривает потому, что из их параметров можно найти атомные радиусы и вероятное расположение атомов в мультиплете.

Обратимся теперь к тому, что происходит с реагирующими атомами А, В, С, D. В самом начале имеет место молекулярная адсорбция исходных веществ (а в конце реакции— десорбция молекулярно адсорбированных продуктов реакции).

Мультиплетная теория считает, что в следующей стадии— каталитической адсорбции — связи А—В и С—D (см. (1, 2)) ослабляются и деформируются; в предельном случае может наступить их полный разрыв (гл. 5) на хемосорбированные атомы (или радикалы). Завязывание новых связей А—D и В—С начинается в мультиплетном активном комплексе еще до полного разрыва исходных связей.

Совершенно аналогичное положение [22] мы имеем в теории абсолютных скоростей реакций [23]: реакционный путь от А—В и С—D к А—D и В—С проходит не через горное плато, соответствующее полной диссоциации (А+В+С+D), а через более низкий седловинный перевал.

Наоборот, теория промежуточных поверхностных соединений принимает, что сначала происходит активированная адсорбция, а потом уже каталитическая реакция.

Под теорией промежуточных поверхностных соединений (см., например, Ридиел [24]) мы понимаем модернизированную теорию Сабатье, причем объемные промежуточные соединения последней заменены активированно адсорбированными реагирующими веществами. При этом активированная адсорбция рассматривается как адсорбция, сопровождаемая полным разрывом связи А—В с прикреплением атомов к поверхности. Так, например, при образовании этилена из спирта на окиси алюминия считается, что молекула спирта химически связывается с поверхностными атомами, образуя промежуточный поверхностный алкоголь, который затем, разлагаясь, дает продукты реакции. Однако ничего не говорится о механизме разложения этого промежуточного соединения (т. е. по терминологии мультиплетной теории— о механизме разрыва связи С—D и образования связей А—D и В—С).

Вскоре после появления мультиплетной теории появилась теория катализа Поляньи [25]. Выводы, к которым приходит последняя, основываясь на квантовомеханических со-

ображениях, очень близки к тому, о чем говорит мультиплетная теория, и по существу могут быть выражены [10] индексом (1, 2). Промежуточным состоянием в теории Поляньи является такое, в котором связи А—В и С—D разорваны, а атомы А, В, С, D химически связаны с валентностями поверхности (рис. 3). Поляньи справедливо указывает [26], что состояние, изображенное на рис. 3, есть не что иное, как активированная адсорбция Тейлора. В этом отношении промежуточное состояние такое же, как в промежуточном соединении теории промежуточных поверхностных соединений, отличаясь, однако, тем, что здесь активированно адсорбированы также атомы С и D.

Позже Эйринг и Поляньи предложили теорию переходного состояния, детально развитую затем Эйрингом [23]. Из этой теории следует, что в промежуточном состоянии, отве-

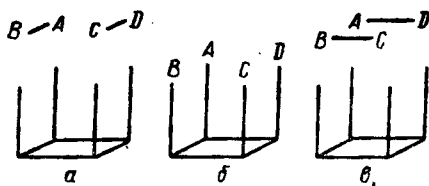


Рис. 3. Схема катализа по Поляньи; а—исходные молекулы; б—промежуточное состояние; в—продукты реакции

чающем рис. 3, разрыв связей А—В и С—D не должен быть полным, что согласуется со взглядами мультиплетной теории. О том, считает ли мультиплетная теория всегда обязательной адсорбцию по связи С—D, можно сказать следующее.

Мы рассматривали выше частный случай дублетных, триплетных и секстетных реакций. Естественно, что от него могут быть отступления, тоже совершенно закономерные. Соприкасаться с катализатором должны связи, требующие активации. Если, например, в дублетной реакции одна часть индекса не требует активации, то она может реагировать не соприкасаясь с катализатором. Подобная «полудублетная» схема для этерификации в растворах была дана автором [27], отсюда — переход от гетерогенных к гомогенным каталитическим реакциям, и в пределе, когда обе связи дублетной группы не требуют активации для реакции — к некаталитическим реакциям.

Вообще же говоря, к довольно распространенному мнению, что часто катализ происходит при ударе молекулы второго компонента из газовой фазы об адсорбированную молекулу первого компонента, следует относиться с большой осторожностью. Хотя такие случаи и могут быть, например, при неполном дублете, однако более тщательное исследование обыкновенно показывает, что и молекулы второго компонента должны быть адсорбированы. Такого же взгляда придерживается Хиншелвуд [28]. Правильнее под ударом из газовой фазы понимать адсорбционную стадию, но столь быструю, что она не лимитирует суммарную реакцию.

Сравнивая, далее, мультиплетную теорию и теорию промежуточных поверхностных соединений, находим также следующее различие. Теория промежуточных поверхностных соединений считает, что хемосорбция всегда предшествует катализу. Согласно же мультиплетной теории имеется разветвление [10], [22] от некоторого промежуточного состояния, причем когда после него гораздо быстрее происходит катализ, то мы имеем дело с предсорбционным катализом, как этот случай предложил называть С. З. Рогинский [29], когда же гораздо быстрее идет процесс по направлению активированной адсорбции, то создается впечатление, что последняя предшествует катализу.

Согласно мультиплетной теории атом А схемы (1, 1) на рис. 1 может находиться в ложбине V между двумя атомами катализатора. Под углом (см. [11]) к плоскости чертежа на поверхности (см. рис. 6, атомы С и Н) может находиться атом В индекса (1, 1), от которого А еще не совсем отделился. Если (в общем случае под другим углом) на поверхности будет находиться атом D, то при благоприятных термодинамических условиях может завязаться новая связь А—D. Таким образом, здесь положение атома А благоприятно для катализа. Однако атом А может из V скатиться в более глубокую выемку V' и занять положение А', где его соседями будет большее число атомов катализатора. Потенциальная энергия А' будет меньше, чем у А. Положение А' будет более устойчиво, выделившейся при такой адсорбции энергии может хватить на то, чтобы полностью разорвать связь А—В, что соответствует активированной адсорбции.

Когда в изменившихся условиях (например, при повышении температуры) ложбины V тоже станут способными к активированной адсорбции, то, заполнившись крепко удерживаемыми активированно адсорбированными атомами, они уже будут отравлены для катализа.

Ложбины V между атомами катализатора, рассматриваемые в мультиплетной теории, соответствуют тому, что в ряде теоретических работ обозначается свободными валентностями [25] или звездочками [30].

Адсорбция, ответственная за катализ, должна быть более сильной, чем ван-дер-ваальсова адсорбция, так как она обусловлена химическими силами. Поэтому для того чтобы оторвать адсорбированный атом A молекулы, образовавшийся при полном разрыве связи $A-B$, из ложбины V' между атомами катализатора, требуется затратить большую энергию. Однако это не значит, что адсорбированные атомы должны находиться неподвижно на данном месте поверхности. Все зависит от высоты потенциального барьера между двумя соседними ложбинами. Условием, определяющим относительную свободу движения, является небольшая высота этого барьера. Тогда возможна миграция атома (или радикала) по Леннард-Джонсовым долинам, т. е. долинам минимума потенциальной энергии, расположенным между выступающими частями атомов или ионов кристаллической грани.

Хотя активированная адсорбция и не обязательно предшествует катализу, однако ее изучение, а также изучение инфракрасных спектров и магнитных свойств хемосорбированных молекул должно быть важно для катализа.

Точно так же важно изучение объемных химических соединений, близких к предполагаемым поверхностным соединениям, например алкоголятов при дегидратации спиртов. С этой точки зрения следует изучать также свойства нитридов, карбидов, гидридов и других аналогичных соединений. Все это нужно потому, что позволяет судить о проявлении химических сил в условиях, близких к катализу. Однако не следует забывать, что эти сведения—косвенные, так как касаются не самих каталитически активных центров, а большей по своим размерам поверхности, и не активированного комплекса, а более прочных соединений с катализатором. В этом отношении более непосредственными методами изучения катализа является кинетический метод, в последнее время обогатившийся методом меченых атомов и стереохимическим методом.

Подытоживая отношения между мультиплетной теорией и теорией промежуточных поверхностных соединений, можно сказать, что обе теории сходны в том отношении, что обе считают, что за катализ ответственны химические силы, под действием которых получают некоторые промежуточные

образования. Главное различие состоит в том, что теория промежуточных соединений не рассматривает атомных величин — атомных радиусов, энергий связи и т. п. Другие различия рассмотрены выше.

Понятие о деформации реагирующих молекул и связей, введенное в деформационной теории катализа Д. И. Менделеева, Н. Д. Зелинского и Боденштейна, используется также в мультиплетной теории в развитом и уточненном на основании современных данных виде.

В последние годы успешно развивается электронная теория катализа (Рогинский [31], Волькенштейн [32], Жермен [33], Хауффе [34] и др.), к достижениям которой относятся: оправдавшиеся предсказания о существовании связи каталитической активности с электропроводностью, с работой выхода, предсказание действия на катализ освещения и влияния валентности прибавленных ионов на их промотирующее действие.

Между мультиплетной и электронной теориями катализа по необходимости должна существовать внутренняя связь, так как обе теории базируются на теории строения вещества. Притяжение молекул решеткой твердого тела при адсорбции и катализе происходит вследствие кулонового и квантовомеханического взаимодействий электронов и ядер. Как известно, во все формулы, описывающие эти взаимодействия, входит расстояние. Таким образом, для электронной теории должен быть важен пространственный фактор, являющийся основным в структурной стороне мультиплетной теории. И обратно, электронными взаимодействиями, рассматриваемыми в электронной теории, определяются величины энергии связи, знание которых необходимо для применения мультиплетной теории. Теперь наступило время электрифицировать теорию катализа. Вот что пишет Ф. Ф. Волькенштейн (1960): «Электронный механизм хемосорбции совсем не исключает эти (геометрические) факторы, но подчеркивает их роль; он сохраняет геометрические схемы мультиплетной теории» [35]. Шваб, представитель электронной теории, признает значение стереохимического геометрического фактора и говорит, [36] (1961), что «главной теорией геометрического фактора и до сих пор является мультиплетная теория Баландина». Уже есть работы, в которых электронная и мультиплетная теории применяются совместно.

Ближе всех к мультиплетной теории оказывается теория абсолютных скоростей реакции (см. [37]). Применение этой теории к гетерогенному катализу впервые было проведено

М. И. Темкиным [37] при упрощающем предположении, что суммы состояний частиц на поверхности равны единице. Основанная на квантовой механике и статистике теория абсолютных скоростей реакций доказала ([23], стр. 332 и сл.), что при адсорбции притяжение двухатомных молекул (водорода) к двум атомам катализатора: углерода (Шерман и Эйринг) и никеля (Хориути с сотрудниками) — энергетически более выгодно, чем к одному атому. Она показала, что на твердых поверхностях собственная энергия активации должна быть мала и для эндотермического процесса энергия активации почти равна теплоте этого процесса. Теория рассматривает реальное расположение атомов и взаимную энергию их валентных электронов. Попыток применить теорию абсолютных скоростей реакции к конкретным каталитическим реакциям сделано еще немного; в их числе можно указать на дегидрогенизацию спиртов на меди. Как было показано автором [38] для реакций этого типа, применение теории абсолютных скоростей реакции к модели, даваемой мультиплетной теорией, приводит к результатам, согласным с опытом.

Так, расчет дает, что константа скорости дегидрогенизации первичных спиртов k_d для модели рис. 6, б (см. далее), оказывается равной:

$$k_d = \frac{kT}{h} \cdot \frac{\prod_3 \left(\frac{2\pi kT \frac{I^{1/2}}{\theta^{1/2}}}{h} \right) \prod_3 \left(\frac{2\pi kT \frac{m^{1/2}}{\chi^{1/2}}}{h} \right) f i_+^{3n-7}}{\prod_3 \left(\frac{2\pi kT \frac{I_a^{1/2}}{\theta_a^{1/2}}}{h} \right) \prod_3 \left(\frac{2\pi kT \frac{m_a^{1/2}}{\chi_a^{1/2}}}{h} \right) f i_a^{3n-7}} e^{-\frac{\Delta H}{kT}}, \quad (2, 1)$$

где I — моменты инерции, m — массы, θ — коэффициент упругости при кручении, χ — коэффициент упругости, индекс a показывает, что величина относится к адсорбированной молекуле, а двойной крестик — к активному состоянию. Остальные обозначения имеют обычный смысл. Здесь суммы состояний уже не равны единице. Скорость дегидрогенизации оказывается постоянной для разных спиртов, что соответствует опыту.

В принципе применение теории абсолютных скоростей реакций должно позволить рассчитывать скорости каталитических реакций из молекулярных моделей мультиплетной теории (см. предисловие к [23]).

Между мультиплетной теорией и теорией ансамблей Н. И. Кобозева [39] имеется следующее главное различие. Теория ансамблей Н. И. Кобозева считает носителем каталитической активности только аморфную фазу, тогда как, согласно мультиплетной теории, катализаторы могут быть как кристаллическими, так и аморфными, но чаще всего они являются микрокристаллическими.

3. СЛЕДСТВИЯ ИЗ МУЛЬТИПЛЕТНОЙ ТЕОРИИ

Из изложенных положений мультиплетной теории (гл. 1) вытекает ряд следствий, подтверждающихся на опыте. Некоторые из этих следствий были уже упомянуты выше (гл. 2).

1. Катализ происходит в монослое на поверхности катализатора. Это находится в соответствии с результатами основополагающих работ Ленгмюра [40].

2. Молекулы субстрата ориентированы своими реагирующими группами к поверхности катализатора. Это подтверждается очень близкими значениями энергии активации разных соединений в реакциях с одинаковыми индексами, например, для дегидрогенизации первичных спиртов на меди (Констебл [20] и др.), дегидратации нормальных первичных спиртов на боксите и на окиси алюминия (Дозе [41], А. Х. Борк и А. А. Толстопятова [42, 43] и др.), а также нашими работами последнего времени (см. гл. 4, п. а).

Вообще говоря, можно было бы предположить, что молекула присоединяется к катализатору вдали от реагирующих атомов и влияние катализатора передается вдоль углеродной цепи, вызывая повышенную активность на другом конце молекулы (индукционный эффект). Однако, как известно из органической химии (см., например, [44]), вдоль алифатической углеводородной цепи индукционный эффект затухает очень быстро. Указанное выше постоянство энергий активации опровергает сделанное предположение о присоединении катализатора вдали от реагирующих атомов и доказывает ориентацию индексной группы к катализатору, требуемую мультиплетной теорией.

3. Индифферентные заместители — внеиндексные части молекулы — при катализе остаются неизменными и мало влияют на протекание реакции. Это будет справедливо в том случае, когда заместители не сильно смещают электроны в индексной группе. Таким образом, индекс выделяет в реагирующих молекулах самое главное; с этой точки зрения

гидрогенизация этилена и гидрогенизация непредельной жирной кислоты принципиально не отличаются друг от друга. Так как, однако, любые заместители, даже алкильные группы, все-таки несколько смещают электроны в атомах индексной группы, то они приносят количественные различия, которые, нарастая в случае введения сильно электронодонорных или сильно электроноакцепторных групп, могут привести и к качественному изменению характера реакции.

Поэтому можно сказать, что одинаковым индексам в определенных условиях должны соответствовать одинаковые катализаторы. Это широко оправдалось на опыте.

4. Разным индексам должны соответствовать разные катализаторы, так как разные атомы в индексной группе имеют разное сродство к атомам катализатора. Поэтому катализ должен быть избирательным. Это подтверждается всем материалом органического катализа. Мультиплетная теория позволяет установить классификацию реакций, путем систематического замещения атомов в индексе, например, дублетной реакции, входящих в этот индекс атомов. Подробнее этот вопрос рассматривается в гл. 8.

5. В идеальном случае все атомы индексной группы должны соприкасаться с катализатором, хотя и не обязательно одновременно. Подтверждение этого мы видим в реакциях дегидрогенизации углеводородов. Действительно, согласно Сабатье, при обратной реакции, гидрогенизации, никель должен давать промежуточный гидрид никеля; с другой стороны, и олефин, например этилен, должен быть адсорбирован на никеле реагирующими углеродными атомами, как это теперь общепризнано (Лебедев [45], Армстронг и Хильдич [46], Берел [47] и др.). Очевидно, что и при дегидрогенизации все эти атомы должны соприкасаться с никелем. Как показывает исследование с применением метода меченых атомов (дейтерообмен и гидрирование дейтерием), реализующие атомы водорода и олефина адсорбируются в определенной последовательности, образуя так называемую полугидрированную форму и атомы водорода, адсорбированные на поверхности (см. гл. 4).

6. В случае смешанных катализаторов повышенная каталитическая активность может появиться в том случае, если одни из атомов индексной группы притянуты к атомам одного компонента, а другие — к атомам другого компонента на поверхности катализатора. Данным обстоятельством, как указал Шваб [48], мультиплетная теория может объяснить действие смешанных катализаторов. Поэтому, естественно,

что в катализаторах, состоящих из разных твердых фаз, могут оказаться особенно активными границы (линии) раздела. Как будет показано в гл. 7, это было подтверждено рядом работ нашей лаборатории.

7. Мультиплетная теория способна объяснить постепенное увеличение активности катализатора при внесении промотора и затем, после достижения максимума — падение активности — отравление катализатора. Действительно, если, например, в решетку никеля внести атом серы, то последний в своей ближайшей окрестности деформирует решетку, уменьшая межуатомные расстояния Ni—Ni, которые могут оказаться более благоприятными для катализа. Кроме того, в первую очередь сера должна при адсорбции связывать наиболее активные, не ответственные за катализ части поверхности катализатора. Однако если серы слишком много, то она будет экранировать и работающую поверхность никеля, и активность его будет падать.

8. Каталитическое отравление вызывается экранированием поверхности катализатора — молекула яда не дает возможности соприкоснуться реагирующим веществам с катализатором. Так как радиус химических сил мал, то действие катализатора не может проявиться. Замечательные исследования Мекстеда [49, 50] могут служить иллюстрацией к этому положению. Как указал Гарнер [51], результаты Мекстеда объясняются мультиплетной теорией.

9. Мультиплетная теория предвидит существование двухточечной адсорбции молекул, которая в предельном случае деформации связей при адсорбции доходит до их диссоциации. Открытие Тейлором активированной адсорбции, сыгравшее столь большую роль в теории катализа, по существу дела подтвердило это предвидение. Однако, как уже указывалось, столь далеко зашедшая адсорбция не всегда полезна для катализа.

10. Поскольку индексные атомы могут не одновременно прикрепляться к катализатору, то свободные радикалы, образующиеся в случае слишком далеко зашедшей деформации связей, могут мигрировать из одной выемки в другую, если активационные барьеры миграции не слишком высоки. Миграция радикалов может повести к возникновению поверхностных цепных реакций. Последние будут особенно вероятны в случае более устойчивых свободных радикалов, например метиленового радикала $>CH_2$. Более подробно этот вопрос освещен в гл. 5.

11. Другой возможностью движения молекул по поверх-

ности катализатора является движение промежуточного активного комплекса, т. е. деформированной молекулы вместе с атомами каталитического активного центра, целиком или его части. Условия, необходимые для такого передвижения, рассмотрены в [52]. При распаде комплекса вещество катализатора оказывается перенесенным в другое место поверхности, где может при кристаллизации образовывать новые кристаллы с новыми гранями (хотя и с той же решеткой). Как видно из этого механизма, такой перенос может происходить только при каталитической реакции, но не при нагревании катализатора в атмосфере инертного газа до той температуры, при которой происходит каталитическая реакция. Такое явление было известно раньше (Армстронг и Хильдич [46], Гуетми [53, 54]). О переносе атомов катализатора при реакции говорит и уменьшение удельной поверхности катализатора при работе [55]. С. З. Рогинский, И. И. Третьяков и А. Б. Шехтер [56], исследовавшие перенос вещества катализатора при помощи электронного микроскопа, назвали его «каталитической коррозией». Таким образом, мультиплетная теория объясняет также каталитическую коррозию.

12. Поскольку поверхность катализатора неоднородна, то разные участки его должны обладать разной каталитической и адсорбционной активностью. Это следствие вытекает из мультиплетной теории, согласно которой места с максимальной каталитической активностью не должны совпадать с местами максимальной адсорбционной активности (более подробно см. [57], вулканообразные кривые).

Поэтому, в частности, тот факт, что в электронном микропроекторе последние остатки газа удаётся удалить с металла только при очень большом разрежении [31], а катализ происходит и при более высоком давлении, не противоречит мультиплетной теории. Из этих опытов совсем не вытекает, что вся поверхность покрыта газовой пленкой, а следует только то, что на поверхности есть наиболее трудно освобождаемые от адсорбированного газа участки. Однако такие участки практически не должны играть роли в катализе; катализ проводят другие места поверхности с более слабой адсорбцией.

13. Согласно всему сказанному выше, в активном мультиплетном комплексе следует различать несколько слоев [11, 58] (рис. 4). Если рассматривать слои мультиплетного комплекса снизу вверх, то I обозначает атомы катализатора, окружающие активный центр; II — атомы катализатора,

образующие мультиплет; III — атомы индексной группы, внутри которой происходит перераспределение валентных связей из положения, характерного для исходных веществ, в положение, характерное для продуктов реакции; IV — внеиндексные группы, которые в реакции сохраняются неизменными и в общем случае не соприкасаются с катализатором; V — молекулы, адсорбированные на катализаторе вандер-ваальсовыми силами; VI — прилегающий слой растворителя (в случае растворов), или вообще слой, в котором происходит диффузия исходных веществ и продуктов реакции к поверхности катализатора и от нее. Фазовая гра-

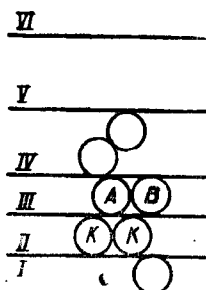


Рис. 4. Послойная структура активного комплекса в гетерогенном катализе

лица проходит между слоями II и III. Слои II и III обуславливают протекание каталитической реакции. Слои I и IV оказывают на реакцию симметрическое действие — это влияние соседних атомов на реагирующие атомы: в I — влияние природы, числа и расположения атомов, соседних с атомами активного центра катализатора, в IV — влияние природы и структуры внеиндексных боковых цепей.

14. Наиболее важными следствиями из предпосылок мультиплетной теории являются принципы структурного и энергетического соответствия между реагирующими молекулами и атомами катализатора. Эти принципы позволяют получать наиболее конкретные результаты.

4. ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ФАКТОРЫ. СТРУКТУРНОЕ СООТВЕТСТВИЕ

а) Дублетные реакции

Дейтерообмен и гидрогенолиз

Наиболее простыми дублетными реакциями являются процессы высокотемпературного *o-n*-превращения водорода и обмена между H_2 и D_2 на металлах:



Если в общем дублетном индексе (1, 2) атомы А и В являются атомами водорода, Н, а С и D — атомами дейтерия, D, то индекс реакции дейтерообмена будет:



О механизме реакции (4, 2) ведутся споры уже около 30 лет, причем выявились три точки зрения: 1) механизм Бонгеффера — Фаркаса, предполагающий полный разрыв связей Н—Н и D—D на атомы Н и D; 2) механизм Ленгмюра — Хиншелвуда, согласно которому реагируют адсорбированные молекулы H_2 и D_2 , и 3) механизм Элея—Ридиела, согласно которому молекула H_2 ударяется об адсорбированный атом D (или D_2 об Н), начиная цепную реакцию. Согласно последним кинетическим данным наиболее вероятен второй механизм (Шваб и Кильман [59]) по крайней мере при невысоких давлениях и температурах выше 300° . По мультиплетной теории (1, 1) здесь должны реагировать более или менее деформированные молекулы H_2 и D_2 , что ближе всего именно ко второму механизму [60], который можно рассматривать тоже как механизм Бонгеффера—Фаркаса, но с неполной диссоциацией молекул (ср. [61]).

Следующим по сложности типом дублетной реакции является дейтерообмен, индекс которого отличается от индекса (4, 2) тем, что здесь вместо одного атома Н стоит атом другой природы. Так, для дейтерообмена метана индекс есть



что соответствует диссоциативному механизму, предложенному А. Фаркасом и Л. Фаркасом [62] тоже с поправкой на то, что происходит деформация, а не сразу полная диссоциация молекул. Этот механизм лучше всего отвечает опытным данным [22].

При дейтерообмене алканов индекс (4, 3) остается тем же, меняются внеиндексные заместители. При дейтерообмене циклогексана на Pt и Cr_2O_3 образуется дейтерированный циклогексан. Этот процесс был исследован нами [63], при этом, согласно мультиплетной теории, кольцо не участвует в реакции, кроме одного атома углерода. Подроб-

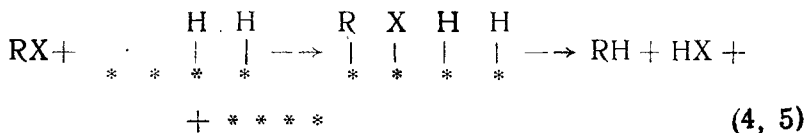
ный обзор по дейтерообмену углеводов дал недавно Кембол [64].

Дейтерообмен аммиака передается индексом, аналогичным (4, 3), где вместо С стоит N. Ввиду пирамидальной формы NH₃, остальные два атома H, согласно мультиплетной теории, при этом не должны соприкасаться с поверхностью, и для их обмена на дейтерий требуется дополнительный поворот молекулы.

Дальнейшим усложнением индекса будет индекс гидрогенолиза, содержащий уже два атома водорода (или дейтерия). Так, для гидрогенолиза связи C—C индекс есть



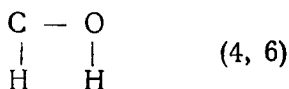
Заметим кстати, что схема Берела [30] для гидрогенолиза



есть не что иное, как схема (4, 4), где R = X = C. Звездочки здесь отвечают ложбинам V (см. выше).

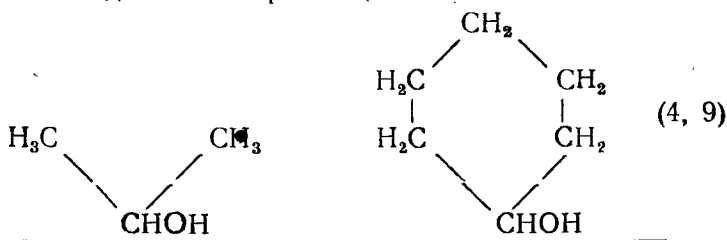
Дегидрогенизация

Реакции дегидрогенизации содержат в своем индексе тоже два атома H (см. (4,6) — (4,8)). Кроме того, индекс содержит еще одну горизонтальную связь (которая при реакции переходит в двойную); поэтому реакция является мономолекулярной и более удобной для кинетического изучения. Такие реакции изучались в нашей лаборатории [7]. При дегидрогенизации спиртов, аминов и углеводов по дублетному механизму индексы соответственно равны



Для этих каталитических реакций изучалась роль ориентации молекул и межатомных расстояний.

