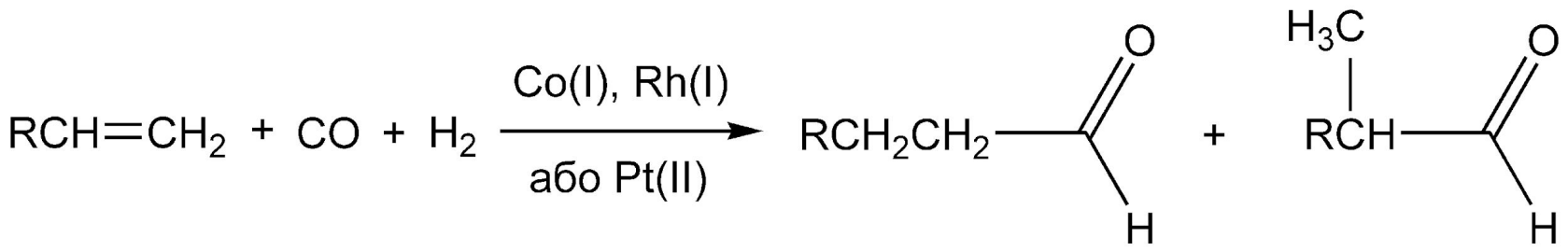
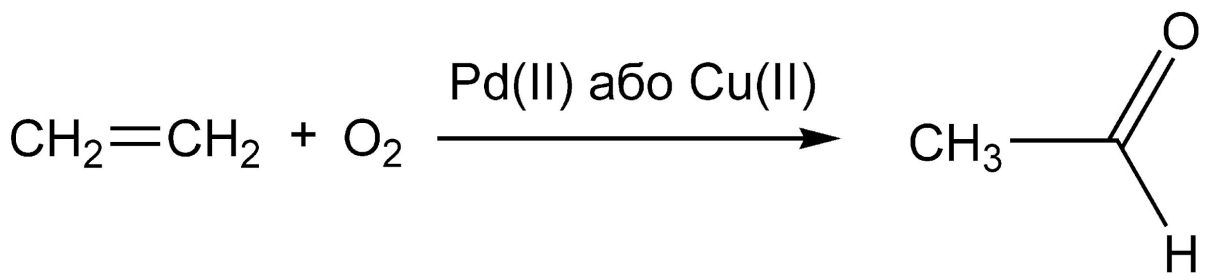
Металокомплексний каталіз

Промислове використання гомогенних каталізаторів

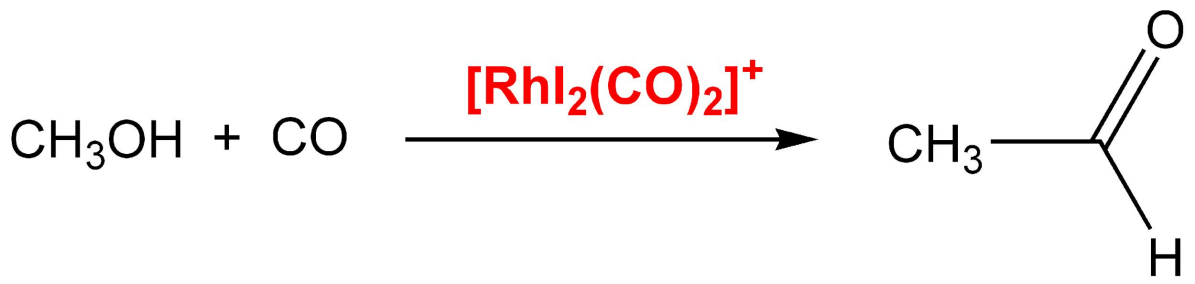
Гідроформилювання алкенів (оксосинтез):



Окиснення алкенів (процес Вакера):



Карбонилювання метанолу до оцтової кислоти (процес Монсанто):



