

ХИМИЯ

М. Я. КАГАН

О НЕКОТОРЫХ ОСНОВАНИЯХ МУЛЬТИПЛЕТНОЙ
ТЕОРИИ КАТАЛИЗА

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 22 IV 1950)

В течение ряда лет в различных работах и даже в учебных пособиях⁽¹⁾ находит свое отражение теория органического катализа, носящая название „мультиплетной теории“. Эта теория базируется на представлении, что адсорбция реагирующей органической молекулы на поверхности твердого катализатора, предшествующая каталитической реакции, может происходить таким образом, что несколько атомов адсорбируемой молекулы притягиваются одновременно к нескольким атомам катализатора, хотя бы и с затратой на это энергии.

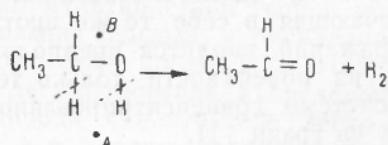
Группа атомов катализатора, притягивающая молекулу подобным образом, называется мультиплетом.

Основная модель механизма каталитической реакции, сыгравшая значительную роль в развитии этой теории, опирается на следующую гипотезу:

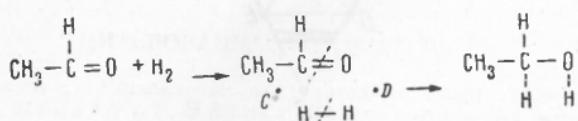
а) Связь между атомами реагирующей молекулы разрывается, если они притягиваются двумя различными атомами катализатора.

б) Между атомами, которые связаны с одним и тем же атомом катализатора, замыкается связь.

Например, реакция дегидрирования этилового спирта:



Атомы катализатора, обозначенные жирными точками *A* и *B*, способствуют разрыву связей С—Н и О—Н; одновременно замыкаются связи Н—Н и С—О. Обратный процесс гидрирования ацетальдегида изображается следующим образом:



Атомы катализатора С и D замыкают связи С—Н и О—Н и разрывают связи С—О и Н—Н.

Данный пример относится к так называемой „дублетной схеме“, с помощью которой интерпретировалось множество реакций органического катализа.

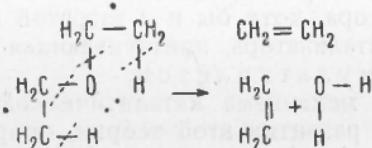
Нетрудно видеть, что опорная гипотеза требует нарушения принципа микроскопической обратимости. Действительно, в момент протекания реакции дегидрирования, при участии атомов катализатора *A* и *B*, обращение ее невозможно. Для обратного процесса требуется участие других атомов катализатора *C* и *D*, и этот процесс может быть только односторонним. Другими словами, для прямого и обратного течения реакции на одном и том же катализаторе требуется различное переходное состояние.

По этой причине можно сказать, что „дублетная схема“ базируется на неправильных предпосылках и теоретически неприемлема.

Иногда подчеркивается, что теория активированного комплекса, применяемая в химической кинетике, имеет много общего с мультиплетной теорией⁽²⁾.

Приведенные выше схемы мультиплетной теории показывают, что они противоречат основаниям теории переходного состояния, рассматривающей активированный комплекс в равновесии с молекулами реагентов.

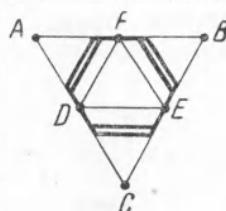
„Дублетная схема“ была обобщена и применена к истолкованию многих органических реакций формально, без учета физического смысла явлений. Например, Б. Н. Долгов⁽¹⁾, стр. 109) изображает катализитический распад диэлектрического эфира до этилена и воды следующей схемой:



Очевидно, что такой способ изображения катализитической реакции сугубо формален и существу механизма не соответствует. Можно привести много подобных примеров.

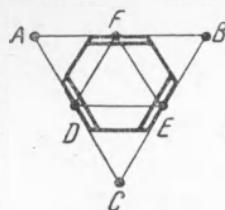
Для объяснения реакций превращения молекул с шестичленными циклами, например, бензола, циклогексана и их производных, применяется модель, заключающая в себе те же противоречия. Исходя из геометрических соображений, вводится предположение, что эти реакции могут протекать на поверхности только тех металлов, которые кристаллизуются в системе гранецентрированного куба, а именно в результате адсорбции на грани 111.

Реакция гидрирования бензола объясняется с помощью следующей схемы („секстетная модель“):



Здесь бензол ориентирован локализованными двойными связями против атомов катализатора *A*, *B*, *C*.

Между тем, при дегидрировании циклогексана двойные связи возникают против атомов катализатора D, E, F, т. е. опять требуется нарушение принципа микроскопической обратимости:



С помощью одних и тех же участвующих в реакции атомов катализатора невозможно осуществить обратимое протекание реакций гидрирования и дегидрирования с одновременным отщеплением или присоединением 6 атомов водорода.

Если же принять, что процесс идет через полугидрированное состояние с последовательным присоединением или отщеплением атомов водорода, то нужно отказываться от секстетной модели, а также исключать гипотезу дублетного механизма.

В наших работах, посвященных истолкованию реакций дегидрирования циклогексана и гидрирования бензола, изучавшихся Н. Д. Зелинским⁽³⁾ и его школой, установлены факты, исключающие возможность и необходимость применения упомянутых схем мультиплетной теории. Так, в работе М. Я. Кагана и Н. А. Щегловой⁽⁴⁾ установлено, что первой стадией дегидрирования циклогексана на платиновом катализаторе является отщепление первой пары атомов водорода с образованием циклогексена:



Затем идет быстрое диспропорционирование водорода в циклогексене с образованием бензола и циклогексана:



Механизм дегидрирования циклогексана не может быть истолкован с помощью секстетной модели.

В работе С. Д. Фридман⁽⁵⁾ установлено, что активный медный катализатор, который по мультиплетной теории должен быть вполне пригодным для гидрирования бензола и дегидрирования циклогексана, фактически неприменим для проведения этих реакций. В то же время гидрирование и дегидрирование непредельного циклического шестичленного углеводорода циклогексена легко протекает. Здесь дело не в геометрии, а в энергетической стороне, вытекающей из природы молекулы бензола с нелокализованными двойными связями. То же самое имеет место при применении железного катализатора.

Физико-химический институт

им. Л. Я. Карпова и

Институт тонкой химической технологии

им. М. В. Ломоносова

Поступило

12 IV 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Н. Долгов, Катализ в органической химии, 1949, стр. 107–110.
- ² С. Глестон, К. Лейдер и Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакции, 1948, предисловие к русск. переводу, стр. 9.
- ³ Н. Д. Зелинский, ЖРХО, 43, 1220 (1918).
- ⁴ М. Я. Каган и Н. А. Щеглова, ЖФХ, 23, 1203 (1948).
- ⁵ С. Д. Фридман, Диссертация, Моск. ин-т тонк. хим. технологий им. М. В. Ломоносова, 1948.