В систематическом исследовании кинетики дегидрогенизации на осажденном и восстановленном медном катализаторе автор и П. Тетени [65] показали, что и на этом катализаторе для первичных спиртов в согласии с прежними исследованиями [21, 66—67] скорость почти не зависит от длины цепи. Однако она различна для первичных и вторичных спиртов. Так же как было найдено ранее автором, М. Н. Марушкиным и Б. А. Иконниковым [68], изопропиловый спирт и циклогексанол, отличающийся от первого лишь «надстройкой», дегидрировались с близкими скоростями; это говорит об их одинаковой ориентации



Бензольное кольцо сильно влияет на скорость. Все это находится в согласии с теорией (автор и Тетени [69]).

В работе [65] было показано, что изменение природы металла-катализатора (с решеткой А1 и А3) сильно влияет на скорость дегидрогенизации и на энергию активации ϵ . Наблюдается зависимость между ϵ и межатомным расстоянием или атомным радиусом, как и следует ожидать, на основании мультиплетной теории. Эта зависимость оказывается линейной (см. рис. 5).

В согласии с мультиплетной теорией опыт показывает, что и на окисных катализаторах спирты ориентируются к дегидрирующему катализатору своей реагирующей группой $>\text{СНОН}$ в соответствии с индексом (4, 6). Это следует из практического совпадения величин истинных энергий актива-

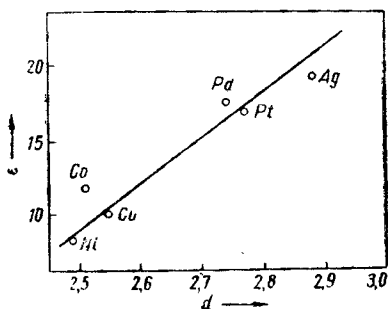
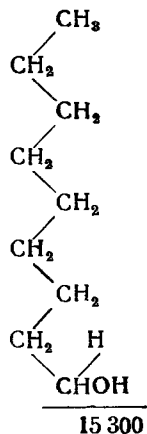
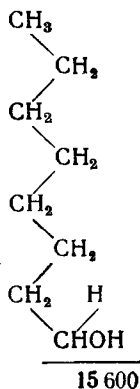
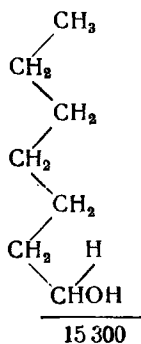
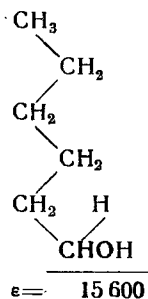
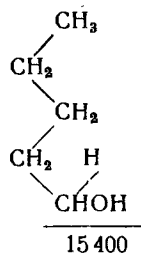
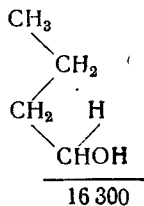
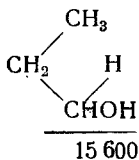
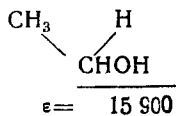
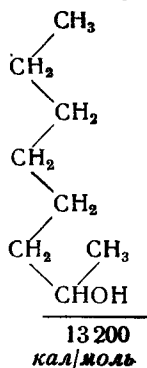
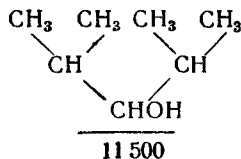
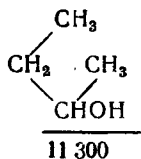
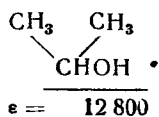


Рис. 5. Зависимость энергии активации (ϵ) от межатомного расстояния металлов (d) при дегидрогенизации изопропилового спирта [69]

Первичные спирты



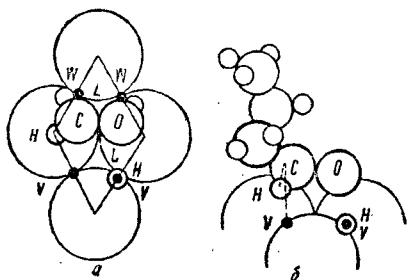
Вторичные спирты



ции в реакции дегидрогенизации различных первичных спиртов. То же относится и к величинам относительных адсорбционных коэффициентов z продуктов реакции. Аналогичная закономерность была обнаружена также при исследовании кинетики дегидрогенизации ряда вторичных спиртов. Наиболее подробно данный вопрос был исследован О. К. Богдановой, автором и А. П. Щегловой [70—77] для первичных спиртов от C_2 до C_9 и для вторичных спиртов от C_3 и C_8 . Ориентация некоторых из них показана на схеме 1; под схемами указаны ϵ . Все данные получены на одном и том же образце окисного катализатора.

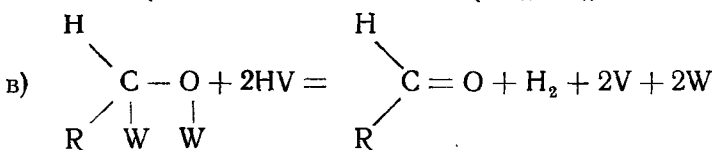
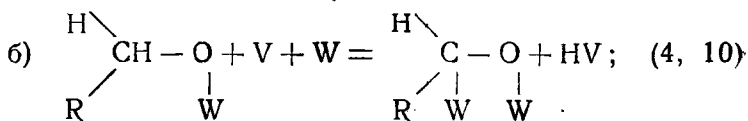
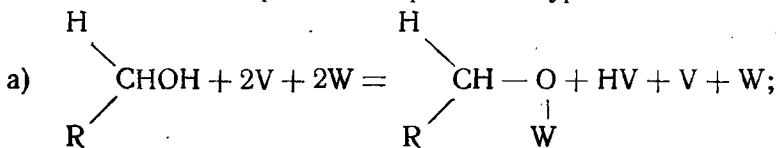
Для дегидрогенизации спиртов автором была предложена дублетная стереохимическая модель (рис. 6), пригодная также

Рис. 6. Модель активного комплекса при дублетной дегидрогенизации. Дегидрогенизация *n*-бутилового спирта на никеле: *a* — вид сверху; *б* — вид сбоку



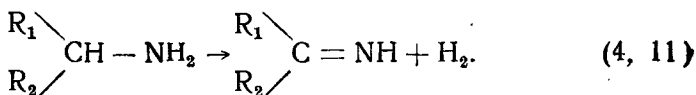
для других дублетных реакций дегидрогенизации: дегидрогенизации аминов и углеводородов, а также обратных им реакций на Pt, Pd, Ni и т. п. В качестве примера на рис. 6 приведены модели дегидрогенизации первичного *n*-бутилового спирта на Cu. При этом и реагирующая молекула и решетка катализатора отвечают тому, что известно о них из теории строения вещества. Согласно требованиям мультиплетной теории, с катализатором соприкасаются атомы индекса $>CNOH$ (индекс 4, 6), внеиндексный заместитель C_3H_7 направлен перпендикулярно к поверхности. При катализе индексные атомы попадают в ложбины между атомами меди, расположенными в плоскости (111) решетки А 1. На рис. 6 показан момент, когда один атом Н уже оторвался от С и перешел в соседнюю ложбину. Остаток образует так называемую полугидрированную форму. Второй Н совершает валентные колебания вдоль $C-N$ параллельно поверхности, которые, если их амплитуда превысит некоторый предел, приведут к отрыву этого атома и последующему соединению его с первым атомом Н. Отрыв второго Н соответствует энер-

гетическому барьеру всей реакции дегидрогенизации; на рис. 6 он условно изображен пунктиром, к нему относится уравнение (2, 1). В общем случае один из атомов катализатора (нижний атом на рис. 6, а) может иметь другую природу или другое положение на поверхности катализатора и, следовательно, отличаться величиной энергии связи. Тогда ложбины будут тоже различаться и их можно обозначить через V и W (см. рис. 6). В данном случае схематически отдельные стадии реакции передаются уравнениями



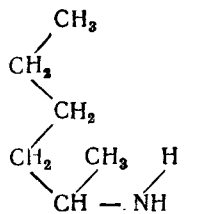
В уравнениях (4, 10) предполагается полный разрыв связей, что, однако, является предельным случаем. Попадание индексных атомов в более глубокие ямки L (см. рис. 6) соответствует активированной адсорбции. Модель рис. 6 удовлетворяет принципу сохранения валентного угла, рассматриваемого на стр. 38 данной работы, позволяет применить расчет по теории абсолютных скоростей реакции и хорошо передает различные особенности теории гидрогенизации и дегидрогенизации, основанной на мультиплетной теории [78—83].

Автором и Н. А. Васюниной [84—86] была кинетически исследована найденная ими дегидрогенизация алифатических аминов в кетимины:

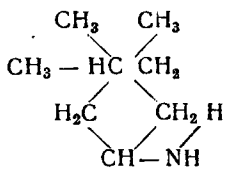


Реакция протекает над Pt, над Ni на Al_2O_3 и над ThO_2 . Здесь при дегидрогенизации различных аминов ε также держится достаточно постоянной на одном и том же ката-

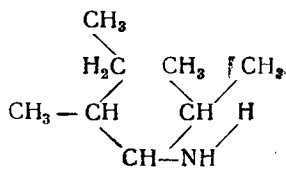
а



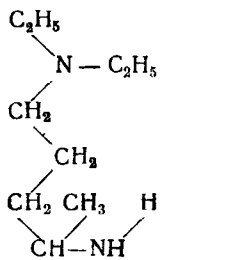
Pd

 $\varepsilon = 9920$ 

Pd

 $\varepsilon = 9600$ 

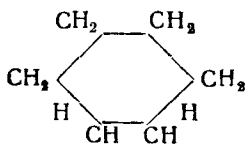
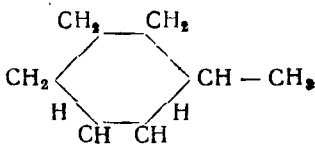
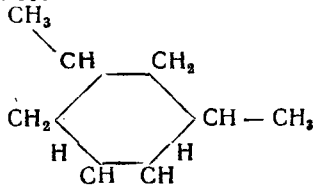
Pd

 $\varepsilon = 9700$ 

Pd

 $\varepsilon = 11400$

б.

 Cr_2O_3 $\varepsilon = 28500$  Cr_2O_3 $\varepsilon = 26600$  Cr_2O_3 $\varepsilon = 24800 \text{ кал/моль}$

лизаторе (см. схему 2, а), что говорит об одинаковой ориентации индексной группы $\text{CN}-\text{NH}_2$ к катализатору.

Впервые автор и И. И. Брусов [87] нашли, что окись хрома и окись молибдена катализируют реакцию дегидрогенизации циклогексана с высокими выходами (выше 70%), в отличие от Лезиера и Вогена [88], согласно которым окись хрома способна дегидрировать циклогексан всего на 3%. Автор и Брусов объяснили эту реакцию при помощи дублетного механизма, согласно которому в этой реакции сначала образуется циклогексен, который дегидрируется далее, образуя в качестве конечного продукта реакции бензол. В катализате, действительно, кроме бензола были обнаружены непредельные углеводороды. Образование циклогексена было доказано А. Ф. Платэ и Г. А. Тарасовой переводом его в ртутьорганическое соединение [89]. Большое исследование дублетной дегидрогенизации циклогексана над Cr_2O_3 выполнили Херингтон и Ридиел [90]. То, что циклогексен является промежуточным, а не побочным продуктом, было доказано сначала тем, что с повышением температуры его содержание в жидком катализате повышается, а затем падает [91, 92]. Повышение температуры при этом в известной степени аналогично уменьшению времени реакции. Промежуточный характер циклогексена при дегидрогенизации циклогексана окончательно был доказан недавно опытами с мечеными атомами (C-14) в работе Ю. И. Дербенцева, автора и Г. В. Исагулянца [93], которые работали со смесью кристаллической и аморфной окиси хрома: В этой работе доказано, что часть бензола, образующегося при дегидрогенизации циклогексана над окисью хрома, является продуктом дегидрогенизации промежуточного циклогексена. Таким образом, в этих случаях циклогексан дегидрируется по дублетному механизму, согласно индексу (4, 8). Модель дегидрогенизации циклогексана по дублетному механизму схематически изображена на рис. 7. В развернутом виде модель аналогична рис. 6.

Другая часть бензола в работе [93] образуется на кристаллической окиси хрома, минуя циклогексен, по механизму, рассмотренному в конце гл. 4.

Замещенные циклогексаны, как выяснено кинетическими исследованиями автора и Г. В. Исагулянца [94—96], на окиси хрома дегидрируются аналогично циклогексану, с очень близкими истинными энергиями активации. Это говорит об ориентации шестичленного кольца индексной группой к катализатору. Автором и Г. В. Исагулянцем [94—96] исследована кинетика

тика дегидрогенизации циклогексана, метилциклогексана, 1,3-диметилциклогексана, тетралина и 2-метил-5, 6, 7, 8-тетрагидронафталина над Cr_2O_3 . Схема реберной ориентации этих соединений показана в схеме 2, б.

Не только шестичленные, но и пятичленные циклы способны дегидрироваться по дублетному реберному механизму. Автором и В. С. Федоровым [97] было показано, что на окиси хрома циклопентан дегидрируется в тех же условиях, что и циклогексан.

После этого естественно было перейти к изучению дегидрогенизации углеводородов с открытыми цепями как

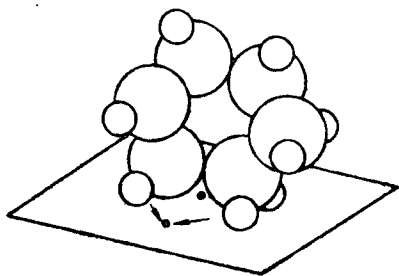


Рис. 7. Реберная ориентация циклогексана при дублетной дегидрогенизации

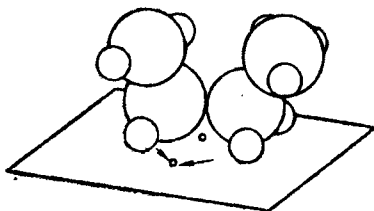
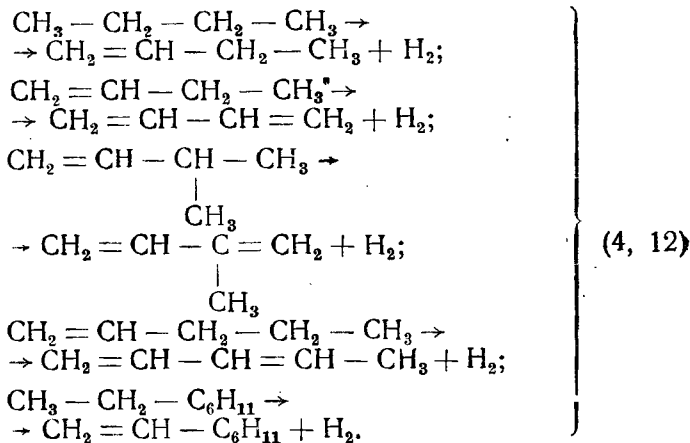


Рис. 8. Ориентация *n*-бутана при дублетной дегидрогенизации

парафинового, так и олефинового ряда, а также алкилбензолов над хромовыми катализаторами, что составило предмет исследования нашей лаборатории. Продукты этих реакций важны как мономеры для синтеза каучука из нефтяных газов. Некоторые из подобных реакций за несколько лет до этого изучались в США (обзор см. [98]). Однако, в отличие от этих работ, нам удалось добиться более высоких выходов, изучить кинетику и впервые осуществить каталитическое получение целого ряда мономеров (обзор первых работ см. [99]). Модель дегидрогенизации, например, бутана (рис. 8) аналогична модели дублетной дегидрогенизации циклогексана (рис. 7). Индекс реакции во всех этих случаях один и тот же, а именно (4, 8). Сюда относится получение: бутилена из бутана и близкие реакции (совместно с Н. Д. Зелинским, М. Н. Марушкиным, Л. Н. Павловым [100—102]); бутадиена из бутилена (совместно с О. К. Богдановой и А. П. Щегловой и частично с Н. Д. Зелинским, а также с другими авторами [103—114]); изопрена из изопентенов (сов-

местно с О. К. Богдановой, А. П. Щегловой и др. [115—116])¹; пиперилена (совместно с О. К. Богдановой и А. П. Щегловой [118]); винилциклогексана (теми же и И. П. Беломестных [119]);



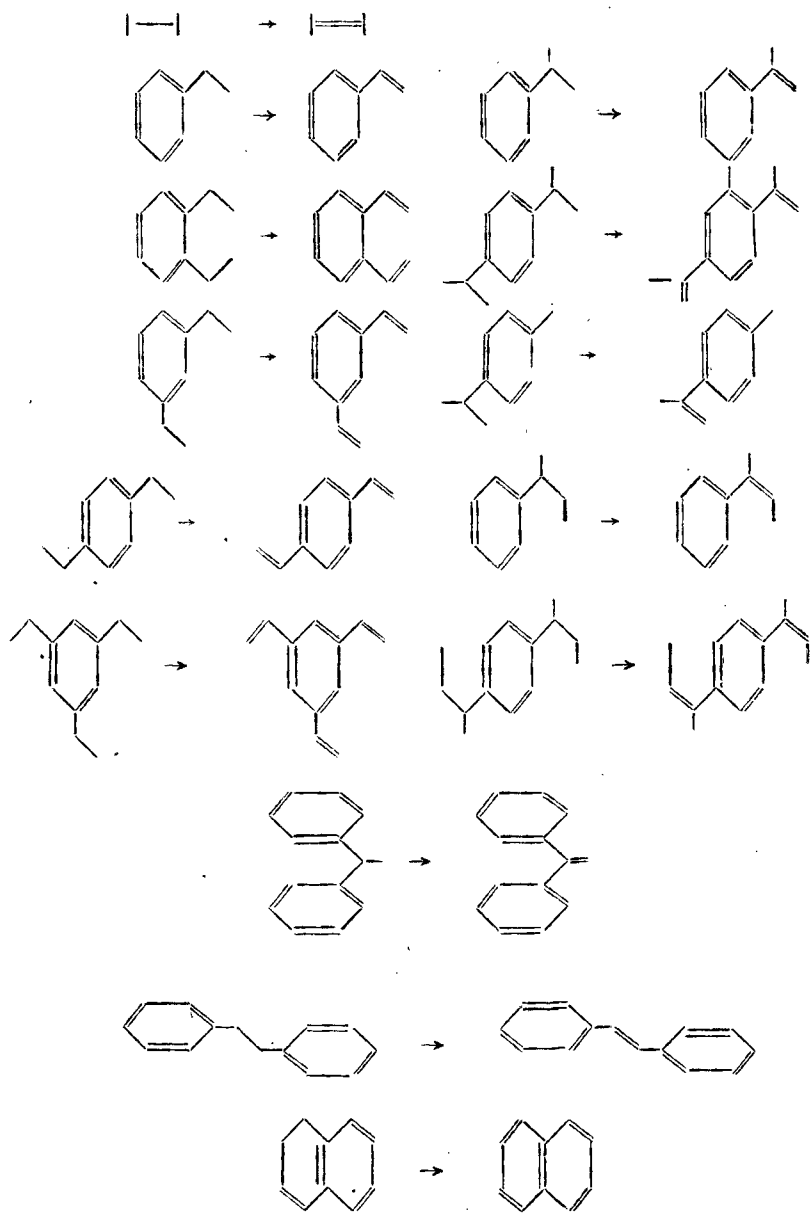
Нами изучалось также получение стирола и его аналогов дегидрогенизацией алкилбензолов (совместно с Г. М. Марукян, О. К. Богдановой и др. [120—137]); результаты приводятся в схеме 3.

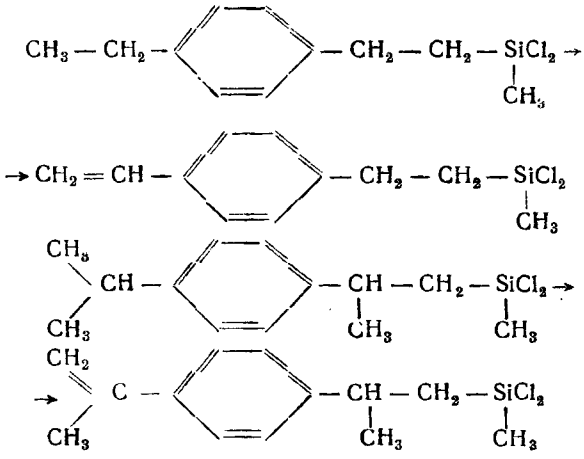
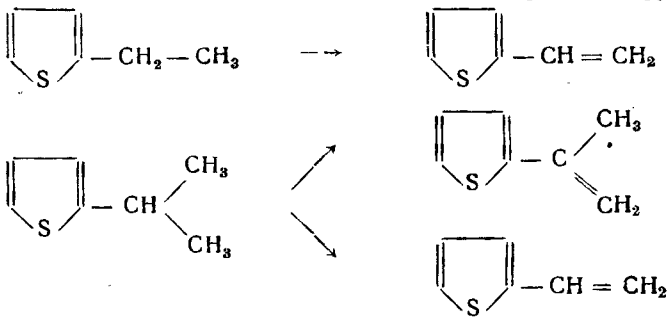
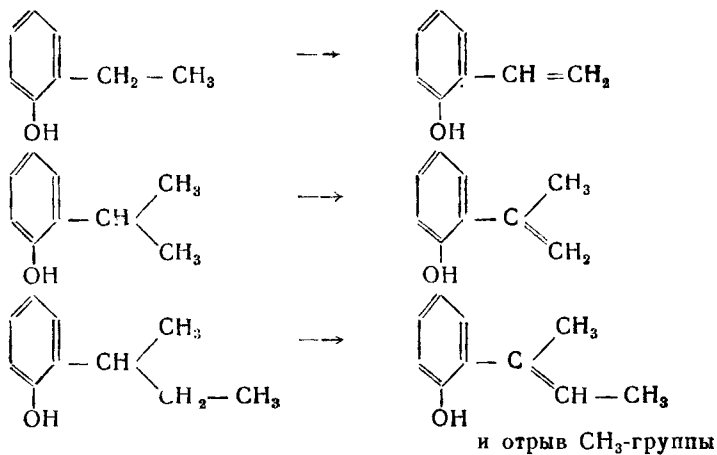
В последнее время эти реакции были распространены на получение мономеров, содержащих кислород, азот, хлор и, что особенно интересно, кремний (совместно с Г. М. Марукян, А. Д. Петровым, И. И. Брусовым и др. [138—141]). Исследованные реакции указаны в схеме 4.

Интересно, что появление неопредельной связи или ароматического цикла вне индекса вносит резкие изменения в характер дегидрогенизации и в природу необходимых катализаторов. Здесь играет роль наличие энергии сопряжения. Необходимо отметить, что при подобных превращениях бензольное кольцо не участвует в реакции и, следовательно, не налагается на дублет.

По дублетному механизму протекает также обратная реакции гидрогенолиза — дегидроконденсация двух молекул с образованием связи С—С (или другой, аналогичной).

¹ Получение изопентенов из изопентана было разработано Б. А. Казанским, М. Н. Марушкиным, О. Б. Стерлиговым и др. [117].

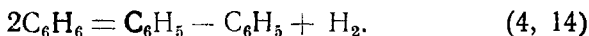




Индекс реакции:



Примером здесь может служить образование дифенила из бензола



Если оба атома С в вышеприведенном индексе входят в одну и ту же молекулу, то мы имеем дегидроциклизацию, например образование флюорена из дифенилметана над Pt [142].

Особым случаем является дегидроциклизация парафинов — сложная реакция, протекающая с образованием ароматических углеводородов путем дегидрогенизации промежуточно образующихся шестичленных цикланов (Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ [143], Б. Л. Молдавский и Г. Д. Камушер [144], В. И. Каржев, М. Г. Северьянова и А. Н. Сиова [145]). Обзор этих работ см. у А. Ф. Платэ [146]. В последующее время дегидроциклизация была распространена на замыкание пятичленных циклов в парафинах с образованием циклопентадиеновых углеводородов (Б. А. Казанский, А. Л. Либерман [147, 148]). Механизм этих реакций будет рассмотрен дальше (гл. 4, п. б).

Изомеризация разветвленных парафинов, проходящая через временное образование пятичленных циклов, была рассмотрена с точки зрения дублетного механизма автором и С. Е. Райком [149].

Гидрогенизация

Реакцией, обратной дегидрогенизации, является гидрогенизация непредельных связей. Для гидрогенизации олефиновой связи индекс есть



Мультиплетная модель реакции та же, что и на рис. 6, но только стадии должны проходить в обратном порядке. Атомы углерода непредельного соединения адсорбированы в ложбинах W, а адсорбированный водород диссоциирует на атомы, попадающие в ложбины V.

При гидрогенизации олефинов была найдена очень интересная закономерность — принцип сохранения валентного угла. Этот принцип состоит в том, что при двухточечной хемосорбции связи $C=C$ на двух атомах катализатора K (точнее — в двух ложбинах W), когда одна связь раскрывается (рис. 9, *a*), угол Θ должен быть близок к тетраэдрическому, $\Theta = 109^\circ$. Так как расстояния $C-C$ и $C-K$ извест-

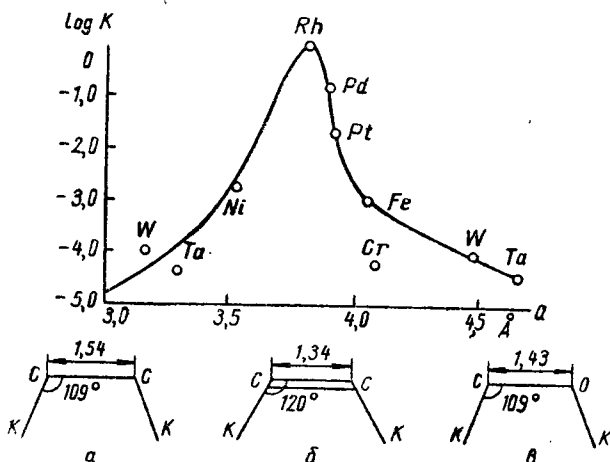


Рис. 9. Вверху — зависимость константы скорости реакции от параметра решетки металла α при гидрогенизации этилена (по Бику [153]); внизу — расположение молекул на поверхности катализатора при гидрогенизации олефиновой связи (*a*), ацетиленовой связи (*б*) и карбонильной связи (*в*); в масштабе

ны из атомных радиусов, то на этом основании можно вычислить оптимальное межатомное расстояние катализатора $K-K$. Такое оптимальное межатомное расстояние имеют металлы от Pt до Fe . В их число входят металлы, кристаллизующиеся не только в системах $A1$ и $A3$, но в $A2$ и в других. Эти металлы, действительно, оказываются каталитически активными для гидрирования связи $C=C$.

