

КАТАЛИЗ: ОПЫТ ИСТОРИКО-МЕТОДОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

(к 165-летию открытия катализа)

В. В. Лунин, Б. В. Романовский

Сделан анализ исторических истоков катализа. Рассмотрены наиболее значительные открытия, сделанные как до обобщения Берцелиуса, так и после него и сыгравшие существенную роль в развитии практического катализа, а также теоретических представлений этого научного направления.

Настоящий очерк не является историографией катализа и поэтому не претендует на последовательное изложение основных событий в этом важнейшем разделе современной химии. В то же время авторы, достаточно долго проработавшие в области гетерогенного катализа, хотели бы изложить свою точку зрения главным образом на эволюцию основных идей в каталитической химии начиная с исторической работы Берцелиуса. В намерение авторов не входило также и изложение современного состояния проблемы, и в связи с этим материал очерка представлен в своеобразном «логарифмическом» временном масштабе: главное внимание уделено анализу исторических истоков катализа как науки, но по мере приближения к современности основные события излагаются все более кратко.

Начало: обобщение Берцелиуса

В марте 1835 г. барон Йенс Якоб Берцелиус, общепризнанный глава европейских химиков и автор широко распространенной в то время электрической теории химических реакций, представил Шведской академии наук свой традиционный доклад с обзором успехов в области физики и химии, который составлялся им уже многие годы. Опубликованный вскоре в журналах *Jahresberichte für Chemie* и *Annalen für Chemie*, он стал широко известен всему научному сообществу. В своем обзоре Берцелиус впервые обратил внимание на ускользавшую ранее от других не менее именитых ученых внутреннюю общность химических реакций, обнаруженных и исследованных в предыдущие два десятилетия и относящихся к внешне непохожим друг на друга процессам. Действительно, далеко не очевидной была связь между результатами академика Петербургской Академии наук К. С. Кирхгофа (1812), обнаружившего образование сахаристых веществ при действии серной кислоты на водную суспензию крахмала, данными Мичерлиха (1834), изучавшего роль этой же кислоты при получении эфира из спирта, и результатами Х. Дэви (1817), впервые обнаружившего окисление метана на нагретой платиновой проволоке, или Э. Дэви (1820), изучавшего эту же реакцию при комнатной температуре, но в присутствии тонко раздробленной платины и описавшего образование уксусной кислоты при попадании этилового спирта на такую платину, Доберейнера (1822), наблюдавшего воспламенение смеси водорода и кислорода в присутствии губчатой платины, а

также экспериментальными данными, полученными не менее чем в десятке работ. Однако именно Берцелиус, в совершенстве владея методами научного анализа и синтеза, обобщил все эти данные следующим образом: «Итак, различные простые и сложные вещества, растворимые и нерастворимые, обладают свойством оказывать на другие тела действие, весьма отличное от химического средства. Они производят в этих телах разложение на составные элементы, а также вызывают различные новые сочетания этих элементов, причем сами остаются неизменными». И далее: «...я буду называть катализом разложение веществ под действием каталитической силы аналогично тому, как называют анализом разложение веществ при помощи сил химического средства» (цит. по [1]). Так впервые в естественных науках и прежде всего в химии появилось фундаментальное понятие катализа.

Следует отметить, что сам термин «катализ» появился в химических текстах значительно раньше, а именно в одном из томов главного сочинения А. Либавиуса «Алхимия» (1606). Однако там он употреблялся в совершенно ином смысле: как «растворение», «освобождение», в соответствии с первоначальным значением греческого слова *καταλυσιζ*. Новым содержанием понятия «катализ», введенным в науку более 150 лет назад и практически не изменившимся до наших дней, мы обязаны именно Берцелиусу.

