

Академик АН КазССР, Д. В. СОКОЛЬСКИЙ, Я. А. ДОРФМАН, Т. Л. РАКИТСКАЯ

## О ПРОТОННО-АПРОТОННОМ КАТАЛИЗЕ

Любое изменение в строении молекулы, сдвигающее связывающую пару электронов к той части молекулы, которая несла бы ее при гетеролитическом разрыве связи, увеличивает константы скорости и равновесия таких реакций. Присоединение протонов и комплексов металлов является особенно эффективным средством перераспределения электронной плотности в молекуле. Перераспределение электронной плотности служит причиной сильного каталитического действия протонных и апротонных кислот. В ряде работ показано (<sup>1</sup>), что присоединение протонов и комплексов металлов приводит к одинаковым изменениям распределения электронной плотности в сложном соединении. Поляризирующая сила протона значительно больше таковой у ионов металлов, так как расстояние между протоном и субстратом обычно короче, чем длина связи металл — субстрат. Кроме того, заряд на ионе металла обычно нейтрализуется лигандами. На этом, собственно, и заканчивается формальная аналогия между действием протонной и апротонной кислот (<sup>2</sup>). Апротонная кислота, в отличие от протонной, может выступать в качестве катализатора в нейтральных растворах, в которых протекают биологические процессы.

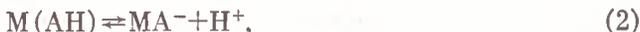
Ионы переходных металлов активируют реактанты не только за счет донорно-акцепторного переноса электронов, но также за счет дативного перераспределения электронной плотности. Из-за различия в характере активации реактантов протоном и комплексами металлов представляет интерес их совместное использование для повышения избирательности и скорости каталитических процессов. По этой причине значительное число катализаторов содержит протонные и апротонные центры активации. Металлокомплексные катализаторы часто существенно изменяют активность и селективность при варьировании кислотности среды.

Физическими методами показано, что при комплексообразовании переходных металлов с реактантами из-за перераспределения электронной плотности существенно изменяется и атом металла и реактант. Так, при комплексообразовании переходных металлов с алкинами и алкенами изменяется заряд на углеродных атомах, кратность и энергия связи углерода с водородом. Вот такие изменения иона металла и субстрата при образовании промежуточного комплекса приводят к тому, что изменить скорость и направление процесса удается путем использования смешанного катализатора, содержащего протонную и апротонную кислоты. Такие смешанные катализаторы можно назвать протонно-апротонными.

Ионы водорода влияют на активность и избирательность металлокомплексных катализаторов, так как участвуют в стадиях образования оптимальной координационной сферы промежуточного комплекса



препятствует кислотной диссоциации координированной молекулы реактанта (АН) = NH<sub>3</sub>, HCN, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>



взаимодействуют с комплексообразователем



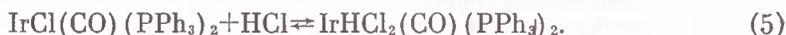
и присоединяются к координированной молекуле реагента (В)



Реакция (1) довольно часто встречается в механизмах каталитических реакций (3). Дело в том, что из-за дативного взаимодействия иона металла с реагентом повышается заряд на центральном атоме и возрастают кислотные свойства протонно-донорных лигандов, например воды. Кислотная диссоциация координированной воды приводит к появлению во внутренней сфере прочно связанных гидроксогрупп. Гидроксогруппы удаётся вытеснить из координационной сферы обычно путем их предварительного протонирования. Поэтому если оптимальный промежуточный комплекс содержит лиганд (L), то скорость реакции и направление возрастают при повышении кислотности среды.

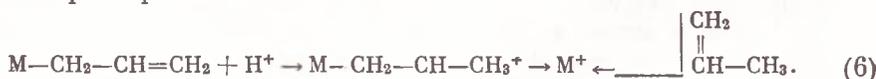
Следующая реакция (2) также содержится во многих механизмах металлокомплексного катализа, так как активация молекул АН не заканчивается на стадии образования π-комплекса M(AH). Донорно-акцепторное взаимодействие приводит к ослаблению связи А—Н. Координированная молекула АН становится сильной кислотой. При варьировании кислотности среды изменяется равновесное значение концентрации промежуточных комплексов [M(AH)] и [MA<sup>-</sup>], а, следовательно, активность и селективность металлокомплексного катализатора (4, 5).

Ионы водорода способны окислять центральные атомы комплексных соединений по реакции (3). В результате изменяются координационное число и характер связи между компонентами промежуточного комплекса. Например, так реагирует с протоном комплекс Вaska (6)



Атом иридия до присоединения имел заряд равный 1, а после присоединения HCl заряд возрос до 3. Координационное число изменилось с 4 до 6.

Протон по реакции (4) реагирует как с σ-связанными лигандами, так и с π-олефиновыми и π-аллильными лигандами (7). В результате изменяется заряд центрального атома и координированный субстрат. Так, σ-аллильные комплексы молибдена, вольфрама, марганца, железа в петролейном эфире взаимодействуют с протоном с образованием пропеновых катионов, в которых пропилен связан π-связью.

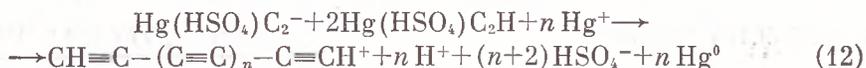


Обычно ионы водорода выполняют не одну из перечисленных функций, а несколько. Ионы водорода увеличивают селективность и активность почти всех металлокомплексных катализаторов гидратации ацетилена (4). Процесс гидратации C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> в растворе Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—HgSO<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>O включает следующие реакции (4, 5):

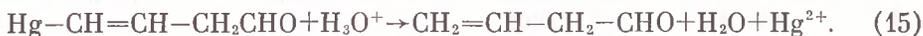


Ионы водорода в этом процессе препятствуют кислотной диссоциации ртутьацетиленового комплекса (8) и взаимодействуют с лигандом σ-комплекса, замещая ион ртути (11) по реакции (10). Протонная кислота увеличивает не только скорость процесса, повышая стационарную концентра-

цию  $\pi$ -комплекса  $[\text{Hg}(\text{HSO}_4)_2\text{C}_2\text{H}_2]^+$  и участвуя в лимитирующей стадии (10), но и снижает скорость побочных процессов. При повышении кислотности среды уменьшается скорость окислительной дегидрополимеризации, идущей с участием ацетиленидов ртути,



и реакции образования олигомеров из ацетилена и альдегида, так как она протекает через стадию депротонизации альдегидного комплекса ртути (11)



Необходимо отметить, что в настоящее время известно довольно много процессов, для которых оптимальными являются смешанные протонно-апротонные катализаторы.

Институт органического катализа и электрохимии  
Академии наук КазССР  
Алма-Ата

Поступило  
5 X 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> G. W. Lewis, J. Bigeleisen, J. Am. Chem. Soc., v. 65, 1144 (1943). <sup>2</sup> И. И. Мусеев. В сборн. Проблемы кинетики и катализа, «Наука», 1968, стр. 36. <sup>3</sup> Д. В. Соколовский, Я. А. Дорфман, Катализ лигандами окислительно-восстановительных реакций, Алма-Ата, 1972. <sup>4</sup> Д. В. Соколовский, Я. А. Дорфман и др., ЖПХ, т. 3, 502 (1970). <sup>5</sup> О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов, «Наука», 1968. <sup>6</sup> J. Vaska, J. W. Diluzio, J. Am. Chem. Soc., v. 83, 2784 (1961). <sup>7</sup> M. H. Green, J. Chem. Soc., 1963, 2976.