Туигг и Ридиел [150], выдвинувшие принцип сохранения валентного угла, считали, что он относится к конечному состоянию — парафиновому углеводороду. В отличие от этого, автор и Я. Т. Эйдус [151] показали, что данный принцип должен относиться к промежуточному активному ком-

плексу и что он полностью вытекает из мультиплетной теории, являясь важным подтверждением принципа структурного соответствия последней.

Следует обратить внимание еще на одно обстоятельство. При дегидрогенизации и гидрогенизации углеводородов на модели активного комплекса (рис. 6) атом О следует заменить на С. Легко видеть, что если на измененном таким образом рис. 6 центры правого и левого атомов катализатора соединить с центрами соприкасающихся с ним атомов углерода и, кроме того, провести прямые С—С и К—К, то получится та же трапеция, что и на рис. 9, а. Ее верхние углы

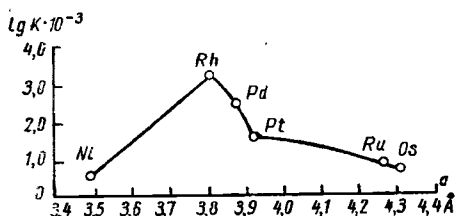


Рис. 10. Зависимость константы скорости реакции от параметра решетки a металла-промотора при гидрогенизации коричной кислоты на никеле при 25° (по Д. В. Сокольскому [154])

тоже будут равны 109°, хотя плоскость трапеции и будет наклонена к плоскости рисунка. Таким образом, модель рис. 6 удовлетворяет также и принципу сохранения валентного угла [11].

Биик с сотрудниками [152], исследуя кинетику гидрогенизации этилена на пленках различных металлов, сконденсированных на поверхности кварцевой трубки, нашел существование зависимости между параметром решетки (который пропорционален межатомному расстоянию) и логарифмом константы скорости гидрогенизации (см. рис. 9). На рис. 9 имеется максимум, который приходится на Rh. Как пишет Биик [153], этот результат подтверждает мультиплетную теорию.

Недавно Д. В. Сокольский [154] обнаружил подобный же максимум, приходящийся на родий, для промоторов при гидрировании коричной кислоты в жидкой фазе на Ni с добавками (рис. 10).

На основании электронограмм Биик [153] считал, что в его опытах наиболее каталитически активными для гидрирования этилена являются грани (110). Однако позже, пользуясь более совершенной методикой, Захтлер, Доргело и ван дер Кнаап [155] показали, что в металлических зеркалах Биика грани (110) прилегают к кварцу, а к газовой фазе обращены грани (111) (и отчасти (100)); это находится в согласии с мультиплетной моделью рис. 6.

Принцип постоянства валентного угла применял затем ряд авторов, преимущественно английских и американских (см. обзор [156], а также [157]).

Херингтон [158] провел геометрические расчеты для ацетиленов, такие же, как для этилена. Для ацетиленов длина связи между атомами С меньше, чем у этилена, а валентный угол больше (рис. 9, б). Рассчитанный максимум активности пришелся уже не на Rh, а на Ni. Согласно Херингтону [158], это отвечает опыту.

Принимая расстояние Rh—Rh за оптимальное для гидрогенизации связи C=C, мы рассчитали [160] оптимальное расстояние ($d_{\text{опт}}$) для гидрогенизации карбонильной связи, C=O, у которой длина меньше, чем у C=C (рис. 9, в):

$$\begin{array}{ccc} \text{C} - \text{C} & 1,54 & \text{Rh} - \text{Rh} & 2,69 \\ \text{C} - \text{O} & 1,43 & \Delta & 0,11 \end{array} \quad (4, 16)$$

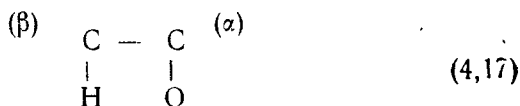
$$\frac{\quad}{\Delta = 0,11 \text{ \AA}} \qquad \frac{\quad}{d_{\text{опт}} = 2,58 \text{ \AA}}$$

Из металлов, нерастворимых в кислотах, к этому $d_{\text{опт}}$ ближе всего подходит Ru, $d = 2,65 \text{ \AA}$ (ср. табл. 2). Итак, рассчитанный максимум активности для гидрогенизации связи C=O в присутствии кислот приходится на Ru. Полученный результат подтверждается на опыте и дает теоретическое обоснование процесса гидролитического гидрирования целлюлозы (А. А. Баландин, Н. А. Васюнина, С. В. Чепиго, Г. С. Барышева [159, 160]). Процесс состоит в консекутивном гидролизе и гидрогенизации в одном процессе целлюлозы до сорбита (и пентозанов до ксилита) с рутениевым катализатором в кислой среде (выходы до 95%). Из сорбита [161] и ксилита [162] можно далее получить глицерин гидрогенолизом над никелем. В дальнейшем нами было показано, что лигнин тоже может быть прогидрирован над рутением, но уже в щелочной среде, причем получается до 35% фенолов [163]. Таким образом, открывается новый путь для химической переработки древесины [164, 165], которой богата наша страна [166].

Заметим, что в работе [167] было экспериментально показано, что Rh особенно пригоден для гидрогенизации олефинов и ароматических углеводородов, а Ru — карбонильной связи. В работе [167] описывается способность Ru-катализатора гидрировать связи C=O, образующиеся при гидролизе дисахаридов; высшие полисахариды в ней не рассматриваются. Таким образом, работа [167], напечатанная немного позже нашей первой публикации о Ru [159], подтверждает наши выводы.

Дегидратация

Рассмотрим теперь реакции дегидратации спиртов с образованием олефинов. Индекс этих реакций есть



По-видимому, существует три типа реакций каталитической дегидратации. Один из них — гетеролитический — через образование карбониевого иона (Уитмор [168]), где катализатором является ион водорода. Действительно, например, фосфорная кислота представляет собой классический катализатор получения этилена из спирта. Кстати, получивший большое распространение катализатор: фосфорная кислота на активированном угле — был впервые предложен и применен нами [169, 170].

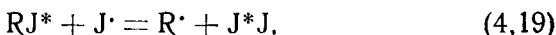
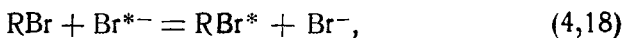
По Хенсфорду [171], карбоний-ион на поверхности, например, алюмосиликата — не свободен, а является «лишь сильно поляризованной частью каталитического комплекса». Это говорит о том, что деформация и пространственные факторы важны и в подобных случаях, однако вопрос еще не разработан.

Другой механизм — гомолитический, где катализаторами являются окись алюминия и аналогичные окислы. В пользу гомолитического механизма говорят следующие факты.

Как теперь известно, каталитический крекинг углеводородов осуществляется на участках катализатора, обладающих свойствами кислоты Бренстеда или Льюиса; каталитическая активность в отношении крекинга и кислотность изменяются параллельно. К. В. Топчиева и К. Юн-пин [172] нашли, что в смешанных катализаторах Al_2O_3 — SiO_2 разного состава каталитическая активность для крекинга кумола и для дегидратации спирта не изменяются параллельно; на

чистой Al_2O_3 крекинг идет совсем слабо. Следовательно, дегидратация спирта не обусловлена кислотными свойствами Al_2O_3 [172].

Другой довод состоит в следующем. М. Б. Нейман, Б. А. Кузнецов и Ю. М. Шаповалов [173], исследуя реакции обмена с радиоактивным галогеном



установили, что с усложнением радикала R в случае гетеролитических реакций (4, 18) константа скорости реакции k падает и ϵ растет, тогда как в случае гомолитических реакций (4, 19), наоборот, k растет, а ϵ падает. Сравнение [52] этих результатов с данными А. Х. Борка и А. А. Толстопятовой [43, 174] тоже позволяет считать (см. схему 5), что дегидратация на Al_2O_3 относится к реакциям гомолитического, а не гетеролитического типа, потому что здесь k растет и ϵ падает.

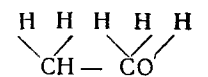
Таблица 1

Сравнение атомного и ионного механизмов реакции

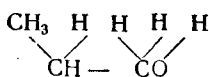
Реагирующее вещество	Атомный обмен, % в час	Ионный обмен	
		k	ϵ кал/моль
CH_3J	0,03	1200	15 400
CH_3CH_2J	0,05	65	19 000
$(CH_3)_2CHJ$	1,4	10	20 500
Реагирующее вещество	k 350°	ϵ кал/моль	
CH_3CH_2OH	28,4	20 210	
$CH_3CH_2CH_2OH$	55,4	18 330	
$(CH_3)_2CHCH_2OH$	52,7	16 450	

Третий механизм, наблюдающийся в особых условиях в вакууме, по-видимому, имеет радикальный характер. Примеры приведены в гл. 5.

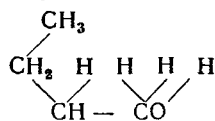
Этиловый спирт

n-пропиловый спирт*n*-бутиловый спирт

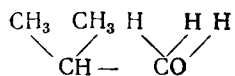
$$\epsilon = 20\,200$$



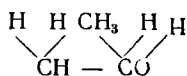
$$18\,300$$



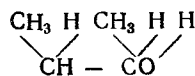
$$18\,000$$

n-бутиловый спирт*n*-пропиловый спирт*см*-бутиловый спирт

$$\epsilon = 16\,400$$



$$16\,000$$



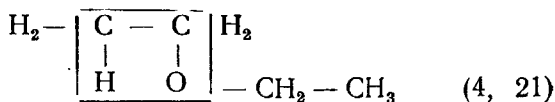
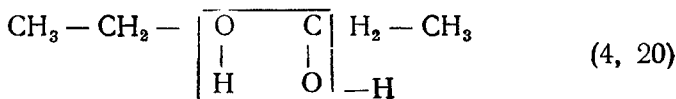
$$14\,900$$

кал/моль

Здесь мы будем рассматривать только второй механизм. К сожалению, механизм дегидратации еще не настолько выяснен, чтобы можно было дать модель, подобную модели дублетной дегидрогенизации углеводородов (рис. 6). По-видимому, как дегидрогенизация проходит через полугидрированную форму, так и дегидратация идет через подобную же неустойчивую форму. Согласно К. В. Топчиевой [175], такой формой является промежуточный поверхностный алкоголь, который в зависимости от условий превращается в эфир или этилен. То, что промежуточным продуктом при образовании этилена не является объемный алкоголь алюминия, как думал Сабатье, доказано опытами автора и В. В. Щекина [23]; алкоголь алюминия разлагается в других условиях и дает другие продукты, чем дает спирт при катализе на окиси алюминия.

Согласно некоторым авторам, на Al_2O_3 первым продуктом дегидратации этилового спирта (наблюдаемым при более низких температурах) является диэтиловый эфир, который затем превращается в этилен (появляющийся при более высоких температурах).

Дублетные схемы суммарных реакций образования диэтилового эфира и разложения его с образованием этилена имеют вид



Заметим, что в схеме (4, 21) индекс тот же, что и (4,17). Схемы (4,20) и (4,21) предполагают образование связи Al—C. Наличие такой связи было установлено спектроскопическим методом А. А. Бабушкиным [176]. Последовательный механизм дегидратации спирта доказывался тем, что выход эфира как функция от объемной скорости спирта проходит через максимум. Другие авторы считают, что образование этилена и эфира — параллельные реакции (обзор см. [177]). Автор, Г. В. Исагулянц, Е. И. Попов, Ю. И. Дербенцев и С. Л. Виноградов [178] методом меченых атомов (C-14) выяснили, что существуют два пути образования этилена — прямой, при высокой температуре, и через эфир — при более низкой, и найдены количественные соотношения между соответствующими скоростями реакций. Тем самым решен давний спор между различными группами исследователей.

Наиболее полные сведения о влиянии строения спиртов на их дегидратацию (на Al_2O_3) получены А. Х. Борком и А. А. Толстопятовой (обзор см. [43, 174]).

При дегидратации первичных пропилового и *n*-бутилового спиртов, у которых имеется только по одному внеиндексному заместителю, энергии активации ϵ постоянны и равны 18 000 кал/моль. Такое положение совершенно аналогично наблюдаемому при дегидрогенизации спиртов. Однако, в отличие от дегидрогенизации, на энергию активации дегидратации спиртов сильно влияет количество заместителей не только при α -углеродном атоме, но и при β -углеродном атоме, так как последний тоже входит в индекс (4, 17), в отличие от индекса (4, 6).

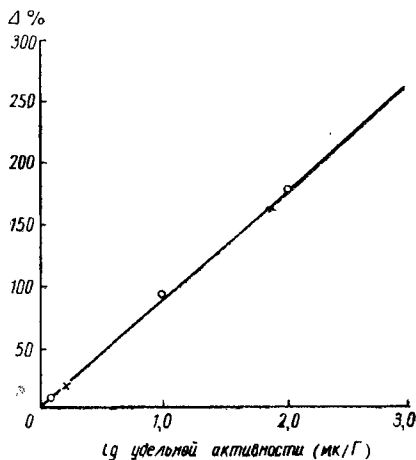
Таким образом, мультиплетная теория объясняет, почему степень разветвленности углеводородного скелета спиртов сильнее влияет на реакцию дегидратации, чем дегидрогенизации. Ориентация спиртов при дегидратации на окиси алюминия изображена выше (схема 5), согласно данным Борка и Толстопятовой.

В настоящее время аналогичные данные получены для дегидратации спиртов на W_2O_5 [179] (причем для W_2O_5 уточ-

нены прежние данные И. Е. Ададунова и П. Я. Крайнего [180]), а также для CeO_2 [181] и ThO_2 [182].

При дегидратации вторичных спиртов над MgSO_4 наблюдается также большое постоянство энергии активации. Были исследованы спирты: циклогексанол, циклопентанол, пентанол-2, пропанол-2; их проценты дегидратации при 370° составляли 17,7; 17,8; 18,0; 18,8 и $\epsilon = 15000$; 14400; 15200 и 14800 кал/моль соответственно. Это также говорит об одинаковой ориентации молекул индексной группой (4, 17) к катализатору (автор, М. Б. Турова-Поляк, А. Е. Агрономов, И. М. Хорлина и Л. С. Конькова [183]).

Рис. 11. Зависимость между увеличением степени дегидратации циклогексанола Δ в процентах и логарифмом удельной радиоактивности $\lg A$ катализаторов (при 410°). Кружки — значения для катализаторов с разным содержанием введенной при приготовлении S-35, крестик — для катализаторов с уменьшившимся вследствие радиоактивного распада содержанием S-35 (через 314 и через 184 суток) [185]



В работах автора, В. И. Спицына, Н. П. Добросельской, И. Е. Михайленко, И. В. Верещинского и П. Я. Глазунова [184—186] исследовано влияние β -излучения, испускаемого изотопными примесями S-35 и Ca-45, в твердых катализаторах $\text{MgSO}_4\text{—Na}_2\text{SO}_4$ и $\text{MgSO}_4\text{—CaCl}_2$ в реакции дегидратации циклогексанола. При этом столь активный катализатор дегидратации, как MgSO_4 , повышал свою каталитическую активность почти вдвое. При обсуждении этой работы [187] на II Международном конгрессе по катализу выяснилось, что такие же результаты были получены в атомном центре США в Ок Ридже [188]. Нами было найдено, что повышенная каталитическая активность, вызванная радиоактивностью, падает с падением радиоактивности (рис. 11), обусловленным как изменением концентрации внесенной твердой радиоактивной добавки, так и при радиоактивном распаде имевшейся добавки. Облучение быстрыми

электронами больших энергий (1,5 Мэв) и мощности не дает эффекта. Автор предложил [189] следующее возможное объяснение наблюдаемым фактам. Быстрые электроны освобождают ударом электроны из атомов катализатора, и их ток усиливается лавинообразно. Если электроны движутся по направлению из твердого тела сквозь поверхность (в случае радиоактивных катализаторов), то эта лавина переходит в газовую фазу, и поверхность получает положительный заряд. Это способствует образованию карбониевых ионов на поверхности и, как следствие, ускоряет каталитическую дегидратацию (по гетеролитическому механизму). Если

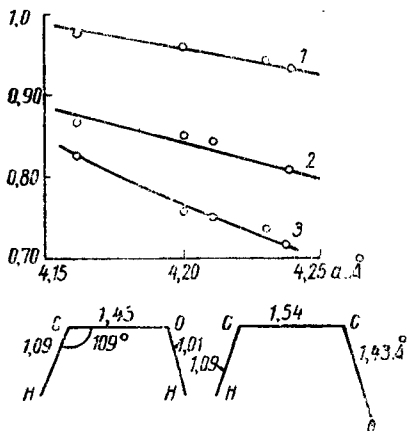


Рис. 12. Вверху — коэффициент избирательности γ , равный отношению процента дегидрогенизации к сумме процентов дегидрогенизации и дегидратации *n*-бутилового спирта, как функция *a* — параметра решетки катализатора — окиси магния: 1—400°; 2—440°; 3—460° (по А. М. Рубинштейну [190])

Внизу — межатомные расстояния при катализе спиртов: слева — дегидрогенизация, справа — дегидратация; в масштабе

электроны движутся в противоположном направлении (в случае облучения электронами), то почти вся лавина остается внутри твердого тела, и заряд катализатора на поверхности не меняется. Поэтому и скорость реакции не изменяется.

А. М. Рубинштейн провел замечательное кинетическое и рентгеноструктурное исследование каталитических реакций спиртов над окисью магния [190]. Спирты в основном дегидрируются и дегидратируются; окись магния (структура типа NaCl) имела несколько изменяющийся параметр решетки в зависимости от способа ее приготовления. Оказалось, что чем больше параметр решетки, т. е. расстояние между атомами катализатора, тем сильнее идет дегидратация по сравнению с дегидрогенизацией (рис. 12, вверху). Межатомные расстояния в индексных группах больше для гидратации, чем для дегидрогенизации (рис. 12, внизу). Существует оптимальное межатомное расстояние для этих реакций.

Таким образом, мы имеем здесь важное подтверждение

принципа структурного соответствия мультиплетной теории.

Аналогичное явление наблюдалось автором и Н. П. Егоровой (Соколовой) [191] для катализа спиртов на пятиокисях ванадия, ниобия и тантала. Параллельно увеличению атомного радиуса в ряду: ванадий (1,36 Å), ниобий (1,47 Å) тантал (1,49 Å) — идет усиление дегидратации по сравнению с дегидрогенизацией.

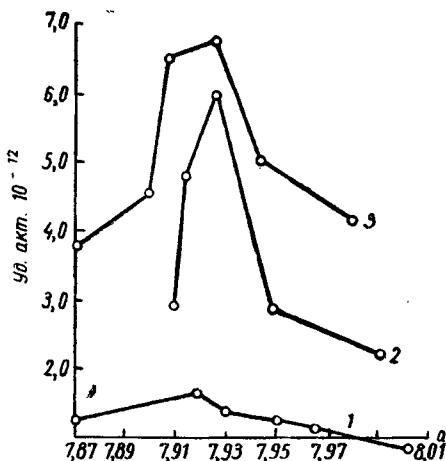


Рис. 13. Зависимость удельной дегидратирующей активности от параметра решетки шпинельной структуры катализаторов Ni—Al₂O₃. Температура прокаливания катализаторов: 1—400°; 2—600°; 3—750° (по А. М. Рубинштейну, В. М. Акимову и А. А. Слинкину [192])

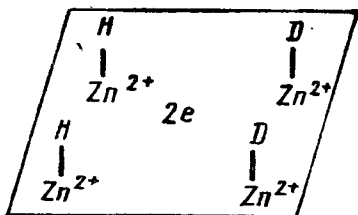


Рис. 14. Каталитически активный F-центр при дейтерообмене водорода на окиси цинка (по Доудену, Маккензи и Трепнелу [193])

Недавно А. М. Рубинштейн, В. М. Акимов и А. А. Слинкин [192] наблюдали максимум, аналогичный тому, который наблюдал А. М. Рубинштейн для MgO (см. выше), но для дегидратации изопропилового спирта над Ni на Al₂O₃ (см. рис. 13).

В заключение раздела о дублетных реакциях рассмотрим в качестве примера работы, в которых представления мультиплетной и электронной теорий катализа применяются совместно.

Доуден, Маккензи и Трепнел [193] исследовали дейтерообмен водорода на окиси цинка. Согласно данным этих авторов, дефект решетки обладает четырьмя центрами, способными адсорбировать как водород, так и дейтерий, что

является условием каталитической активности. На рис. 14 показана хемосорбция водорода и дейтерия на F -центре окиси цинка, где дефектный ион кислорода заменен двумя электронами. Усиление p -характера вследствие увеличения числа дефектов будет увеличивать электропроводность и помогать катализу в согласии с опытом.

Автор и Н. П. Соколова [194] исследовали катализ спиртов W -бронзами, обладающими дефектной структурой. В данном исследовании производился также рентгеноструктурный анализ. Несмотря на наличие дефектной структуры, каталитическая активность W -бронз оказалась невысокой, в противоречии с электронной теорией катализа. Однако, в согласии с последней, каталитическая активность падает по мере восстановления бронз и по мере увеличения добавки лития;

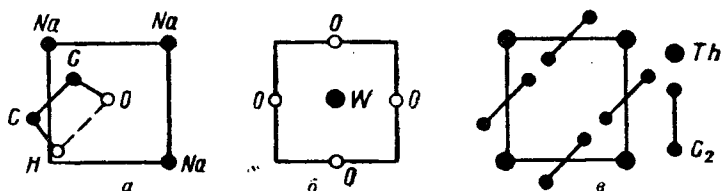


Рис. 15. Дефектная решетка вольфрамовой бронзы и расположение на ней реагирующих атомов при дегидратации спирта. Справа — грань (100) решетки карбида тория

при этом дефектность тоже падает. Из данных БЭТ и электронограмм следует, что при восстановлении поверхность бронз практически не меняется. С другой стороны, малую активность бронз мультиплетная теория объясняет тем, что структурное соответствие не особенно хорошо выполняется (разница составляет 16%). На рис. 15 показано наложение молекулы спирта на грань (100) W -бронзы: связь $C-C$ спирта (рис. 15, а) располагается на поверхности бронзы таким же образом, как группа $C-C$ в решетке карбида тория (рис. 15, б); отщепляемый атом водорода спирта располагается в дефекте Na грани (100) бронзы (см. рис. 15, а); кислород спирта помещается вместо кислорода бронзы, ушедшего с поверхности в виде воды при восстановлении бронзы (в центре рис. 15, а). Рис. 15, б изображает слой W -бронзы под слоем, изображенным на рис. 15, а.

Совместное применение мультиплетной и электронной теорий катализа позволяет объяснить большинство наблюдаемых здесь фактов.

Натта [195] открыл стереоспецифическую полимеризацию,

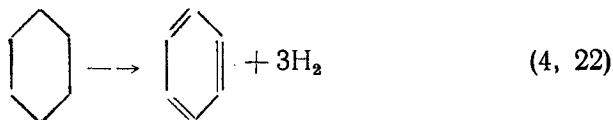
ведущую к образованию ценных изотактических полимеров α -олефинов в присутствии гетерогенных катализаторов и активаторов, и объяснил ее ориентированной адсорбцией. Но последняя есть необходимое требование мультиплетной теории, с точки зрения которой с поверхностью соприкасаются реагирующие атомы и заместители должны быть направлены в одну сторону, а именно от поверхности [9, 196]. Вместе с тем, согласно Натта, при стереоспецифической полимеризации большую роль играет электронное строение — работа выхода и другие электронные свойства.

Электронные и структурно-геометрические факторы сочетаются также в теории кристаллического поля и в ее недавнем многообещающем применении к катализу [197].

В катализе известны триплетные реакции (достаточно напомнить об 1,4-присоединении водорода к некоторым диенам); мы их, однако, не будем здесь рассматривать, ввиду того что они еще мало исследованы, и перейдем к секстетным реакциям.

б) Секстетные реакции

В мультиплетной теории раньше всего была разработана секстетная модель реакции дегидрогенизации циклогексана



и его производных, открытой Н. Д. Зелинским [198]. Реакция происходит вблизи 300° над металлическими катализаторами. На рис. 16 изображена секстетная модель — внешний вид

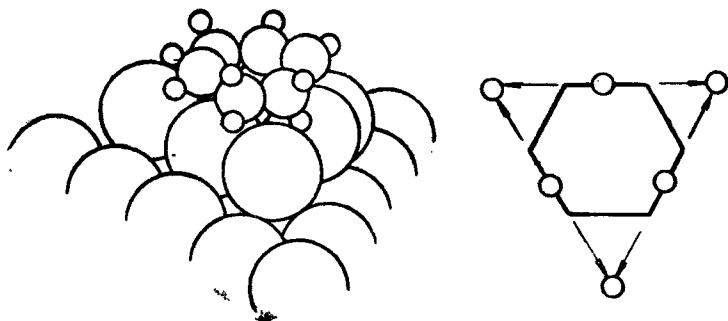


Рис. 16. Секстетная плоскостная модель дегидрогенизации циклогексана на металлах

Типы кристаллических решеток и наименьшие межатомные расстояния (атомные диаметры) d (в Å)

Гранецентрир. кубич. решетка A1	Объемноцент- рир. кубич. решетка A2	Гексагональная решетка A3	Решетка алмаза A4
α -Ca 3,947	Cs 5,309	β -Sr 4,32; 4,324	α -Sn 2,8099
Yb 3,880	Rb 4,95	α -La 3,739; 3,770	Ge 2,4498
γ -Ca 3,877	K 4,544	Nd 3,628; 3,658	Si 2,3517
Ac 3,756	Ba 4,347	Gd 3,573; 3,636	C 1,5445
β -La 3,745	γ -Sr 4,20	Y 3,551; 3,647	
Ce 3,650	Eu 3,989	Tb 3,523; 3,601	
α -Pr 3,649	Na 3,7157	Dy 3,503; 3,590	
α -Th 3,595	β -Tl 3,362	Ho 3,486; 3,577	
δ -Pu 3,279	ϵ -Pu 3,150	Er 3,468; 3,559	
Sc 3,212	Li 3,0390	Tu 3,447; 3,538	
Ag 2,8894	Ta 2,86	α -Te 3,4076; 3,4566	
Au 2,8811	Nb 2,8584	Lu 3,435; 3,503	
Al 2,8635	W 2,7409	α -Po 3,345	
Pt 2,7746	Mo 2,7251	Sc 3,256; 3,309	
Pd 2,7511	V 2,6224	Mg 3,1917; 3,2094	
Ir 2,714	Cr 2,4980	α -Zr 3,1790; 3,2313	
Rh 2,6901	γ -Fe 2,4823	α -Hf 3,1275; 3,1947	
Cu 2,5560		Cd 2,9788; 3,2933	
Co 2,5061		α -Ti 2,8956; 2,9705	
Ni 2,4916		Re 2,741; 2,760	
		Tc 2,703; 2,735	
		Os 2,6754; 2,7354	
		Zn 2,6649; 2,9129	
		Ru 2,6502; 2,7058	
		α -Be 2,2260; 2,2856	

и в плане. Переходы атомов водорода указаны стрелками. Имеется соответствие элементов симметрии молекулы и катализатора; шестичленное кольцо налагается плоско на грань с расположением атомов в виде равносторонних треугольников, удовлетворяя принципам, аналогичным указанным выше. Для того чтобы перейти от модели рис. 6, а к рис. 16, надо добавить в верхнем ряду два атома катализатора, справа и слева от нарисованного, и немного сместить атомы С и О в направлении ложбин W[11]. Продукт реакции — бензол имеет плоскую конфигурацию, и потому в какой-то момент времени его образования кольцо должно стать

плоским; согласно секстетной модели, это уплощение происходит при образовании активного комплекса дегидрогенизации циклогексана. Подобный же вид имеет модель обратной реакции — гидрирования бензола при более низких температурах.