Нельзя сказать, что явления катализа, как гомогенного, так и гетерогенного, если использовать современную терминологию, ограничивались только теми экспериментальными результатами, которые были проанализированы в историческом обзоре Берцелиуса. Напротив, как в сфере технологической деятельности человека, так и в области естественнонаучного познания можно найти многочисленные примеры открытия каталитических свойств веществ, а также их практического использования. Действительно, ведь и поиски «философского камня» средневековыми алхимиками были, по сути дела, попыткой найти универсальный, хотя и весьма своеобразный катализатор для получения золота. В своей замечательной книге «Катализ с точки зрения химической кинетики», переведенной в нашей стране в 40-х годах [2], Г.-М. Шваб так описывает «каталитический» опыт Парацельса: «Он послал своего служку за бумажным пакетиком, в котором было немного кроваво-красного по-

рошка, приказал бросить его в расплавленный свинец и хорошенько перемешать... Полученное золото было куплено казначейством за несколько тысяч гульденов». По-видимому, самым ранним упоминанием практического катализа было описанное в древних рукописях брожение виноградного сока, а также изготовление «галльского мыла», описанное Плинием. Первое подробное описание методики приготовления диэтилового эфира из спирта с помощью серной кислоты датируется XIV в.

Интересно, что способность веществ, получивших впоследствии название каталитических ядов (сернистых соединений, аммиака, этилена), оказывать отравляющее действие на платину, т.е. уменьшать ее способность к возбуждению реакции водорода с кислородом, хлором и другими газами, была известна задолго до Берцелиуса. Генри (1825) даже попытался использовать эффект отравления платины для количественного анализа смеси газов. Контактный способ получения серной кислоты с использованием платиновой проволоки или губчатой платины был запатентован бристольским промышленником Филлипсом в 1831 г. и практически реализован Кюльманом в Лилле в 1833 г., т.е. в период, предшествовавший рождению катализа как самостоятельного раздела химии.

Наконец, в этой связи нельзя не упомянуть об экспериментальном исследовании Фарадея, исследовавшего каталитическое окисления водорода на платиновой фольге [3]. Интересно, что хотя эта работа, поразительная по глубине проникновения в суть вещей, была опубликована в 1834 г., в обзоре Берцелиуса она не упоминается. Фарадей не только детально исследовал свойства платины как агента, вызывающего образование воды из водорода и кислорода, но и изучил способы активации металлического катализатора, его отравления и реактивации, а также измерил скорость процесса. Результаты этого исследования почти безупречны с точки зрения современных требований, что дало основание такому видному исследователю истории катализа, как Р. Барвелл, высказать шутивное предложение изложить работу Фарадея, используя современную терминологию и добавив пару виртуальных данных, якобы полученных методами РФЭС и EXAFS, а затем предложить ее для публикации в *Journal of Catalysis* [4] (за исключением одной детали – предложенного Фарадеем механизма процесса). Эта оговорка не случайна, и здесь мы подходим к наиболее важной в научной историографии проблеме – анализу теоретических концепций, возникших в разные периоды развития науки и пытавшихся объяснить сущность физических и химических явлений на основе накопленной к тому времени сумме естественнонаучных знаний.

Фарадей, будучи не просто фактографом, а выдающимся исследователем и ученым с аналитическим складом ума, предложил в упомянутой выше работе весьма простое и вполне понятное объяснение способности платины заставлять реагировать газообразные водород и

кислород. Он писал: «Платину не следует рассматривать как способную взаимодействовать с какими-либо частицами, она только собирает эти частицы вокруг себя». Следовательно, механизм действия платины скорее физический, поскольку, по Фарадею, он сводится к концентрированию реагентов на ее поверхности, что способствует их взаимодействию друг с другом.

Вряд ли можно упрекнуть великого физика в том, что им не была рассмотрена возможность диссоциативной адсорбции водорода и кислорода на платине: двухатомная природа этих газов была в то время еще неизвестна науке. Кроме того, он был решительным противником атомистики Дальтона, которую к тому времени принимали уже многие ученые. Поскольку существование невидимых объектов (атомов) невозможно доказать экспериментально, то все эти идеи, по мнению Фарадея, – чистая метафизика, которая только тормозит развитие науки.

Последующее развитие представлений о катализе показало, сколь фундаментальной была основная идея Фарадея, которую можно обозначить как *физическую модель (теорию)*. Действительно, адсорбция реагентов является необходимым, хотя и не достаточным условием для протекания каталитической реакции, когда речь идет о гетерогенном катализе; для гомогенного же катализа процессы сближения и взаимодействия субстрата и катализатора вполне очевидны как начальные стадии процесса.

