

## Лекция № 12



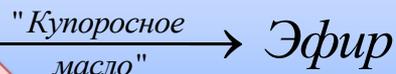
Основы катализа: основные понятия и определения,  
механизм протекания каталитических реакций, гомо- и  
гетерогенный катализ

Особенности кинетики гетерогенных реакций

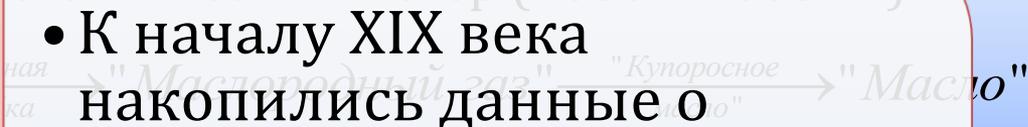
# Исторические корни катализа.



1580 год – Первая документированная дата о «необычном» явлении. 1552 год:



Йоганн Иоахим Бехер (1635 – 1685 гг.):

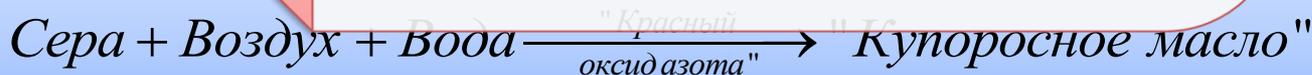


• К началу XIX века накопились данные о существовании обширной группы аномальных реакций, характеризующихся

внестехиометрическим соотношением реагентов.

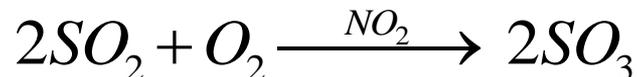


1793 – Жозеф Луи Гей-Люссак (1778-1842 гг.) и Жозеф Дезорм (1777-1862 гг.):

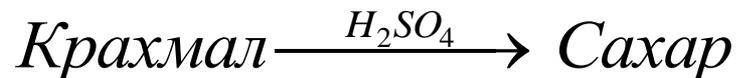


## Исторические корни катализа.

1806 – Никола Клеман (1779-1841 гг.) и Шарль Дезорм (1777-1862 гг.)



1811 – Константин Готлиб Сигизмундович Кирхгоф (1764-1823 гг.):



*Две эти работы имели огромное прикладное значение! Именно они инициировали поиск веществ, стимулирующих превращения химических соединений в реакциях с внестехиометрическим соотношением реагентов.*

## ЛЕКЦИЯ 1. Исторические корни катализа.



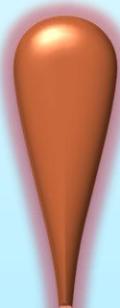
Гемфри



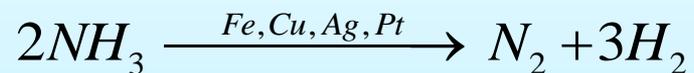
Луи



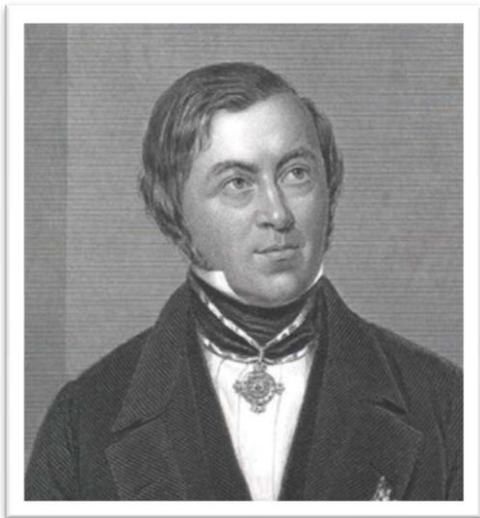
Йоганн Вольфганг  
Деберейнер (1780-1849 гг.)



- 1813 год – Луи Тенар и Гемфри Дэви :



- Все эти открытия вызвали поток исследований каталитических явлений, обусловленный их большим практическим, техническим и экономическим значением.



(1794 – 1863 гг.)

## Эйльхард Альфред Митчерлих

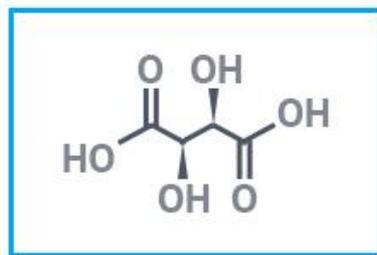
В 1834 г. немецкий химик Э. Митчерлих при изучении реакции разложения перекиси водорода в присутствии металлов, основываясь на исследованиях предшественников, выделил группу схожих явлений, которые назвал - *контактными*.

## Йёнс Якоб Берцелиус — великий «законодатель химии»

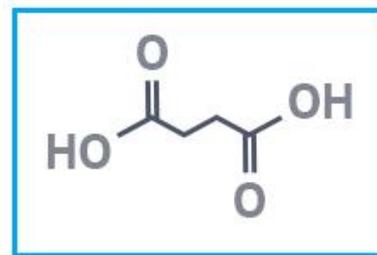


20 августа 1779 —  
7 августа 1848

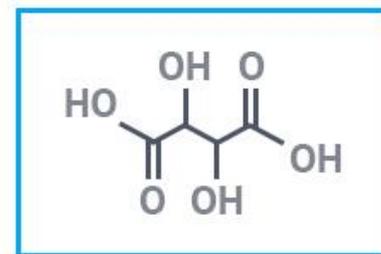
Трудно переоценить его вклад в развитие науки: он ввел в употребление современную химическую символику, обнаружил несколько новых элементов, уточнил атомные веса известных элементов, определил процентный состав более чем двух тысяч соединений.



[Винная кислота \(L+\)](#)



[Янтарная кислота "ч"](#)



[Винная кислота DL](#)

Термин «катализ» предложил в 1835 г. Йёнс Якоб Берцелиус, шведский академик и почетный иностранный член Санкт-Петербургской академии наук. Он образовал его из двух греческих слов: «káto» (вниз) и «λύειν» (отпускать), которые образуют греческое же слово «καταλύειν» – разрушение. Берцелиус писал, что «... катализатор производит на другие тела действие, весьма отличающегося от химического сродства. Катализатор производит разрушение в веществах и создает новые, в состав которых он сам не входит».



(1907-1984 гг.):

## Георгий Константинович Боресков

«Феноменологически катализ можно определить как возбуждение химических реакций или изменение их скорости под влиянием веществ – катализаторов, многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции и восстанавливающих после каждого цикла промежуточных взаимодействий свой состав».

1962 г

«...ни в одном из разделов современной науки человечество не затратило столь грандиозных усилий со столь ничтожными результатами, как в теории катализа».



Катализ скорее искусство, чем наука

В настоящее время не существует общей удовлетворительной теории катализа, но твёрдо установлены характерные черты явления:

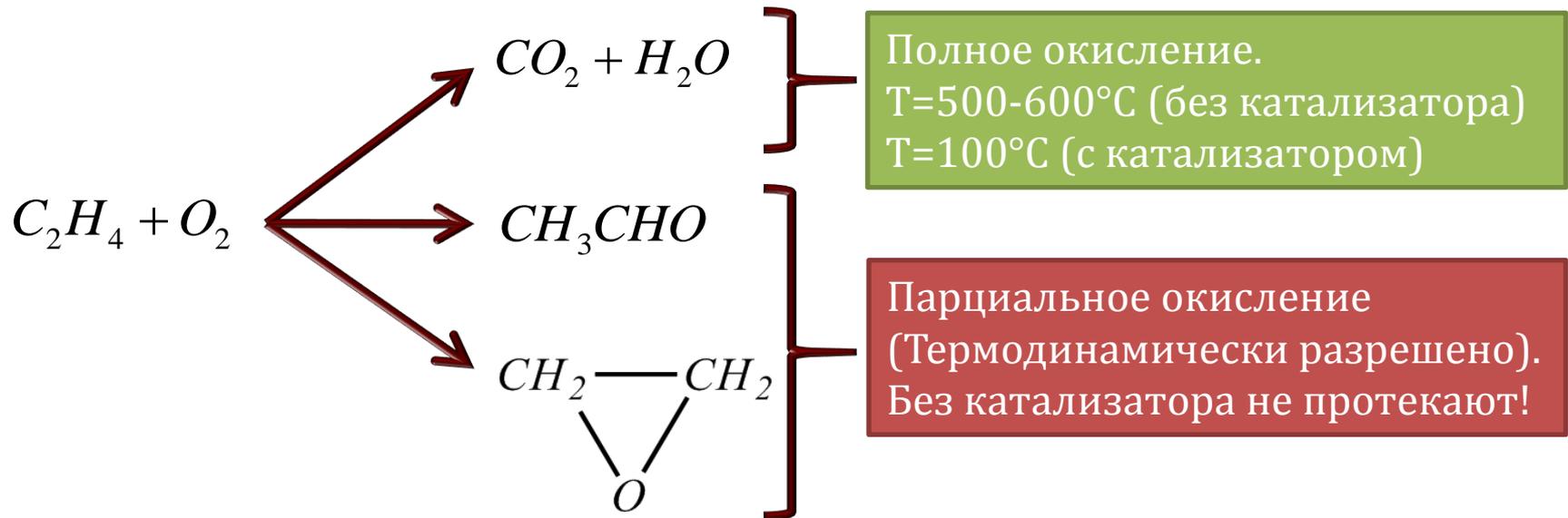
- ☐- катализатор обычно за счёт сил химической природы активно участвует в той или иной элементарной стадии реакции;
- ☐- характер этого взаимодействия таков, что катализатор выходит из него химически неизменным.

**Катализ** – явление изменения скорости химической реакции в присутствии веществ, состояние и количество которых после реакции остается неизменным

## Особенности определения катализа

1. Катализ может быть использован **для ускорения** всех ТМД возможных химических реакций в данной системе.

### Возбуждение и ускорение химических реакций.



# Особенности определения катализа

## 2. Промежуточное химическое взаимодействие.

В процессе катализа необходимым условием является промежуточное химическое взаимодействие катализаторов с реагирующими веществами.

Катализ – явление химическое, но не физическое

Теоретически все вещества могут проявлять каталитические свойства, даже редкие и инертные (например, ксенон) и привычные бытовые химические соединения (например, вода). Но каталитические свойства всегда специфичны.

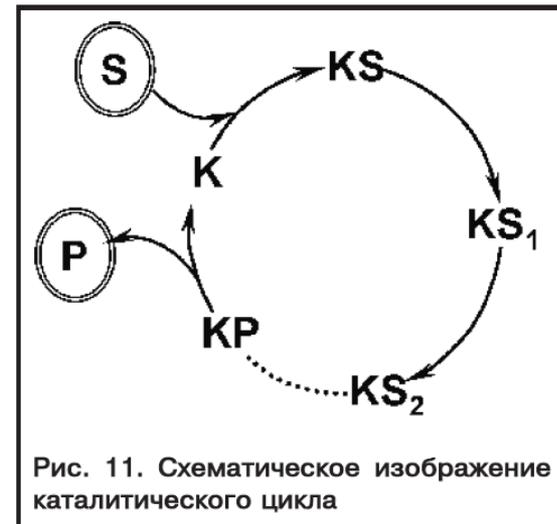
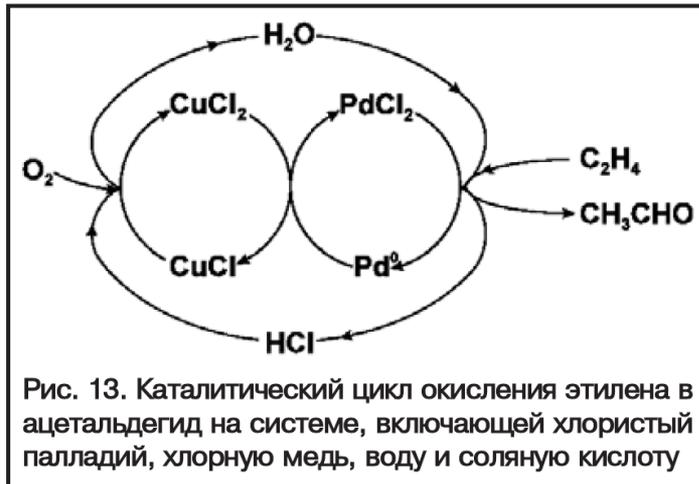
## Особенности определения катализа

### 3. Катализатор не расходуется в процессе реакции

Это свойство отличает катализатор от инициатора. Катализатор не вносит свою свободную энергию в химическую систему.

### 4. Катализатор может изменяться в ходе реакции

При этом изменение свободной энергии при изменении катализатора не является вкладом в свободную энергию реакции, а эти изменения – следствие побочных процессов, не связанных с каталитическим действием



## **Особенности определения катализа**

**5. Малое количество катализатора может преобразовать громадные количества вещества.**

Соотношения количества превращенного вещества к количеству катализатора (фактор использования катализатора) в известных в настоящее время примерах может достигать миллионов.

**6. Катализатор не смещает термодинамическое равновесие химической реакции.**

Задача поиска катализатора для термодинамически запрещенного процесса – бессмысленна!

**Катализаторы** - это вещества, которые влияют на скорость реакции, но сами при этом не расходуются. В живых клетках основным и катализаторами являются ферменты

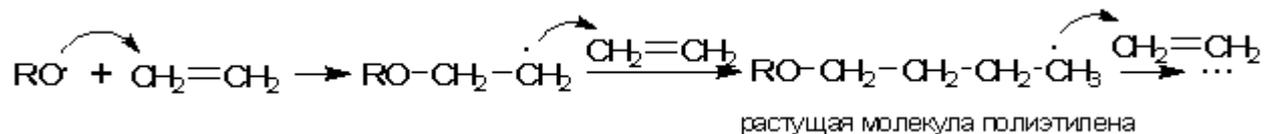
**Промоторы** - это вещества, сами по себе не являющиеся катализаторами данной реакции, но усиливающие действие основного катализатора.

В производстве серной кислоты для получения  $SO_3$  раньше в качестве катализатора использовали металлическую платину. На современных сернокислотных заводах работают значительно более дешевые ванадиевые катализаторы ( $V_2O_5$ ) с добавками  $SiO_2$  и  $K_2O$ .

**Инициаторы** - вещества, в ряде случаев необходимые для возбуждения химической реакции, которая далее происходит без посторонней помощи. Инициаторы расходуются в ходе реакции, однако их требуется намного меньше, чем реагентов.

**Инициаторы** - вещества, в ряде случаев необходимые для возбуждения химической реакции, которая далее происходит без посторонней помощи. Инициаторы расходуются в ходе реакции, однако их требуется намного меньше, чем реагентов.

Полимеризацию этилена можно осуществить в присутствии небольшого количества вещества-инициатора, способного распадаться с образованием свободных радикалов - частиц с неспаренным электроном.