Промислове використання гомогенних каталізаторів

Гідроціанування бутадієну до адипонітрилу:

$$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2HCN \xrightarrow{Ni(P(OR)_3)_4} NCCH_2CH_2CH_2CH_2CN$$

Олігомеризація етилену:

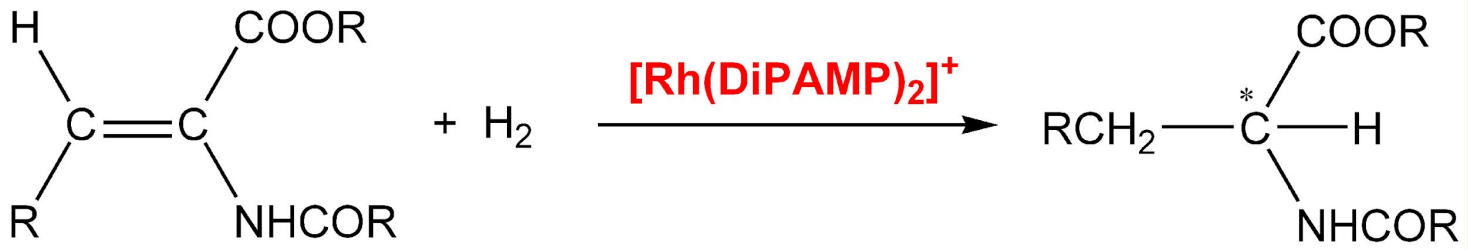
$$n\,H_2C{=}CH_2 \xrightarrow{Ni} H_2C{=}CH{-}(CH_2CH_2)_{n-2}CH_2CH_3$$

Дисмутація алкенів (метатезис):

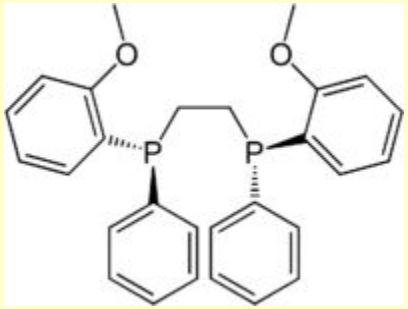
$$2\,H_2C{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow{WOCl_4/AlCl_2Et} H_2C{=}CH_2 + H_3C{-}CH{=}CH{-}CH_3$$

Промислове використання гомогенних каталізаторів

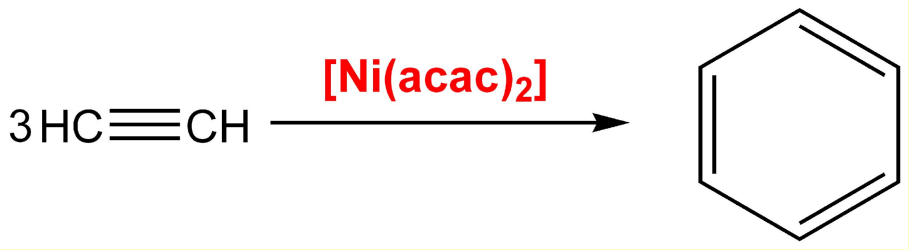
Асиметричне гідрогенування прохіральних алкенів:



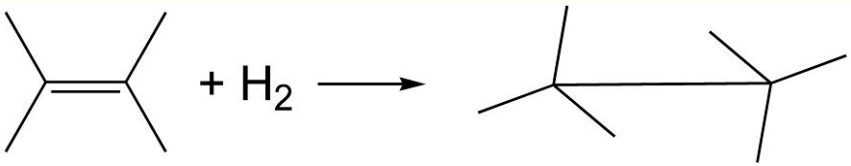
DiPAMP =



Циклотримеризація ацетилену:



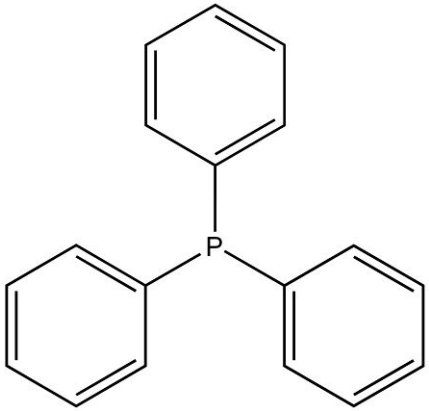
Гідрування олефінів



Каталізатори – комплекси родію $RhClL_3$

$$RhClL_3 \rightleftharpoons RhClL_2 + L$$

L =



Модель Дьюара – Чатта - Дункансона

Хімічний зв'язок у π-комплексі алкену з перехідним металом

Гідрування олефінів

Каталітична полімеризація олефінів

Темплатний ефект

Поліядерні та кластерні сполуки у каталізі

Каталіз моноядерними комплексами

$$2HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

$$2HO_2^{\bullet} + M^{x+}L_n \rightarrow H^+ + O_2 + M^{(x-1)+}L_n$$

$$2HO_2^{\bullet} + M^{(x-1)+}L_n \rightarrow HO_2^- + M^{x+}L_n$$

$$HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2$$

Кластерна сполука кобальту
$Co_3(CR))(CO)_9$

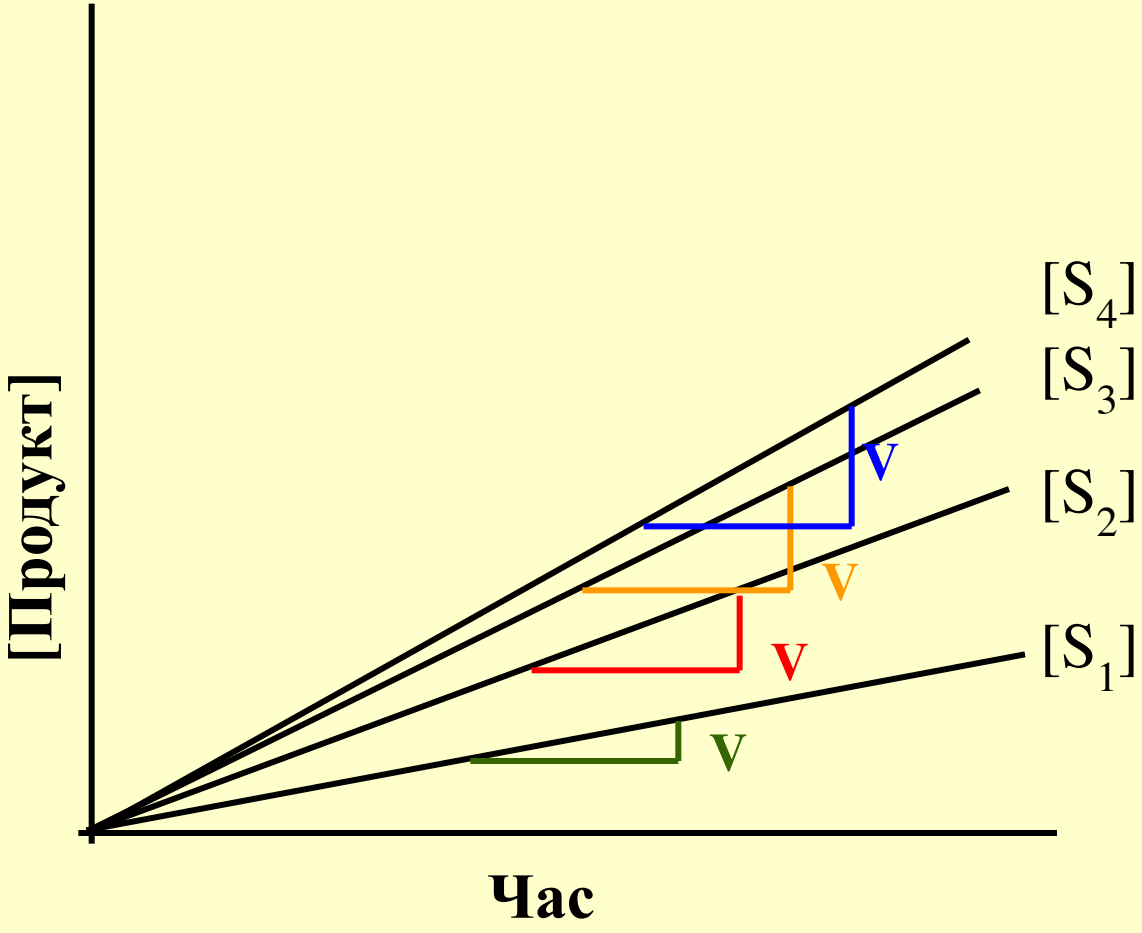
Каталізатор реакції перетворення пероксид-радикалів

