



**Конкурс работ молодых ученых «Просто о сложном»  
Научно-популярная статья призера III степени Марковской Дины  
Валерьевны (аспирант 3 года обучения, Новосибирский  
государственный университет, г. Новосибирск)**

**Как изменяется неизменное, или несколько слов о правиле Г.К. Борескова<sup>1</sup>**

Трудно не согласиться с высказыванием Михаила Васильевича Ломоносова «Широко простирает химия руки свои в дела человека». Достаточно оглянуться, чтобы оценить правоту этих слов. Одежда, пища, жилище, предметы обихода созданы благодаря достижениям химической промышленности, значительные успехи которой связаны с явлением катализа. Сейчас достаточно сложно найти такую отрасль химической промышленности, в которой бы не применялись катализаторы. Масштабное производство серной и азотной кислот, синтез аммиака, получение моторных топлив, пластмасс, синтетических волокон, полимеров и многих других веществ было бы невозможно без катализаторов. Под катализатором понимают своего рода волшебную палочку, при добавлении которой увеличивается скорость реакции, к тому же, эта палочка обладает чудесным свойством – не расходуется и не изменяет свой состав. Однако детальное изучение реакций с участием катализаторов показало, что эти неизменные субстанции всё же изменяются и принимают активное участие на отдельных этапах реакции. Тому, как это происходит, и посвящена данная статья.

*Путь длиною в шесть столетий*

Трудно сказать, когда человечество впервые столкнулось с таким явлением, как катализ. Тем не менее, первой документально подтвержденной датой такого знакомства считается конец пятнадцатого века. Именно с него мы начнём наше небольшое путешествие во времени (его маршрут можно проследить на рисунке 1), посвящённое краткой истории катализа. В 1480 году арабский алхимик Сарт аб Адир провёл превращение этилового спирта в эфир в присутствии серной кислоты. В то время учёные ещё не умели определять состав вещества, поэтому долгое время ошибочно считали, что образовавшийся эфир содержит атомы серы, и называли диэтиловый эфир серным; это название в качестве тривиального сохранилось до сих пор и активно используется химиками-органиками.

Второй точкой нашего путешествия станет середина восемнадцатого столетия. В 1759 г. К. Шееле провёл реакцию получения сложного эфира из этанола и уксусной кислоты в присутствии глины; немного позже, в 1778 г. Д. Пристли обнаружил каталитические свойства глины в другой реакции – разложении этилового спирта до этилена. Три года спустя А. Пармантье экспериментально показал, что под влиянием слабых кислот крахмал можно превращать в сахар. Н. Клеман и Ш.Б. Дезорм описали странную реакцию получения серной кислоты при горении серы во влажном воздухе в присутствии закиси азота. Таким образом постепенно накапливался набор особых реакций, не идущих при обычных условиях, но активно ускоряющихся при добавлении специальных веществ. Эти специальные добавки обладали уникальным качеством: для ведения реакции их требовалось совсем немного, так,

<sup>1</sup> Научно-популярная статья основана на материалах публикации:  
Markovskaya D.V., Kozlova E.A., Cherepanova S.V., Saraev A.A., Gerasimov E.Yu., Parmon V.N. Synthesis of Pt/Zn(OH)<sub>2</sub>/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S for the photocatalytic hydrogen evolution from aqueous solutions of organic and inorganic electron donors under visible light. Top. Catal., 2016, 59, 1297 – 1304.

для получения тысячи массовых частей серной кислоты нужна была всего лишь одна массовая часть закиси азота!

Начало девятнадцатого столетия. Н. Клеман и Ш.Б. Дезорм продолжают свои исследования и разрабатывают первый промышленный метод получения серной кислоты, так называемый нитрозный способ, основу которого составляет реакция окисления диоксида серы (IV) в триоксид серы, в качестве катализатора выступает диоксид азота. Исследователи смогли описать роль диоксида азота в этом процессе. В 1811 г. русский химик К. Кирхгоф по заказу российской армии выполнял разработку отечественного способа получения сахара, прекратившего поступать в Россию из-за блокады Наполеона I. Метод был основан на гидролизе водной суспензии картофельного крахмала в присутствии минеральных кислот. К. Кирхгоф обнаружил еще одно удивительное качество, присущее катализаторам: в ходе химической реакции количество минеральных кислот не изменялось. Вдохновленные полученными успехами химики продолжили поиск каталитических реакций. Менее чем за двадцать лет, было найдено огромное количество таких реакций. В это время начинается эпоха благородных металлов как катализаторов, поскольку была обнаружена их способность в ускорении самых разнообразных реакций: окисление спиртов в альдегиды (Г. Дэви), разложение перекиси водорода (Л. Тенар), разложение аммиака до простых веществ (Л. Тенар), окисление этанола до уксусной кислоты (И. Дёберейнер).