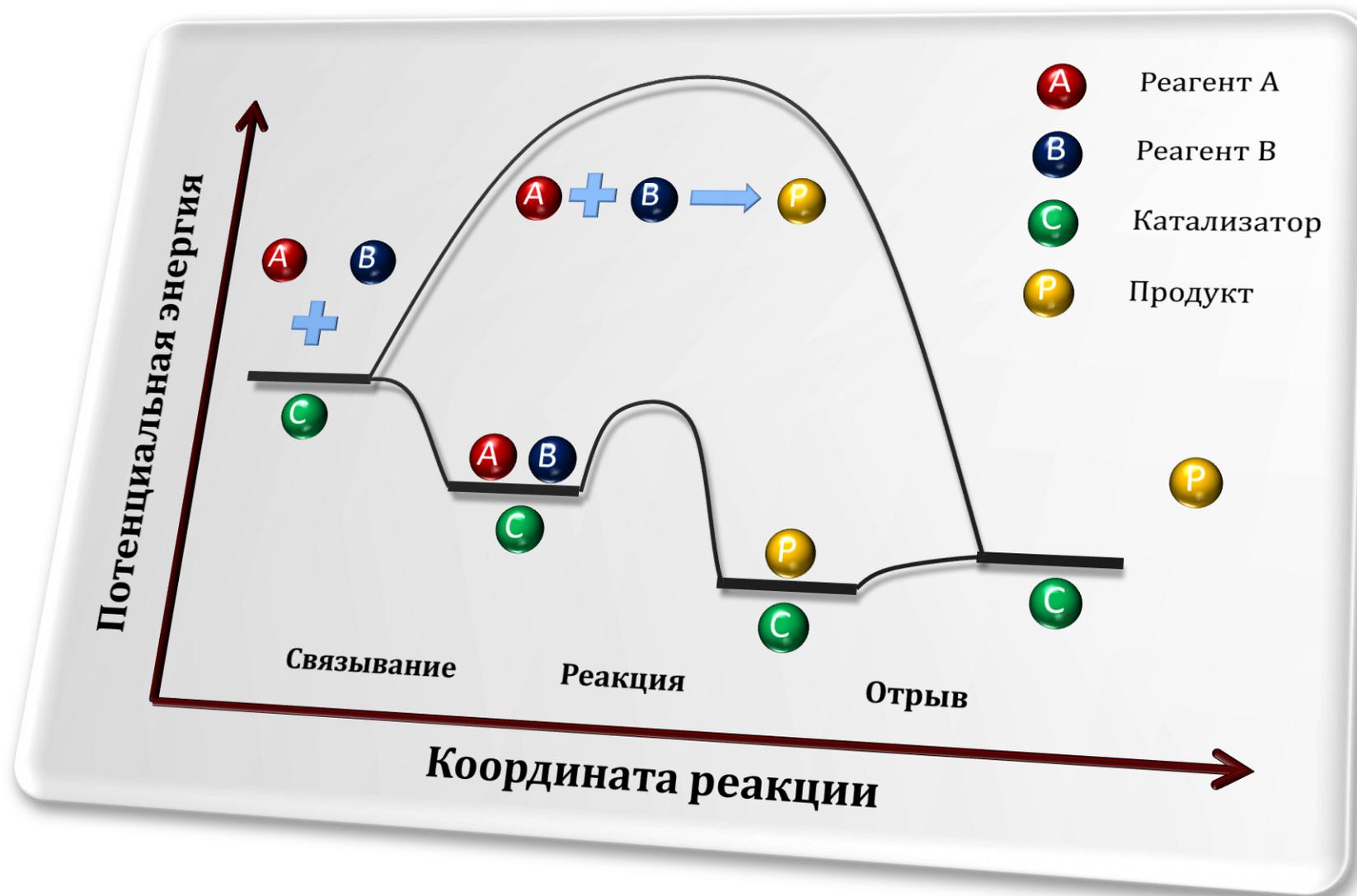
Инициирование возможно и на поверхности гетерогенного катализатора. В этом случае говорят уже не об инициаторах, а о **катализаторах полимеризации** - такие тоже широко применяются в химической промышленности.

Рассмотрим каталитическую реакцию между двумя молекулами А и В, при которой образуется продукт Р. В начале цикла молекулы А и В связываются с катализатором, затем внутри этого комплекса идет реакция с формированием продукта Р, который также связан с катализатором. На последнем шаге продукт Р отделяется от катализатора, который при завершении цикла возвращается в исходное состояние.

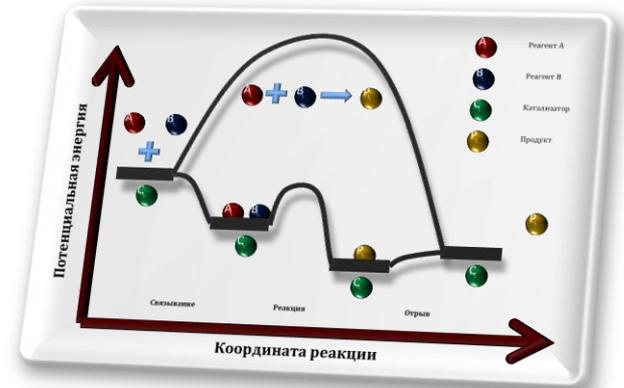


Каждая каталитическая реакция представляет собой последовательность элементарных шагов, в которой реагирующие молекулы связываются с катализатором, вступают в реакцию, находясь на нем, после чего продукт отделяется от катализатора, высвобождая его для нового цикла.

# Энергетические профили реакций.



## Стадии каталитической реакции.



1. **Координация (адсорбция)** исходных реагентов на активном центре;
2. **Активация** субстратов и образование ими химического соединения с катализатором;
3. **Внутримолекулярная перегруппировка** химически связанного вещества;
4. **Диссоциация (десорбция)** продуктов реакции с активного центра.

## Основные выводы:

1. катализатор предлагает альтернативный путь для реакции, который, очевидно, более сложен, но энергетически предпочтителен;
2. у каталитической реакции энергия активации существенно меньше, чем у не каталитической ;
3. полные изменения свободной энергии для каталитической и некаталитической реакций совпадают. Это означает, что присутствие катализатора не влияет на константу равновесия полной реакции  $A + B \rightarrow P$ . То есть, если реакция не является энергетически выгодной, катализатор не может повлиять на эту ситуацию. Катализатор изменяет кинетику, но не термодинамику реакции;
4. катализатор ускоряет прямую и обратную реакции в равной степени. Другими словам, если катализатор ускоряет образование продукта P из реагентов A и B, он то же самое делает и с разложением продукта P на компоненты A и B.

## **Условия, при которых катализатор не возможен:**

- при слабой связи реагентов с катализатором, когда практически невозможна конверсия А и В в продукт;
- наоборот, если связь катализатора с одним из реагентов, например, А, является слишком сильной, то все активные центры катализатора будут заняты реагентом А, и второй компонент В не сможет с ним прореагировать с образованием продукта. Если имеется сильная связь между катализатором и реагентами А и В, то такое состояние может быть настолько устойчивым, что реакция становится практически невозможной. Т.е. энергетический второй уровень лежит настолько глубоко, что энергия активации для образования продукта Р на поверхности катализатора становится очень высокой. В этом случае говорят, что катализатор отравляется одним из реагентов;
- аналогично, если продукт Р сильно связывается с катализатором, так что он практически не может от него отделиться, то говорят об отравлении катализатора продуктом.

## Классификация катализаторов.

1. Катализатор может быть как индивидуальным веществом, так и смесью веществ.

❖ **однокомпонентные**: металлы, окислы, сульфиды, кислоты

Pt<sub>чернь</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

❖ **многокомпонентные**: сплавы, смешанные оксиды и т.д.

*Катализатор синтеза аммиака*: Fe - 80%, FeO - 14%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 1%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 1%, K<sub>2</sub>O - 4%, CaO, SiO<sub>2</sub>, MgO.

2. Катализатор может находиться в различных агрегатных состояниях.

❖ **газ** (NO)

❖ **жидкость** (раствор Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> в пентане)

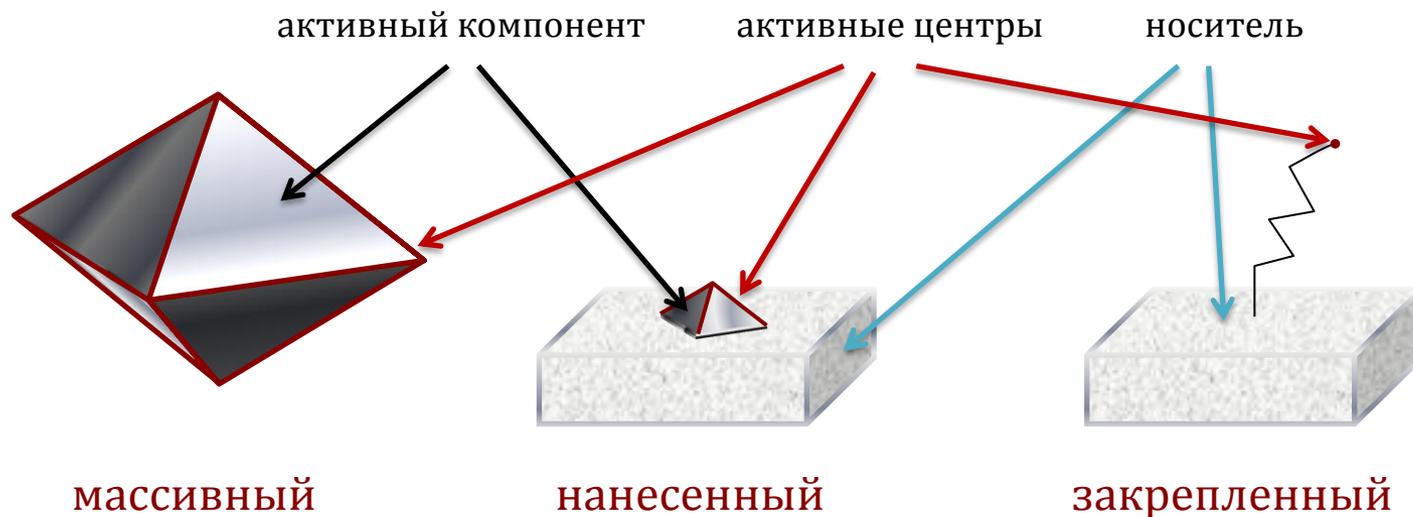
❖ **аморфное тело** (силикагель)