Модель предвидит, что из элементов периодической системы катализаторами здесь могут быть только металлы (но не металлоиды) и притом только кристаллизующиеся в системах кубической (гранецентрированные кубы, решетка A1) и в гексагональной (решетка A3), так как только на октаэдрических гранях первой и на базопинакоидах второй встречается требуемое расположение атомов в виде равнобедренных треугольников. Более того, кратчайшие межатомные расстояния металлов катализаторов, равные атомному диаметру d , должны лежать в определенных пределах. Иначе, как показывает геометрический расчет [3], атомы H в циклогексане или будут слишком удалены от притягивающих их атомов катализаторов, или кольцо не наложится на грань решетки, так как атомы водорода циклогексана будут препятствовать адсорбции. В табл. 2, составленной автором [199] по последним данным [200], приведен список элементов, кристаллизующихся в системах A1, A2, A3 и A4 с указанием их кратчайших межатомных расстояний (элементы, кристаллизующиеся в более сложных системах, равно как формы, кристаллизующиеся выше 800°, когда катализаторы заведомо спекаются, в табл. 2 не приведены).

Из табл. 2 видно, что элементы, известные как катализаторы дегидрогенизации циклогексана и его производных, действительно относятся только к металлам с решетками типов A1 и A3 и притом с d , лежащими в пределах от 2,7746 Å (Pt) до 2,4916 Å (Ni). Эти элементы в табл. 2 обведены рамками. Можно видеть, что теория полностью подтверждается. Табл. 2 показывает, почему металлы Ni, Co, Cu, Rh, Ir, Pd, Pt, Ru, Os, Re относятся к катализаторам гидро- и дегидрогенизации шестичленных циклических углеводородов, а, например, металлы Ca, Ce или Fe не являются таковыми.

Внутри рамки табл. 2 попадает рений, рентгеноструктурное исследование которого еще не было проведено при составлении первоначальной таблицы [3]. Предсказанный мультиплетной теорией факт, что рений должен дегидрировать циклогексан, так как он попадает внутри рамки, был доказан экспериментально автором, Е. И. Карпейской и А. А. Толстопятовой, которые, помимо того, исследовали и

другие реакции этого элемента [201—203]. Активность технеция, который тоже находится внутри рамки, еще не проведена.

По поводу того, является ли медь, входящая в рамки табл. 2, катализатором дегидрогенизации циклогексана и гидрирования бензола, велась дискуссия (204, 205). Недавнее исследование Б. В. Ерофеева и Н. В. Никифоровой [206] с применением УФ-спектрографии показало, что медь действительно является катализатором этих реакций, так же как и для реакции прямой дегидрогенизации циклогексана в бензол. Это подтверждает секстетную модель. То, что активность меди в данной реакции мала, объясняется другими, не структурными факторами.

А. Е. Агрономов и А. А. Дулов [55], изучая адсорбцию бензола на катализаторе медь на окиси алюминия, установили, что бензол способен хемосорбироваться на меди. Ими было высказано предположение, что медь мало активна в реакции дегидрогенизации циклогексана потому, что первые же порции образовавшегося в результате реакции бензола необратимо отравляют активные центры катализатора.

В список катализаторов секстетной дегидрогенизации входит меньшее число металлов, чем в список металлических катализаторов, активность которых обуславливается принципом сохранения валентного угла. В согласии с теорией, циклогексан не мог быть дегидрирован до бензола над марганцем, который обладает более сложной структурой, A_{12} (А. Е. Агрономов и В. Н. Лузиков [207]); олефиновая же связь над Mn гидрируется.

То, что восстановленный железный катализатор, активный для гидрирования этилена, не способен проводить гидрирование бензола и дегидрирование циклогексана по секстетному механизму, было показано многими исследователями, например [208—210]. Действительно, Fe находится вне рамок табл. 2 (о пленках Fe см. дальше).

Согласно секстетной модели, бензол может гидрироваться также на твердых растворах с возрастающим содержанием одного из металлов, но лишь до тех пор, пока имеется требуемая структура и межатомные расстояния. Это подтверждено параллельными кинетическими и рентгеноструктурными измерениями на твердых растворах Ni, Co, Fe, Pd и Ag (Лонг, Фрезер и Отт [208], Эммет и Скау [209]). Так, сплав 74,9% Co + 21,7% Fe с решеткой A1 еще активен, а сплавы 50% Co + 50% Fe и 24,2% Co + 75,8% Fe с решеткой A2 уже не активны. Кажущееся исключение составляла медь

(см. выше). Не так давно Ринекер и Унгер [210] провели подобные работы особенно детально и тщательно с рентгеноструктурным анализом и адсорбционным измерением поверхности; результаты подтвердили требования мультиплетной теории. Совсем недавно Ринекер и Порубский [211] нашли, что и для гидрирования пропилена (происходящего согласно модели рис. 6) бинарные сплавы Ni и Fe разного состава активны лишь до тех пор, пока имеют структуру никеля, т. е. А1, что находится в согласии с мультиплетной теорией.

Важное подтверждение секстетной модели получили А. М. Рубинштейн, Н. И. Шуйкин и Х. М. Миначев [212]; они нашли, что каталитическая активность в дегидрогенизации циклогексана закономерно падает с уменьшением интенсивности отражений рентгеновых лучей от граней (111) платины на угле по мере уменьшения содержания содержания Pt.

Невыясненным пока противоречием является то, что, согласно Андерсону и Кемболу [213], пленки Fe и W, конденсированные из паров, оказываются активными для гидрирования бензола. Вероятно, это объясняется различным механизмом реакции на пленках и на восстановленных катализаторах. Такие различия действительно наблюдались для других реакций (см. [214] и примечание редактора перевода к [23]). По-видимому, здесь имеет место дублетный механизм, как в известном уже случае дегидрогенизации этана на Pd при высоких температурах [87, 215].

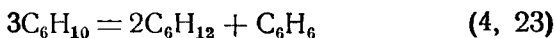
Согласно секстетной модели, адсорбированный плоскоциклогексан переходит в бензол путем отрыва всех шести атомов водорода таким образом, что шестичленное кольцо не покидает активного центра до тех пор, пока оно не превратится в кольцо бензола. Поэтому в газовой фазе не находится циклогексена и циклогексадиена.

Подобно циклогексану дегидрируются его моно- и полизамещенные. В последнем случае для дегидрогенизации необходимо, чтобы все заместители находились по одну сторону плоскости кольца. Характер дегидрогенизации не изменится, если один или несколько атомов C шестичленного кольца будут замещены атомами азота. Многокольчатые системы должны вести себя аналогично. Все эти следствия подтверждаются на опыте [216, 217].

Об относящихся сюда работах Линстеда с сотрудниками см. гл. 6.

Некоторые авторы [218] думали, что дегидрогенизация циклогексана до бензола происходит таким образом, что

сначала циклогексан дегидрируется до циклогексена, а затем в последнем происходит гораздо более быстрое диспропорционирование водорода по реакции так называемого необратимого катализа Н. Д. Зелинского



с образованием бензола. Этим якобы должно объясняться отсутствие циклогексена в продуктах катализа. В настоящее время есть данные, опровергающие этот взгляд. Недавно автором, Е. И. Карпейской и А. А. Толстопятовой [202] было показано, что над рением необратимый катализ происходит медленнее, чем дегидрогенизация циклогексана до бензола. Тем самым механизм дегидрогенизации через необратимый катализ в данном случае опровергается. То, что циклогексен не является промежуточным продуктом при дегидрогенизации циклогексана на рении, показано прямыми радиохимическими опытами с прибавлением меченого C-14 циклогексана (Ю. И. Дербенцев, автор и Г. В. Исагулянц [93]). Ввиду сходства процессов дегидрогенизации на Re и на металлах, сходных с Pt, механизм дегидрогенизации по уравнению (4, 23) вообще становится неправдоподобным.

Дегидрогенизация шестичленных циклопарафинов (кроме их геминальных форм) до ароматических углеводородов очень благоприятна термодинамически, так как ароматические соединения особенно устойчивы вследствие наличия энергии сопряжения (для бензола 36 ккал/моль [219]). Поэтому дегидрогенизация шестичленных циклов по сравнению с другими углеводородами может происходить при более низких температурах (вблизи 300°). Более новые данные о свободных энергиях приведены в работе [220].

Основываясь на том, что согласно термодинамике циклы с шестью атомами углерода способны дегидрироваться при более низкой температуре, чем циклы с другим числом атомов, Тейлор [221] сначала отрицал секстетный механизм, но затем признал его и приводит его схему в своей статье [222] в книге «Химическая архитектура» наряду с результатами работ Эйринга, Бика, Ридиела и Полинга.

Мультиплетной теории посвящен обзор Трепнела [223]. В нем детально и в общем правильно излагается структурная сторона мультиплетной теории; энергетической стороны последней Трепнел не рассматривает. В то же время неверно его утверждение, что в этой теории адсорбция предполагается ван-дер-ваальсовой. Предлагаемое им видоизменение секстетной модели дегидрогенизации циклогексана учитывает

только углеродный скелет циклогексана и игнорирует наличие водорода в молекуле. Такое видоизменение рассматривалось автором еще в 1929 г. (вариант III рис. 2 в работе [3]), этот рисунок воспроизведен выше, рис. 17, 3), но было отвергнуто автором потому, что если шестичленное углеродное кольцо циклогексана наложится на атомы катализатора

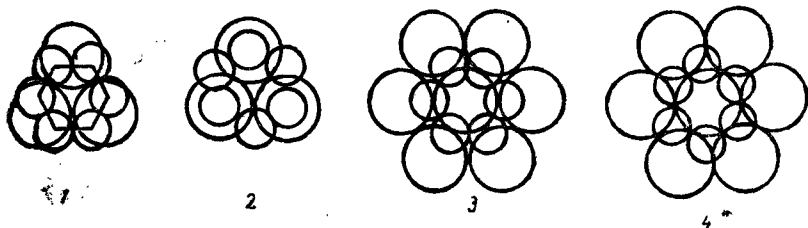


Рис. 17. Четыре варианта плоскостного расположения шестичленного кольца на грани (111) [3]

согласно варианту 3, то для атомов водорода циклогексана геометрически уже не остается места, что видно, если построить пространственную модель.

Интересное доказательство наличия реберной и плоскостной ориентации в разных случаях было получено автором и Г. В. Исагулянцем [224]. Как мы видели, циклогексан дегидрируется на Ni по секстетному механизму, а на Cr_2O_3 — по дублетному. То же относится и к декалину. Оказалось, что на Ni циклогексан дегидрируется быстрее, чем декалин, который занимает при плоском расположении на поверхности больше места (рис. 18); это доказывает плоскостную ориентацию колец на Ni. На окиси хрома циклогексан и декалин дегидрируются с одинаковыми скоростями — здесь механизм уже не плоскостной, а реберный. У циклогексана и у декалина ϵ одинаковы на Ni ($\epsilon = 12,5$ ккал/моль) и одинаковы на Cr_2O_3 ($\epsilon = 26$ ккал/моль).

Хотя энергетический выигрыш, получаемый при дегидрогенизации циклогексана с образованием ароматической системы бензола и мог бы объяснить, почему именно шестичленные, а не другие циклы, с иным количеством углеродных атомов, могут дегидрироваться при 300° , однако этим нельзя объяснить, почему именно Pt и другие металлы VIII группы активны для дегидрогенизации циклогексана, что объясняет секстетная модель.

В этом отношении секстетный механизм может быть под-

вернут проверке с другой стороны — со стороны дегидрогенизации семи- и пятичленных циклов с образованием небензольных ароматических соединений.

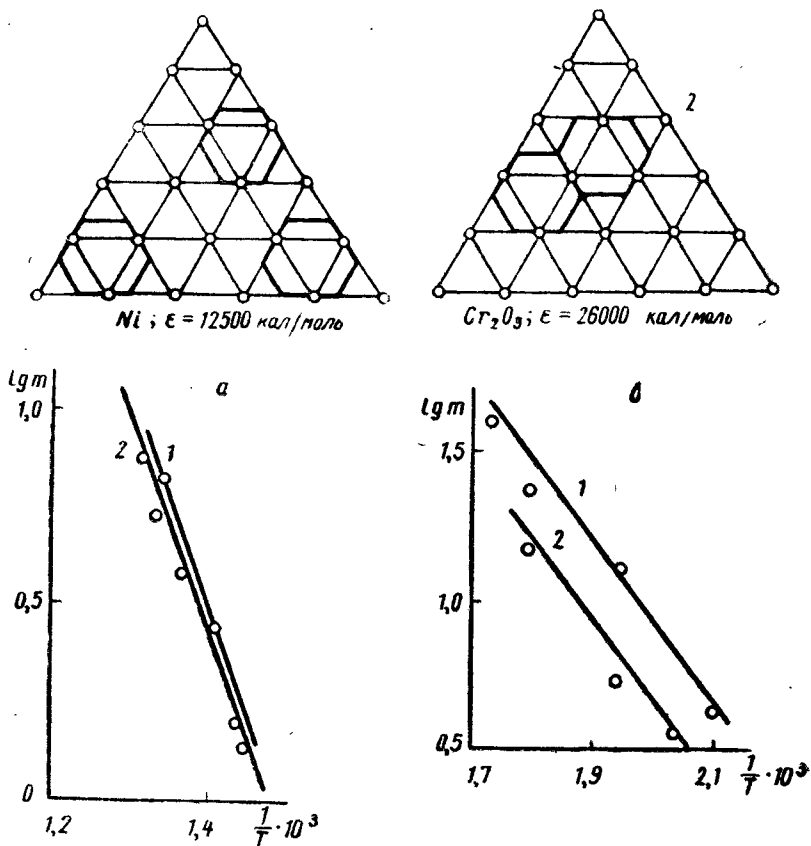
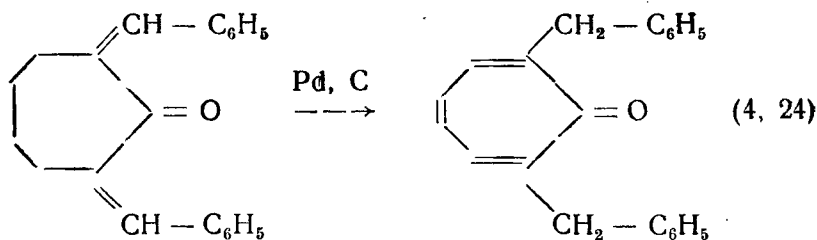


Рис. 18. Расположение молекул циклогексана (1) и декалина (2) на гранях (111) металлов с решеткой А1. Прямые Аррениуса для дегидрогенизации циклогексана (1) и декалина (2) на никеле (а) и на окиси хрома (б) [224]

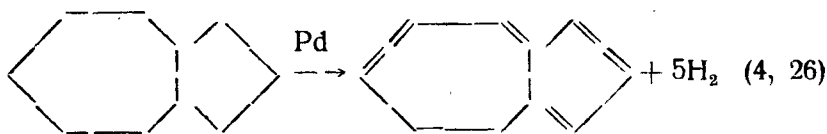
Недавно было найдено [225], что над Pd 2,7-дипбензилиденциклопентанон путем изомеризации и дегидрогенизации при 290° превращается на 16% в 2,7-дипбензилтропон, в котором семичленный цикл имеет ароматический характер



Подобным образом ведут себя аналоги с заместителями в фенильных группах. При этом отщепляется одна молекула H_2 и, следовательно, дегидрогенизация идет здесь по дублетному механизму. Кстати, предшествующая дегидрогенизации изомеризация — тоже дублетная реакция, известная для Pd; она имеет индекс



Замечательным подтверждением секстетной модели является то, что бицикло-(0, 3, 5)-декан только с малыми выходами дегидрируется над Pd [226] в азулен, обладающий ароматическими свойствами



Большая часть вещества разлагается, и азулен образуется, очевидно, путем дегидрогенизации по дублетному механизму. Таким образом, ароматический характер получаемого соединения, хотя определенным образом и влияет на катализ, однако сам по себе не способен привести к гладкой дегидрогенизации, которая происходит в случае циклогексана. Чтобы произошел катализ, необходимо также структурное соответствие. Бицикло-(0, 3, 5)-декан, в отличие от циклогексана, не имеет общих элементов симметрии с решеткой Al палладия и не может симметрично наложиться на нее.

Для того чтобы в каждом отдельном случае решать, по

какому механизму, секстетному или дублетному, проходит дегидрогенизация, очевидно, необходимо иметь отличительные признаки того или другого. Эти признаки следующие. Во-первых, дублетный механизм действует при более высокой температуре. Во-вторых, при дублетном механизме наблюдается образование циклогексена. Нельзя думать, что при 300° циклогексен еще не может в заметном количестве находиться в равновесии с циклогексаном. В некоторых наших опытах с особо приготовленным рениевым катализатором циклогексен обнаруживался в количестве до 1,5% при дегидрогенизации циклогексана вблизи 300°. В-третьих, истинная энергия активации для дублетных реакций (на окислах) выше и достигает 20—40 ккал/моль, чем для секстетных, где она составляет 13—18 ккал/моль. В-четвертых, константа a компенсационного эффекта для дублетной дегидрогенизации углеводородов больше (около 3,5), чем для секстетной (около 2,5) [7].

Было бы неправильно думать, что все циклы при катализе должны налагаться плоско на поверхность. Выше (гл. 4, п. а) мы уже имели ряд примеров реберной ориентации циклов и случаев, когда циклы не участвуют или лишь частично участвуют в реакции. Число таких реакций можно увеличить, указав на дегидрогенизацию никотина и пирролидина на Pt [227], где дегидрируется пятичленный цикл по дублетному механизму. Каталитическое образование дифенила из бензола (индекс (4, 15)) — пример дублетной реакции, в которой два бензольных кольца соприкасаются с активным центром только одним углеродным атомом кольца (и водородом) каждое.

Зато недавно наблюдался случай (автор и И. Д. Рождественская [228]) новой плоскостной ориентации при дегидрогенизации циклогексана на окиси хрома, отличавшейся от изученных прежде образцов тем, что он, как показали рентгенограммы, был кристаллической α -окисью хрома. Энергия активации в данном случае низкая, 13 ккал/моль, циклогексена обнаружено не было, радиохимическим методом показано, что последний не является промежуточным продуктом, так как прибавленный заранее не входит в реакцию. Модель реакции; в которой соблюдена структура окиси хрома, представляет собой не что иное, как вариант секстетной модели, рассмотренный автором еще в статье 1929 г. [3], но без центрального атома металла (вариант 4 рис. 17 или, что то же, рис. 2 статьи [3]). Для металлов в работе [3] было

отдано предпочтение варианту I рис. 2, который в развернутом виде изображен на рис. 16 настоящего обзора.

5. О СВОБОДНЫХ РАДИКАЛАХ НА ПОВЕРХНОСТИ

Кроме рассмотренных выше типов ориентации циклогексана мультиплетная теория рассматривает еще одну ориен-

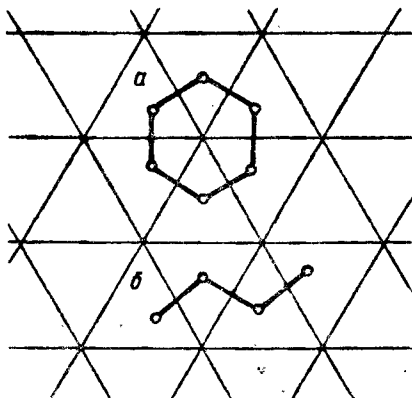


Рис. 19: *a* — Расположение молекул циклогексана при ее расщеплении на радикалы >CH_2 на никеле; *b* — расположение молекул *n*-бутана при ее расщеплении на никеле

тацию [3] (рис. 19). Части молекулы CH_2 затягиваются в наиболее глубокие ямки, расположенные на грани (111) решетки Al соответственно звеньям цикла CH_2 . Согласно предыдущему, это должно вести к активированной адсорбции, которая часто сопровождается разрывом связи. Происходит разрыв связей и здесь, и образуются свободные радикалы >CH_2 , которые могут двигаться по Леннард-Джонсовым долинам. Как известно, радикал CH_2 довольно устойчив, в этом отношении приближаясь к молекулам. Азотсодержащие циклы — пиперидин и пиперазин [3] — расщепляются еще легче.

Предположение о промежуточном образовании метиленовых радикалов было высказано Н. Д. Зелинским и Н. И. Шуйкиным [229], которые, пропуская в жестких условиях циклогексан над никелем, получили в катализате метилциклогексан, толуол и др.

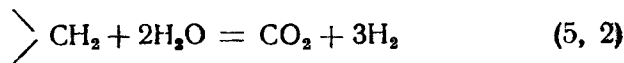
Я. Т. Эйдуc и Н. Д. Зелинский [230] нашли метилциклогексан и толуол при получении синтина из водяного газа в присутствии циклогексана и бензола, подтвердив тем самым гипотезу Е. И. Орлова, а затем Фишера и Тропша, что синтин образуется через радикалы >CH_2 .

Кроме взаимодействия с бензолом и циклогексаном с получением соответствующих алкилированных производных образовавшиеся метиленовые радикалы могут претерпевать и другие превращения. В присутствии водорода они гидрируются в метан на том же катализаторе

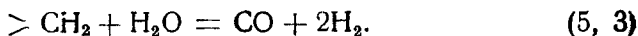


и, очевидно, этим нужно объяснить реакцию Сабатье, нашедшего, что над Ni в избытке H_2 циклогексан образует метан.

Метиленовые радикалы могут реагировать также с водяным паром



или же, в других условиях,



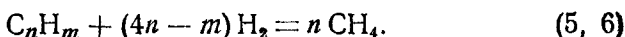
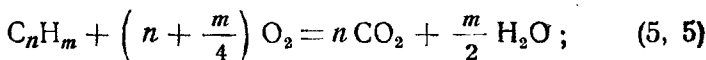
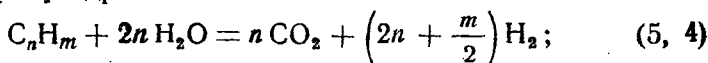
Такие реакции были известны для метана и низших углеводородов (до C_4 [231]) под названием конверсии.

Наконец, возможна реакция превращения метиленовых радикалов в уголь и водород.

Согласно мультиплетной теории, подобный распад, например бутана, с образованием радикалов >CH_2 передается моделью, аналогичной модели распада циклогексана (см. рис. 19).

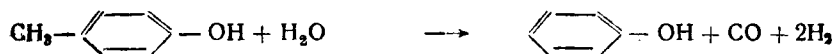
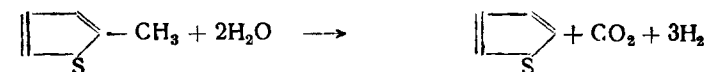
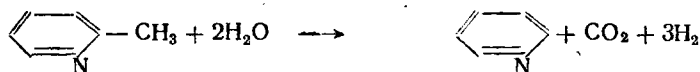
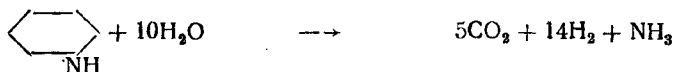
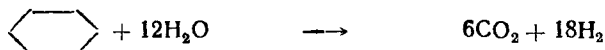
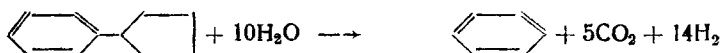
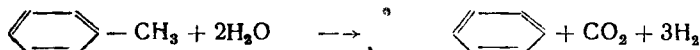
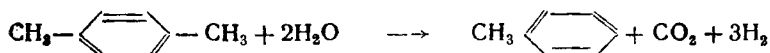
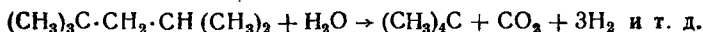
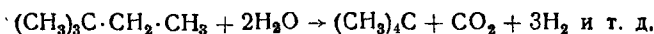
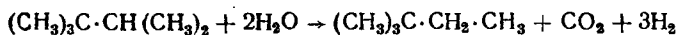
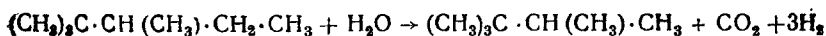
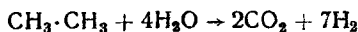
Метиленовый радикал, очевидно, является промежуточным продуктом и в своеобразном типе совместной дегидрогенизации углеводородов и воды, найденной в лаборатории автора. В этой реакции происходит постепенное укорочение углеродной цепи. Это укорочение задерживается, если на его пути встретится, например, четвертичный углеродный атом или бензольное кольцо; окончательные продукты реакции — CO_2 и H_2 (реакция (5, 4)). Т. А. Словохотова и автор [232] показали, что такие реакции, происходящие между парами органических веществ и парами воды над никелем и другими катализаторами, имеют почти столь же общий характер, как полное сгорание органических веществ, например угле-

водородов, в CO_2 и H_2O (уравнение (5, 5)). Третья реакция, более близкая к (5, 4), — это полный гидрогенолиз, например реакция (5, 6), которую исследовали Тейлор [233, 234], Гензель [235] и др.