$$2HO_2^{\bullet} + [\mathbf{K}] \rightarrow [\mathbf{K}\leftarrow:\underset{\underset{\mathbf{O}}{|}}{\mathbf{O}}\mathbf{–H}]$$

$$[\mathbf{K}\leftarrow:\underset{\underset{\mathbf{O}}{|}}{\mathbf{O}}\mathbf{–H}] + HO_2^{\bullet} \rightarrow [\mathbf{K}] + O_2 + H^+ + HO_2^-$$

Ферментативний каталіз

Залежність швидкості ферментативної реакції від концентрації субстрату



Залежність швидкості ферментативної реакції від концентрації субстрату

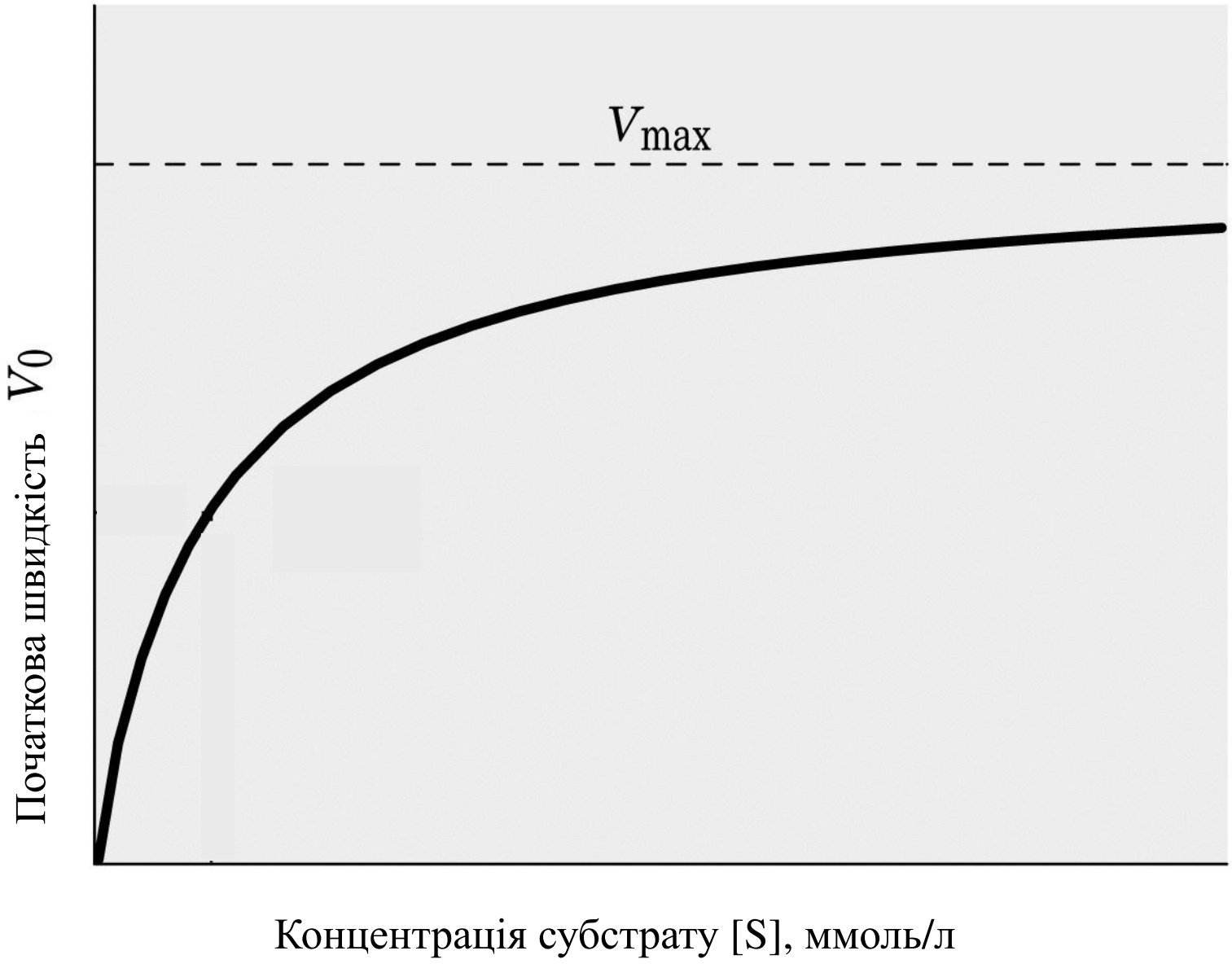


Схема Міхаеліса – Ментен

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} E + P$$

$$V = \frac{d[P]}{dt} =$$

$$V_{max} =$$

В стані динамічної рівноваги (*steady state*) швидкість утворення субстрат-ензимного комплексу дорівнює швидкості його розпаду:

$$V_{утв.} =$$

$$V_{розп.} =$$

$$[ES] =$$

$$V =$$

$$[E] = [E_t] - [ES]$$

$$[ES] =$$

Схема Міхаеліса – Ментен

$$[E] = [E_0] - [ES]$$

$$[ES] = \frac{k_1([E_0] - [ES])[S]}{k_{-1} + k_2}$$

$$\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = K_M$$