❖ **кристаллы** (цеолит)

# Классификация катализаторов.

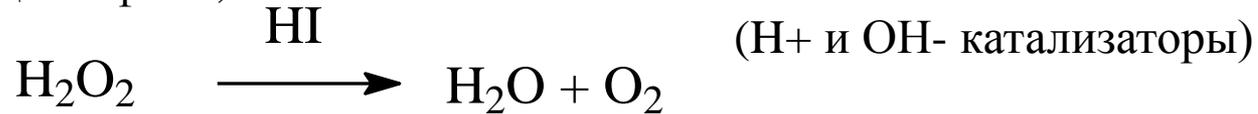
## 3. Катализатор может быть:

- ❖ **массивным** – катализатор целиком состоит из активного компонента;
- ❖ **нанесенным** – активный компонент нанесен на каталитически инертное тело;
- ❖ **закрепленный** – активный центр прикреплен к каталитически инертному телу.

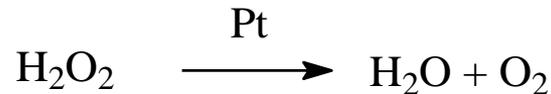


## Классификации каталитических реакций по наличию границы раздела фаз

- **гомогенный катализ**, когда реагенты, катализатор и продукты реакции находятся в объеме одной фазы;



- **гетерогенный катализ**, когда катализатор и реагирующие вещества с продуктами реакции находятся в различных фазах (часто катализатор образует твердую фазу, а реагенты и продукты находятся в жидкой или газовой фазе).



Процессы, которые происходят в несмешивающихся жидкостях, одной из которых является катализатор, называют **гетерофазным катализом**.

# Гомогенный катализ

Каталитические процессы, при протекании которых реагирующие вещества и катализатор образуют одну фазу.

Различают гомогенный катализ в газовой и жидкой фазе

Гомогенный катализ		
газ	Газ	$\text{SO}_2 \xrightarrow[\text{O}_2]{[\text{NO}]} \text{SO}_3$
жидкость*	Жидкость*	$\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3\text{OCH}_3$
газ**	Жидкость	$\text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow[\text{HOR}]{\text{PdCl}_2} \text{C}_2\text{H}_3\text{OR}$
твердое тело**	Жидкость	$\text{PhC}\equiv\text{CPh} \xrightarrow{\text{CoBr}_2} \text{PhC} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$

\* Смешивающиеся жидкости

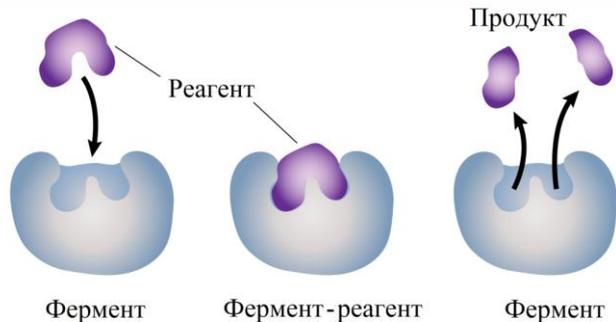
\*\* Хорошо растворимы в жидкости

## Гетерогенный катализ

Гетерогенный катализ		
газ	жидкость	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{HRh}(\text{CO})\text{L}_2} \text{C}_3\text{H}_7\text{COH}$
газ	твердое тело	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pt}} \text{C}_2\text{H}_6$
жидкость	жидкость	$\text{RCl}_2 + \text{NaJ} \xrightarrow{\text{Fe}_3^+} \text{RJ} + \text{NaCl}$
жидкость	твердое тело	$\text{HCOOH} \xrightarrow{\text{Rh}} \text{CO}_2 + \text{H}_2$
газ+жидкость	твердое тело	$\text{PhNO}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pd}} \text{PhNH}_2 + \text{H}_2\text{O}$

# Ферментативный катализ

Ферментативные системы, созданные природой, являются вызовом для современной науки о катализе.



Ферменты – высокоэффективные катализаторы. Они повышают скорость катализируемой реакции в  $10^{12}$  раз и более.

**Ферментами** (от лат. fermentum – закваска) называют синтезируемые клеткой белки, катализирующие протекающие в ней химические реакции, обеспечивающие в совокупности обмен веществ.

для ферментов характерны и специфические свойства отличающие их от химических катализаторов и выражающие их биологическую природу

- ❑ Одним из важнейших свойств ферментов как биокатализаторов является их **регулируемость и специфичность.**
- ❑ ферменты участвуют в **малых количествах** и наблюдается почти **100% выход** целевых продуктов.
- ❑ Ферменты проявляют **максимальную эффективность** только в **мягких условиях**, характеризующихся небольшим интервалом температур и значений pH.
- ❑ Ферменты заставляют протекать реакции с огромными скоростями, недостижимыми в случае использования любых химических катализаторов.

## Ферментативный катализ

Значения энергии активации разложения пероксида водорода и гидролиза ацетилхолина при действии химических катализаторов и ферментов

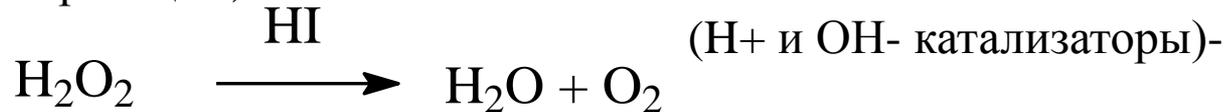
Реакция	Катализатор	Энергия активации, кДж/моль
$2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	Без катализатора	68-72
	Г	54
	$\text{Fe}^{2+}$	40,5
	Коллоидная Pt	46,8
	Каталаза печени	5,2
Каталаза крови	6,7	
$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  // \\  (\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC} \\  \backslash \\  \text{CH}_3  \end{array}  + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow  $ $  \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH}  $	Без катализатора	84
	$\text{H}_3^+\text{O}$	66,4
	$\text{OH}^-$	48,8
	Холинэстераза сыворотки крови	24 – 26
	Ацетилхолинэстераза эритроцитов	11,2 – 16,0

5. Ферменты обладают высокой специфичностью.

При объяснении строгой специфичности биокатализаторов используют гипотезу Э. Фишера (1890). Согласно ей, между активным центром фермента и молекулой субстрата существует геометрическое соответствие по типу «ключ-замок»

# Классификации каталитических реакций по характеру изменения скорости реакции

**положительный катализ**, при котором катализатор увеличивает скорость реакции;

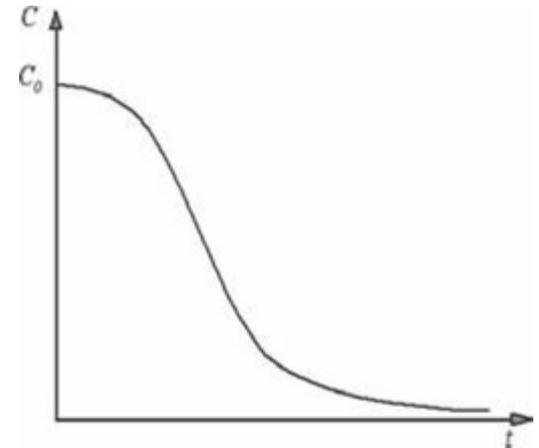


**отрицательный катализ (ингибирование)**, при котором катализатор (ингибитор) замедляет скорость реакции;

**автокатализ**, когда роль катализатора играет продукт реакции; например, при гидролизе сложного эфира



ион водорода, образующийся в результате диссоциации уксусной кислоты, начинает играть роль катализатора реакции гидролиза. Поэтому сначала медленно протекающая реакция со временем имеет все более увеличивающуюся скорость.