Естественно, возрастающее количество особых реакций привело к попыткам систематизации и обобщенного описания этих реакций. Новая точка нашего путешествия – 1835 г. – является датой рождения катализа как отдельного направления в науке. Связано это событие с именем великого шведского учёного Я. Берцелиуса, предположившего, что химическое протекание описанных реакций является результатом проявления особой каталитической силы, а изменение веществ под действием этой силы будет истолковываться как особое превращение – катализ.

С конца девятнадцатого столетия катализ становится основой для разработки промышленных методов получения ценных химических веществ. Так, в это время было налажено производство серной кислоты, в котором платиновый катализатор был заменён на оксид ванадия, это событие можно считать своего рода революцией в химической промышленности! Чуть позже был открыт метод получения аммиака из простых веществ, один из разработчиков которого (Габбер) в 1918 г. стал лауреатом Нобелевской премии. В 1920х годах с исследований Пихлера по поиску метода получения метанола начинается масштабное применение катализа в органическом синтезе. С 1940х годов активно внедряются катализаторы для различных процессов переработки, что позволило значительно повысить качество моторных топлив. С 1985 г. начинается синтез ферментов – катализаторов, функционирующих в живых организмах.

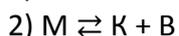
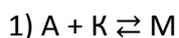
Возвращаясь в наше время, хотелось бы отметить, что более 90% современных промышленных процессов являются каталитическими. Трудно предугадать направление развития науки и промышленности, но с уверенностью можно сказать, что катализ сыграет далеко не последнюю роль в последующем развитии человечества. Именно по этой причине очень важно изучать особенности катализа как явления и принципа работы катализаторов.

*Секреты магии, или как работает катализатор*

В сказках при взмахе волшебной палочкой «включается» некая магическая сила, способная творить любые чудеса. При добавлении катализатора возникает каталитическая сила,

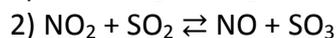
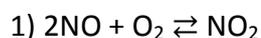
ведущая химический процесс. Однако в жизни всё происходит не как в сказке, и каждое явление, даже самое загадочное, имеет научное обоснование. В случае катализа в первую очередь хочется подчеркнуть его химическую сущность. Здесь нам помогут два мысленных эксперимента. В первом из них рассмотрим взаимодействие бертолетовой соли и красного фосфора, которые без внешнего воздействия не желают реагировать. Чтобы запустить реакцию, придется мелко растереть и смешивать порошки, после чего смесь ярко вспыхивает и может взорваться. Во втором эксперименте при высоких температурах возьмем смесь аммиака и кислорода, также не проявляющих признаки протекания химической реакции, и внесём в неё платиновую сетку. После этого смесь начинает активно реагировать и выделять оксид азота (II), доокисляющегося до бурого газа. В первом эксперименте мы активировали реакцию механически, сообщали системе энергию, то есть, ускорение реакции происходит за счёт физического воздействия. Во втором случае при внесении платины мы не сообщаем системе дополнительную энергию, то есть, происходящее явление имеет химическую природу. В пользу этого говорит следующее наблюдение: если в первом опыте мы изменим материалы ступки и пестика, необходимые для их растирания, то реакция все равно будет протекать, а детальное изучение материалов пестика и ступки не покажет каких-либо изменений в их структуре. В случае со смесью аммиака и кислорода замена платины на другой материал приведёт к снижению скорости их взаимодействия либо к его отсутствию. При этом платиновая сетка становится более шероховатой, как показано на рисунке 2, такое изменение возможно ТОЛЬКО в случае химического взаимодействия платины и реагирующей смеси.

Вспомним, что для заметного ускорения реакции необходимо достаточно малое количество катализатора. Сопоставляя эти два факта, учёные пришли к выводу, что наиболее вероятная схема работы катализатора носит циклический характер, в котором катализатор исчезает (вступает в химические взаимодействия с реагентами) и вновь появляется (выходит из реакции). На рисунке 3 показан простейший пример схемы (эти схемы ещё называют каталитическим циклом) такой реакции, описывающий превращение реагента А в В.



