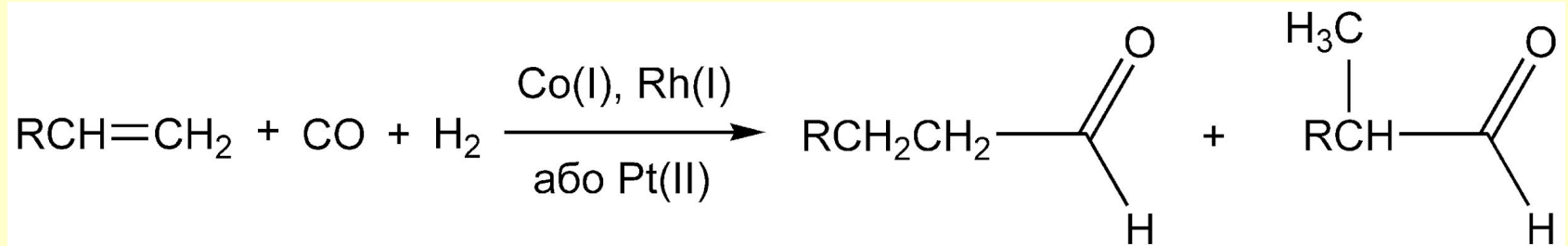


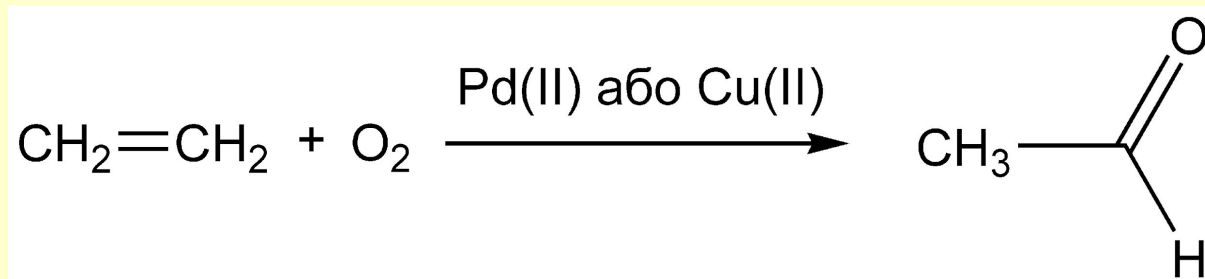
# **Металокомплексний каталіз**

# Промислове використання гомогенних каталізаторів

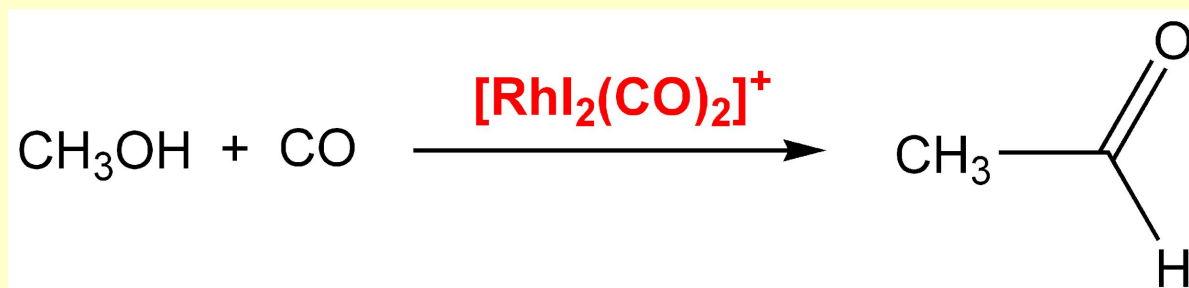
Гідроформилювання алкенів (оксосинтез):



Окиснення алкенів (процес Вакера):



Карбонілювання метанолу до оцтової кислоти (процес Монсанто):

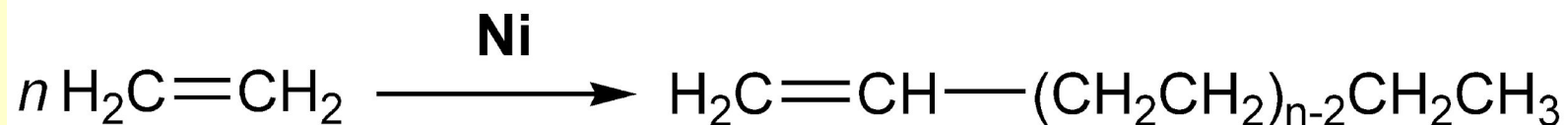


# Промислове використання гомогенних каталізаторів

Гідроціанування бутадієну до адипонітрилу:



Олігомеризація етилену:



Дисмутація алкенів (метатезис):