$$[ES] = \frac{([E_0] - [ES])[S]}{K_M}$$

$$[ES]K_M =$$

$$[ES] =$$

$$V =$$

Рівняння Міхаеліса - Ментен

$$V = \frac{V_{max}[S]}{K_M + [S]}$$

Константа Міхаеліса

- K_M має розмірність концентрації (моль/літр)

- типові величини K_M: від 10^{-1} до 10^{-7} моль/літр)

- K_M чисельно дорівнює концентрації субстрату, при якій швидкість реакції досягає $V_{max}/2$

- якщо $k_2 << k_{-1}$, тоді K_M фактично являється константою дисоціації K_D ES-комплексу

- при низьких концентраціях субстрату V прямо пропорційно [S]

- при дуже високих концентраціях субстрату V не залежить від [S] (реакція „псевдо“- нульового порядку)

Константи Міхаеліса (K_M) деяких ферментів

Фермент	Субстрат	K_M, мкмоль · л$^{-1}$
Хімотрипсин	Ацетил-L-триптофанамід	5 000
Лізоцим	Гекса-N-ацетилглюкозамін	6
β-Галактозидаза	Лактоза	4 000
Карбоангідраза	CO_2	8 000
Пеніциліназа	Бензилпеніцилін	50
Пируваткарбоксилаза	Пируват	400
	HCO_3^-	1000
	АТФ	60
Аргінін-тРНК-синтетаза	Аргінін	3
	тРНК	0,4
	АТФ	300