Так, на первой стадии реагент А и катализатор К взаимодействуют между собой и образуют промежуточное соединение М, которое на второй стадии распадается на продукт В и катализатор К, который таким образом возвращается в реакцию. Именно поэтому катализатор восстанавливает свой состав, однако физическая структура может изменяться, как ранее было показано на рисунке 2. Эти изменения легко проследить разными методами, например, с помощью микроскопии.

Каталитические циклы для реальных превращений имеют более сложный характер. Для примера рассмотрим упомянутый ранее нитрозный процесс окисления диоксида серы, его каталитический цикл показан на рисунке 4. Механизм реакции включает две стадии: на первой происходит окисление монооксида азота до бурого газа, на второй - окисление сернистого ангидрида и превращение диоксида азота до оксида азота (II), при этом катализатор восстанавливает свой состав, и цикл замыкается.



Таким образом, катализаторы – как определил это понятие Г.К. Боресков в 1962 г. – это вещества, увеличивающие скорость химической реакции, многократно вступающие в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции и восстанавливающие после каждого цикла промежуточных взаимодействий свой состав.

### *Правило Г.К. Борескова*

Мы рассмотрели, как катализатор взаимодействует с реагентами, однако в каталитических реакциях важна и обратная сторона медали – как реагенты (или так называемая реакционная среда) воздействуют на катализатор. Первым на это обратил внимание Георгий Константинович Боресков и сформулировал это наблюдение в виде правила, которому позже присвоили имя его открывателя: под действием реагирующей системы катализаторы приходят в определённое одинаковое состояние независимо от условий их приготовления или предварительной обработки. Именно это состояние является наиболее активным и эффективнее всего ускоряет реакцию. Так, проводя процессы восстановления на катализаторе оксиде никеля, будет происходить и восстановление оксида никеля до металлического состояния; именно металлический никель будет в дальнейшем катализировать целевую реакцию. В случае окисления сернистого ангидрида нитрозным способом именно взаимодействие катализатора (NO) с реагентом (кислородом) приводит к образованию «активной» формы катализатора (NO<sub>2</sub>), который затем будет взаимодействовать с SO<sub>2</sub> и получать необходимый продукт – триоксид серы. Однако не всегда превращение катализатора в реакционной среде связано с изменением его молекулярного состава, встречаются случаи фазовых переходов, при которых вещество изменяет свое строение, расположение молекул друг относительно друга. Рассмотрим случай такого перехода на примере фотокаталитической реакции и сложного многокомпонентного катализатора.

Фотокатализ – это особое явление, при котором для протекания каталитических реакций необходимо освещение системы. Самой известной реакцией такого типа является природный фотосинтез. Листья растений при попадании на них солнечного света «перерабатывают» углекислый газ и воду в необходимое для их жизни органическое вещество – глюкозу – и выделяют в атмосферу кислород, которым мы дышим. Фотокатализатором этого сложного процесса является зеленый пигмент – хлорофилл, способный поглощать солнечный свет и «направлять» эту энергию на протекание химических реакций. В лабораторных условиях фотокатализ также пользуется особой популярностью. Интерес к нему связан с заманчивой возможностью получения водорода (а именно водород станет топливом будущего!) с помощью реакций фотокаталитического разложения водных растворов различных соединений, в том числе и загрязнителей сложной природы. Проводить такие реакции можно в условиях освещения солнечным светом, а использовать в качестве органического компонента практически любые молекулы, содержащие водород, начиная от этанола и глицерина и заканчивая боевыми отравляющими веществами. Особое внимание мне хотелось бы уделить фотокаталитическому разложению водных растворов органических спиртов.

Одним из активных катализаторов для таких систем является особое сочетание нескольких компонентов – наноразмерной платины, сульфидов кадмия и цинка в некотором соотношении и гидроксида цинка. Рассмотреть подробнее этот чудесный катализатор удобно с помощью обычного электронного микроскопа, некоторые фотографии показаны на рисунке 5. Частицы сульфидов переходных металлов образуют сдавленные нанотрубки или полые сферы диаметром примерно 50 нм и толщиной стенок около 5 нм. К сожалению,

гидроксид цинка в условиях съемки превращается в оксид цинка, поэтому увидеть частицы  $Zn(OH)_2$  под микроскопом нельзя; полученный оксид цинка образован цилиндрами с диаметром около 50 нм. Зато на первом снимке четко видно, что частицы оксида цинка как бы «опутаны» сульфидными нанотрубками, то есть, компоненты такого сложного катализатора не только образуют красивые структуры, но и находятся во взаимодействии между собой, благодаря чему при прочих равных условиях выделяют больше водорода.