Можно лишь предполагать, что физическая ясность и простота идеи Фарадея (хотя она была верной лишь частично, как показало время), по-видимому, и были причиной, по которой эта выдающаяся работа, опубликованная в *Philosophy Magazine*, не была включена в исторический доклад Берцелиуса. Вероятность же того, что великий химик, составлявший ежегодные обзоры об успехах физических наук, не знал о ней, весьма невелика.

Умолчание Берцелиуса становится еще более понятным, если иметь в виду фундаментальный характер его обобщения, охватывающего и гетерогенный и гомогенный катализ, и как следствие более абстрактную теорию, им самим предложенную. Обратимся к оригинальному тексту работы Берцелиуса: «Эта новая сила (заставляющая вещества реагировать), которая до сих пор оставалась неизвестной, свойственна как органической, так и неорганической природе. ... Я буду называть эту силу каталитической силой и ... катализом разложение веществ посредством этой силы» [1]. И далее: «Каталитическая сила в действительности означает, что вещества (катализаторы) способны пробудить (в реагентах) сродство, дремлющее при данной температуре, благодаря лишь своему присутствию, но не их собственному сродству» (цит. по [4]). Последняя фраза является ключевой в теории Берцелиуса, она во многом определила не только характер всей последующей дискуссии о природе катализа, продолжавшейся еще и в начале XX в., но и вообще отношение к катализу как таковому. Вот что утверждал в 1909 г. гла-

ва немецкой термодинамической школы В. Оствальд: «До сих пор использование концепции катализа рассматривалось как признак научной отсталости». Остается только добавить, что эта фраза взята из Нобелевской лекции Оствальда, прочитанной им в связи с присуждением премии за работы в области катализа (!), самой первой в этом разделе химии. Несколько мистический характер «каталитической силы» Берцелиуса, во многом напоминающей «жизненную силу» виталистов, позволяет обозначить его теорию катализа как *метафизическую*, т.е. неподвластную проверке с помощью чувственного опыта. Несмотря на непререкаемый авторитет *Neu Chemie* (именно так современники называли Берцелиуса), его идея о «каталитической силе» подверглась довольно жесткой критике со стороны химиков. Так, Барвелл [5] приводит строки из письма Либиха к Велеру: «Разве Вы не знаете, что те невежды, которые в Германии пишут всякие книги, свято верят в его (Берцелиуса) каталитическую силу, даже не попробовав, что это такое? Им ничего не стоит вбить ее в головы наших детей, потому как сама эта концепция примитивна и способствует лености ума. Вы согласны, что идея о каталитической силе целиком вздорна?»

Но, пожалуй, наиболее поразительным было рассуждение мало известного широкой публике французского химика Ш. Рива о реакции водорода и кислорода на платине. Более чем за 100 лет до появления спектральных и дифракционных методов исследования поверхности катализаторов он утверждал, что эта реакция представляет собой цикл, где сначала происходит окисление платины, а затем поверхностный оксид восстанавливается водородом, и «... нет никакой необходимости привлекать некую таинственную силу, подобную той, которую предложил Берцелиус под именем каталитической силы» [6]. Работа Рива не оставила никакого следа в истории катализа, и тем не менее именно его по праву можно считать родоначальником *химической теории* катализа.

Как видно из сказанного выше, все три теоретические модели каталитических явлений (физическая, метафизическая и химическая) возникли практически одновременно, и их основные положения вполне соответствовали не только общему уровню развития физики и химии, но и образу мышления членов научного сообщества того времени. Поэтому вполне понятно, что для оценки эвристической ценности этих теорий потребовались не просто годы, а многие десятилетия, хотя сейчас в рамках современной информационной базы такая оценка доступна любому студенту-химику.

При рассмотрении различных факторов, определявших основные направления в развитии теоретических и экспериментальных работ в области катализа, необходимо иметь в виду еще одно обстоятельство, достаточно специфичное именно для этой области химии. Читатель согласится, что когда в наши дни говорят о теории катализа, то в большинстве случаев имеют в виду именно гетероген-