Число оборотів деяких ферментів

Фермент	Число оборотів k_2, c^{-1}
Карбоангідраза	600 000
3 -Кетостероїдізомераза	280 000
Ацетилхолінестераза	25 000
β-Амілаза	18 000
Пеніциліназа	2 000
Лактатдегідрогеназа	1000
Хімотрипсин	100
ДНК полімераза I	15
Триптофансинтетаза	2
Лізоцим	0,5

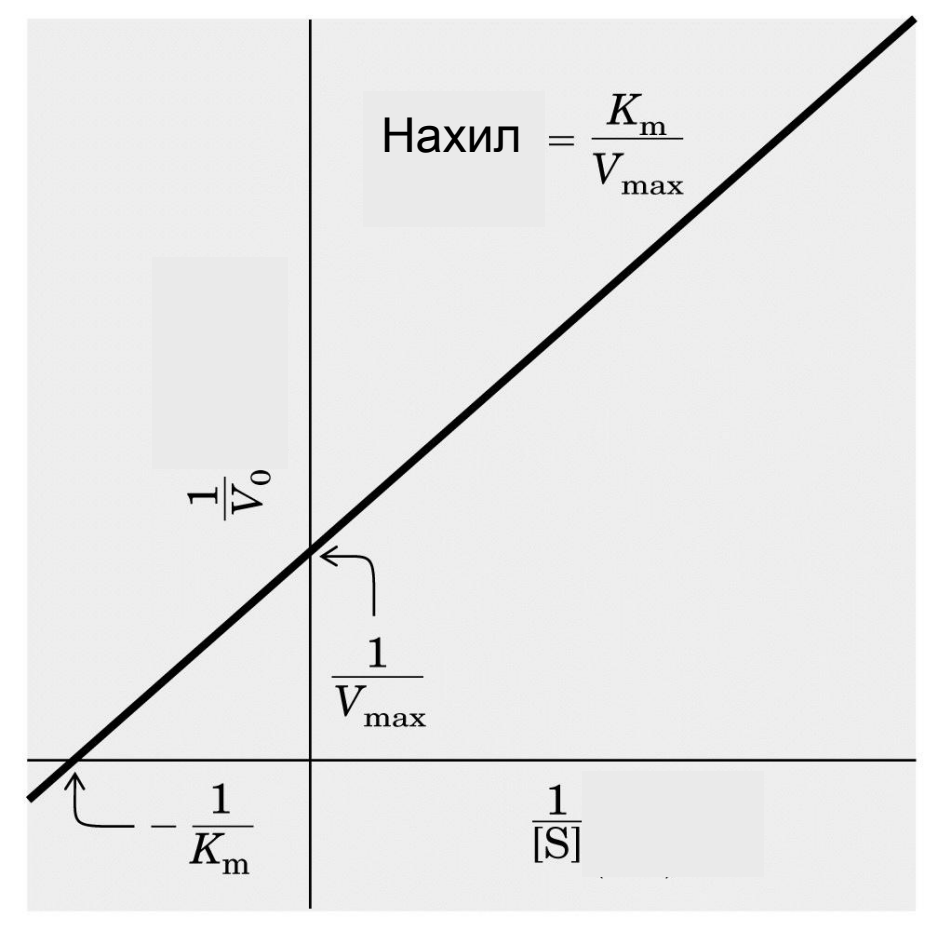
Каталітична ефективність ензимів

- **Каталітична ефективність = k_{cat}/K_m**
- Міра оцінки “досконалості” ензиму
- k_{cat}/K_m фактично є константою другого порядку (моль$^{-1}$•л•сек$^{-1}$)
- Верхня межа k_{cat}/K_m є <u>дифузійною межею</u> – швидкість, з якою ензим та субстрат дифундують разом (10^9 моль$^{-1}$•л• сек$^{-1}$)
- Багато ензимів наближається до цієї межі (напр., каталаза, ацетилхолінестераза)