Изучать катализатор можно и другим методом, например, методом рентгенофазового анализа (РФА). При РФА образец облучают рентгеновскими лучами, теми самыми, которыми просвечивают врачи наши лёгкие при прохождении флюорографии. Только получают не изображение на фотопленке, а картинку на компьютере; используя специальные программы, легко понять какие фазы веществ представлены в образце. С помощью метода РФА мы выяснили, что гидроксид цинка относится к двумерной  $\beta$ -модификации. Однако если последовательно освещать фотокатализатор в условиях реакции, его фазовый состав будет изменяться. Эти изменения мы изучали с помощью рентгенофазового анализа (рисунок 6).

На показанной рентгенограмме видно, что в процессе освещения двумерная  $\beta$ -модификация гидроксида цинка (на рисунке он показан стрелками) переходит в самую устойчивую  $\epsilon$ -форму (показана пунктиром на рисунке 6). Интересно заметить, что процесс фазового перехода сопровождается изменением скорости реакции: чем больше  $\epsilon$ - $Zn(OH)_2$  в катализаторе, тем выше скорость реакции. Когда фазовый переход полностью завершается, то и скорость реакции перестаёт меняться и остаётся постоянной. То есть, правило Г.К. Борескова выполняется и в случае сложных фотокаталитических реакций, при этом в качестве реакционной среды необходимо рассматривать свет, являющийся обязательным участником любого фотокаталитического процесса.

В заключение хотелось бы напомнить читателям и юным химикам, что основой современной промышленности является катализ, а движущей силой – непрерывное изучение и совершенствование катализаторов. Любую каталитическую реакцию необходимо рассматривать как сумму двух процессов – воздействия катализаторов на реагенты и воздействия реакционной среды на катализатор. Сочетание детального изучения этих превращений и пытливого ума учёного ведут исследования всё дальше, к новым вершинам и чудесам науки! А волшебная палочка под красивым названием «катализатор» ещё долгое время будет освещать им путь, расстилая ленту времени и заполняя её интересными явлениями и практическими приложениями, стоящими на службе человечеству...

### Список литературы

1. Мишаков И.В., Лихолобов В.А. Введение в катализ: учеб. пособие для учащихся ВУЗов. – Новосибирск: Изд-во НГУ, 2015. – 67 с.: ил.
2. Николаев Л.А. Катализ в природе и промышленности. Пособие для учащихся. М.: «Просвещение», 1976. – 127 с.: ил.
3. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. – М.: Наука, 1986. – 304 с.
4. Крылов О.В. Гетерогенный катализ: Учебное пособие для вузов / О.В. Крылов – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 679 с.: ил.
5. Markovskaya D.V., Kozlova E.A., Cherepanova S.V., Saraev A.A., Gerasimov E.Yu., Parmon V.N. Synthesis of  $Pt/Zn(OH)_2/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  for the photocatalytic hydrogen evolution from aqueous solutions of organic and inorganic electron donors under visible light // Top. Catal. – 2016. – V. 59. – P. 1297-1304.