ный катализ, но не гомогенный и тем более ферментативный. Причина заключается в самом характере рассматриваемого предмета. В самом деле, характерная особенность гетерогенных катализаторов-металлов (прежде всего благородных) и оксидов металлов, которая прежде всего обращает на себя внимание экспериментатора, – это их кажущаяся инертность, неизменность, постоянство физического состояния и химического состава. Напротив, в качестве гомогенных катализаторов чаще всего использовали химически весьма активные вещества, такие как жидкие и твердые минеральные кислоты и щелочи, а также соли. Поэтому для гомогенных катализаторов идея об их химическом взаимодействии с реагентами, которое приводит к образованию неких промежуточных, лабильных продуктов, таких как, например, этилсерный эфир при дегидратации этанола серной кислотой, была совершенно естественной и вполне понятной. Отсюда ясно, почему «центральная догма» современного катализа об образовании промежуточных соединений сразу нашла свое естественное место в катализе гомогенном и несколько позже катализе ферментативном. Однако в катализе гетерогенном, как хорошо известно, ей пришлось дожидаться почти 100 лет, когда в 30-х годах уже XX в. на поверхности катализатора впервые удалось обнаружить промежуточные соединения, чтобы и здесь стать основополагающей идеей.

Сказанное здесь в полной мере позволяет, с одной стороны, оценить огромную историческую заслугу Берцелиуса, увидевшего в противоположных явлениях гомогенного и гетерогенного катализа их общую сущность и положившего начало новому разделу теоретической и практической химии, оказавшему существенное влияние на развитие нашей цивилизации. С другой стороны, также понятно, почему пути двух основных направлений – гомогенного и гетерогенного катализа – в постберцелиусовский период разошлись и пересекались крайне редко.

Продолжение: после Берцелиуса

Как уже было отмечено, идеи, положенные в основу трех различных концепций катализа, оказали заметное влияние на его развитие во второй половине XIX в. И хотя такое утверждение достаточно спорно относительно «каталитической силы» Берцелиуса, обращение к ней в серьезных работах отмечается, по утверждению Барвелла [5], вплоть до начала нового века. Что касается «физической теории» Фарадея, то она в том или ином варианте принималась многими учеными-химиками. Так, Оствальд в отношении гетерогенного катализа высказывал идеи, очень близкие к фарадеевской физической модели [7]. Аналогичных взглядов придерживался и его ученик М. Боденштейн (см. [5]).

Что касается «химической теории» катализа, главные идеи которой, как отмечалось выше, были интуитивно высказаны Ривом почти одновременно с теорией «ката-

литической силы», то именно она легла в основу современных представлений о природе каталитического действия – теории промежуточных соединений.

Основная идея об образовании промежуточных соединений как об универсальном пути, по которому идут каталитические реакции, естественным образом оказалась связанной с широко распространенной во второй половине XIX в. теорией сродства. Так, в 1847 г. Л. Плейфэр утверждал, что катализатор – это «вещество, добавляющее свое собственное сродство к сродству другого (вещества)» [8]. А. Кекуле, который использовал атомно-молекулярные представления в органической химии, высказывал, как отмечает Барвелл [4], идеи, очень близкие к концепции промежуточных соединений в катализе.

Один из выдающихся ученых-химиков нашего века, Нобелевский лауреат по химии (1912 г.) П. Сабатье, которого наряду с В. Н. Ипатьевым можно считать основоположником современной технологии органического синтеза, писал: «Как и мой гениальный учитель Марселен Бертло, я всегда предполагал, что основная причина всех типов катализа – это временное и очень быстрое образование соединений одного из реактантов с телом, называемым катализатором... Я руководствовался (этой теорией) в своих работах по гидрированию и дегидратации» [9]. Заметим, что Ипатьев является пионером в использовании автоклавов и повышенных давлений в химической технологии, а также в применении оксидов как катализаторов; до него в основном использовали благородные металлы.

Период второй половины XIX и начала XX в. характеризуется быстрым внедрением каталитических технологий в основной и тонкий органический и неорганический синтез. В 60-х годах был создан процесс Дикона – получение молекулярного хлора путем окисления HCl на хлориде меди, в 70-х годах разработано каталитическое окисление SO₂ до SO₃ на платине, в 80-х годах – конверсия углеводородов с водяным паром на никеле для получения CO и водорода. Наконец, на фирме BASF перед первой мировой войной был внедрен процесс синтеза аммиака на железных катализаторах, разработанный Ф. Габером (Нобелевская премия 1918 г.) и К. Бошем (Нобелевская премия 1931 г.). Ретроспективно оценивая значимость открытия каталитического синтеза аммиака из водорода и азота, следует, по-видимому, отнести его к одному из главных технологических достижений, наиболее существенным образом повлиявшим на научно-технический прогресс в XX в.