Характерная кинетическая кривая автокаталитической реакции

## Классификации каталитических реакций в гетерогенном и гомогенном катализе по размеру катализатора



## Основные характеристики катализаторов

Эффективность катализаторов в промышленных гетерогенных каталитических процессах во многом зависит от их технических характеристик:

- Каталитическая активность, которая определяется количеством веществ, реагирующих в единице объема катализатора за единицу времени при определенных условиях.
- Температура зажигания катализатора.
- Селективность: характеризуется отношением скорости получения желаемого продукта к общей конверсии исходного вещества, учитывая состав и температуру реакционной смеси.
- Гидродинамические свойства, определяемые размером, формой и плотностью частиц катализатора.
- Механическая прочность.
- Устойчивость к нагреванию, токсичности и времени работы.

**Каталитическая активность ( $A$ )** - это мера ускоряющего действия катализатора в конкретной химической реакции. Она определяется как отношение констант скорости каталитической и некаталитической реакций:

$$A = \frac{K_K}{K} = \frac{a_1 \cdot e^{-E_K/RT}}{a_2 \cdot e^{-E/RT}}$$

где  $E$  - энергия активации некаталитической реакции, а  $E_K$  - энергия активации каталитической реакции.

Если каталитическая и некаталитическая реакции имеют одинаковый порядок и поэтому их предэкспоненциальные коэффициенты в уравнении Аррениуса одинаковы, то каталитическая активность / определяется следующим образом:

$$A = e^{\Delta E/RT}$$

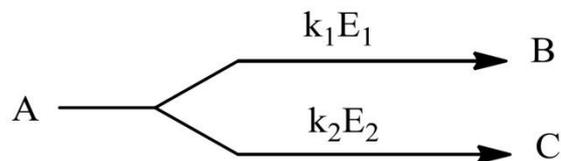
**Температура зажигания катализатора ( $T_3$ )** - это самая низкая температура, при которой процесс начинает протекать со скоростью, достаточной для целей процесса. Чем выше активность катализатора, тем ниже температура воспламенения, т.е. чем выше активность катализатора, тем ниже температура воспламенения:

$$T_3 = \frac{K}{A}$$

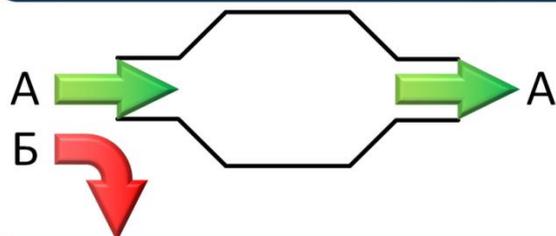
где  $K$  - константа, зависящая от природы катализатора..

Более низкая температура зажигания увеличивает **рабочий интервал** между  $T_3$  и диапазоном температур процесса, упрощает **конструкцию реактора**, снижает расход тепла на нагрев реактивов и стабилизирует работу процесса. В экзотермической каталитической реакции при определенном значении  $T_3$  скорость выделения тепла равна скорости отвода тепла (расход тепла на нагрев реакционной смеси и совместное образование тепла с продуктами реакции). В этом случае  $T_3$  является самой низкой температурой, при которой обеспечивается процесс саморазогрева.

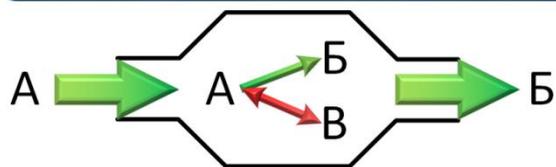
**Селективность катализатора** - это способность избирательно стимулировать одну из реакций в системе, которая термодинамически способна к нескольким реакциям. Для сложной параллельной реакции, протекающей по схеме:



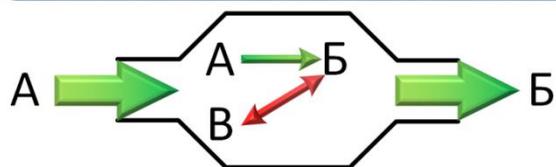
**Селективность по реагенту**



**Селективность по продукту**



**Реакционная селективность**

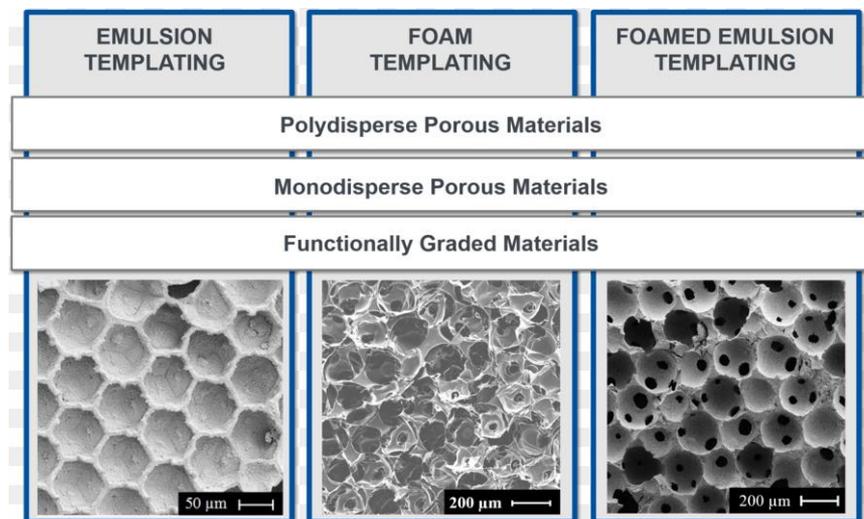


и включающей реакции  $A \rightarrow B$  и  $A \rightarrow C$ , характеризующиеся константами скорости  $k_1$  и  $k_2$  и энергиями активации  $E_1$  и  $E_2$ , селективность в направлении  $A \rightarrow B$  может быть определена следующим образом:

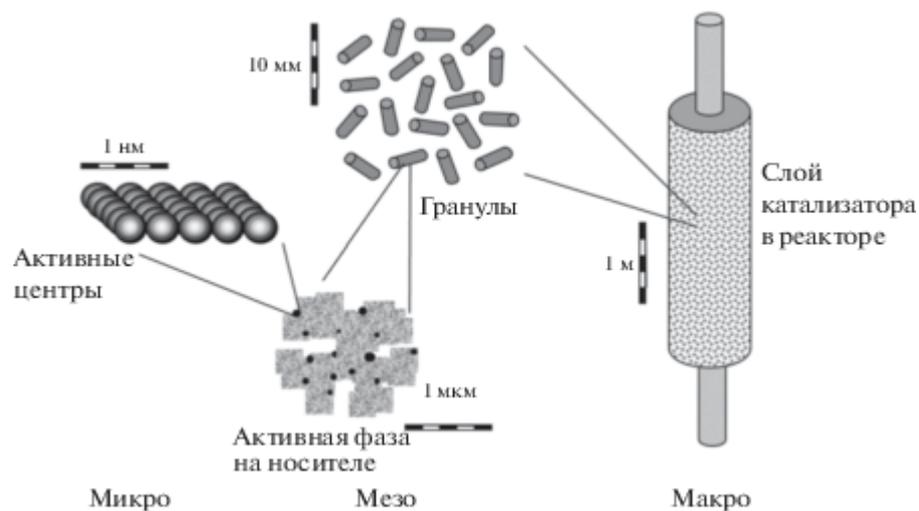
$$\sigma = f \cdot \left( \frac{k_1}{k_2} \cdot e^{\frac{E_2 - E_1}{RT}} \right)$$

**Пористость катализатора** представляет собой площадь его удельной поверхности и влияет на поверхность контакта между катализатором и реагентом. В каталитических процессах поверхность контакта твердого катализатора с реагентами очень важна, так как чем больше поверхность контакта, тем выше степень конверсии в целевой продукт, получаемый в единицу времени на одном и том же катализаторе.