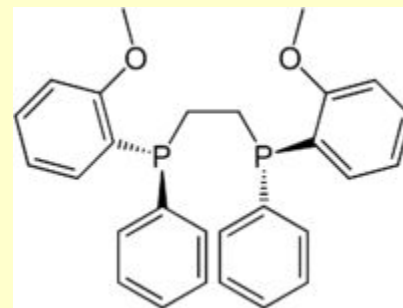


# Промислове використання гомогенних каталізаторів

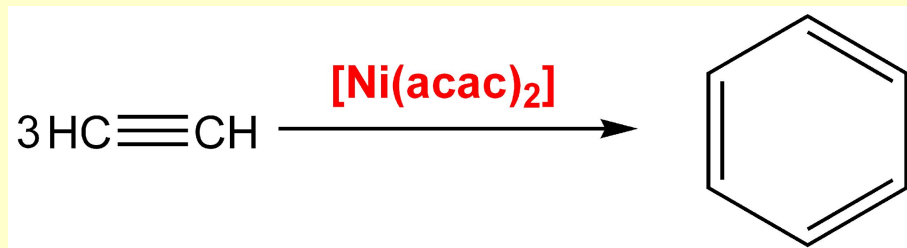
Асиметричне гідрогенування прохіральних алкенів:



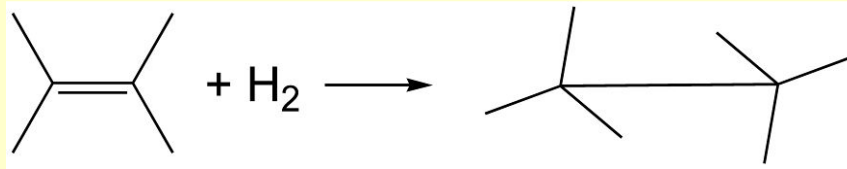
DiPAMP =



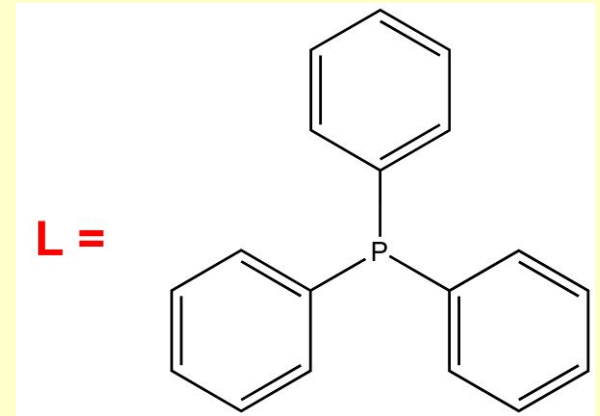
Циклотримеризація ацетилену:



# Гідрування олефінів



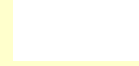
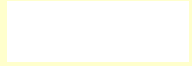
Каталізатори – комплекси родію **RhCl<sub>3</sub>**



# Модель Дьюара – Чатта - Дункансона

Хімічний зв'язок у  $\pi$ -комплексі алкєну з перехідним металом

# Гідрування олефінів



# Каталітична полімеризація олефінів

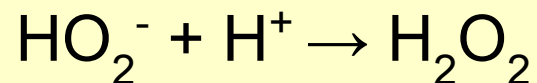
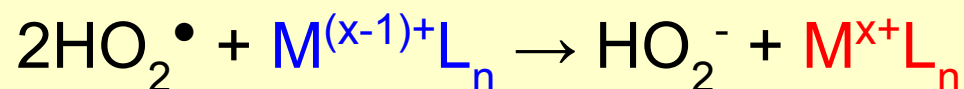
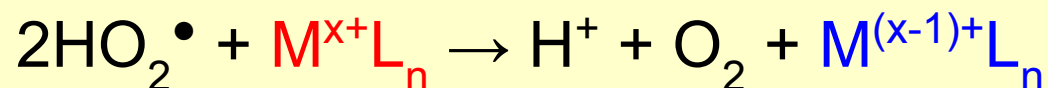
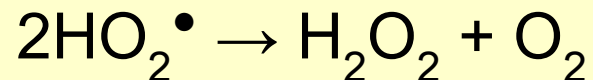


# Темплатний ефект



# Полядерні та кластерні сполуки у каталізі

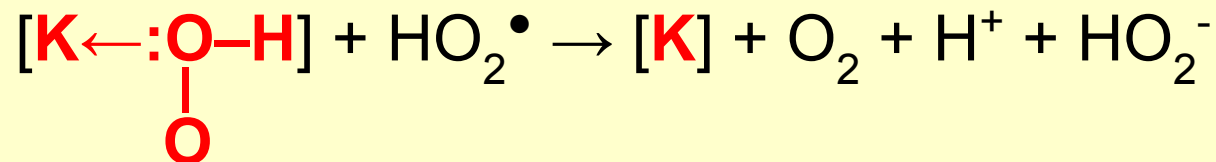
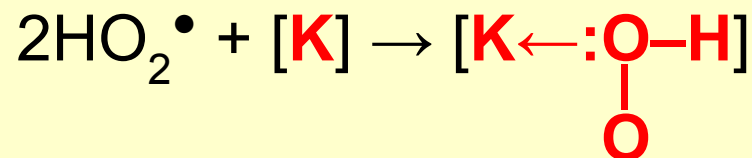
Каталіз моноядерними комплексами