Примеры реакций с водой, изученные в нашей лаборатории [235—244] при 250—370° и 1 атм, приводятся в схеме 6.

Схема 6



Также изучались реакции такого типа между углеводородами и CO_2 (автор, М. Н. Марушкин, М. М. Афанасьев [245]).

Отдельные стадии этих реакций предстоит выяснить более подробно.

Представление об образовании свободных поверхностных радикалов привлекалось также для объяснения изомеризации. В качестве примера можно привести попытку Берела [31] объяснить некоторые отступления от правила *цис*-присоединения.

При дегидратации спиртов при давлении в несколько миллиметров на $MgSO_4$, по-видимому, образуются свободные радикалы, что было обнаружено по *o-n*-превращению водорода, впускаемого в систему во время дегидратации (Вассерберг, автор и Давыдова [246]). Как показали еще Шваб и Агаллидис [247] и как с тех пор было неоднократно подтверждено, твердые свободные радикалы, например $\alpha\alpha$ -дифенил- β -пикрилгидразил [248] ведут *o-n*-превращение водорода. По-видимому, при дегидратации в указанных выше условиях происходит дегидратация третьего рода (гл. 4, раздел «Дегидратация»).

Образованием радикалов можно также объяснить происходящий на окиси алюминия обмен радиоактивной меткой (C-14) между диметиловым эфиром (а также метиловым спиртом), с одной стороны, и изопропиловым, бензиловым и октиловым спиртами, диэтиловым эфиром, ацетоном и этиленом, но не толуолом или ацетонилацетоном, с другой стороны; что может служить препаративным методом получения меченых соединений (Вассерберг, Леви и автор [249, 250]).

Радикальный механизм вероятен при присоединении кремнеорганических соединений к олефинам над Pt (Пономаренко, Петров [251, 252] и др.) и при алкилировании олефинов парафинами под высоким давлением над Al_2O_3 (Фрейдлин, Назарова [253], начало этих работ опубликовано в [254—258]).

Поскольку в таких реакциях образуются радикалы, можно ожидать появления цепных реакций. Наличие поверхностных цепей в каталитических реакциях является вероятным при синтезах из водяного газа (Куммер и Эмметт [259]) и при гидроконденсации CO с олефинами (Эйдус [260, 261]).

При дегидратации третьего рода также, по-видимому, образуются радикалоподобные формы и, возможно, происходит цепная реакция. Так, В. Э. Вассербергом, автором и Т. В. Георгиевской [262—265] исследовалась дегидратация спиртов на $MgSO_4$ в монослое, при степенях заполнения не более 20%. В этих работах показано, что скорость более

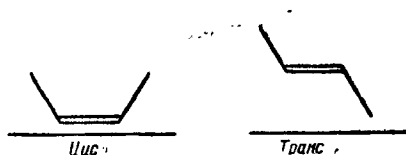
быстро дегидратирующегося спирта при прибавлении другого спирта всегда уменьшается, тогда как скорость дегидратации более устойчивого компонента или увеличивается (сопряженная дегидратация), или уменьшается.

Для поверхностных цепных реакций в катализе, которые еще недавно не были известны, должна быть справедлива теория В. В. Воеводского, Ф. Ф. Волькенштейна и Н. Н. Семенова [266], основанная на электронных представлениях. Из всего сказанного выше ясно, что ее необходимо дополнить структурными соображениями. Последние рассматривает мультиплетная теория.

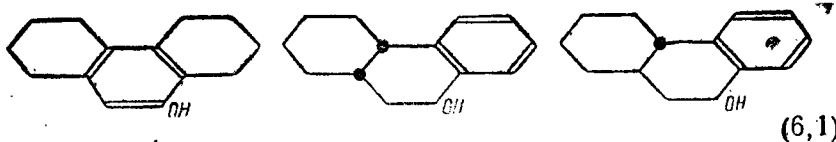
6. СТЕРИЧЕСКИЕ ПРЕПЯТСТВИЯ И АСИММЕТРИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗ

При гидрогенизации углеводородов с тройной связью на платине и других металлах в подавляющем количестве образуются *цис*-, а не *транс*-олефины. Это происходит даже несмотря на то, что *транс*-олефины термодинамически более устойчивы. Причина такого поведения замещенных ацетиленов, согласно мультиплетной теории, состоит в том, что при двухточечной адсорбции тройной связи поверхность мешает заместителям и заставляет их обоих поворачиваться от поверхности.

По той же причине *цис*-формы олефинов легче гидрируются, чем *транс*-формы. Это явление хорошо известно в каталитическом синтезе. *Цис*-формы могут уложиться на плоскость катализатора тремя своими сторонами, тогда как *транс*-формы — только двумя сторонами:

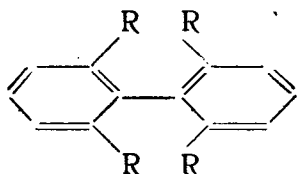


Мультиплетная теория объясняет [197] результаты обширных стереохимических работ Линстеда и сотрудников [267, 268] по гидрогенизации над платиной производных фенантрена, например:



Образуются почти исключительно *цис-син-цис*-формы — атомы присоединяются по одну сторону плоскости колец (подробнее см. [196]). Линстед делает из своих работ такие выводы: 1) водород присоединяется со стороны катализатора (а не из жидкой или газовой фазы), 2) при гидрогенизации на Pt ароматические кольца адсорбируются плоско и 3) при гидрогенизации значительную роль играют стерические препятствия между катализатором и субстратом. Легко видеть, что эти результаты находятся в полном согласии с мультиплетной теорией.

Уолделенд, Зертмен и Эдкинс пытались гидрировать на Ni производные дифенила типа



(6, 2)

у которых заместители R препятствуют свободному вращению колец и плоскости последних перпендикулярны друг другу. Гидрирование таких соединений не происходит, по видимому, вследствие стерических препятствий — молекулы не могут наложиться плоско на поверхность катализатора [267].

При гидрировании двузамещенных бензола, согласно мультиплетной теории, должны получаться *цис*-формы. Исследование для изомерных ксилолов и для восьми изомеров диметилциклогексана показало, что в мягких условиях это действительно и наблюдается [269]. Однако в более жестких условиях появляются и *транс*-формы. Берел объясняет это явление образованием свободных радикалов (см. гл. 5).

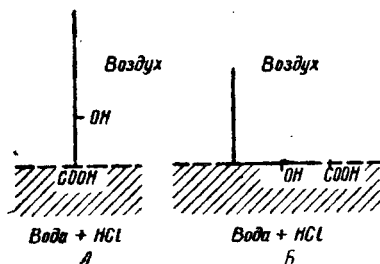
Эренштейн и Бунге нашли, что производные *цис*-декагидрохинолина и *цис*-декалина легче дегидрируются, чем соответствующие *транс*-формы; согласно этим авторам, найденные ими факты согласуются с мультиплетной теорией [270].

О стерических препятствиях при стереоспецифической полимеризации было сказано в гл. 4а.

Рассмотрим теперь более подробно, чем в гл. 4, вопрос об ориентации адсорбированных молекул. При низких температурах и высоких давлениях ориентация молекул происходит в виде ленгмюровского частокола.

В известных исследованиях Ленгмюра по поверхностному натяжению (см., например, [40]) подобная ориентация молекул жирных кислот имеет место вследствие притяжения карбоксила к воде и большого бокового давления на поверхности жидкой пленки. Когда углеводородная цепь несет особую группу, например олефиновую или гидроксильную, эта группа также соприкасается с поверхностью, отчего молекула располагается параллельно поверхности. Ориентированная адсорбция на жидких поверхностях раздела в настоящее время изучена очень подробно. Более новыми являются интересные работы Ридиела и его школы [271], посвященные химическим реакциям в таких ориентированных монослоях на жидкой поверхности. В этих работах получены интересные данные об ориентации. Особые группы и здесь соприкасаются с поверхностью. В качестве примера можно привести лактонизацию γ -оксистеариновой кислоты [292]. При большом боковом давлении (большая концентра-

Рис. 20. Два разных расположения молекулы при лактонизации γ -оксистеариновой кислоты: А — при высоких, Б — при низких боковых давлениях (по Дэвису [272])



ция) молекула последней располагается на поверхности так, как показано на рис. 20, А. С раствором кислоты соприкасается только карбоксильная группа и лактонизация не идет, так как группа ОН не соприкасается с катализатором НСl. При малых давлениях (рис. 20, Б) гидроксильная группа соприкасается с раствором и реакция происходит.

Для определения ориентации молекул при катализе твердыми поверхностями требуются другие методы. Такими важными методами являются: 1) сравнение химического строения реагирующих молекул и энергий активации и 2) сравнение строения молекул с относительными адсорбционными коэффициентами, находимыми кинетическим методом по понижению скорости реакции вследствие вытеснения молекул реагирующего вещества молекулами прибавленных посторонних веществ или продуктов реакции.

О результатах применения первого из этих методов к де-

гидрогенизации и дегидратации спиртов было сказано выше. Применение второго метода подтверждает ориентацию молекул (подробнее этот метод рассматривается в работе [7]).

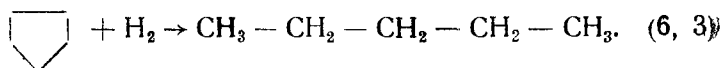
В случае, если относительные адсорбционные коэффициенты очень велики, наступает каталитическое отравление. Обширные исследования Мекстеда [49, 50] по отравлению катализаторов — металлов VIII группы показали, что при отравлении молекулы меркаптанов и тиоэфиров ориентируются атомом серы к металлу; тогда как алифатические углеводородные цепи направлены наружу. При этом элементарная площадка, приходящаяся на одну молекулу меркаптана, растет с длиной углеродной цепи последнего. Это говорит о том, что молекула вращается, описывая конус, вершиной которого является атом серы. Казалось бы странным, что для дитиолов, где имеются два атома серы, площадка меньше, но это объясняется тем, что второй атом играет роль якоря и вращение прекращается. В этом случае молекула ориентирована параллельно поверхности. Мекстед сочетает структурные представления с электронными, отмечая, что особенно ядовиты вещества, содержащие атомы с неподеленными электронными парами, например атом серы в сульфидах.

Молекулы, в которых сера входит в ароматическую систему, например тиофен, адсорбируются на никеле плоско, подобно бензолу, как это показали А. Е. Агрономов и Ю. С. Мардашев [272]; по-видимому, это объясняется взаимодействием π -электронов кольца с атомами катализатора.

Интересные результаты дало изучение адсорбции в предкаталитической области, при низких температурах. В. Э. Вассерберг, автор и М. П. Максимова [273] определили адсорбционным методом по БЭТ при 25° элементарные площадки 8 спиртов на окиси алюминия разных способов приготовления. Оказалось, что размер площадки увеличивается с увеличением числа атомов углерода в цепи спирта и с ее усложнением. Таким образом, при низкой температуре кроме ориентации в виде лэнгмюровского частокола происходит ориентация молекул спирта параллельно поверхности за счет действия ван-дер-ваальсовых сил и водородных связей. С повышением температуры доля параллельной ориентации падает, что и естественно, так как усиливаются молекулярные колебания, причем разрываются более слабые связи. А. В. Киселев с сотрудниками [274] наблюдал подобную плоскостную адсорбцию алканов на графитированной саже.

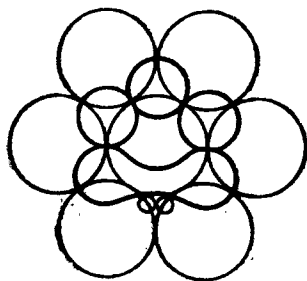
Таким образом, из экспериментальных данных вытекает, что внеиндексные заместители в некоторых случаях могут налагаться на поверхность рядом с мультиплетом. Естественно при этом ожидать структурного соответствия. При этом необходимо иметь в виду, что обычно следует брать другие, ван-дер-ваальсовы, атомные радиусы, которые больше, чем валентно-химические, хотя межатомные расстояния в молекулах остаются одними и теми же. Здесь, как и в случае кристаллов с молекулярной решеткой, должны быть пригодны Бриглеб-Стюартовские модели молекул, которые для индексных групп непригодны, так как при катализе действуют химические силы.

Наложение внеиндексных заместителей на поверхность раньше всего было рассмотрено для реакции размыкания пятичленных циклов в углеводородах при их гидрогенолизе — реакции, найденной Н. Д. Зелинским, Б. А. Казанским и А. Ф. Платэ [275, 276], например



Для ее объяснения Б. А. Казанский, А. Л. Либерман и А. Ф. Платэ [277] предложили дублетно-секстетную модель (рис. 21). Пять атомов углерода располагаются на шести-

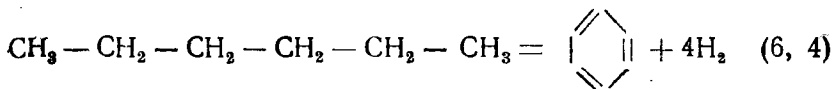
Рис. 21. Дублетно-секстетная модель гидрогенолиза циклопентана на платине (по Б. А. Казанскому, А. Л. Либерману и А. Ф. Платэ [296])



угольнике из атомов платины на грани (111), тем самым вызывая напряжение, дополнительное против байеровского. При этом реагируют из них только два атома С. Циклогексан в подобных условиях не должен испытывать напряжения. Это может объяснить, почему циклопентановое кольцо раз-

рывается легче, чем циклогексановое, которое в данных условиях не претерпевает реакции, хотя в неадсорбированной молекуле ни у него, ни у 5-членного цикла нет байеровского напряжения.

Подобные соображения могут быть высказаны и для реакции ароматизации парафинов, в простейшем случае



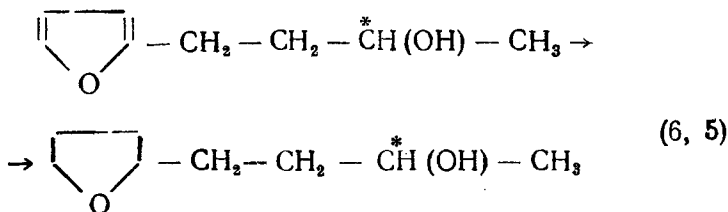
(см. гл. 4). Для объяснения протекания этой реакции на окиси хрома Питкетли и Стейнер [278] предложили дублетную схему. Однако согласно [277] на платине этой схеме следует предпочесть дублетно-секстетную модель, в которой шесть атомов углерода располагаются подобно кольцу, изображенному на рис. 21; сначала образуется циклогексановое кольцо, которое затем дегидрируется как обычно. Промежуточное образование циклогексановых производных при ароматизации парафинов было экспериментально доказано Б. А. Казанским, А. Л. Либерманом и М. И. Батуевым [279].

О том, что адсорбция циклопентанового кольца происходит преимущественно плоско при дейтерообмене на палладиевых пленках, следует из опытов Андерсона и Кембола [280]. Процент обмена как функция числа введенных атомов D сначала падает, затем повышается, достигая максимума на пяти атомах D, а затем доходит почти до нуля на шести атомах, после чего снова начинает возрастать. Разрыв кривой между пятью и шестью атомами, следует думать, происходит вследствие десорбции молекулы после обмена пяти атомов и последующей адсорбции ее второй стороной кольца. Эффект ослабляется с повышением температуры; для циклогексана он меньше, чем для циклопентана, а для циклогептана еще меньше.

Чрезвычайно интересными являются исследования по асимметрическому катализу, начатые Швабом, Ростом и Рудольфом. В отличие от этих работ, где претерпевала каталитическое превращение одна из форм исходной рацемической смеси, благодаря чему накапливалась другая, А. П. Терентьев и Е. И. Клабуновский осуществили каталитический асимметрический синтез, где из молекул, не содержащих асимметрического атома, в реакции получалось оптически активное вещество с преобладанием одного из антиподов.

Известны случаи, когда оптически активные катализато-

ры по-разному влияют на реакции *d*- и *l*-форм оптически активных субстратов, хотя асимметрический атом углерода находится во внеиндексном заместителе и потому его связи не изменяются при реакции. Так, в опытах А. А. Пономарева и В. В. Зеленковой [282] при гидрировании 1-(α -фурил)-бутанола-3



на Ni, отложенном на *d*-кварце, образующийся 1-(α -тетрагидрофурил)-бутанол-3 обладал оптической активностью $\alpha_D^0 - 0,04$, а при гидрировании над Ni на *l*-кварце оптическая активность образующегося 1-(α -тетрагидрофурил)-бутанола-3 была другая $\alpha_D^0 + 0,03$. Так как асимметрический атом углерода здесь находится во внеиндексной цепи, а энергии связей внутри индекса для *d*- и *l*-форм не могут сколько-нибудь значительно различаться, то отсюда следует, что внеиндексная углеродная цепь налагается на поверхность катализатора [197]. Действительно, если бы она не соприкасалась с последним (как, например, в модели рис. 6, б), то было бы безразлично, в какую сторону асимметрического атома направлены от нее ответвления. Если же имеется наложение цепи, то это уже становится безразличным.

Согласно Е. И. Клабуновскому и В. В. Патрикееву, появление оптической активности в продуктах реакции асимметрического катализа связано с асимметрической адсорбцией на кварце; катализ не асимметричен, а асимметрична адсорбция [283].

Наложение внеиндексных заместителей на поверхность вполне согласуется с тем, о чем было сказано выше, и имеет большое значение для ферментативного катализа (гл. 9).

Об аналогичном наложении заместителей на носитель свидетельствуют опыты по гидрированию разных стереоизомеров коллоидальным палладием, приготовленным по Скита и защищенным оптически активным коллоидом-гуммиарабиком (автор, Е. И. Клабуновский и Ю. И. Петров [284—285]). В этих работах исследовались конфигурационные со-

отношения при стереоспецифическом катализе на примере гидрогенизации кето кислот—фенилглиоксиловой и α -нафтилглиоксиловой, а также N,N'-диацетилдифенилглиоксима. Была изучена кинетика этих реакций и было установлено, что они протекают в кинетической области. Продукты реакции обладают оптической активностью — миндальная кислота $[\alpha]_D^{20} -0,74$, α -нафтилгликолевая кислота $[\alpha]_D^{20} 1,2$, а активность полученного N,N'-диацетилдифенилендиамина доходила до $[\alpha]_D^{20} +42,7$. Эти соединения принадлежали к конфигурационному ряду D. Таким образом, защитный коллоид, гуммиарабик, служит не только стабилизатором золя металла, но и является дисимметрическим носителем, что подтверждается фактом асимметрического синтеза оксикислот и диамина. Очевидно, частица металла находится не в сольватной оболочке мицеллы, а непосредственно соприкасается с асимметрическими молекулами защитного коллоида, который адсорбирован на металле W-образно.

7. ОБ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

В настоящем разделе мы не задаемся целью полностью изложить многочисленные данные, известные по этому вопросу, а лишь те, которые специально связаны с мультиплетной теорией.

Согласно мультиплетной теории, активные центры — это неразросшиеся центры кристаллизации. На скорость появления последних, а следовательно, на активность катализаторов, автор, В. И. Спицын, Л. И. Барсова и В. И. Дуженков [286] недавно попытались повлиять облучением быстрыми электронами. Оказалось, что в некоторых случаях при этом действительно удается получить металлические катализаторы, более активные, чем обычно; в других случаях, наоборот, осаждение металла при облучении приводит к менее активным катализаторам. По-видимому, здесь конкурируют два воздействия — ускорение образования зародышей и ускорение кристаллизации, ведущей к уничтожению последних.

Так, облучая электронами с энергией до 1,5 Мэв растворы Pt-комплексов разного строения (рис. 22), авторы нашли, что наименее устойчива конфигурация с *транс*-координатой Cl—Pt—OH. Удалось получить катализаторы в 4—5 раз более активные для гидрогенизации циклогексена, чем полученные обычным путем — восстановлением формалином

(при одинаковой их удельной поверхности, приблизительно равной $20 \text{ м}^2/\text{г}$). Восстановителем при этом, возможно, являлись продукты радиолиза воды. Палладиевые катализаторы оказались не более активными, чем обычные, что, по-видимому, объясняется тем, что ускоряется рост кристаллов, причем образуются также и грани, менее активные для катализа.

Разные грани кристаллов с разной скоростью катализируют реакции. Впервые это обнаружил Гуетми [287, 288], который работал с оптическим микроскопом, и еще более ясно

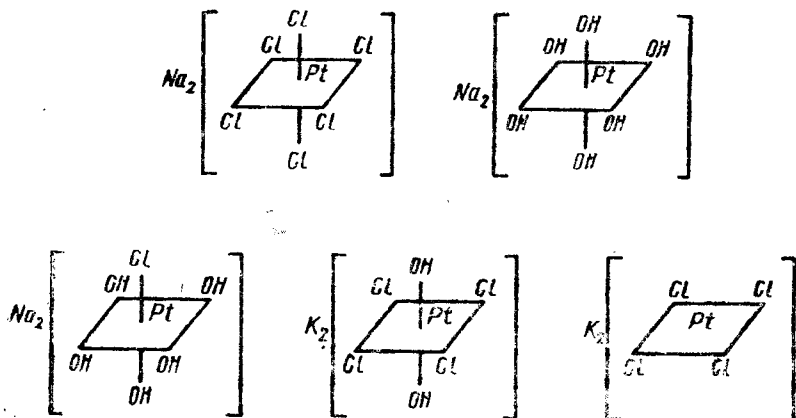


Рис. 22. Структура платиновых комплексов, подвергнутых действию быстрых электронов [286]

С. З. Рогинский, А. Б. Шехтер и И. И. Третьяков [55, 289] при применении электронного микроскопа, а также Гомер [290]. Во время катализа гладкие электрополированные поверхности монокристаллов металлов, вырезанные параллельно определенным кристаллографическим плоскостям, становятся правильно шероховатыми. Так, гладкая поверхность палладия, вырезанная параллельно плоскости (110), покрывается пирамидками октаэдрических граней. Это происходит вследствие каталитической коррозии, рассмотренной в гл. 3. Очевидно, то же осложнение имеет место при работе с шаровыми острями в электронном микропроекторе. Поэтому нельзя точно сказать, какой именно грани соответствует наибольшая скорость данной реакции. Однако самый факт разной каталитической активности разных граней не подде-

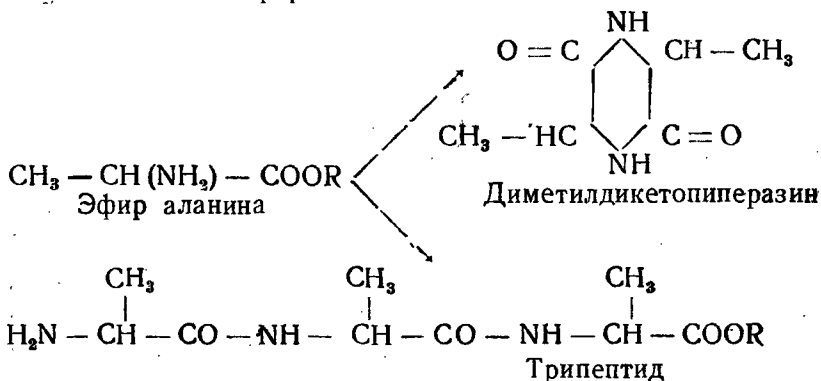
жит сомнению. Он находится в соответствии с мультиплетной теорией; при этом следует также принимать во внимание различие электронных свойств (в том числе работы выхода электронов) для разных граней. Здесь требуется дальнейшее исследование.

Феррони, Кокки и Гуарини [291] установили существование разницы в каталитической активности для гидролиза диэтилкарбоната в паровой фазе на кубических и октаэдрических кристаллах хлористого калия.

Не только геометрия разных граней сформировавшихся кристаллов, но и различная геометрия молекул, включенных при формировании катализаторов, с последующим удалением этих молекул, может влиять на активность.

Впервые М. В. Поляков [292], а затем Полинг [293] наблюдали, что силикагель, осажденный кислотой из раствора растворимого стекла в присутствии различных органических красителей, потом из него удаленных, обладает избирательной способностью адсорбировать те же красители из свежих растворов последних. Таким образом адсорбент образует матрицу, по своей форме отвечающую форме молекулы красителя. Возражение, что в силикагеле остаются минимальные следы красителя, служащие зародышами для кристаллизации при его последующей адсорбции, опровергнуто недавними опытами М. В. Полякова и его сотрудников [294].

Подобные результаты были распространены на область катализа В. В. Патрикеевым, Т. Д. Козаренко и автором [295]. Поликонденсация эфиров аминокислот протекает по двум направлениям: с образованием соответствующего дикетопиперазина и полипептида. Силикагель является катализатором, заметно ускоряющим поликонденсацию метилового и этилового эфиров *d-l*-аланина:



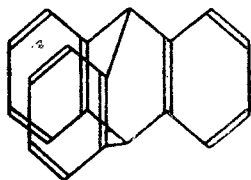
В сравнимых условиях были приготовлены три образца силикагеля, осаждение которых проводилось: 1) в 2%-ном растворе дикетопиперазина аланина, 2) в 2%-ном растворе трипептида — аланилглицилглицина и 3) в воде. Вещества, присутствовавшие при формировании силикагелей, выжигались концентрированной H_2O_2 и тщательно промывались. При поликонденсации первый образец дал отношение дикетопиперазина к полипептиду 96,5:3,5, второй образец дал 86:14, а стандартный, третий, образец дал 96:4. Еще явственнее оказалось различие для образца силикагеля, сформированного в присутствии казеина, где соответствующее отношение выходов циклической и линейной форм равнялось 50:50. Таким образом, форма вещества, присутствовавшего при образовании силикагеля, навязывается продукту каталитической реакции, следует думать, вследствие образования отпечатка на поверхности силикагеля.

Формирование стереоспецифического силикагеля оказалось возможным даже в присутствии правых и левых форм бактерий *Bac. tusoides*, которые были затем разрушены перекисью водорода и удалены из геля. Адсорбционная способность «правых» и «левых» силикагелей, полученных таким образом, была измерена на вакуумной установке с помощью весов Мак-Бэна. Она оказалась различной для (+) и (-) линалоола, причем для некоторых образцов в данной работе разница достигала 500% (В. В. Патрикеев, автор, Е. И. Клабуновский, Ю. С. Мардашев, Г. И. Максимова [296]). Развитие таких исследований обещает быть интересным и для биологии.