Между тем и в области теории катализа назревали серьезные события.

На рубеже веков: новые идеи

В конце XIX – начале XX в. Оствальдом был сделан исключительно важный шаг в развитии теоретических представлений о катализе, и на нем следует остановиться

более подробно. Дело в том, что сам Берцелиус, а после него и другие химики долгое время рассматривали катализатор как агент (заметим, что именно этот термин употреблялся до 1835 г.), инициирующий химическое превращение реагентов. Оствальд был первым, кто понял, почему в отсутствие «агента» реакцию не наблюдали: не потому, что она вообще не шла, а потому, что ее скорость была слишком мала для экспериментального обнаружения. В своей основополагающей работе 1895 г. Оствальд утверждал, что основная функция катализатора состоит не только, и даже не столько в инициировании реакции, но главным образом в многократном увеличении ее скорости [10]. Оствальду же принадлежит современная классификация каталитических процессов на гомогенные, гетерогенные и ферментативные [11]. Интересно, что он относил к каталитическим процессам также кристаллизацию из пересыщенных растворов под влиянием частичек пыли или кристаллических затравок [12].

После работ Оствальда теория катализа приобрела вполне современные черты. Действительно, считающееся сейчас наиболее точным определение катализа, которое принадлежит Г. К. Борескову [13], а именно катализ есть «изменение скорости химических реакций под влиянием веществ-катализаторов, многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции и восстанавливающих после каждого цикла промежуточных взаимодействий свой химический состав», очень точно передает всю сумму идей, родившихся в каталитической химии еще в XIX в., в сущности не добавляя к ней ничего из достижений последующих десятилетий. Это и понятно, поскольку любое феноменологическое определение претендует лишь на описание того, как протекает процесс, не отвечая на вопрос, почему он происходит. И в то же время оно не является универсальным, поскольку не охватывает всего огромного многообразия каталитических явлений. В этой связи представляет интерес остроумная заметка П. Пикла 1988 г. [14], где сопоставлено 27 известных из монографической и учебной литературы (1902–1985) определений катализа и 4 реальных каталитических процесса: синтез Фишера – Тропша на железном катализаторе, полимеризация олефинов в присутствии катализаторов Циглера – Натта, алкилирование изобутана бутиленами во фтористоводородной кислоте и процесс каталитического крекинга в кипящем слое. Оказалось, что ни одно из рассмотренных определений не приложимо одновременно ко всем 4 указанным процессам. Хотя сам автор не анализирует причину такой парадоксальной ситуации, она весьма прозрачна и связана с необычайным многообразием каталитических процессов, число которых вряд ли существенно меньше, чем число химических реакций вообще, описанных к настоящему времени.

Эти обстоятельства необходимо иметь в виду, рассматривая оствальдовскую концепцию кинетической природы

катализа, открывшую дорогу принципиально новым и общим подходам к решению ключевого вопроса: *как катализатор ускоряет реакцию.*

Уже к началу XX в. в химической кинетике были достаточно надежно установлены степенная зависимость скорости реакции от концентрации (закон действующих масс Гульдберга – Вааге) и ее экспоненциальная зависимость от температуры (уравнение Аррениуса). Эти основные законы химической кинетики и были отправной точкой при выяснении причин каталитического ускорения реакций.

Закон действующих масс, казалось бы, прямо указывал на происхождение этого эффекта и справедливость «физической» модели Фарадея, о которой мы упоминали выше. Однако здесь уместно напомнить блестящую фразу Т. Гексли: «Умерщвление прекрасной гипотезы мерзким фактом являет собой величайшую трагедию науки». Действительно, из физической модели катализа полностью выпадают все гомогенные реакции; кроме того, хороший адсорбент вовсе не обязан быть хорошим катализатором, примером чему служит активированный уголь. Поэтому концентрационная модель катализа не получила широкого распространения. В то же время историческая справедливость требует отметить, что эффект концентрирования субстрата в непосредственной близости от каталитического центра может оказывать существенное влияние на наблюдаемую скорость процесса. Так, исследования каталитической активности цеолитов в превращениях углеводородов, проведенные за последние 20 лет, показали, что природа активных центров этих кристаллических систем и классических аморфных алюмосиликатов вполне идентична, однако на первом из этих двух типов катализаторов скорости реакции намного больше благодаря высокому адсорбционному потенциалу в микропорах.