Иллюстрации

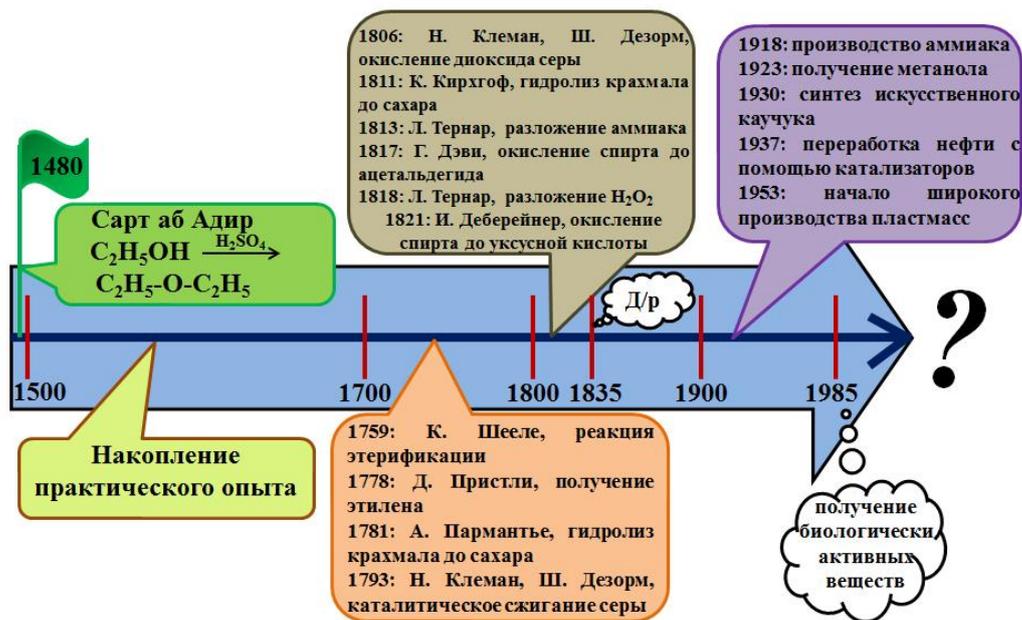


Рис.1. Основные исторические вехи становления катализа

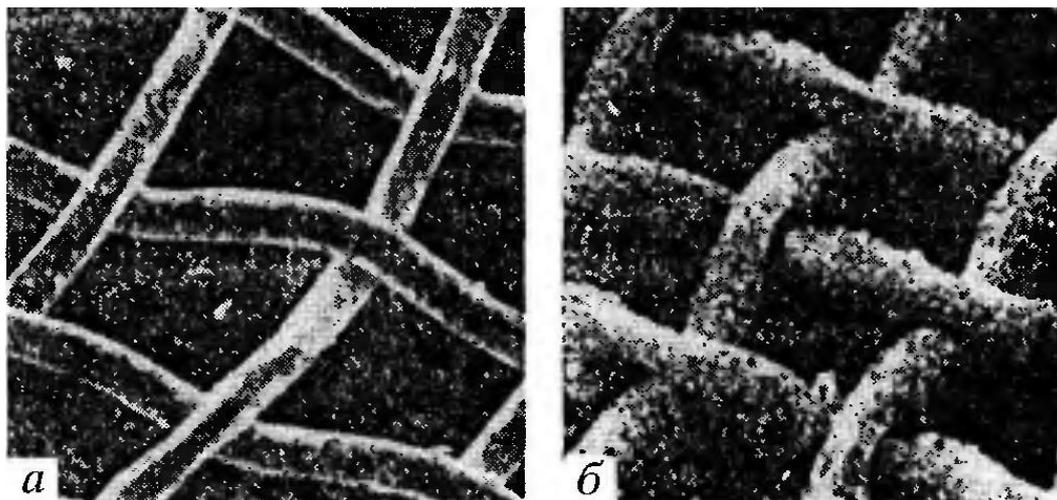


Рис.2. Фотографии катализатора окисления аммиака, сделанные с помощью просвечивающей электронной микроскопии; а) новая сетка; б) сетка спустя половину срока эксплуатации в реакторе. Взято из книги О. В. Крылова «Гетерогенный катализ»

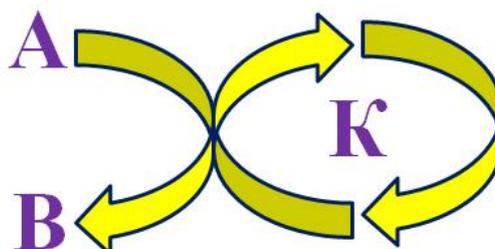


Рис.3. Общая схема действия катализатора в реакции  $A \rightarrow B$

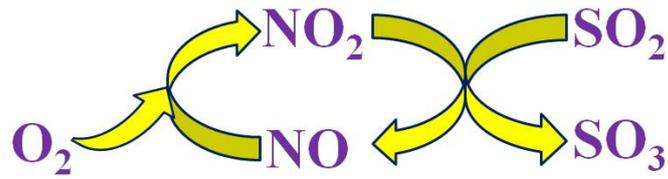


Рис.4. Каталитический цикл окисления диоксида серы при производстве серной кислоты нитрозным способом