В клатратах [14] и молекулярных ситах [15] мы имеем некаталитический случай структурного соответствия (см. гл. 2). В нашей лаборатории тоже проводились работы в этом направлении; так, Е. И. Клабуновский, В. В. Патрикеев и автор [297] частично разделили на антиподы рацемические 3-метилоктан и 3-метилнонан путем внесения в качестве затравки кристаллов включения мочевины с соответствующим оптически-активным углеводородом.

Мы переходим к исследованиям, имеющим целью экспериментальное определение размеров и характера активных центров на поверхности (автор и Е. И. Клабуновский [298—302]). Как видно из предыдущего, при гидрировании существуют стерические эффекты. При этом препятствующие группы расположены при соседних атомах углерода в связи $C=C$ (в случаях *транс*-наложения) или же близки к ним. Возникает вопрос, как будут вести себя при гидрировании

жесткие молекулы сложной формы, которые вообще не могут наложиться на плоскость и у которых мешающие группы расположены довольно далеко от реакционного центра—индексной группы? С этой целью нами была исследована кинетика гидрогенизации над никелем производных триптицена



Гидрирование проводилось при 45° и 1 атм . Оказалось, что в этих мягких условиях реакция идет, несмотря на возможные стерические препятствия. На рис. 23 показана

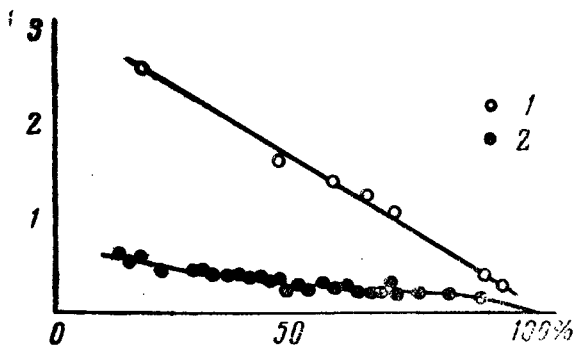


Рис. 23. Кинетические кривые гидрирования на никеле ($45^\circ, 1 \text{ атм}$): 1 — триптиценхинон; 2 — коричная кислота [298]. По оси абсцисс — степень превращения в %, по оси ординат — скорость реакции в мл H_2 в мин

кинетическая кривая гидрирования триптиценхинона в растворе диоксана и там же для сравнения — коричной кислоты. Можно видеть, что скорости реакции различаются меньше, чем на порядок.

Отсюда следует, что каталитические активные центры должны быть расположены не на гладкой поверхности, а на

выступах, в согласии с концепцией о пиках Тейлора [21] или о биографических активных центрах Волькенштейна [32].

Новое в наших результатах заключается в том, что такие

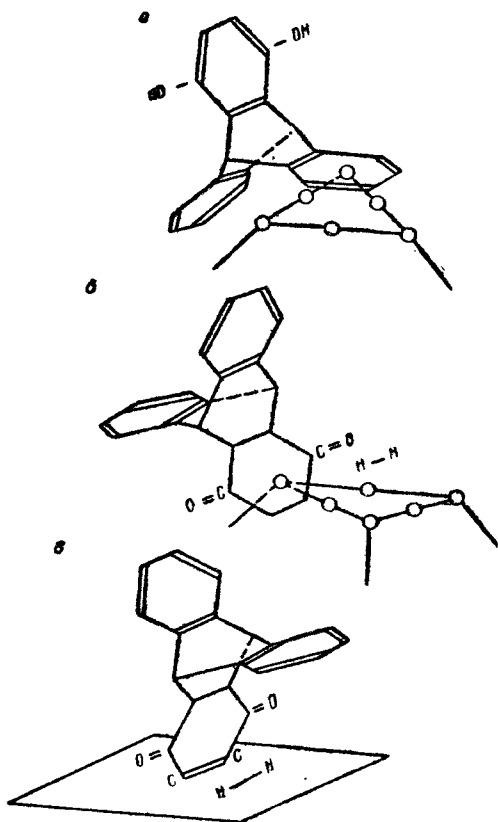


Рис. 24. Ориентация молекул триптиценовых производных на никеле: *a* — гидрогенизация бензольного кольца; *б* — гидрогенизация карбонильной связи, *в* — гидрогенизация олефиновой связи

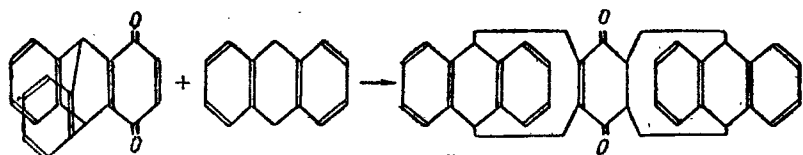
выступы должны нести на себе небольшие плоские грани, на которых располагаются индексные группы (согласно секстетной модели для гидрирования бензольного кольца, рис. 24, *a* или дублетной модели для гидрирования связи

$C=O$, рис. 24, б). Рядом с выступами должны находиться достаточно глубокие выемки, в которых способны поместиться внеиндексные заместители. Мультиплетная теория учитывает, что твердые металлические катализаторы имеют кристаллическую структуру, и, следовательно, это же относится и к выступам и выемкам. Выступ на рис. 24 представляет собой угол куба, срезанный октаэдрической гранью. Изображенные на рис. 24 модели относятся к исследованным авторами [319] случаям гидрирования: а) триптиценгидрохинона, б) 1', 2', 3', 4', 5', 6'-гексагидро-(2,3; 5',6') (5,6; 5''6'') (7,8; 5''', 6''')-трибензобцикло-(2, 2, 2)-октадиен-5,7-диола-1', 4', в) 2,3-дигидро-(2, 3; 5', 6') (5,6; 5'',6'') (7,8; 5''',6''')-трибензобцикло-(2, 2, 2)-октадиен-5,7-диола 1',4'. Реакции а и б должны происходить на выступах, реакция в, гидрирование связи $C=C$ может происходить и на плоскости, так как остальная часть молекулы может быть направлена от катализатора в объем.

В случае а (см. рис. 24) минимальная глубина выемки находится равной 3,17 Å из стереохимических соображений, поскольку межзатомные расстояния и валентные углы в молекуле известны.

Аналогичные выводы о необходимости выступов были получены для дегидрогенизации вторичных спиртов и несимметричного дифенилэтана [7].

Проведенная теми же авторами [301] гидрогенизация диантрилендигидробензохинона, который был синтезирован по реакции



(7,3)

позволила найти также и ширину активных центров, которые должны быть уже, чем 4,8 Å. Расчеты поясняет стереохимическая модель рис. 25.

Автор, Е. И. Клабуновский и Л. В. Антик [302] исследовали также гидрирование дигидроантриленнафтогидрохинона исходя из тех же соображений.

Совсем недавно появилось подробное исследование по химии триптицена (Тейлакер, Бергер-Брозе и Бергер [303]). Полученные этими авторами результаты в части, касающейся

ся каталитического гидрирования, не противоречат нашим данным.

Представление об активных центрах как о выступах делает понятным (если учесть статистическое распределение их по высоте) появление параметра рассеяния h в кинетическом уравнении дегидрогенизации, оправдавшемся, согласно работам нашей лаборатории, приблизительно для сотни пар веществ (бинарных смесей реагирующего и прибавленного заранее вещества на разных катализаторах [7]).

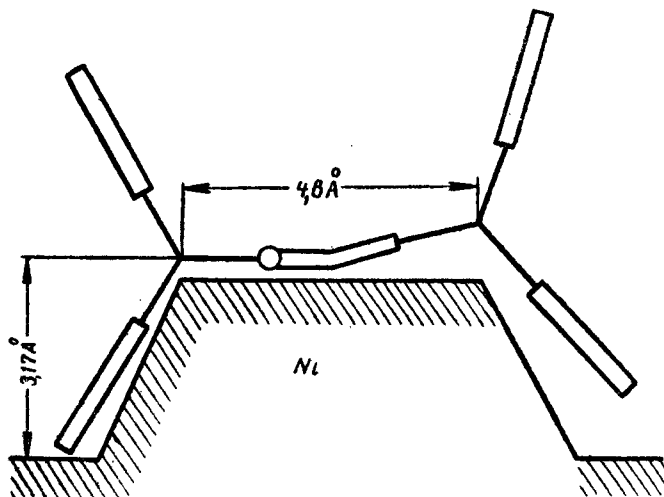


Рис. 25. Ориентация молекулы диантриленбензохинона при гидрогенизации на никеле и предельные размеры активного центра (вид сбоку) [30]

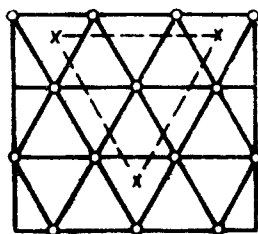
До сих пор мы рассматривали несмешанные катализаторы. Промотирующее действие добавок, безусловно, обязано нескольким причинам. Укажем на две из них, объясняемые на основании мультиплетной теории. Первая была уже рассмотрена в гл. 3, п. 7.

Вторая причина действия промоторов состоит в том, что прибавленное вещество входит в состав активных центров (например, нижний атом в модели рис. 6 а). Эта причина действует и в случае смешанных катализаторов.

Когда имеется не одна, как рассматривалось только что, а две твердые фазы, то, прежде всего, нужно сказать о действии носителей. В предельном случае носители, химически

индифферентные к катализаторам, в отличие от второго компонента смешанного катализатора, не изменяют энергию активации ϵ . Так, при дегидрировании декалина над платиной на угле найдено $\epsilon = 18040$ и над платиной на асбесте $\epsilon = 18040$ кал/моль [304]. Между катализатором и носителем часто бывают соотношения эпитаксии. Так, в случае активных катализаторов — металлов на окислах, для которых возможна структура, показанная на рис. 26, существует почти точно целочисленное отношение между межатомными расстояниями $(Me-Me)/(O-O)$ [305]. Здесь $(Me-Me)$ — межатомные расстояния для металла-катализатора, а $(O-O)$ — межатомные расстояния для кислорода-окисла.

Рис. 26. Соотношение эпитаксии между катализатором и носителем (см. текст)



$x - Ni$ $o - O$

В случае Ni на Al_2O_3 это отношение равно $2,49/1,32 = 1,89$, в случае Cu и Cr_2O_3 $2,56/1,32 = 1,94$. Для особенно активного катализатора Re на угле, найденного нами [7], это отношение равно $2,74/1,45 = 1,89$. Согласно мультиплетной теории, одна из функций носителя — законсервировать кристаллические зародыши.

Что касается смешанных катализаторов, состоящих из двух фаз, то в нашей лаборатории было показано, что каталитическая активность бывает локализована в пространстве на границе раздела двух твердых фаз. Так, автором и А. М. Рубинштейном [306, 307] были измерены энергии активации дегидрогенизации и дегидратации изоамилового спирта над катализаторами никель на окиси алюминия разных способов приготовления. Энергии активации обоих процессов оказались связанными между собой — отношение ϵ для дегидрогенизации к ϵ для дегидратации постоянно и приблизительно равно 0,5 (см. табл. 3).

Но поскольку дегидрогенизация происходит на никеле, а дегидратация — на окиси алюминия, катализ должен происходить в местах соприкосновения никеля и окиси алюминия.

Номер катализа- тора	1	2	5	6	7	8	Среднее
$\epsilon_{\text{H}_2}/\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$	(0,32)	0,50	0,61	0,50	0,59	0,57	0,51

Такой же результат о каталитическом действии границ раздела фаз был получен по другой методике для катализа изопропилового спирта на Al_2O_3 и ZnO (автор и В. Э. Вассерберг [308]).

Пространственные факторы играют также большую роль в углеобразовании при катализе органических веществ; приведем результаты, полученные в нашей лаборатории.

При катализе циклогексана на нагреваемых нихромовых спиралях автор и Н. З. Котелков наблюдали [309] значительное углеобразование. Удивительной особенностью этого процесса является то, что с накоплением угля скорость реакции не только не падает, но сначала даже возрастает. Это было объяснено дендритной гипотезой образования угля: уголь растет в виде дендритов, основания которых лежат на границе раздела хрома (или окиси хрома) и никеля (ср. выше). Молекулам циклогексана дендриты не мешают попадать на никель, так же как деревья не мешают дождю попадать на землю в лесу. Первоначальное ускорение реакции, происходящее по мере накопления угля, было объяснено разъеданием металла вследствие образования карбидов как первой стадии углеобразования и восстановления этих карбидов. Когда угля становится слишком много, то реакция замедляется.

В работе автора и В. В. Патрикеева [310] удалось сфотографировать дендриты, образующиеся при распаде изопропилового спирта на константановой спирали, нагретой до высокой температуры, и тем самым экспериментально доказать правильность дендритной гипотезы.

В работе автора, А. П. Руденко и Г. Стегнер [311] эти исследования были развиты. Электронномикроскопические снимки дендритов, выросших на никелевой жести при разложении ею спиртов, показали, что дендриты спирально изогнуты, и это говорит о наличии дислокаций. Дендриты содержат никель, и это говорит о том, что дендриты растут за счет углеродистого соединения никеля — летучего или поверхностно-подвижного, а затем распадающегося в точках

роста кристаллов графита. Углеводороды и спирты, как правило, разлагаются не по одному, а по нескольким механизмам, сменяющимся с температурой (Руденко, автор [312—317]). Это видно из кривых в координатах: температура — скорость углеотложения, которые проходят через несколько максимумов и минимумов. Бензол и метан дают плавные кривые без экстремумов.

Т. В. Роде и автор [318], выжигая углистые отложения, накопившиеся на различных окисно-хромовых катализаторах при разных реакциях дегидрогенизации и следя за подъемом температуры методом дифференциальной термопары, нашли, что имеются два максимума. Это свидетельствует о том, что имеются два сорта кокса: легко выжигаемый — при более низкой температуре и более трудно выжигаемый — при более высокой температуре.

Применение метода дифференциальной термопары, разработанного В. В. Патрикеевым и автором [319, 320] при исследовании катализа спиртов окислами титана, иттрия и др. в работах А. А. Толстопятовой, автора и И. Р. Коненко [321—326], показало, что эти окислы, сначала оказывающие дегидрирующее действие, вскоре покрываются углистыми отложениями и проявляют дегидратирующее действие. Окись хрома и окись цинка не показывают такого эффекта. Последний необходимо учитывать при катализе окислами. Автор, О. К. Богданова и А. П. Щеглова [107] нашли, что хромовый катализатор дегидрогенизации бутилена долго не снижает своей активности, несмотря на образование угля. Поскольку на окислах образуются не дендриты, а смолистые пленки, то отсюда был сделан вывод, что молекулы продуктов разложения мигрируют по поверхности, освобождая активные центры и накапливаясь на неактивных участках.

8. КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ

К другого рода структурным вопросам в каталитической химии относится вопрос о классификации реакций органического катализа [327, 328]. Реакции между молекулами (а не радикалами или ионами) прежде всего следует различать по их мультиплетности: дублетные, триплетные и секстетные. При этом связи внутри индексных групп могут быть как ковалентные, так и семиполярные.

Дальнейшим шагом будет систематическая вариация атомов и связей внутри индекса. Часть такой классификации [5] приведена в табл. 4. Так как разным катализаторам со-

Соответствие между группами реакций и группами катализаторов

Группа реакций	Индекс	Группа катализаторов
Дегидрогенизация углеводородов	$\begin{array}{ c c } \hline \text{H}_2 & \begin{array}{c} \text{C} - \text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} & \text{H}_2 \\ \hline \end{array}$	Cr ₂ O ₃ , MoO ₂ , V ₂ O ₅
Дегидрогенизация спиртов	$\begin{array}{ c c } \hline \text{H}_2 & \begin{array}{c} \text{C} - \text{O} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} & \\ \hline \end{array}$	Cu, MnO ₂ , ZnO, CdO
Дегидратация спиртов	$\begin{array}{ c c } \hline \text{H}_2 & \begin{array}{c} \text{C} - \text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array} & \text{H}_2 \\ \hline \end{array}$	Al ₂ O ₃ , ThO ₂ , W ₂ O ₅
Гидрогенизация олефинов	$\begin{array}{ c c } \hline \text{H}_2 & \begin{array}{c} \text{C} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{H} \end{array} & \\ \hline \end{array}$	Pt, Pd, Ni, Fe, Cu
Каталитический крекинг (один из типов реакции)	$\begin{array}{ c c } \hline \text{H}_3 & \begin{array}{c} \text{C} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C} - \text{C} \end{array} & \text{H}_2 \\ \hline \end{array}$	Al ₂ O ₃ + SiO ₂
Миграция двойной связи	$\begin{array}{ c c } \hline \text{H} & \begin{array}{c} \text{C} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C} - \text{C} \end{array} & \\ \hline \end{array}$	Cr ₂ O ₃ , Pd
Гидролиз сложных эфиров	$\begin{array}{ c c } \hline \text{R} & \begin{array}{c} \text{C} \quad \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array} & \\ \hline \end{array}$	SiO ₂ · nH ₂ O
Декарбоксилирование	$\begin{array}{ c c } \hline \text{O} & \begin{array}{c} \text{C} - \text{O} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{H} \end{array} & \\ \hline \end{array}$	Ni, Cu
Кетонизация кислот	$\begin{array}{ c c } \hline \text{H}_2 & \begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{O} \end{array} & \begin{array}{c} \text{C} \text{H}_3 \\ = \text{O} \end{array} \\ \hline \end{array}$	CaCO ₃ , BaCO ₃ , MnO, ThO ₂
Хлорирование	$\begin{array}{ c c } \hline \text{H}_3 & \begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \text{Cl} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C} \text{Cl} \end{array} & \\ \hline \end{array}$	BiCl ₃ , SbCl ₃ , C
Присоединение HCl к олефинам	$\begin{array}{ c c } \hline \text{H}_2 & \begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \text{Cl} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{H} \end{array} & \\ \hline \end{array}$	AlCl ₃ , BaCl ₂
Окисление олефинов	$\begin{array}{ c c } \hline \text{H}_2 & \begin{array}{c} \text{C} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{O} \end{array} & \longrightarrow & \begin{array}{ c c } \hline \text{H}_2 & \begin{array}{c} \text{C} - \text{O} \\ \quad \\ \text{C} - \text{O} \end{array} & \\ \hline \end{array} \\ \hline \end{array}$	Os, Cu

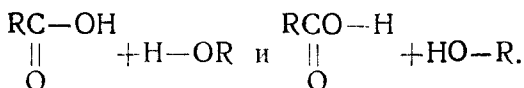
ответствуют разные энергии связи реагирующих молекул с катализатором, то реакция с разными индексами соответствуют разные катализаторы.

Из табл. 4 видно также, что главные классы реакций органического катализа [329] действительно выражаются при помощи дублетных индексов. Полученная классификация близка к обычной (по Сабатье), но отличается большей детализацией. Так, по Сабатье, реакции дегидрогенизации углеводородов и спиртов принадлежат к одному классу, а по мультиплетной классификации — к разным, так как в индексе у спиртов стоит O вместо C у углеводородов; и действительно катализаторы в обоих случаях разные (см. табл. 4).

Дублетные реакции очень распространены в органическом катализе. Большинство каталитических реакций, изученных Н. Д. Зелинским [198], принадлежит к числу дублетных [216] и почти все остальные — секстетные. В обзоре работ А. Е. Фаворского [330] все реакции могут быть представлены как дублетные (едкое кали здесь играет роль катализатора). В многотомнике Шваба раздел о каталитической конденсации (Адикес и Дюмонт [331]) построен по принципу рассмотрения дублетных реакций, например конденсация при взаимодействии связей C—H с C=O. Эта реакция в мультиплетной теории передается дублетной схемой



В некоторых дублетных реакциях из одних и тех же исходных веществ могут получиться одни и те же продукты реакции разными путями. Такие реакции были названы олистомерными [332] и на основе мультиплетной теории были определены структурные условия их появления. Примером может служить этерификация, где теоретически могут быть два случая разрыва связей:

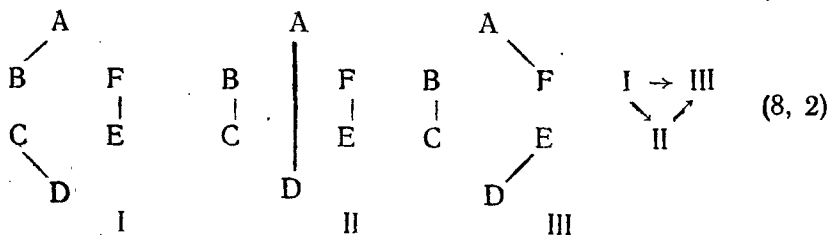


Метод меченых атомов позволяет различить оба случая: этим методом было установлено, что обычно реализуется первый из этих случаев. Основанные на таких опытах [333] конкретные «полудублетные» схемы, на которые распадаются дуб-

летные схемы для реакций в растворах (ср. гл. 2), рассмотрены автором [27].

Исчерпывающим варьированием атомов и связей автором была получена полная система дублетных реакций для С, Н, N, O, S и Cl, гораздо более подробная, чем табл. 4, и насчитывающая около 2000 типов. Такая система получена применением особых математических методов. Из экономии места она здесь не приводится, интересующиеся отсылаются к оригинальной статье [327]. Значение полученной классификации для органического катализа аналогично значению полной системы форм, выведенной из групп симметрии в кристаллографии по Федорову (см., например, [334]), охватывающей все возможные формы.

Индексы мультиплетной теории играют роль функциональных групп в классической теории строения. Следует также учитывать, что реакции, выражаемые данным индексом, могут иногда распадаться на ряд реакций, подобно тому, как функциональная группа иногда может состоять из нескольких функциональных групп (например, $-\text{COOH}$ из $>\text{CO}$ и $-\text{OH}$). Так, триплетная реакция $\text{I} \rightarrow \text{III}$ эквивалентна двум последовательным дублетным $\text{I} \rightarrow \text{II}$ и $\text{II} \rightarrow \text{III}$:

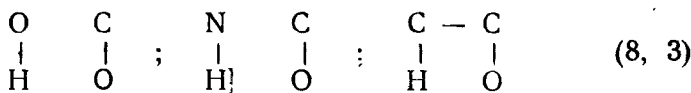


Чтобы различить эти два случая, требуется специальное исследование.

Мультиплетная классификация имеет эвристическое значение; еще неизвестные типы реакций, входящие в нее, подлежат открытию (если они не противоречат термодинамике). Со времени возникновения классификации многие клетки заполнились, например было открыто образование винилацетилена из ацетилена [335], открыты реакции Юрьева [336] и т. д. В лаборатории автора в результате сознательных поисков был осуществлен впервые ряд реакций, предсказанных мультиплетной классификацией. Примеры приведены в разных местах настоящей работы. Здесь отметим: гидрогенолиз N-бромацетамида и трет-бутилгипохлорита [23], дегидрогеиизацию аминов жирного ряда в кетимины [84—86]

гидролиз этилового эфира над смешанными катализаторами [337].

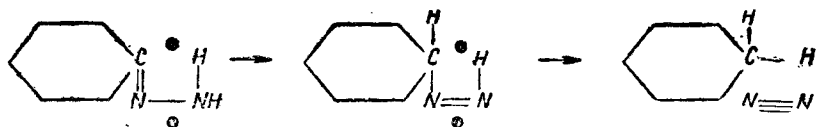
В работах совместно с Н. И. Шуйкиным и др. [337—339] было показано, что, хотя окись алюминия является общим катализатором для реакций с постепенно изменяющимися индексами:



(в реакциях гидролиза диэтилового эфира, получения N-моноэтиланилина из спирта и анилина и дегидратации спиртов до олефинов), однако промотирование этого катализатора окислами железа, никеля и цинка по-разному влияет на указанные реакции, что находится в согласии с мультиплетной теорией. Такие добавки ускоряют реакцию в первом случае и замедляют во втором и третьем. Это имеет и практическое значение для получения моноэтиланилина (а не диэтиланилина). Кстати, как недавно было найдено автором и Н. П. Соколовой, Nb₂O₅ и Ta₂O₅ являются хорошими катализаторами получения моноэтиланилина, а также этерификации спиртов кислотами [340] и проводят конденсацию ацетальдегида в кротонный альдегид [341].

Каталитические реакции, не укладывающиеся в дублетные схемы, иногда в действительности оказываются последовательностями дублетных процессов.

Кинетически изученным нами примером такого рода является реакция Кижнера. Автор и Д. Н. Васкевич [6] показали, что циклогексилиденгидразин превращается на Pt в циклогексан (и азот) через циклогексилдиимин, обладающий малой продолжительностью жизни (время полураспада 34 сек при 150° и 1 атм)



(8,4)

Рассмотрение классификации показывает, что в органическом катализе пока известно небольшое число типов реакций и что предстоит открыть еще многие сотни типов [327].

Для равновесий, где механизм реакции не играет роли, разработанная классификация строго применима как для гетерогенно- и гомогенно-каталитических, так и для не-

каталитических реакций. Для процессов, где должен учитываться механизм реакции, данная классификация применима к гетерогенно-каталитическим реакциям при условии соблюдения механизма, рассмотренного в гл. 1.

Интересно, что циклические активированные 4- и 6-комплексы, постулируемые Я. К. Сыркиным [342], — не что иное, как дублетные и триплетные индексные группы, и, следовательно, для них тоже должна быть справедлива мультиплетная классификация, которая, таким образом, может быть применима и к кинетике не гетерогенно-каталитических реакций.

9. ФЕРМЕНТАТИВНЫЕ РЕАКЦИИ [343, 344]

Теория катализа применялась к ферментативным реакциям на разных стадиях своего развития. Многие из этих применений прочно вошли в энзимологию.

Здесь достаточно напомнить о направлении, начатом работами Бредига [345] по коллоидным растворам металлов как моделям ферментов. Теория промежуточных соединений внесла свой вклад благодаря работам Михаэлиса [346] и его последователей; доказавших существование промежуточных комплексов между субстратом и ферментом и в ряде случаев определивших константы равновесия их образования. Адсорбционная теория контактного катализа была привлечена главным образом для объяснения ингибирования ферментов, например, в теории действия антиметаболитов Вулли [347].

Замечательно, что почти все ферментативные реакции относятся к дублетному и триплетному типам, и систематическое рассмотрение показывает, что классификация, принятая в химии ферментов [348], совпадает с классификацией по индексам мультиплетной теории [327] (см. схему 7). Это обстоятельство, а также то, что ферменты являются коллоидными, т. е. гетерогенными катализаторами, позволяет попытаться применить к ним мультиплетную теорию, а именно ее принципы структурного и энергетического соответствия. Реакции, проводимые химическими моделями ферментов, тоже входят в дублетную классификацию [349].