Вторая попытка объяснения природы каталитического ускорения, уже на основе уравнения Аррениуса, относится к первому десятилетию XX в. и принадлежит И. Е. Ададузову [15]. Суть его «радиационной теории» сводится к тому, что экспоненциальный множитель в этом уравнении, обязанный своим происхождением функции равновесного распределения энергии Максвелла – Больцмана, не соответствует таковому в присутствии катализатора, который передает дополнительную энергию к реагентам путем излучения. Иначе говоря, катализатор сдвигает распределение молекул реагентов по энергиям в сторону их больших значений, т.е. добавляет «активные» молекулы в систему. В то же время довольно простое соображение о существенно более высоких скоростях релаксационных процессов в молекулярных системах, чем большинства каталитических реакций, сразу же заставляет усомниться в корректности радиационной модели.

Довольно близкие идеи высказывал Н. И. Кобозев, полагавший, что катализатор может аккумулировать

энергию химического превращения, передавая ее затем новым молекулам реагентов [16].

Следует также остановиться на радикально-цепной теории катализа, развиваемой в 50-х годах Н. Н. Семёновым и В. В. Воеводским [17]. Действительно, каталитические и цепные реакции внешне весьма сходны: в обоих случаях процесс протекает путем многократного повторения цикла взаимодействий молекул реагентов с химически неизменной частицей-катализатором или носителем цепи. При этом высокая скорость каталитических реакций в рамках рассматриваемого подхода могла бы быть объяснена сверхравновесной концентрацией радикальных центров, обусловленной свободной энергией образования конечных продуктов.

Внутреннее противоречие основных концепций радикально-цепной теории катализа, как это отмечено Боресковым [13], состоит в том, что цепной механизм процесса реализуется лишь для систем, далеких от равновесия, т.е. характеризующихся высокими величинами свободной энергии. В то же время многие процессы катализа (например, синтез аммиака, дейтеро-водородный обмен и др.) протекают в системах, весьма близких к равновесным, и поэтому высокая скорость каталитических реакций не может быть связана с неравновесными концентрациями активных интермедиатов. Тем не менее возможная роль систем с неравновесной заселенностью колебательных уровней в элементарных актах катализа неоднократно обсуждалась в научной литературе последних двух десятилетий [18–20].

Наконец, наиболее продуктивной оказалась идея, также имеющая в своей основе уравнение Аррениуса. Поскольку константа скорости экспоненциально зависит от величины энергии активации, даже незначительное снижение последней существенно увеличивает скорость химической реакции. Это простое объяснение способа воздействия катализатора на химическую реакцию впервые появилось в трудах, по-видимому, А. А. Баландина (40-е годы) в виде широко известного ныне и общепризнанного принципа энергетического соответствия [21]. Не будет преувеличением утверждать, что фундаментальная идея о снижении энергии активации как универсальном факторе каталитического действия имела не менее принципиальное значение для развития теории каталитического действия, чем кинетическая модель Оствальда. Правило снижения энергии активации естественным образом вписывается в химическую теорию катализа, в основе которой лежит утверждение об образовании промежуточных соединений реагентов и катализатора. Действительно, последнее означает, что введение нового реагента – катализатора в систему «открывает *новый* реакционный путь» [13], характеризующийся более низким потенциальным барьером, чем в его отсутствие. При этом снижение энергии активации носит не только фундаментальный, но и совершенно универсальный характер, т.е. имеет место в случае

любого типа каталитических систем (до сих пор это не имело исключений).