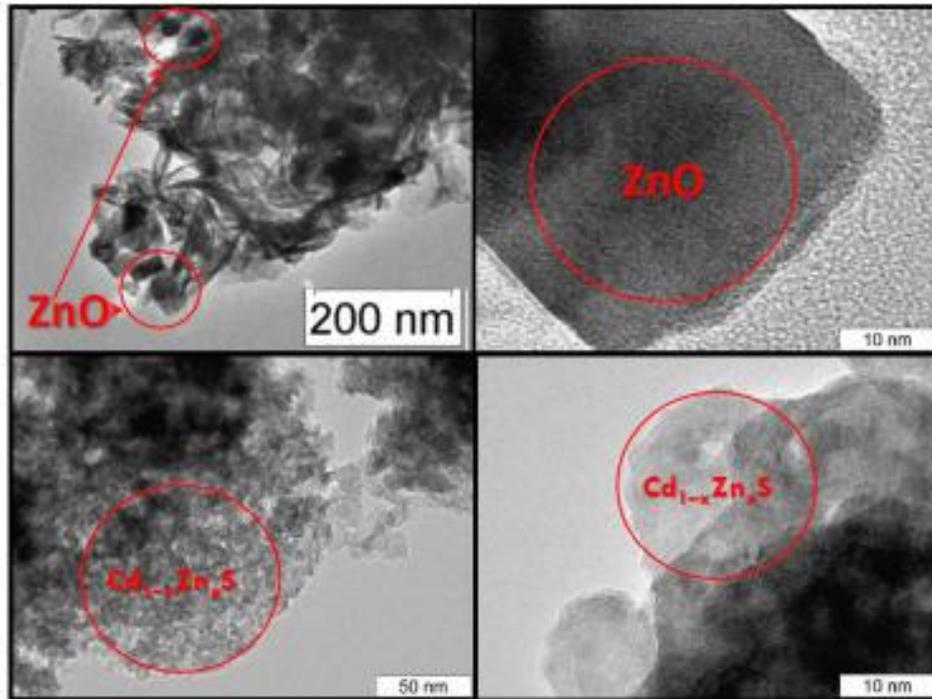


Рис.5. Фотографии катализатора для фотокаталитического выделения водорода, снятые на просвечивающем электронном микроскопе

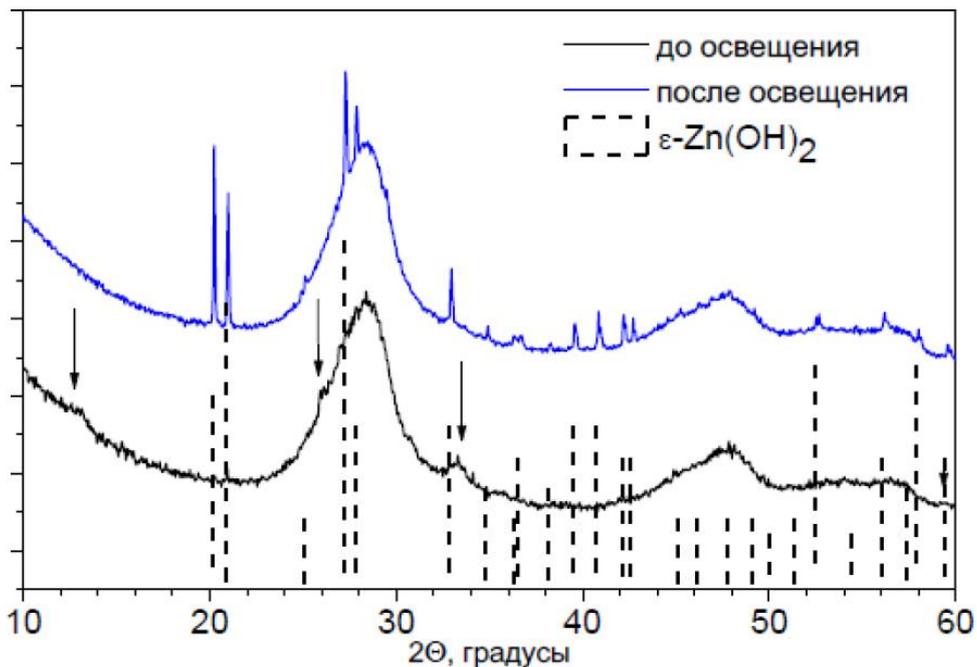


Рис.6. Рентгенограммы фотокатализатора до и после 6 ч освещения в условиях реакции