Пористость катализатора выражается как отношение объема свободных пустот к общему объему катализатора и характеризуется удельной площадью поверхности, т.е. площадью поверхности, приходящейся на единицу массы или объема катализатора. Современные катализаторы имеют высокую удельную поверхность, достигающую 10-100 м<sup>2</sup>/г.



***Механическая прочность.*** Контактная масса должна быть такой, чтобы она не ломалась под собственным весом на стационарном оборудовании каталитического слоя и не истиралась на подвижном оборудовании и оборудовании с псевдоожиженным слоем.



***Устойчивость к контактным токсинам.*** Практическое применение гетерогенных каталитических процессов затруднено явлением снижения каталитической активности в ходе процесса. Причины этого следующие:

- Уменьшение площади каталитически активной поверхности из-за осаждения пыли и продуктов реакции.
- Механическое повреждение катализатора.
- Отравление катализатора вследствие отравления катализатора (контактное отравление).



а



б



в



# ПОНЯТИЕ КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ В ХИМИИ

Наиболее распространенным типом гомогенного катализа является кислотный катализ, при котором в роли катализатора выступают ионы водорода  $H^+$ .

**По Аррениусу, кислота** – соединение, дающее при диссоциации в воде катионы  $H^+$ , а **основание** – анионы  $OH^-$ .

По **Бренстеду, кислота** – вещество, являющееся донором протона, а **основание** – акцептором протона.

По **Льюису, кислота** – это акцептор неподелённой пары электронов, а основание – вещество, являющееся донором неподелённой пары электронов, которая может быть использована для образования устойчивой электронной конфигурации другого атома.

В качестве катализаторов этих процессов применяют протонные кислоты:  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $H_3PO_4$ , толуолсульфокислоту и т.п. в водных или смешанных растворах; апротонные кислоты:  $AlCl_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $BF_3$  и др., а также сверхкислоты в неводных средах. В меньшей степени при катализе основаниями используются водные растворы щелочей, например  $KOH$ .

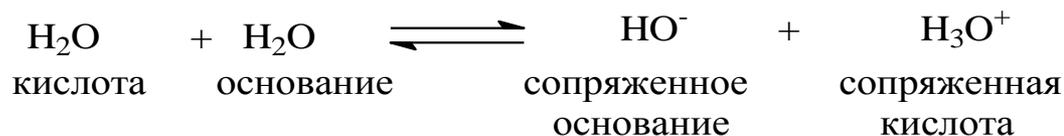
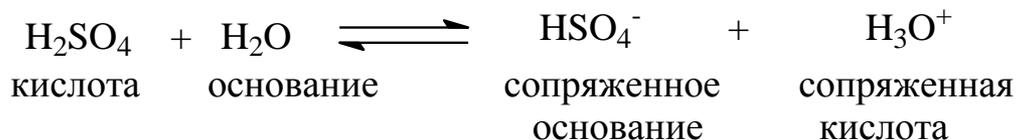
# ПОНЯТИЕ КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ В ХИМИИ

## протонная теория (И. Бренстед, Т.Лоури)

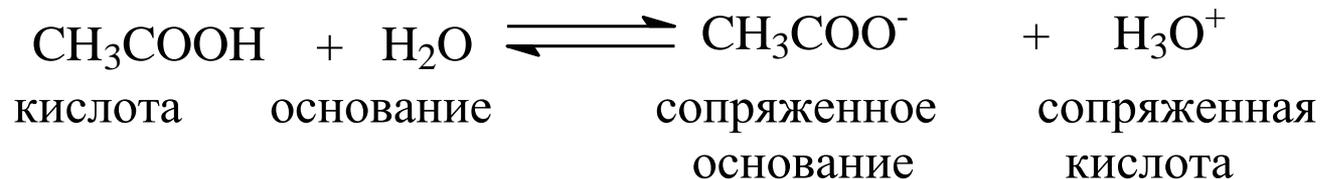
кислота	основание
Группа атомов или молекула, способных отдавать протон	Группа атомов или молекула, способных принять протон

## электронная теория (Г. Льюис)

кислота	основание
акцепторы пары электронов, т.е. соединения, имеющие вакантную орбиталь	доноры пары электронов
$\text{AlCl}_3, \text{BF}_3$	$\text{NH}_3, (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$



Кислотность соединений количественно оценивается долей ионизированной формы вещества в растворе (воде) или константой равновесия реакции переноса протона от кислоты к воде как основанию ( $K_a$ ).

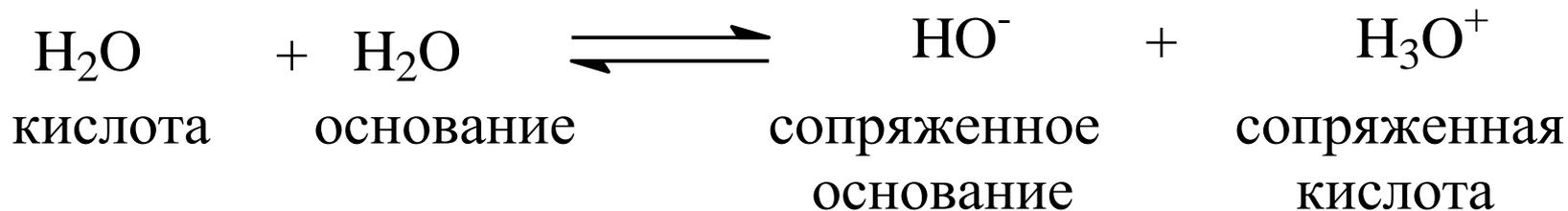


$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$K_a = 1.75 \cdot 10^{-5}$$

$$pK_a = -\lg K_a$$

## рН водных растворов



## Константа диссоциации воды

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

**[H<sub>2</sub>O]** - молярная концентрация воды, моль/л

18 г H<sub>2</sub>O - 1 моль  
1000 г (1л) - [H<sub>2</sub>O] моль

$$[\text{H}_2\text{O}] = 55.6 \text{ моль/л}$$

## Константа диссоциации воды

$$K_d = \frac{[H^+][OH^-]}{55,6} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$



$$55,6 \cdot K_d = [H^+][OH^-] = 55,6 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = 100 \cdot 10^{-16} = 10^{-14}$$



*ионное произведение воды:*

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

*Для воды и ее растворов при неизменной температуре произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов есть величина постоянная. Эта постоянная величина называется ионным произведением воды  $K_w$ .*

$$pH = -\log[H^+] = -\log(K_w/[OH^-]) = 14/\log[OH^-]$$

**Для нейтральных растворов и чистой воды  $pH = 7$ .**

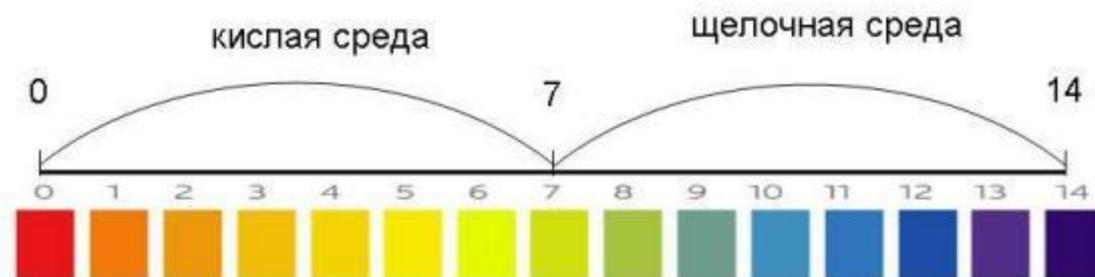
Если концентрация кислоты (HCl или HBr) равна 1 моль/л, тогда

$$K_w = [1 \text{ моль/л}][OH^-] = [1 \text{ моль/л}][10^{-14}] = 10^{-14}, \quad pH = 0$$

Если концентрация основания (NaOH или KOH) равна 1 моль/л, тогда

$$K_w = [H^+][1 \text{ моль/л}] = 10^{-14}, \quad pH = 14$$

шкала pH



# электронная теория (Г. Льюис)

## кислота

акцепторы пары электронов, т.е. соединения, имеющие вакантную орбиталь

ион водорода и катионы металлов:

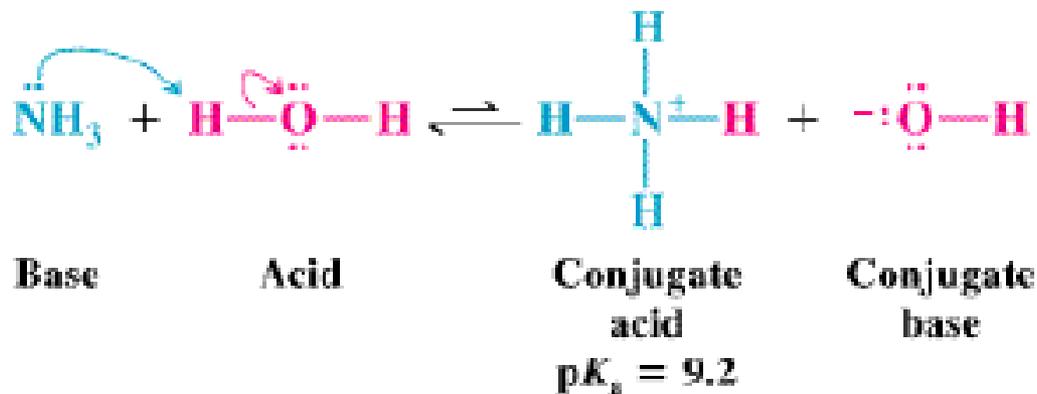


галогениды элементов второго и третьего периодов  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ; галогены; соединения олова и серы:  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SO}_3$

## основание

доноры пары электронов

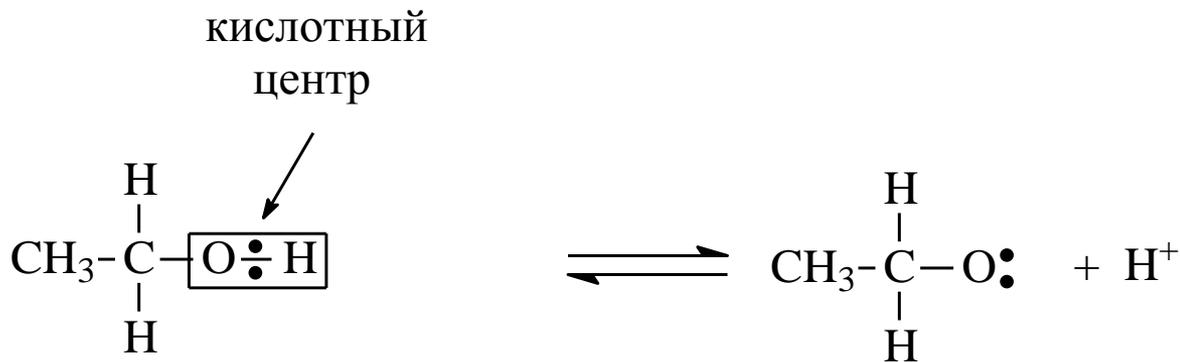
спирты, алкоholes-анионы, простые эфиры, амины и т.д



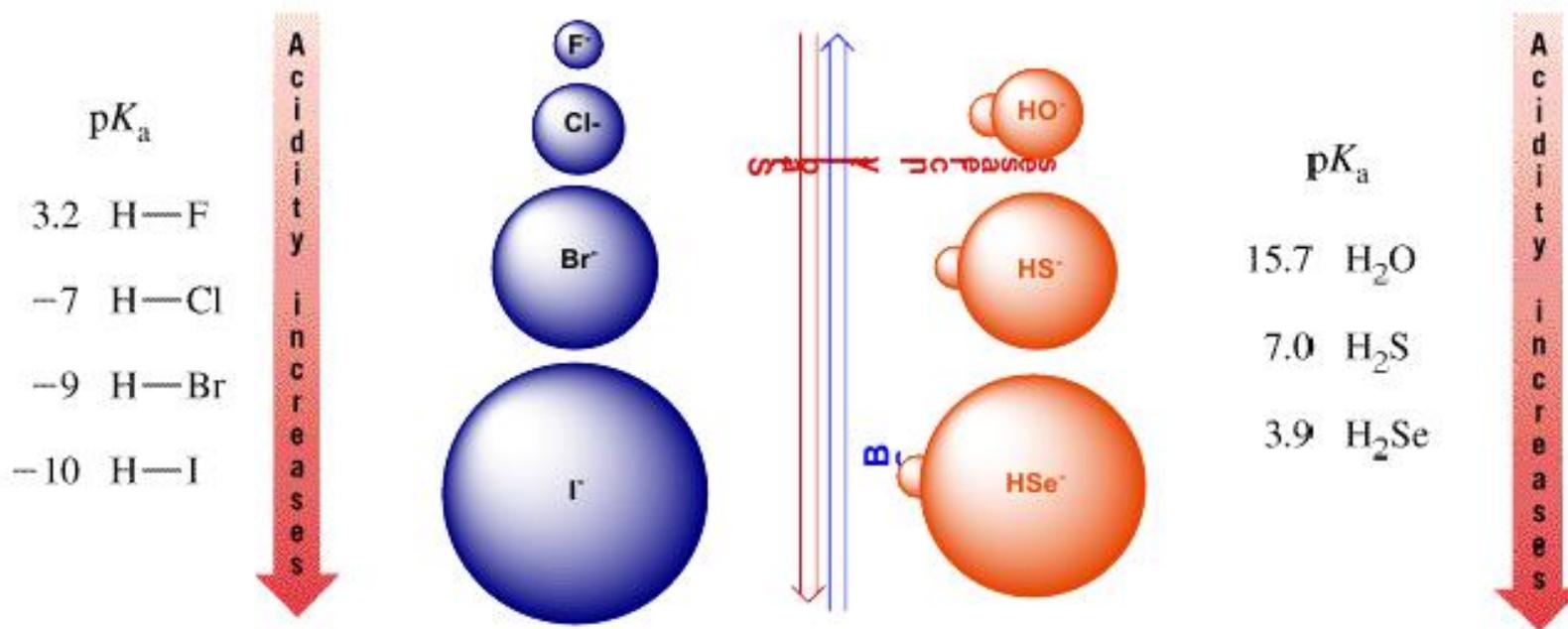
# Сила кислот (рKa)

## рKa зависит

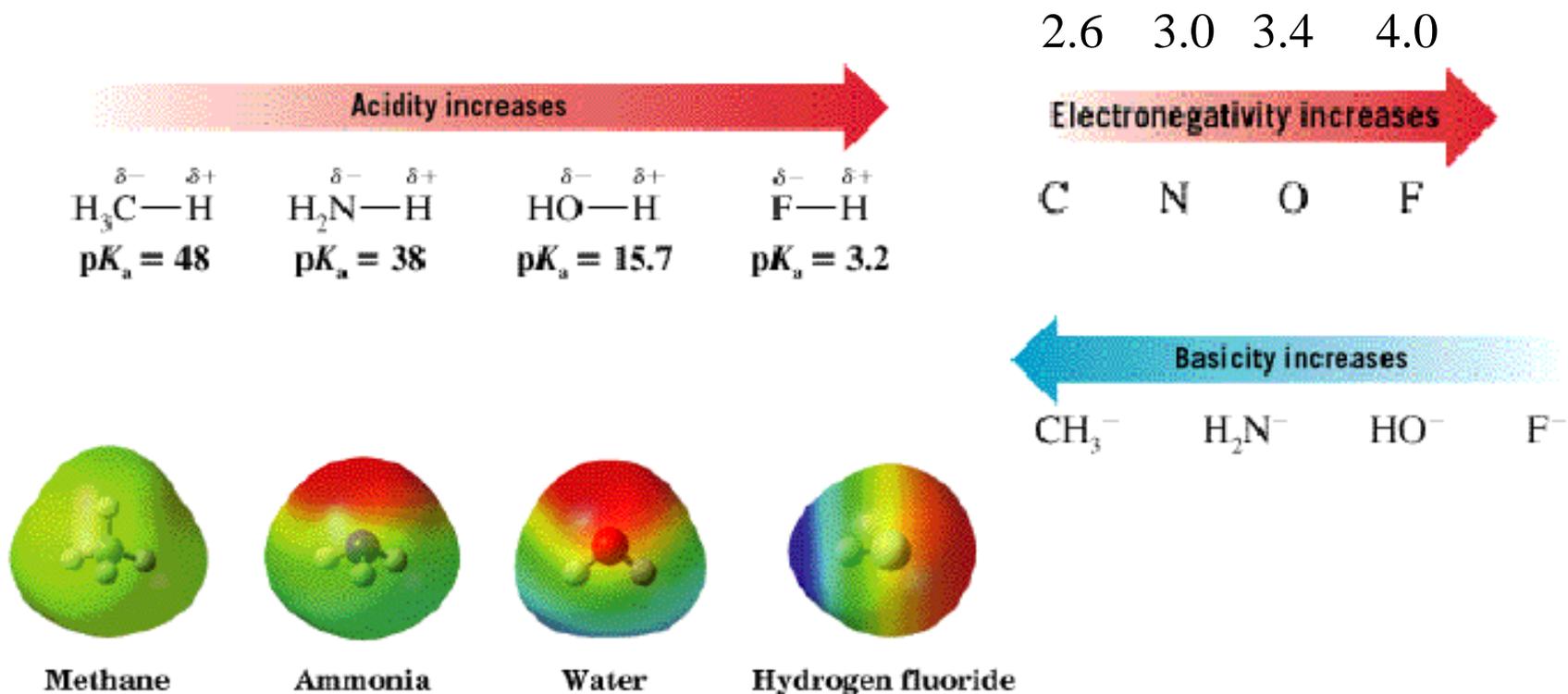
- (1) от структуры молекулы
- (2) от характера связи в кислотном центре (статический фактор)
- (3) от способности удерживать пару электронов анионом (динамический фактор)