Графік Лайнуівера-Берка

$$\frac{1}{V} = \frac{K_M}{V_{max}} \times \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{max}}$$

$$Y = aX + b$$



Industrial use of homogeneous catalysis

Table 17.2 Some homogeneous catalytic processes

Hydroformylation of alkenes (Oxo process)

$$RCH{=}CH_2 + CO + H_2 \xrightarrow[\text{or Pt(II)}]{\text{Co(I), Rh(I),}} RCH_2CH_2C(=O)H + RCH(Me)-C(=O)H$$

Oxidation of alkenes (Wacker process)

$$H_2C{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow{\text{Pd(II) or Cu(II)}} H_3CC(=O)H$$

Carbonylation of methanol to acetic acid (Monsanto process)

$$CH_3OH + CO \xrightarrow{[Rh_2I(CO)_2]^-} H_3CC(=O)OH$$

Hydrocyanation of butadiene to adiponitrile

$$H_2C{=}CHCH{=}CH_2 + 2HCN \xrightarrow{Ni(P(OR)_3)_4} NCCH_2CH_2CH_2CH_2CN$$

Oligomerization of ethene

$$nH_2C{=}CH_2 \xrightarrow{Ni} H_2C{=}CH(CH_2CH_2)_{n-2}CH_2CH_3$$

Alkene dismutation (olefin metathesis)

$$2H_2C{=}CHCH_3 \xrightarrow{WOCl_4/AlCl_2Et} H_2C{=}CH_2 + H_3CCH{=}CHCH_3$$

Asymmetric hydrogenation of prochiral alkenes

$$H(R)C{=}C(COOR)(NHCOR) + H_2 \xrightarrow{[Rh(I)(PAMP)_2]^+} RCH_2C^*(COOR)(NHCOR)-H$$

90 per cent L

Cyclotrimerization of acetylene

$$3CH{\equiv}CH \xrightarrow{Ni(acac)_2} \text{(benzene)}$$

Adapted from J. Halpern, *Inorg. Chim. Acta* **50**, 11 (1981).

TABLE 1.2 Important Homogeneous Catalytic Reactions

Common name	Reactant	Product	Metal
Carbonylation	1. Methanol and CO	1. Acetic acid	1. Rh or Co
	2. Methyl acetate and CO	2. Acetic anhydride	2. Rh
	3. Methyl acetylene, CO, methanol	3. Methyl methacrylate	3. Pd
Hydrocarboxylation	Alkene, water, and CO	Carboxylic acid	All in Chapter 4
Hydroformylation	1. Propylene, CO, H_2	1. *n*-Butyraldehyde	1. Rh or Co
	2. α-alkenes, CO, H_2	2. *n*-Aldehydes	2. Co
			Chapter 5
1. Hydrocyanation	1. Butadiene and HCN	1. Adiponitrile	1. Ni
2. Hydrosilylation	2. Alkene and R_3SiH	2. Tetraalkylsilane	2. Pt
3. Hydrogenation	3. Alkene or aldehyde and H_2	3. Alkane or alcohol	3. Rh or Co
4. Metathesis	4. Alkenes or dienes	4. Rearranged alkene(s) or dienes	4. Mo, Re, or Ru
			All in Chapter 7
Polymerization	Ethylene, propylene, etc.	Polymers	Ti or Zr with Al; also Cr
			Chapter 6
Di- and oligomerization	Propylene, ethylene, etc.	Oligomers	Ni
			Chapter 7
Auto-oxidation	Cyclohexane or *p*-xylene	Adipic or terephthalic acid	Co, Mn, V
Epoxidation	Propylene	Propylene oxide	Mo
Wacker reaction	Ethylene and O_2	Acetaldehyde	Pd and Cu
			All in Chapter 8
Asymmetric reactions	Mainly alkenes with other appropriate reactants	Chiral products of different kinds	Rh, Ru, Ir, Cu, Ti, Mn, Co, Os, La, etc. Chapter 9

Доделать

- Из Крылова стр. 315 – 336.
- Перевести предідущий слайд