Катализ (Catalysis)

«Если бы я желал выбрать одно единственное понятие, которое наиболее полно передает всю сущность химии, я предложил бы слово катализатор. Ни в какой другой области знаний нельзя найти эквивалент этого термина».

Ричард Зар, профессор химии Стэнфордского университета

небольшом количестве ускоряет (обычно довольно сильно) реакцию. При этом сам катализатор, хотя и включается в реакцию, но остается неизменным по окончании процесса. В ходе реакции катализатор помогает молекулам преодолеть потенциальный барьер, точно так же, как лестница помогает перебраться через стену или забор. Воздействие катализатора открывает новый реакционный путь, обычно с большим числом стадий, на котором катализатор входит в состав активного комплекса, по крайней мере, на одной из стадий. При этом новый «путь» от реагентов



Лестница (как катализатор) помогает молекуле преодолеть забор (потенциальный барьер)

Если бы не было препятствий на пути главных героев множества приключенческих книг, мы не зачитывались бы ими до середины ночи, с замиранием сердца ожидая, как же справятся с очередной трудностью персонажи книги. А ведь бывает и так, что на пути у них возникает высоченная стена, перелезть через которую не представляется никакой возможности. И приходится героям идти в обход, тратить свою энергию и время. А как было бы просто, если бы где-нибудь рядышком со стеной лежала лестница! С ее помощью можно было бы перебраться через стену, сэкономить энергию и добраться до цели гораздо быстрее! А лестницу можно оставить в неизменном виде у той же стены для следующей группы героев. В химии такой лестницей является катализатор.

Катализатором химики называют вещество, введение которого в реагирующую смесь даже в

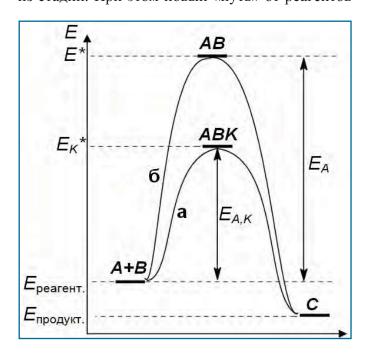


Рис. 1. Энергетическая диаграмма реакции типа A + B → C с катализатором (а) и без катализатора (б)



Нобелевские лауреаты 2005 г. И. Шовен, Р. Граббс и Р. Шрок

к продуктам характеризуется меньшей высотой энергетического барьера, то есть меньшей энергией активации по сравнению с энергией активации некатализируемой реакции (рис. 1).

Различают положительный и отрицательный катализ, в зависимости от того, ускоряет катализатор реакцию или замедляет ее. Как правило, термин «катализ» отождествляют с ускорением реакции, при замедлении реакции каким-либо веществом говорят о ее ингибировании, а вещество называют ингибитором. По фазовому признаку различают гомогенный катализ — реакции в газах и растворах, гетерогенный катализ — реакции на границе раздела фаз (обычно это система твердое тело — газ), и микрогетерогенный катализ — катализ ферментами и коллоидами.

Биокаталитические процессы люди использовали с глубокой древности, например при приготовлении теста, брожении виноградного или фруктового сока для получения вина, брожении молочных продуктов для получения простокваши или сыра. Первую гетерогенную каталитическую реакцию наблюдал, видимо, Дж. Пристли. Пропуская пары этилового спирта через горячую глиняную курительную трубку, он обнаружил разложение спирта на этилен и воду. В начале XIX века было открыто каталитическое действие платины – главного катализатора для огромного числа реакций, а затем и других металлов. ХХ век ознаменовался разработкой промышленного использования каталитических процессов: это и процессы нефтепереработки (алкилирование, гидрокрекинг, изомеризация, риформинг), и промышленный метод получения аммиака, и метод получения синтетического каучука и т.д. В 2005 году Нобелевская премия по химии была присуждена И. Шовену, Р. Шроку и Р. Граббсу за изобретение метода метатезиса — органических реакций перераспределения алкеновых связей, катализируемых наноструктурированными металлами (никель, вольфрам, рутений и молибден).

Если ферментативный катализ играет ведущую роль в химических превращениях в живой природе, то для большинства промышленных реакций основным является гетерогенный катализ. Принципиальное отличие гетерогенного катализа от гомогенного состоит в том, что стадии превращения предшествует стадия адсорбции, а свойства каталитически активных участков зависят от свойств поверхности твердого тела. Поэтому очевидно, что использование массивных материалов экономически невыгодно, поскольку большая часть атомов находится в объеме и недоступна реагирующим молекулам. Гораздо выгоднее и эффективнее использовать катализаторы на основе наноразмерных частиц. При этом большая часть атомов катализатора оказывается доступной реагентам (сфера радиусом 1 нм, составленная из атомов диаметром 0,2 нм, содержит только 20% атомов в объеме), и эффективность катализа возрастает в десятки раз! Однако важным остается вопрос о том, при каких размерах наночастии начинают проявляться каталитические особенности наносостояния. В то время как компактное золото является плохим катализатором, в наноструктурированном состоянии оно отлично катализирует ряд процессов — например, золото с размером частиц менее 10 нм обладает высокой каталитической активностью в реакциях окисления СО и метанола. Металлический палладий широко используется в гетерогенном катализе. В свою очередь, наночастицы Рd применяются в качестве катализаторов в виде дисперсий в жидких средах или закрепленными на поверхности подложек (носителей) различной природы, в том числе — внутри мезопористых носителей. Применение методов модифицирования наночастиц катализаторов открывает новые возможности их

использования. В последнее время в качестве лигандов, покрывающих наночастицы Pd, активно используются «дендримеры» различного состава. В частности, было показано, что изменяя периферию дендримеров, можно влиять на селективность катализируемых такими комплексами процессов. Еще одна развивающаяся область — биокатализ с участием «наночастиц» металлов. Например, установлено, что наночастицы Pd на поверхности бактерий являются гораздо более эффективными катализаторами по сравнению с химически приготовленными наночастицами тех же размеров, по крайней мере в процессе восстановления ионов Cr(VI) в сточных водах.

Литература:

- 1. Кубасов А.А. Почему катализатор ускоряет химические реакции // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7. №11. С. 59–66.
- 2. Темкин О.Н. Каталитическая химия // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 1. С. 57–65.