## Влияние размера аниона на кислотность



# Влияние электроотрицательности на кислотность

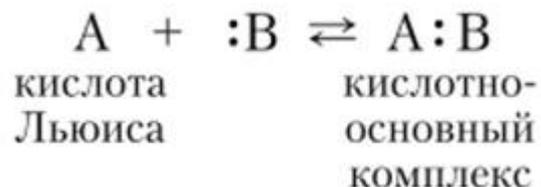


Органическая химия. Избранные разделы: учеб. пособие / О.В. Андриюшкова, А.В. Козлова. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2009. – 120 с

# Принцип ЖМКО

## Принцип Жёстких и Мягких Кислот и Оснований

Принцип, разработанный Р. Пирсоном, по сути является обоснованием кислотно-основного взаимодействия на основе учета химического состава и электронного строения вещества, а также сравнительной устойчивости образуемых ими комплексов кислота-основание:



Этот принцип делит все кислоты и основания на два класса — мягкие и жесткие. Данный принцип постулирует, что жесткие кислоты предпочтительно реагируют с жесткими основаниями, а мягкие кислоты — с мягкими основаниями.

Жёсткость кислоты или основания означает его склонность образовывать связи преимущественно ионного характера, а мягкость кислоты или основания — склонность к образованию связей ковалентного характера.

## Жесткие кислоты

- низкая поляризуемость
- малый объем
- высокое сродство к электрону
- высокая НСвМО
- большой (+) заряд

## Жесткие основания

- низкая поляризуемость
- малый объем
- высокий потенциал иониз.
- низкая ВЗМО
- малый (-) заряд

## Мягкие кислоты

- высокая поляризуемость
- большой объем
- низкая НСвМО
- малое сродство к электрону
- малый (+) заряд

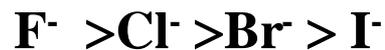
## Мягкие основания

- высокая поляризуемость
- большой объем
- высокая ВЗМО
- малый потенциал иониз.
- большой (-) заряд

## Классификация кислот и оснований в рамках принципа ЖМКО

Жёсткие кислоты	Промежуточные кислоты	Мягкие кислоты
$H^+$ , $Li^+$ , $Na^+$ , $K^+$ , $Mg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Al^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $Fe^{3+}$ , $BF_3$ , $B(OR)_3$ , $AlR_3$ , $AlCl_3$ , $SO_3$ , $BF_3$ , $RCO^+$ , $CO_2$ , $RSO_2^+$	$Cu^{2+}$ , $Fe^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $SO_2$ , $R_3C^+$ , $C_6H_5^+$ , $NO^+$	$Ag^+$ , $Cu^+$ , $Hg^{2+}$ , $RS^+$ , $I^+$ , $Br^+$ , $Pb^{2+}$ , $BH_3$ , <u>карбены</u>
Жёсткие основания	Промежуточные основания	Мягкие основания
$OH^-$ , $RO^-$ , $F^-$ , $Cl^-$ , $RCOO^-$ , $NO_3^-$ , $NH_3$ , $RNH_2$ , $H_2O$ , $ROH$ , $SO_4^{2-}$ , $CO_3^{2-}$ , $R_2O$ , $NR_2^-$ , $NH_2^-$	$Br^-$ , $C_6H_5NH_2$ , $NO_2^-$ , $C_5H_5N$	$RS^-$ , $RSH$ , $I^-$ , $H^-$ , $R_3C^-$ , <u>алкены</u> , $C_6H_6$ , $R_3P$ , $(RO)_3P$

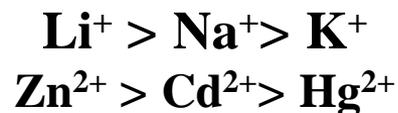
Зависимость жёсткости или мягкости в рядах отдельных кислот и оснований Льюиса. Например, при движении по группе [периодической системы](#) сверху вниз жёсткость оснований уменьшается



Для изоэлектронных соединений жёсткость возрастает при движении по периоду слева направо



Жёсткость кислот уменьшается при движении по группе сверху вниз:



# Прогноз продуктов реакции

Теория жестких и мягких кислот и оснований помогает:

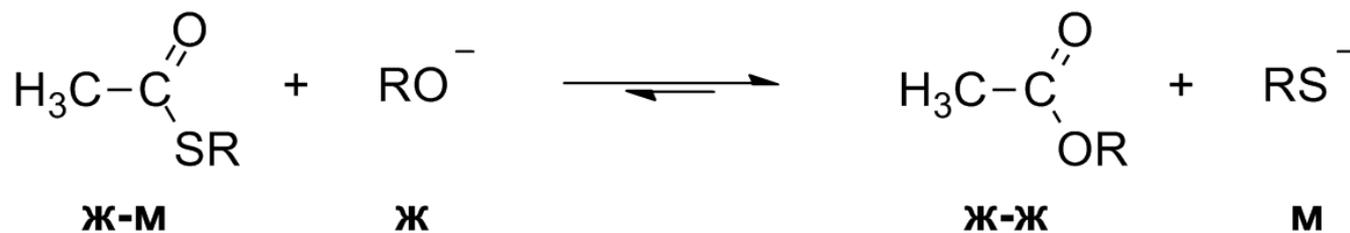
- Предсказать наиболее стабильные продукты реакции между нуклеофильными и электрофильными веществами;
- Оценить состояние равновесия реакций, для которых отсутствуют точные термодинамические характеристики.

В органической химии принцип ЖМКО широко применяется для *предсказания или объяснения протекания химических реакций*.

Он может быть использован для предсказания сравнительной стабильности соединений

## Принцип ЖМКО для предсказания или объяснения протекания химических реакций.

Например, реакцию между тиоэфиром  $\text{CH}_3\text{COSR}$  и алколюлят-ионом  $\text{RO}^-$  можно представить как переход ацильного катиона  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  (жесткой кислоты Льюиса) от мягкого основания Льюиса  $\text{RS}^-$  к жесткому основанию Льюиса  $\text{RO}^-$ . Согласно принципу ЖМКО, аддукт жесткой кислоты и жесткого основания более устойчив, поэтому равновесие в реакции смещено вправо



## Принцип ЖМКО для предсказания или объяснения протекания химических реакций.

Принцип Пирсона также полезен для предсказания реакционной способности соединений с двумя реакционными центрами, например, енолят-ионов или  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных соединений. Последние, например, склонны к реакциям с нуклеофилами по двум положениям, причём преимущественное направление реакции зависит от жёсткости нуклеофила как основания Льюиса