Теория катализа, ответив на общий вопрос, *как катализатор увеличивает скорость реакции, направила усилия теоретиков и экспериментаторов на решение нового вопроса: как катализатор снижает энергию активации.* На первый взгляд такая задача кажется более узкой и потому менее трудной. Однако это далеко не так, и, по-видимому, наиболее серьезное препятствие, поставленное Природой на пути ее решения, – отсутствие универсального способа снижения энергии активации, т.е., образно говоря, каждый катализатор это делает по-своему, если исходить из общепринятых механизмов. Так, при кислотном катализе *цис-транс*-изомеризации олефинов присоединение протона изменяет двоеквантный характер молекулы субстрата и тем самым резко снижает барьер вращения этильной группы вокруг С–С-связи. Запрещенная по симметрии некаталитическая димеризация олефинов легко проходит в присутствии комплексов некоторых переходных металлов, которые путем образования смешанной донорно-дативной связи переводят процесс в квазифотохимический режим, где нет упомянутого запрета. Наконец, синтез аммиака из азота и водорода на традиционных железных контактах осуществляется очень трудно, т.е. при высоких температурах и давлениях; восстановление же атмосферного азота бактериальными ферментами идет в нормальных условиях путем перевода стадийного одноэлектронного механизма в синхронный шестиэлектронный, что дает значительный выигрыш в энергии активации. Приведенные выше примеры – лишь малая часть из описанных в современной литературе.

XX век: техника решает все

Интуитивные и чаще всего умозрительные теоретические построения XIX в., с помощью которых пытались понять природу каталитического действия различных веществ, не выдерживали проверку новыми физическими и физико-химическими методами, развитыми в первой половине XX в. И наоборот, удивительные результаты в исследовании строения вещества, и в частности свойств поверхности твердых тел, получаемые этими методами, давали новые направления теоретической мысли в катализе. Так, установление структуры платины и некоторых других металлов У. Г. и У. Л. Брэггами (Нобелевская премия по физике 1915 г.), несомненно, были основой для открытия Лэнгмюром в 1916–1922 гг. (Нобелевская премия по химии 1932 г.) явления хемосорбции и построения молекулярной модели хемосорбции водорода, кислорода и оксида углерода на поверхности металлов. Связь же хемосорбции с процессами гетерогенного катализа была совершенно четко сформулирована Лэнгмюром. Он писал в 1922 г.: «Большинству химиков природа каталитического действия представляется такой же таинственной,

как и во времена Фарадея. Между тем наши знания о структуре твердых тел и атомов и молекул, из которых они построены, позволяют нам постепенно постигать механизмы такого действия поверхности» [22].

Координационная ненасыщенность поверхностных атомов платины, позволяющая им химически реагировать с адсорбирующимися молекулами двухатомных газов и приводящая к их диссоциации на поверхности, была именно тем свойством, которое позволило Х. Тейлору в 1925 г. назвать такие атомы *активными центрами*. Фундаментальная концепция активных центров, которые могут занимать лишь небольшую долю поверхности гетерогенных катализаторов, полностью определила основное направление теоретических и экспериментальных исследований в этом разделе катализа на последующие десятилетия (таковым оно остается и в настоящее время). Целью этих поисков было установление как атомной структуры самих активных центров, так и природы промежуточных соединений, образуемых субстратами на этих центрах. Результатом таких поисков в 40–50-х годах было обнаружение А. Н. Терениным и Р. Эйшенсом прямыми спектральными методами промежуточных поверхностных соединений. Таким образом, в этот период основная концепция химической теории катализа получила свое экспериментальное подтверждение и для гетерогенных катализаторов.

Сам Тейлор не конкретизировал свою идею об активных центрах в виде какого-либо геометрического образа или фрагмента поверхности, полагая, что ими могут быть поверхностные вакансии, элементы кристаллических граней, адатомы и т.п. Это было сделано позже А. А. Баландиным и Н. И. Кобозевым в теории мультиплетов (1929) и теории активных ансамблей (1939) соответственно. При всей противоположности центральных идей этих теорий – элементы кристаллической решетки металла как активные центры в первой из них и докристаллические (кластерные) образования во второй – обе они сыграли исключительно важную роль в развитии теоретических представлений не только в катализе массивными и нанесенными металлами, но и другими гетерогенно-каталитическими системами.

Развитию представлений об активных центрах способствовала также попытка Р. Дaudена и Ф. Ф. Волькенштейна [23] применить зонную теорию полупроводников для интерпретации механизма каталитических реакций. Основная идея электронной теории катализа заключалась в том, что решающую роль в хемосорбции молекул и их последующих каталитических превращениях на поверхности играют донорно-акцепторные взаимодействия.