Природа внутрииндексных атомов, как видно из схемы 7, играет чрезвычайно важную роль в ферментативном так же, как и в обыкновенном катализе. Однако особенно большая избирательность ферментов свидетельствует о большом значении внеиндексных заместителей в реакциях этого типа.

Как и в катализе, в ферментных реакциях заместители

Типы ферментов и их индексы

1. Эстеразы
- (0) $\begin{matrix} \text{C} & \text{O} \\ | & | \\ \text{O} & \text{H} \end{matrix}$ холинэстераза
- $\begin{matrix} \text{P} & \text{O} \\ | & | \\ \text{O} & \text{H} \end{matrix}$ фосфатазы
- $\begin{matrix} \text{S} & \text{O} \\ | & | \\ \text{O} & \text{H} \end{matrix}$ сульфатазы
2. Карбогидразы
- (C) $\begin{matrix} \text{C} & \text{O} \\ | & | \\ \text{O} & \text{H} \end{matrix}$ мальтаза
3. Ферменты углеводного обмена
- $\begin{matrix} \text{C} & \text{O} & (\text{P}) \\ | & | & \\ \text{O} & \text{H} & \end{matrix}$ фосфорилаза
4. Нуклеазы
- $\begin{matrix} \text{C} & \text{O} \\ | & | \\ \text{N} & \text{H} \end{matrix}$ нуклеозидазы
5. Амидазы
- $\begin{matrix} \text{C} & \text{O} \\ | & | \\ \text{N} & \text{H} \end{matrix}$ уреаза
6. Протеолитические ферменты
- (0) $\begin{matrix} \text{C} & \text{O} \\ | & | \\ \text{N} & \text{H} \end{matrix}$ пепсин
7. Содержащие Fe
- $\begin{matrix} \text{O}=\text{O} \\ | & | \\ \text{H} & \text{O}-\text{O} \end{matrix}$ катапаза
- $\begin{matrix} \text{O}=\text{O} \\ | & | \\ \text{H} & \text{C}-\text{O} \end{matrix}$ пероксидаза
- $\begin{matrix} \text{O}=\text{O} \\ | & | \\ \text{H} & \text{C}=\text{C}' \end{matrix}$ оксидаза, диоксима-
леиновой кислоты
(сложный индекс)
цитохром C
8. Содержащие Cu
- $\begin{matrix} \text{C} & \text{O} \\ | & | \\ \text{N} & \text{O} \end{matrix}$ тирозиназа
9. Дегидразы
- $\begin{matrix} \text{C} & \text{O} \\ | & | \\ \text{H} & \text{A}-\text{B} \end{matrix}$
10. Ферменты, восстанавливающие цитохром C и желтые ферменты
- $\begin{matrix} \text{C} & \text{O} \\ | & | \\ \text{H} & \text{A}-\text{B} \end{matrix}$
11. Нуклеиндезаминазы
- $\begin{matrix} \text{C} & \text{O} \\ | & | \\ \text{N} & \text{H} \end{matrix}$ гуаназа
12. Различные оксидазы
- $\begin{matrix} \text{C} & \text{O} \\ | & | \\ \text{C} & \text{O} \end{matrix}$ липоксидаза
- $\begin{matrix} \text{O}=\text{O} \\ | & | \\ \text{H} & \text{C}-\text{O} \end{matrix}$ дегидраза
жирных кислот
13. Десмолазы
- $\begin{matrix} \text{C} & \text{O} \\ | & | \\ \text{C} & \text{H} \end{matrix}$ декарбоксилаза
- $\begin{matrix} \text{C} & \text{O} \\ | & | \\ \text{O} & \text{H} \end{matrix}$ угольная ангидриза
14. Гидратазы мутазы
- $\begin{matrix} \text{C} & \text{O} \\ | & | \\ \text{C} & \text{N} \end{matrix}$ фумараза
- $\begin{matrix} \text{C} & \text{S} \\ | & | \\ \text{O} & \text{H} \end{matrix}$ кагмаксаза

влияют на энергии реагирующих внутрииндексных связей вследствие смещения электронов.

Более тонкую настройку дает структурное соответствие заместителей. На это указывает гетерогенный катализ оптически деятельных веществ. Комплекс дублетной индексной группы по своей симметрии оптически неактивен, между тем оптически неактивный катализатор, отложенный на оптически активном носителе, например металл на кварце, избирательно ускоряет реакцию одного оптического антипода, находящегося в смеси с другим антиподом (гл. 6). Отсюда можно сделать вывод, что асимметрическое воздействие катализатора или фермента сосредоточено не в реагирующей группе—индексе, а во внеиндексных заместителях при их наложении на носитель рядом с активным центром вследствие молекулярной адсорбции или образования Н-связей.

Для того чтобы такое наложение заместителей с их боль-

щими ван-дер-ваальсовыми атомными радиусами было возможно, нужно, чтобы находилась достаточная выемка рядом с активным центром, на который налагаются атомы индексной группы, имеющие меньшие валентно-химические радиусы. В настоящее время имеется достаточно экспериментального материала, говорящего о наличии подобных выемок. Этот вопрос подробно рассмотрен выше (см. гл. 7).

Ферменты известны в кристаллическом состоянии, в котором расположение их молекул строго упорядочено. В частице коллоидного раствора такая упорядоченность в значительной степени нарушается, но, по-видимому, для отдельных частей макромолекул белка некоторая упорядоченность сохраняется (ср. гл. 1), так что атомы одной молекулы входят в выемки другой. Если вынуть одну молекулу или ее часть, то форма выемки сохранится. В тех местах, в которых вынутая молекула соприкасалась с остальными, выемка в наибольшей степени повторяет форму вынутой молекулы. В такую выемку может поместиться такая же или очень близкая по структуре часть молекулы другого сорта, входящая в выемку, часть которой одинакова с вынутой или близка к ней по форме. Тогда образуется нечто вроде поверхностного твердого раствора, причем, как видно из сказанного выше, особую роль должен играть поверхностный изоморфизм (ср. гл. 1).

Ферменты, как известно, действуют при низких температурах, и это благоприятствует расположению боковых внеиндексных заместителей субстратов параллельно поверхности. Поэтому заместители притягиваются к поверхности рядом с активными центрами, на которые налагаются реагирующие индексные атомы (ср. гл. 6).

Схему уровней энергии молекулы в растворе (I), активированного комплекса индексной группы на активном центре без адсорбции внеиндексных заместителей на носителе (II) и то же, но с адсорбцией последних на носителе (III), можно представить следующим образом (рис. 27). Энергетический барьер I—II больше, чем I—III, отчего переход I—III ускоряется по сравнению с переходом I—II. Если адсорбируемые внеиндексные заместители не совсем укладываются в свою выемку на поверхности, то вследствие увеличения расстояния между молекулами теплота адсорбции II—III

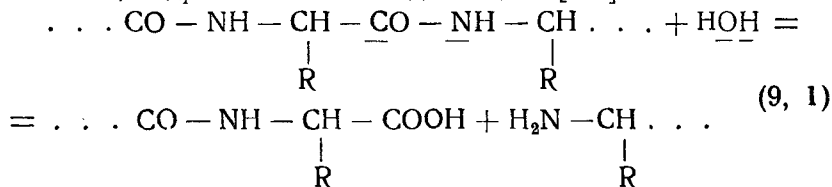
— II

— III

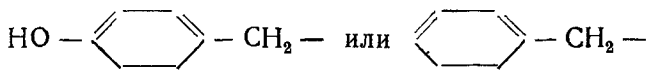
I —

Рис. 27. Схема энергетических уровней в ферментативной реакции

уменьшается. Скорость реакции будет всегда больше, когда разность уровней II—III будет максимальная, что происходит, когда адсорбированная часть молекулы как раз входит в выемку. Данная модель объясняет в принципе высокую избирательность ферментов, примером которой может служить способность катепсина селезенки, действуя на аминокислоты, гидролизовать пептидные цепи [350] по схеме



(подчеркнуты атомы индексной группы). Эта реакция происходит только при условии, чтобы R было



Уреаза проводит гидролиз карбамида, но не бутилкарбамида: группа C₄H₉ неспособна поместиться там, где помещается H.

За долгие годы естественного отбора в химии ферментов установилось особенно точное структурное соответствие между апоферментами и заместителями.

Молекулярная адсорбция и притяжение водородными связями заместителей при индексе — поверхностный изоморфизм — дает также объяснение особенно большой скорости ферментативных реакций. Молекула удерживается на поверхности фермента в требуемом для реакции положении (энтропийный фактор). Адсорбция внеиндексных заместителей уменьшает энергетический барьер реакции и величину теплоты адсорбции (энергетический фактор). Оценивая энергию H-связи в 7 ккал (в среднем), находим, что при 30°C реакция ускоряется в 4600 раз. Молекулы, адсорбированные такими группами, оказываются сильнее прижатыми своими индексными атомами к активным центрам катализатора-фермента, что подобно действию высокого давления.

Схематический пример промежуточного комплекса дан на рис. 28. В нем субстрат (I), белковая часть фермента (II) и кофермент (III) должны соприкасаться между собой, хорошо подходя друг к другу выступами против выемок. На рис. 28 для простоты все атомы взяты одинаковыми и не делается различия между валентно-химическими и ван-дер-ваальсовыми радиусами.

Так с точки зрения мультиплетной теории объясняется принцип Фишера «ключ-замок».

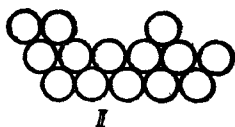
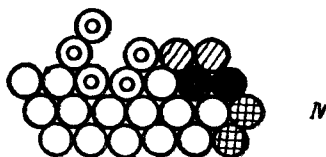


Рис. 28. Образование промежуточного комплекса ферментативной реакции; I — субстрат, II — белковая часть фермента; III — кофермент; IV — промежуточный комплекс; 1 — атомы индексной группы; 2 — атомы заместителей; 3 — атомы кофермента; 4 — атомы активной части; 5 — атомы белковой части



Ингибиторы ферментов действуют на разных стадиях реакции. Сильно адсорбирующиеся вещества (Hg, HCN, S и т. п.) блокируют активные центры разных ферментов независимо от структуры. Наоборот, антимертаболиты могут отравить из сотен ферментов одной клетки только один, оттого что их боковые цепи адсорбируются на структурно-близких выемках белковой части ферментов. Таким образом, антимертаболит должен иметь строение группы, адсорбированной на белковой части фермента, близкое к строению субстрата, более сильную адсорбируемость в индексной группе, но может содержать различные заместители. Строение отравляющей группы тоже не должно сильно отличаться от строения индексной группы субстрата для того, чтобы она могла уложиться на активный центр фермента. Примером могут служить сульфамидные препараты.

Так, в *n*-аминобензойной кислоте и в белом стрептоциде большие части молекул одинаковы ($\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$). Различаю-

щиеся группы $-\text{COOH}$ и $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ аналогичны по структуре, так как в группе $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ один из атомов кислорода и один водородный атом остатка NH_2 направлены от поверхности; размеры этих двух групп близки между собой, причем $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ адсорбируется сильнее.

Новая теория антиметаболизма, изложенная выше и основанная на мультиплетной теории, показывает, что теория, рассматривающая антиметаболит как гетерогенный каталитический яд (Вулли [347]), и теория, указывающая на параллелизм между антиметаболизмом и эпитаксией (Эрленмейер [351]), не исключают, а взаимно дополняют друг друга. К выводам, близким к выводам из мультиплетной теории, пришли Полинг [352] и швейцарский биохимик Дрейдинг [353] из школы Каррера.

Взгляды, развиваемые в этой главе, не препятствуют применению к ферментам в дальнейшем также электронной теории, подобно тому, как вообще мультиплетная теория не препятствует применению электронной теории к катализу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем обзоре дается сводка работ, характеризующая современное состояние структурной стороны мультиплетной теории. Эта теория стала одной из главных теорий гетерогенного катализа; она основана на теории строения вещества и связана с другими теориями катализа. Принцип структурного соответствия мультиплетной теории в настоящее время позволил предсказать ряд катализаторов, в том числе рений в дегидрогенизации циклогексановых углеводородов, рутений в гидролитическом гидрировании полисахаридов, сплавы определенного состава в гидрогенизации бензола и в разложении муравьиной кислоты. Мультиплетная теория объединяет большой экспериментальный материал; она предсказала ряд новых реакций.

Обзор по второй, не менее важной, энергетической стороне мультиплетной теории, будет дан отдельно в подготавливаемой к печати II части настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баландин А. А. «Вестн. АН СССР», 6, 19, 1955.
2. Зелинский Н. Д., Балаидин А. А. Советская химия за 25 лет. Изд-во АН СССР, 1944, стр. 184.
3. Баландин А. А. ЖРХО, 61, 909, 1929.
4. Баландии А. А. ЖРХО, 62, 703, 1930; «Z. Phys. Chem.», В3, 167, 1929.
5. Баландин А. А. «Усп. химии», 4, 1004, 1935
6. Баландии А. А. «Уч. зап. МГУ», 175, 97, 1956.
7. Баландин А. А. ЖФХ, 31, 745, 1957.
8. Balandin A. A. Actes du II Congr. Intern. de Catal., P., Technip, I, 1135, 1961.
9. Баландии А. А. «Хим. наука и промышленность», 4, 655, 1959.
10. Баландин А. А. В сб.: Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 461.
11. Баландин А. А. ДАН СССР, 97, 449, 1954.
12. Бакли Г. Рост кристаллов. Пер. под ред. О. М. Аншелеса и В. А. Фраик-Каменецкого. ИЛ, М., 1954.
13. Корнилов И. И. «Изв. АН СССР», ОХН, 397, 1957.
14. Mandelcorn L. «Chem. Rev.», 59, 827, 1959.
15. Николииа В. Я., Неймарк И. Е., Пионтковская М. А. «Усп. химии», 29, 1088, 1960.
16. Данков П. Д. ЖФХ, 20, 853, 1946.
17. Seifert H. Structure and Property of Solid Surfaces. Univ. of Chicago Press. Chicago, 1955, p. 318.
18. Haugowitz F. «Ang. Chem.», 73, 153, 1961.
19. Seifert H. Actes du II Congr. Intern. de Catal., P., Technip, II, 1873, 1961.
20. Constable F. H. «Proc. Roy. Soc.», (L), A108, 355, 1925.
21. Taylor H. S. «J. Phys. Chem.», 30, 145, 1926.
22. Баландии А. А. ЖФХ, 14, 1160, 1940.
23. Глестои С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теории абсолютных скоростей реакций. Пер. под ред. А. А. Баландии и Н. Д. Соколова. ИЛ, М., 1948.
24. Rideal E. K. «J. Chem. Ind.», 62, 335, 1943.
25. Polanyi M. «Z. Electroch», 35, 561, 1929.
26. Polanyi M. J. «Soc. Chem. Ind.», 54, 123, 1935.
27. Баландин А. А. «Усп. химии», 13, 365, 1944.
28. Хиншелвуд Н. Кинетика газовых реакций. Пер. под ред. Н. Н. Семенова. ГТТИ, М.—Л., 1933.
29. Рогинский С. З. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. Изд-во АН СССР, М., 1948.

30. Вигвелл Р. Л. «Chem. Rev.», 57, 895, 1957.
31. Рогинский С. З. «Химическая наука и промышленность», 2, 138, 1957.
32. Волькенштейн Ф. Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках. Физматгиз, М., 1960.
33. Жермен Ж. Гетерогенный катализ. Пер. под ред. Ф. Ф. Волькенштейна. ИЛ, М., 1961.
34. Хауффе К. Катализ. Электронные явления. ИЛ, М., 1958, стр. 241.
35. Волькенштейн Ф. Ф. Adv. in Catal., 12, 207, 1960.
36. Schwab G. M. Actes du II Congr. Intern. de Catal., P., Technip., I, 22, 1961.
37. Темкин М. И. ЖФХ, 11, 169, 1938.
38. Баландин А. А. ДАН СССР, 63, 535, 1948.
39. Кобозев Н. И. «Усп. химии», 25, 545, 1956.
40. Райдил Э., Тейлор Х. Катализ в теории и практике. Пер. под ред. А. А. Баландина. Л., 1933.
41. Dohse H. Z. «Phys. Chem.», 138, 159, 1930.
42. Борк А. Х., Толстопятова А. А. ЖФХ, 12, 236, 1938.
43. Борк А. Х. ЖФХ, 14, 1288, 1940.
44. Темнякова Т. И. Курс теоретических основ органической химии. Госхимиздат, Л., 1962.
45. Лебедев С. В. Жизнь и труды. Л., 1938.
46. Armstrong E. F., Hildich T. P. II Congr. Chim. Solvay, 6, 1926.
47. Вигвелл Р. Л. Techn. nouv. en catal. heter. P., Technip, 1960, p. 25 (переводится на русск. яз.).
48. Шваб Г. М. Катализ с точки зрения кинетики. Л., 1934, стр. 185.
49. Maxted E. B., Evans H. C. J. Ch. Soc., 1004, 1937.
50. Мекстед Е. Катализ. Вопросы теории и методика исследования. ИЛ, М., 1955, стр. 100.
51. Гарнер В. Катализ. Тр. I Международного съезда. ИЛ, М., 1960, стр. 198.
52. Баландин А. А. Сб. Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. Изд-во МГУ, 1957, стр. 277.
53. Leitheiser H., Gwathmey A. T. «J. Am. Chem. Soc.», 70, 1200, 1948.
54. Каннингем Р., Гуетми А. Катализ. Тр. I Международного съезда. ИЛ, М., 1960, стр. 36.
55. Агрономов А. Е., Дулов А. А. «Вестн. Моск. ун-та», № 2, 215, 1957.
56. Рогинский С. З., Третьяков И. И., Шехтер А. Б. ДАН СССР, 100, 487, 1955.
57. Баландин А. А. ЖОХ, 16, 793, 1946.
58. Баландин А. А. ДАН СССР, 97, 449, 1954.
59. Schwab G. M., Killman E. Actes du II Congr. Intern. de Catal., P. Technip. I, 1047, 1961.
60. Balandin A. A. Actes du II Congr. Intern. de Catal., P., Technip., I, 1060, 1961.
61. Киперман С. Л., Баландин А. А. ДАН СССР, 113, 335, 1957.
62. Farkas A., Farkas L. «J. Am. Chem. Soc.», 60, 22, 1938.
63. Баландин А. А., Харина З. В., Тейс Р. В. ДАН СССР, 53, 719, 1946.
64. Ke mball C. Adv. in Catal., 11, 223, 1959.
65. Баландин А. А., Тетени П. ДАН СССР, 113, 1090, 1957.

66. Баландин А. А., Борк А. Х. «Уч. зап. МГУ», 2, 217, 1934.
67. Борк А. Х., Баландин А. А. «Z. phys. Chem.», 33B, 73, 435, 1936.
68. Баландин А. А., Марушкин М. Н., Иконников Б. А. «Уч. зап. МГУ», 2, 221, 1934.
69. Баландин А. А., Тетени П. Проблемы кинетики и катализа, 10, 339, 1960.
70. Богданова О. К., Баландин А. А., Щеглова А. П. «Изв. АН СССР», ОХН, 787, 1957.
71. Богданова О. К., Баландин А. А., Щеглова А. П. «Изв. АН СССР», ОХН, 795, 1957.
72. Баландин А. А., Богданова О. К., Щеглова А. П. «Изв. АН СССР», ОХН, 909, 1957.
73. Баландин А. А., Богданова О. К., Щеглова А. П. ДАН СССР, 118, 312, 1958.
74. Баландин А. А., Богданова О. К., Щеглова А. П. ЖФХ, 33, 2476, 1959.
75. Богданова О. К., Баландин А. А., Щеглова А. П. «Изв. АН СССР», ОХН, 1372, 1959.
76. Богданова О. К., Щеглова А. П., Баландин А. А. «Изв. АН СССР», ОХН, 353, 1960.
77. Богданова О. К., Щеглова А. П., Баландин А. А. «Изв. АН СССР», ОХН, 357, 1960.
78. Баландин А. А. ЖОХ, 15, 608, 1945.
79. Баландин А. А. ЖОХ, 15, 619, 1945.
80. Баландин А. А. ЖОХ, 15, 770, 1945.
81. Баландин А. А. ЖОХ, 15, 781, 1945.
82. Баландин А. А. ЖОХ, 16, 557, 1946.
83. Баландин А. А. «Изв. АН СССР», ОХН, 339, 1945.
84. Баландин А. А., Васюнина Н. А. ДАН СССР, 56, 265, 1947.
85. Баландин А. А., Васюнина Н. А. ДАН СССР, 103, 831, 1955.
86. Баландин А. А., Васюнина Н. А. ДАН СССР, 105, 981, 1955.
87. Баландин А. А., Брусов И. И. ЖОХ, 7, 18, 1937.
88. Lazier W. A., Vaughen J. V. «J. Am. Chem. Soc.», 54, 3080, 1932.
89. Платэ А. Ф., Тарасова Г. А. ЖОХ, 15, 120, 1945.
90. Herington E. F., Rideal E. K. «Proc. Roy. Soc.», A190, 289, 309, 1947.
91. Баландин А. А., Козмин Ф. Л. «Уч. зап. МГУ», 71, 210, 1941.
92. Баландин А. А., Парнес З. Н. Отчет о деятельности МГУ
93. Дербенцев Ю. И., Баландин А. А., Исагулянц Г. В. Кинетика и катализ, 2, 741, 1961 за 1944/45 г. Изд. МГУ, 1947, стр. 106.
94. Баландин А. А., Исагулянц Г. В. ДАН СССР, 63, 139, 1948.
95. Баландин А. А., Исагулянц Г. В. ДАН СССР, 63, 261, 1948.
96. Баландин А. А., Исагулянц Г. В. «Изв. АН СССР», ОХН, 1303, 1958.
97. Баландин А. А., Федоров В. С. ДАН СССР, 30, 21, 1941.
98. Kearby K. K. В кн.: Emmett P. H. Catalysis. N. Y., Reinhold, B. 3, 1955, p. 453.
99. Баландин А. А. «Изв. АН СССР», ОХН, 21, 1942.
100. Баландин А. А., Зелинский Н. Д., Марушкин М. Н., Павлов Л. Н. ДАН СССР, 32, 106, 1941.
101. Баландин А. А., Марушкин М. Н. ДАН СССР, 40, 254, 1943.

102. Баландин А. А., Богданова О. К., Марушкин М. Н., Щеглова А. П. ЖПХ, 18, 609, 1945.
103. Баландин А. А., Зелинский Н. Д., Богданова О. К., Щеглова А. П. ЖПХ, 14, 435, 1941.
104. Баландин А. А., Зелинский Н. Д., Богданова О. К., Щеглова А. П. «Каучук и резина», 4, 4, 1941.
105. Баландин А. А., Зелинский Н. Д., Богданова О. К., Щеглова А. П. «Изв. АН СССР», ОХН, 319, 1942.
106. Баландин А. А., Зелинский Н. Д., Богданова О. К., Щеглова А. П. ЖПХ, 15, 128, 1942.
107. Балаидин А. А., Богданова О. К., Щеглова А. П. «Изв. АН СССР», ОХН, 497, 1946.
108. Баландин А. А., Богданова О. К., Щеглова А. П. «Изв. АН СССР», ОХН, 723, 1955.
109. Баландин А. А. «Тр. Всесоюз. совещания по компл. хим. переработке нефти и газов». Изд-во АН СССР, М., 1956, стр. 625.
110. Балаидин А. А., Нейман М. Б., Богданова О. К., Исагуляц Г. В., Щеглова А. П., Попов Е. И. «Изв. АН СССР», ОХН, 157, 1957.
111. Баландин А. А., Нейман М. Б., Богданова О. К., Исагуляц Г. В., Щеглова А. П., Попов Е. И. «Изв. АН СССР», ОХН, 270, 1957.
112. Баландин А. А., Богданова О. К., Исагуляц Г. В., Нейман М. Б., Попов Е. И. «Изв. АН СССР», ОХН, 18, 1958.
113. Щеглова А. П., Богданова О. К., Баландин А. А. ДАН СССР, 133, 1350, 1960.
114. Баландин А. А., Богданова О. К., Щеглова А. П. ДАН СССР, 120, 297, 1958.
115. Богданова О. К., Баландин А. А., Щеглова А. П. «Изв. АН СССР», ОХН, 350, 1959.
116. Балаидин А. А., Богданова О. К., Щеглова А. П. «Тр. Всесоюз. совещания по хим. переработке нефтян. углеводородов». Изд-во АН АзССР, Баку, 1961, стр. 233.
117. Казанский Б. А., Марушкин М. Н., Стерлигов О. Д., Беленькая А. П. ДАН СССР, 117, 614, 1957.
118. Богданова О. К., Щеглова А. П., Баландин А. А., Вознесенская И. И. «Изв. АН СССР», ОХН, 578, 1961.
119. Богданова О. К., Баландин А. А., Беломестных И. П. ДАН СССР, 133, 841, 1960.
120. Балаидин А. А., Зелинский Н. Д., Марукян Г. М., Богданова О. К. ЖПХ, 14, 161, 1941.
121. Баландин А. А., Марукян Г. М., Сеймович Р. Г. ДАН СССР, 41, 71, 1943.
122. Баландин А. А., Марукян Г. М. ДАН СССР, 48, 509, 1945.
123. Баландин А. А., Марукян Г. М. ЖПХ, 19, 207, 1946.
124. Баландин А. А., Марукян Г. М. ЖПХ, 19, 623, 1946.
125. Баландин А. А., Марукян Г. М., Толстопятова А. А. ЖПХ, 19, 1079, 1946.
126. Баландин А. А., Марукян Г. М. ЖПХ, 19, 1277, 1946.
127. Баландин А. А., Лурье Г. Р., Марукян Г. М. ДАН СССР, 53, 131, 1946.
128. Баландин А. А., Марукян Г. М. ДАН СССР, 55, 127, 1947.
129. Баландин А. А., Марукян Г. М. ДАН СССР, 55, 219, 1947.
130. Баландин А. А., Толстопятова А. А. ЖОХ, 17, 2182, 1947.

131. Балаидин А. А., Марукян Г. М. «Изв. АН СССР», ОХН, 451, 1948.
132. Баландин А. А., Толстопятова А. А. ЖОХ, 18, 865, 1948.
133. Богданова О. К., Баландин А. А., Барышникова И. П. «Тр. Всесоюзн. совещания по хим. переработке нефтян. углеводородов». Изд-во АН СССР, Баку, 1961, стр. 241.
134. Богданова О. К., Балаидин А. А., Беломестных И. П. ДАН СССР, 132, 342, 1960.
135. Богданова О. К., Баландин А. А., Беломестных И. П. ДАН СССР, 138, 1089, 1961.
136. Богданова О. К., Баландин А. А., Беломестных И. П. ДАН СССР, 138, 595, 1961.
137. Богданова О. К., Щеглова А. П., Балаидин А. А. «Журн. нефтехимич. синтеза», № 2, 442, 1962.
138. Баландин А. А., Марукян Г. М., Сеймович Р. Г. ДАН СССР, 141, 616, 1961.
139. Баландин А. А., Марукян Г. М., Лавровская Т. К., Сеймович Р. Г., Грызлова Л. В. «Изв. АН СССР», ОХН, 2031, 1962.
140. Баландин А. А., Марукян Г. М., Сеймович Р. Г., Лавровская Т. К., Левицкий И. И. ЖОХ, 30, 321, 1960.
141. Баландин А. А., Петров А. Д., Марукян Г. М., Чернышев Е. А., Брусов И. И., Садых-заде С. И., Сеймович Р. Г., Толстикова Н. Г. ЖОХ, 30, 87, 1960.
142. Зелинский Н. Д., Тиц И. Н., Гавердовская М. В. «Вег.», 59, 2590, 1926.
143. Казанский Б. А., Платэ А. Ф. ЖОХ, 7, 328, 1937; «Вег.», 69, 1862, 1936.
144. Молдавский Б. Л., Камушер Г. Д. ДАН СССР, 1, 343, 1936.
145. Каржев В. И., Северьянова М. Г., Сиова А. Н. «Химия твердых топлив», 7, 282, 559, 1936.
146. Платэ А. Ф. «Каталитическая ароматизация парафиновых углеводородов». Изд-во АН СССР, М.—Л., 1948.
147. Казанский Б. А., Либерман А. Л. ЖОХ, 9, 1431, 1939.
148. Казанский Б. А., Либерман А. Л., Лозе Г. В., Базина Т. В. ДАН СССР, 128, 1186, 1959.
149. Баландин А. А., Раик С. Е. ДАН СССР, 56, 161, 1947.
150. Twigg G. H., Rideal E. K. «Proc. Roy. Soc.», A146, 630, 1934.
151. Баландин А. А., Эйбус Я. Т. ДАН СССР, 49, 680, 1945.
152. Вееск О., Smith A. E., Wheeler A. «Proc. Roy. Soc.», 177A, 62, 1940.
153. Вееск О. «Rev. Mod. Phys.», 17, 61, 1945.
154. Сокольский Д. В. «Проблемы кинетики и катализа», 10, 178, 1960.
155. Sachtler W. M. H., Dorgelo G., van der Knaap W. «J. Chim. Phys. Biol.», 51, 491, 1954.
156. Баландин А. А., Эйбус Я. Т. «Усп. химии», 45, 15, 1946.
157. Turkevich J., Smith R. K. «J. Chim. Phys.», 16, 466, 1948.
158. Herington E. F. G. «Trans. Far. Soc.», 37, 361, 1941.
159. Баландин А. А., Васюнина Н. А., Чепиго С. В., Барышева Г. С. ДАН СССР, 128, 941, 1959.
160. Балаидин А. А., Васюнина Н. А., Чепиго С. В., Барышева Г. С. «Изв. АН СССР», ОХН, 392, 1957.
161. Чепиго С. В., Балаидина А. А., Васюнина Н. А., Сергеев А. П. «Хим. наука и промышленность», 2, 416, 1957.

162. Clark J. T. «Ind. Eng. Chem.», 50, 1125, 1958.
163. Васюнина Н. А., Баландин А. А., Чепиго С. В., Барышева Г. С. «Изв. АН СССР», ОХН, 1312, 1960.
164. Васюнина Н. А., Баландин А. А., Чепиго С. В., Барышева Г. С. «Изв. АН СССР», ОХН, 1522, 1960.
165. Васюнина Н. А., Баландин А. А., Чепиго С. В., Барышева Г. С. Авт. свид. 132632, 1960.
166. Васюнина Н. А., Баландин А. А., Каржев В. И., Рабинович Б. Я., Чепиго С. В., Григорян Е. С., Слуцкий Р. А. «Хим. промышленность», № 2, 6, 1962.
167. Гилман Г., Кон Г. Сб. Каталнз. Труды I Международного съезда. ИЛ, М., 1960, стр. 825; Gilman G., Con G. Adv. in Catal., 9, 733, 1957.
168. Whitmore F. C. «J. Am. Chem. Soc.», 54, 3274, 1932.
169. Турова-Поляк М. Б., Баландин А. А., Меркурова М. С., Гусева М. В. ЖПХ, 7, 1454, 1934.
170. Баландин А. А., Турова-Поляк М. Б., Леви Г. И., Хейфец Л. А. «Изв. АН СССР», ОХН, 1499, 1959.
171. Хенсфорд Р. Сб. Каталнз. Катализаторы орг. реакций. ИЛ, М., 1955, стр. 27.
172. Топчиева К. В., Юн-пин К. ДАН СССР, 101, 305, 1955.
173. Нейман М. Б., Кузнецов Б. А., Шаповалова Ю. М. ДАН СССР, 92, 611, 1953.
174. Борк А. Х., Толстопятова А. А. ЖФХ, 12, 245, 1938.
175. Топчиева К. В., Юн-пин К., Смирнова И. В. В сб.: Поверхностные химич. соединения и их роль в явлениях адсорбции. Изд-во МГУ, 1957, стр. 311.
176. Бабушкин А. Д. ДАН СССР, 110, 581, 1956.
177. Winfield M. E. В кн.: Emmett P. H. Catalysis. N. J. Reihold, V. 7, 1960, p. 93.
178. Баландин А. А., Исагулянц Г. В., Попов Е. И., Дербенцев Ю. И., Виноградов С. Л. «Изв. АН СССР», ОХН, 233, 1958.
179. Баландин А. А., Толстопятова А. А., Стшижевский В. ДАН СССР, 134, 625, 1960.
180. Ададунов И. Е., Крайний П. Я. ЖФХ, 5, 1125, 1934.
181. Толстопятова А. А., Баландин А. А. ЖФХ, 32, 1831, 1958.
182. Баландин А. А., Толстопятова А. А., Дудзик З. «Кинетика и катализ», 2, 273, 1961.
183. Баландин А. А., Турова-Поляк М. Б., Агрономов А. Е., Хорлина И. М., Конькова Л. С. ДАН СССР, 114, 773, 1957.
184. Баландин А. А., Спицын В. И., Добросельская Н. П., Михайленко И. Е. ДАН СССР, 121, 495, 1958.
185. Баландин А. А., Спицын В. И., Добросельская Н. П., Верещинский И. В., Глазунов П. Я. «Изв. АН СССР», ОХН, 565, 1961.
186. Баландин А. А., Спицын В. И., Добросельская Н. П., Михайленко И. Е. ДАН СССР, 137, 628, 1961.
187. Balandin A. A., Spitzin W. J., Dobroselskaja N. P., Michailenko I. E., Verestchinsky Z. W., Glasunov P. J. Actes du II Congr. Intern. de Catal. P., Technip, II, 1415, 1961.
188. Smith H. A. Actes du II Congr. Intern. de Catal. P., Technip, II, 1427, 1961.
189. Balandin A. A. Actes du II Congr. Intern. de Catal. P., Technip, II, 1425, 1961.

190. Рубинштейн А. М., Прибыткова Н. А. «Изв. АН СССР», ОХН, 509, 1945.
191. Баландин А. А., Егорова (Соколова) Н. П. ДАН СССР, 56, 255, 1947.
192. Рубинштейн А. М., Акимов В. М., Слинкин А. А. «Изв. АН СССР», ОХН, 229, 1958.
193. Dowden D. A., Mackenzie N., Tarnell V. M. W. «Proc. Roy. Soc.», A237, 245, 1956.
194. Баландин А. А., Соколова Н. П. «Изв. АН СССР», ОХН, 211, 1959.
195. Натта Д. «Усп. химии», 30, 292, 1961.
196. Баландин А. А. Проблемы кинетики и катализа, 10, 314, 1960.
197. Dowden D. A., Wells D. Actes du II Congr. Intern. de Catal. P., Technip, II, 1499, 1961.
198. Зелинский Н. Д. Собр. трудов, т. 3. Изд-во АН СССР, М., 1955.
199. Баландин А. А. ДАН СССР, 133, 1073, 1960.
200. Sutton L. E. Tables of Interatom. Dist., Chem. Soc. London, 1958.
201. Баландин А. А., Карпейская Е. И., Толстопятова А. А. ДАН СССР, 122, 227, 1958.
202. Баландин А. А., Карпейская Е. И., Толстопятова А. А. «Изв. АН СССР», ОХН, 1529, 1959.
203. Баландин А. А., Карпейская Е. И., Толстопятова А. А. ЖФХ, 2471, 1959.
204. Pease R. N., Purdum R. B. «J. Am. Chem. Soc.», 47, 1435, 1925.
205. Corson V. B., Ipatieff V. N. «J. Phys. Ch.», 45, 431, 1941.
206. Erofeev V. W., Nikiforova N. W. Actes du II Congr. Intern. de Catal. P. Technip, II, 1573, 1961.
207. Агрономов А. Е., Лузиков В. Н. ДАН СССР, 132, 1315, 1960.
208. Long G. H., Frazer J. C. W., Ott F. «J. Am. Chem. Soc.», 56, 1101, 1934.
209. Emmett P. H., Skau N. J. «J. Am. Chem. Soc.», 65, 1059, 1943.
210. Rienacker G., Unger S. «Z. anorg. Chem.», 274, 47, 1953.
211. Rienacker G. В кн.: Katalyse. Ber. Ges. Deutsch. Chem., 1959, S. 249.
212. Рубинштейн А. М., Шуйкин Н. И., Миначев Х. М. ДАН СССР, 67, 287, 1948.
213. Андерсон Д., Кембол Ч. В кн.: Катализ. Труды I Международного конгресса. ИЛ, М., 1960, стр. 63.
214. Авдеенко М. А., Боресков Г. К., Жаворонков К. И. ДАН СССР, 133, 1354, 1960.
215. Введенский А. А., Винникова Г. С. ЖОХ, 4, 120, 1934.
216. Баландин А. А. «Усп. химии», 10, 262, 1941.
217. Баландин А. А. «Chemie», 5, 673, 1957.
218. Каган М. Я., Щеглова Н. А. ЖФХ, 23, 1203, 1949.
219. Pullman B., Pullman A. Les theories electroniques de la chimie organique. P., 1952.
220. Введенский А. А. Термодинамические расчеты нефтехимических процессов. Гостехиздат, Л., 1960.
221. Taylor H. S. «J. Am. Chem. Soc.», 60, 627, 1938.
222. Taylor H. S. В кн.: Chem. Architecture. N. Y. Intersc. 1948, p. 8.
223. Трепиел Б. М. В кн.: Катализ. Вопросы теории и методы исследования. ИЛ, М., 1955, стр. 46.

224. Балаидни А. А., Исагулянц Г. В. ДАН СССР, 64, 207, 1949.
225. Leonard N. I., Miller L. A., Berry J. W. «J. Am. Chem. Soc.», 79, 1482, 1952.
226. Kovacs E., Plattner P. A., Günthard H. H. «Helv. Chim. acta», 37, 983, 1954.
227. Зелинский Н. Д., Юрьев Ю. К. ЖОХ, 1, 1, 1931.
228. Балаидни А. А., Рождественская И. Д. «Изв. АН СССР», ОХН, 1955, 1961.
229. Зелинский Н. Д., Шуйкин Н. И. ДАН СССР, 3, 255, 1934.
230. Эйбус Я. Т., Зелинский Н. Д. «Изв. АН СССР», ОХН, 289, 1940.
231. Раковский Е. В., Буринова О. А., Раковский М. Е. «Химия твердого топлива», 7, 347, 1937.
232. Словохотова Т. А. Канд. дисс. Под рук. А. А. Балаидина. МГУ, 1948.
233. Morikawa K., Benedict W. S., Taylor H. S. «J. Am. Chem. Soc.», 58, 1795, 1936.
234. Kemball C., Taylor H. S., «J. Am. Chem. Soc.», 70, 348, 1948.
235. Haensel V., Ipatieff V. I. «Ind. Eng. Ch.», 39, 853, 1947.
236. Словохотова Т. А. «Вестн. МГУ», № 8, 67, 1949.
237. Словохотова Т. А., Иванов А. П. «Вестн. МГУ», № 2, 125, 1951.
238. Словохотова Т. А., Совалова Л. И., Казанский Б. А., Балаидин А. А. «Вести. Моск. ун-та», № 10, 65, 1954.
239. Балаидин А. А., Совалова Л. И., Словохотова Т. А. ДАН СССР, 110, 79, 1956.
240. Балаидни А. А., Словохотова Т. А., Страшнова И. А. «Вестн. Моск. ун-та», № 1, 101, 1957.
241. Словохотова Т. А., Балаидин А. А., Назарова Д. В. «Вести. Моск. ун-та», № 5, 193, 1957.
242. Балаидин А. А., Совалова Л. И., Словохотова Т. А. ДАН СССР, 120, 77, 1958.
243. Словохотова Т. А., Балаидни А. А., Назарова Д. В. «Вестн. Моск. ун-та», № 1, 193, 1958.
244. Балаидин А. А., Совалова Л. И., Словохотова Т. А. «Изв. АН СССР», ОХН, 1795, 1959.
245. Балаидин А. А., Марушкин М. Н., Афанасьев М. М. «Изв. АН СССР», ОХН, 79, 1941.
246. Вассерберг В. Э., Балаидни А. А., Давыдова И. Р. ДАН СССР, 136, 377, 1961.
247. Schwab G. M., Agallidis E. «Z. ph. Ch.», B41, 59, 1938.
248. Harrison L. G., Dowell C. A. «Proc. Roy. Soc.», A220, 77, 1953.
249. Вассерберг В. Э., Балаидни А. А., Леви Г. И. Кинетика и катализ, 2, 61, 1961.
250. Вассерберг В. Э., Леви Г. И., Балаидин А. А. Авт. свидет. 1448 48, 1961.
251. Пономаренко В. А., Одабашян Г. В., Петров А. Д. ДАН СССР, 131, 321, 1960.
252. Пономаренко В. А., Черкасов В. Г., Задорожный Н. А. «Изв. АН СССР», ОХН, 1610, 1960.
253. Фрейдлин Л. X., Назарова Н. М., Палый А. И. «Изв. АН СССР», ОХН, 714, 1961.

254. Фрейдлин Л. Х., Баландин А. А., Назарова Н. М. ДАН СССР, **96**, 1011, 1954.
255. Фрейдлин Л. Х., Баландин А. А., Назарова Н. М. ДАН СССР, **109**, 105, 1956.
256. Фрейдлин Л. Х., Баландин А. А., Назарова Н. М., Егоров Ю. П. ДАН СССР, **105**, 1270, 1955.
257. Назарова Н. М., Баландин А. А., Фрейдлин Л. Х. ДАН СССР, **121**, 865, 1958.
258. Фрейдлин Л. Х., Баландин А. А., Назарова Н. М. «Иzv. АН СССР», ОХН, 409, 1960.
259. Kummer J. T., Emmett P. H. «J. Am. Chem. Soc.», **75**, 5177, 1953.
260. Эйдуc Я. Т. «Иzv. АН СССР», ОХН, 1336, 1961.
261. Эйдуc Я. Т., Ершов Н. И. Проблемы кинетики и катализа, **10**, 404, 1960.
262. Вассерберг В. Э., Баландин А. А. Проблемы кинетики и катализа, **10**, 356, 1960.
263. Вассерберг В. Э., Баландин А. А., Георгиевская Т. В. ДАН СССР, **134**, 371, 1960.
264. Вассерберг В. Э., Баландин А. А., Георгиевская Т. В. ДАН СССР, **140**, 859, 1961.
265. Вассерберг В. Э., Баландин А. А., Георгиевская Т. В. ДАН СССР, **140**, 1110, 1961.
266. Воеводский В. В., Волькенштейн Ф. Ф., Семенов Н. Н. В сб.: Вопросы кинетики, катализа и реакционной способности. Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 423.
267. Lindstead R. P., Doering W. E., Davis S. B., Levine P., Whetstone R. R. «J. Am. Chem. Soc.», **64**, 1985, 1942.
268. Davis S. B., Doering W. E., Levine P., Linstead R. R. «J. Ch. Soc.», 1423, 1950.
269. Зигель С., Дункель М. В сб.: Катализ. Труды I Международного конгресса. ИЛ, М., 1960, стр. 25.
270. Ehrenstein M., Bunge W. «Ber.», **67**, 1715, 1934.
271. Девис Д. Сб.: Катализ. Исследование гетерогенных процессов. ИЛ, М., 1956, стр. 274.
272. Агрономов А. Е., Мардашев Ю. С. «Вестн. Моск. ун-та», № 8, 97, 1955.
273. Вассерберг В. Э., Баландин А. А., Максимова М. П. «Иzv. АН СССР», ОХН, 369, 1959.
274. Авгуль Н. Н., Березин Г. И., Киселев А. В., Лыгина И. А. «Иzv. АН СССР», ОХН, 786, 1959.
275. Зелинский Н. Д., Казанский Б. А. ДАН СССР, **3**, 168, 1934.
276. Зелинский Н. Д., Казанский Б. А., Платэ А. Ф. См. [198], стр. 309.
277. Казанский Б. А. «Усп. химии», **17**, 641, 1948.
278. Pitkethly R. C., Steiner H. «Tr. Far. Soc.», **35**, 979, 1939.
279. Казанский Б. А., Либерман А. Л., Батуев М. И. ДАН СССР, **61**, 67, 1948.
280. Anderson I. R., Kemball C. «Proc. Roy. Soc.», **A226**, 472, 1954.
281. Клабуновский Е. И. Асимметрический синтез. Госхимиздат, М., 1960.
282. Пономарев А. А., Зеленкова В. В. ЖОХ, **23**, 1543, 1953.
283. Клабуновский Е. И., Патрикеев В. В. ДАН СССР, **78**, 425, 1951.

284. Баландин А. А., Клабуновский Е. И., Петров Ю. И. ДАН СССР, 127, 557, 1959.
285. Баландин А. А., Клабуновский Е. И., Петров Ю. И. ДАН СССР, 139, 377, 1961.
286. Баландин А. А., Спицын В. И., Барсова Л. И., Дуженкова В. И. ЖФХ, 33, 736, 1959.
287. Cox E., Lawless K. R., Gwathmey A. T. Actes du II Congr. Intern. de Catal. P., Technip, I, 1605, 1961.
288. Meelheim R. Y., Cunningham R. E., Lawless K. R., Azim S., Kean R. H., Gwathmey A. T. Actes du II Congr. Intern. de Catal. P. Ed. Technip., II, 2005, 1961.
289. Третьяков И. И. Канд. дисс. Под рук. А. Б. Шехтер. ИФХ, М., 1954.
290. Гомер Сб.: Катализ. Электронные явления. ИЛ, М., 1958, стр. 104.
291. Ferroni E., Cocchi M., Guarini G. Actes du II Congr., Intern. de Catal. P., Technip, II, 1913, 1961.
292. Поляков М. В., Высоцкий З. З. ЖФХ, 2, 799, 1931.
293. Pauling L. «Chem. and Eng. News», 27, 913, 1949.
294. Высоцкий З. З., Поляков М. В., Ивнич М. Т. ДАН СССР, 139, 1400, 1961.
295. Патрикеев В. В., Козаренко Т. Д., Баладин А. А. «Изв. АН СССР», ОХН, 170, 1962.
296. Патрикеев В. В., Баладин А. А., Клабуновский Е. И., Мардашев Ю. С., Максимова Г. И. ДАН СССР, 132, 850, 1960.
297. Клабуновский Е. И., Патрикеев В. В., Баладин А. А. «Изв. АН СССР», ОХН, 559, 1960.
298. Баландин А. А., Клабуновский Е. И. ДАН СССР, 110, 571, 1956.
299. Баландин А. А., Клабуновский Е. И. ДАН СССР, 113, 585, 1957.
300. Баландин А. А., Клабуновский Е. И. ЖФХ, 33, 2480, 1959.
301. Баландин А. А., Клабуновский Е. И. ДАН СССР, 129, 102, 1959.
302. Баландин А. А., Клабуновский Е. И., Антик Л. В. «Изв. АН СССР», ОХН, 2189, 1961.
303. Theilacker W., Berger-Bröse U., Berger K. H. «Ber.», 93, 1658, 1960.
304. Зелинский Н. Д., Баладин А. А. «Изв. АН СССР», ОФМН, 29, 1929.
305. Баландин А. А. ДАН СССР, 93, 475, 1953.
306. Баландин А. А., Рубинштейн А. М. ЖФХ, 6, 576, 1935.
307. Баландин А. А., Рубинштейн А. М. «J. Chem. Soc.», 57, 1143, 1935.
308. Баландин А. А., Вассерберг В. Э. «Изв. АН СССР», ОХН, 456, 1945.
309. Баландин А. А., Котелков Н. З. ЖПХ, 5, 139, 1942.
310. Баландин А. А., Патрикеев В. В. ДАН СССР, 40, 171, 1943.
311. Баландин А. А., Руденко А. П., Стегнер Г. «Изв. АН СССР», ОХН, 762, 1961.
312. Стегнер Г., Баландин А. А., Руденко А. П. «Изв. АН СССР», ОХН, 1898, 1959.
313. Баландин А. А., Руденко А. П., Стегнер Г. ДАН СССР, 129, 565, 1959.

314. Стегнер Г., Баландин А. А., Руденко А. П. «Изв. АН СССР», ОХН, 24, 1960.
315. Руденко А. П., Баландин А. А., Гращенко И. И. «Изв. АН СССР», ОХН, 605, 1960.
316. Руденко А. П., Баландин А. А., Качан С. Я. «Изв. АН СССР», ОХН, 981, 1960.
317. Баландин А. А., Исагулянц Г. В., Руденко А. П., Стегнер Г. ДАН СССР, 131, 861, 1960.
318. Роде Т. В., Баландин А. А. ЖОХ, 28, 2909, 1958.
319. Баландин А. А., Патрикеев В. В. ЖОХ, 14, 57, 1944.
320. Патрикеев В. В. «Проблемы кинетики и катализа», 5, 198, 1948.
321. Толстопятова А. А., Баландин А. А., Коненко И. Р. «Изв. АН СССР», ОХН, 133, 130, 1960.
322. Баландин А. А., Толстопятова А. А., Коненко И. Р. «Изв. АН СССР», ОХН, 2096, 1960.
323. Толстопятова А. А., Коненко И. Р., Баландин А. А. «Изв. АН СССР», ОХН, 38, 1961.
324. Баландин А. А., Коненко И. Р., Толстопятова А. А. «Изв. АН СССР», ОХН, 45, 1961.
325. Толстопятова А. А., Баландин А. А., Коненко И. Р. «Изв. АН СССР», ОХН, 214, 1961.
326. Толстопятова А. А., Коненко И. Р., Баландин А. А. «Кинетика и катализ», 2, 135, 1961.
327. Баландин А. А. ЖФХ, 5, 679, 1934.
328. Баландин А. А. ЖФХ, 6, 1145, 1935.
329. Долгов Б. Н. Катализ в органической химии. Госхимиздат, Л., 1959.
330. Фаворский А. Е. «Тр. сессии Акад. наук по орг. химии». Изд-во АН СССР, М.—Л., 1939, стр. 25.
331. Adikes F., du Mont H. M. В кн.: Schwab G. M. Handbuch d. Katalyse, B. 7. Wien, Springer, 1943, S. 344.
332. Баландин А. А. ЖОХ, 10, 1399, 1940.
333. Roberts J., Urey H. C. «J. Am. Chem. Soc.», 61, 2584, 1939.
334. Бокий Г. В. Кристаллохимия. Изд-во МГУ, 1960, стр. 78.
335. Newland I. A., Kalcott N. S., Downing F. V., Carter A. C. «J. Am. Chem. Soc.», 53, 419, 1931.
336. Юрьев Ю. К. «Уч. зап. МГУ», 79, 1—180, 1945.
337. Баландин А. А., Шуйкин Н. И., Несвижский М. П., Козминская Т. К. ЖОХ, 2, 601, 1932.
338. Шуйкин Н. И., Баландин А. А., Плоткин З. И. ЖОХ, 4, 1444, 1934.
339. Баландин А. А., Соколова Н. П. «Изв. АН СССР», ОХН, 1543, 1961.
340. Шуйкин Н. И., Баландин А. А., Дымов Ф. Т. ЖОХ, 4, 1451, 1934.
341. Баландин А. А., Соколова Н. П. «Изв. АН СССР», ОХН, 949, 1959.
342. Сыркин Я. К. «Изв. АН СССР», ОХН, 600, 1959.
343. Баландин А. А. ДАН СССР, 114, 1008, 1957.
344. Баландин А. А. «Биохимия», 23, 475, 1958.
345. Bredig G. Inorg. Ferments, Colloid. Chem., Alexander (ed.), N. Y., VII, 1928.
346. Michaelis L., Rona P. «Biochem Z.», 60, 62, 1914.
347. Вулли Д. Учение об антиметаболитах. ИЛ, М., 1954.

348. Самнер Д. Б., Сомерс Г. Ф. Химия ферментов. ИЛ, М., 1948.
349. Баладин А. А., Клабуновский Е. И. ЖФХ, 33, 2492.
1959.
350. Bergman M. «Adv. Enzymol.», 2, 49, 1942.
351. Erlenmeyer H., Müller M. «Helv. Chim. acta», 32, 117, 1949.
352. Pauling L. «Chem. Eng. News», 24, 1375, 1946.
353. Dreiding A. S. «Chimia», 11, 152, 1957.

Московский государственный университет
и
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Основные монографии и периодические издания по катализу	6
1. Основные положения мультиплетной теории	7
2. Мультиплетная теория и другие теории катализа	13
3. Следствия из мультиплетной теории	20
4. Пространственные факторы. Структурное соответствие	24
а) Дублетные реакции	24
Дейтерообмен и гидрогенолиз	24
Дегидрогенизация	26
Гидрогенизация	37
Дегидратация	41
б) Секстетные реакции	49
5. О свободных радикалах на поверхности	59
6. Стерические препятствия и асимметрический катализ	63
7. Об активной поверхности	70
8. Классификация реакций	80
9. Ферментативные реакции	85
Заключение	90
Литература	91