Аналогичным образом решающую роль в становлении физико-химических основ ферментативного катализа сыграли в 40–50-х годах основополагающие работы Л. Полинга, Д. Ходжкин, М. Перутца и Дж. Кендрью (все эти выдающиеся ученые – Нобелевские лауреаты разных лет),

в которых методом рентгеноструктурного анализа (РСА) была установлена молекулярная структура белков и строение активных центров биокатализаторов и тем самым снята некая таинственная завеса, в течение многих лет отделявшая ферменты от всех прочих катализаторов.

Достижения последней четверти XX в. в катализе целиком и полностью связаны как с появлением совершенно новых экспериментальных и расчетных подходов (радиоспектроскопия, РФЭС, EXAFS, квантово-химические расчеты и др.), так и с радикальным улучшением пространственно-временного разрешения физических и физико-химических методов исследования катализаторов и каталитических процессов (динамический РСА, зондовая микроскопия, фемтосекундная спектроскопия, *in-situ* ИК- и ЯМР-спектроскопия). Понятно поэтому, что этот период характеризуется скорее накоплением огромного количества фактического экспериментального материала, чем появлением ярких теоретических идей, позволяющих с принципиально новых позиций взглянуть на проблему каталитического феномена.

XXI век: назад к Берцелиусу?

Тем не менее одна тенденция в развитии теоретических концепций катализа просматривается в последние

годы совершенно отчетливо и служит хорошей иллюстрацией к основному закону процесса научного познания, выраженному в нехитром суждении о новом как о хорошо забытом старом.

Действительно, напомним, что катализ как наука сформировался в результате обобщения Берцелиуса, объединившего факты гомогенного и гетерогенного катализа, но позже их развитие происходило достаточно независимо друг от друга. Отказ от создания изолированных, но достаточно локальных теорий действия катализаторов разной природы (гетерогенных, гомогенных, биологических), хорошо объясняющих и в известной степени прогнозирующих это действие, сопровождается сейчас осознанием того, что выработка неких общих принципов функционирования любых каталитических систем может оказаться значительно более продуктивной. Свидетельством тому является издание журнала *Molecular Catalysis*, а также регулярное проведение международных конференций по связи между гомогенным и гетерогенным катализом, где в равной степени представлены работы по всем аспектам и типам каталитических реакций, и это внушает определенный оптимизм относительно возможности создания обобщенной теории катализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Райдил Э., Тейлор Х. Катализ в теории и практике. Л., 1933.
2. Шваб Г.-М. Катализ с точки зрения химической кинетики. Л., 1934.
3. Faraday M. // Phil. Trans. Roy. Soc. 1834. **124**. P. 55.
4. Burwell R.L. // Jr. ACS Symposium Series. 1983. № 222. P. 3.
5. Burwell R.L. Jr. CHEMTECH, October 1987. P. 586.
6. Rive C.G. de la // Compt. rend. 1838. **7**. P. 1061.
7. Ostwald W. // Nature. 1902. **65**. P. 522.
8. Playfair L. // Phil. Mag. 1847. **31**. P. 192.
9. Sabatier P. // Bull. Soc. Chim. France. 1934. **6**. P. 1261.
10. Ostwald W. // Chem. Betracht. 1895. № 1. P. 101.
11. Ostwald W. Uber Katalyse. Leipzig, 1902.
12. Ostwald W. // Z. Elektrochem. 1901. **7**. P. 995.
13. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М., 1988.
14. Pickle P. // Appl. Catal. 1988. **45**. P. 169. 336.
15. Ададунов И.Е. // ЖФХ. 1929. **1**. С. 25.
16. Кобозев Н.И. / Катализ в высшей школе. Т. 1. М., 1962. С. 43.
17. Семенов Н.Н., Воеводский В.В. Гетерогенный катализ в химической промышленности. М., 1955. С. 233.
18. Руфов Ю.Н. / Поверхностные соединения в гетерогенном катализе. М., 1975. С. 212.
19. Ковалевский С.А., Шуб Б.Р. / Нестационарные и неравновесные процессы в гетерогенном катализе. М., 1978. С. 29.
20. Крылов О.В. Кинетика и катализ. 1980. **21**. С. 79.
21. Баладин А. А. Мультиплетная теория катализа. М., 1963–1964.
22. Langmuir I. // Trans. Faraday Soc. 1922. **17**. P. 621.
23. Волькенштейн Ф.Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках. М., 1963.

Поступила в редакцию 25.05.99