Кластерна сполука кобальту

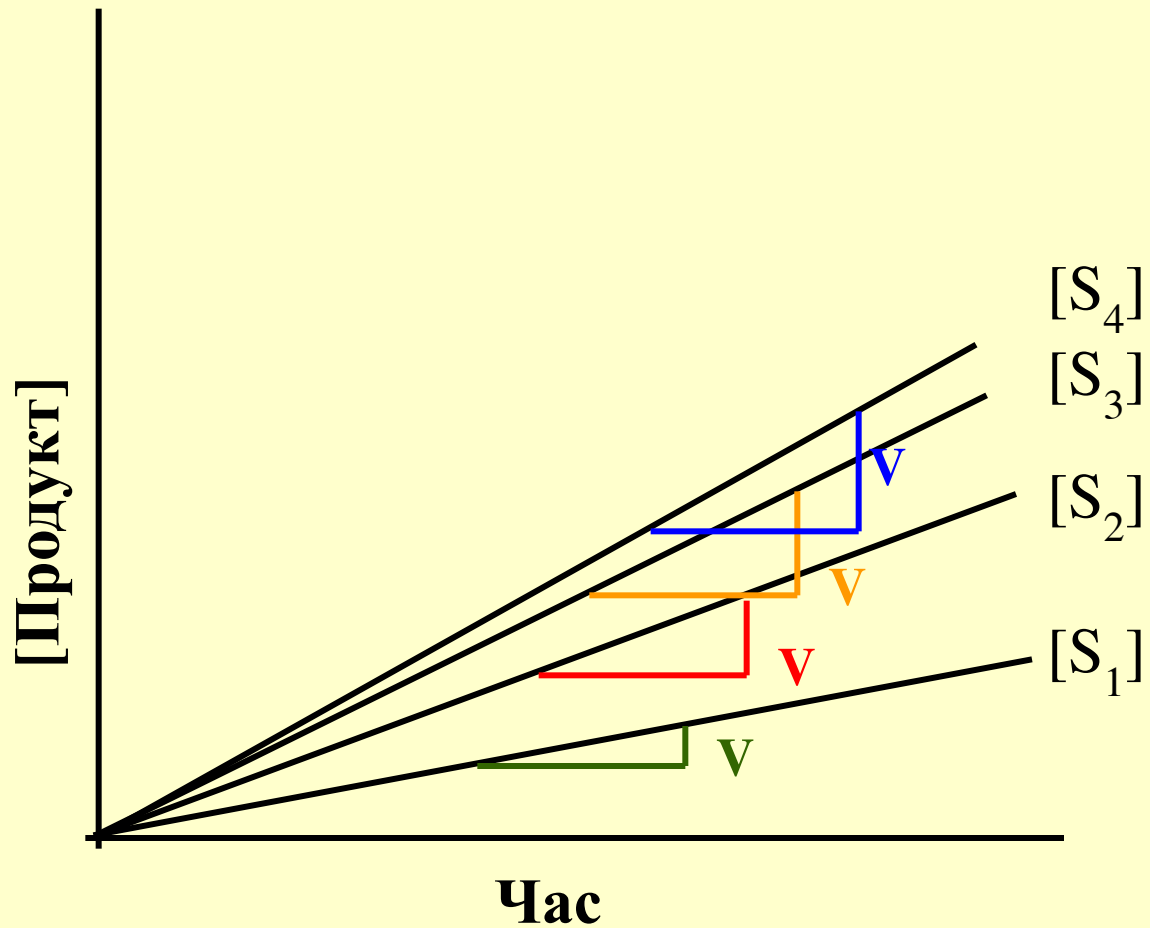


Каталізатор реакції перетворення  
пероксид-радикалів

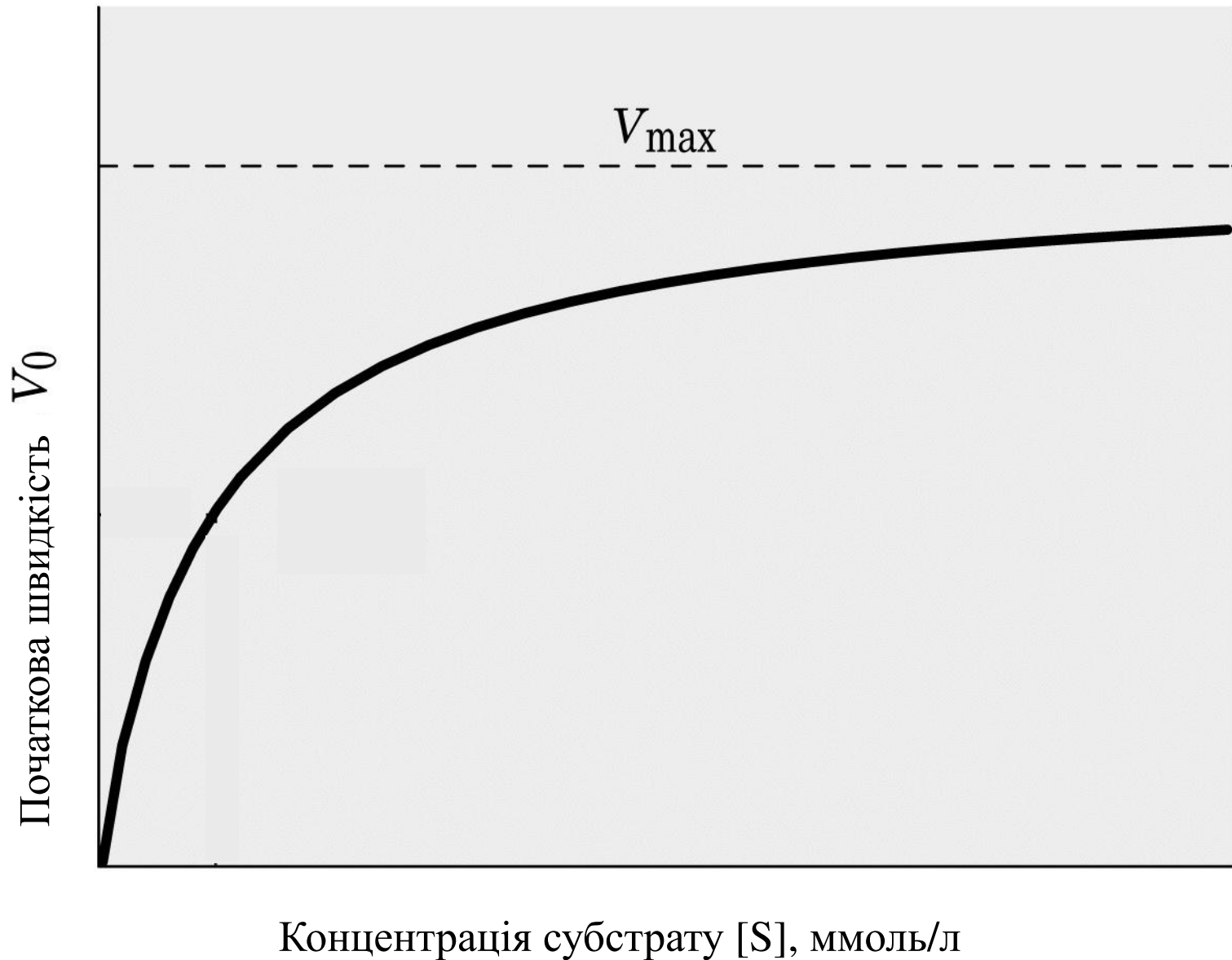


# Ферментативний каталіз

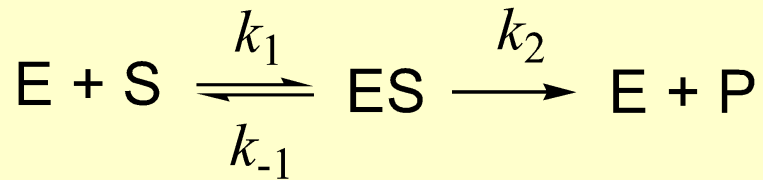
# Залежність швидкості ферментативної реакції від концентрації субстрату



# Залежність швидкості ферментативної реакції від концентрації субстрату



# Схема Міхаеліса – Ментен



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

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

$$V_{\text{утв.}} = \quad V_{\text{розп.}} =$$

$$[ES] = \quad V =$$

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

# 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  $k_2 \ll k_{-1}$ , 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 <sup>-1</sup>
Хімотрипсин	Ацетил-L-триптофанамід	5 000
Лізоцим	Гекса-N-ацетилглюкозамін	6
β-Галактозидаза	Лактоза	4 000
Карбоангідраза	CO <sub>2</sub>	8 000
Пеніциліназа	Бензилпеніцилін	50
Пируваткарбоксилаза	Пируват	400
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1000
	АТФ	60
Аргінін-тРНК-синтетаза	Аргінін	3
	тРНК	0,4
	АТФ	300



## Число оборотів деяких ферментів

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

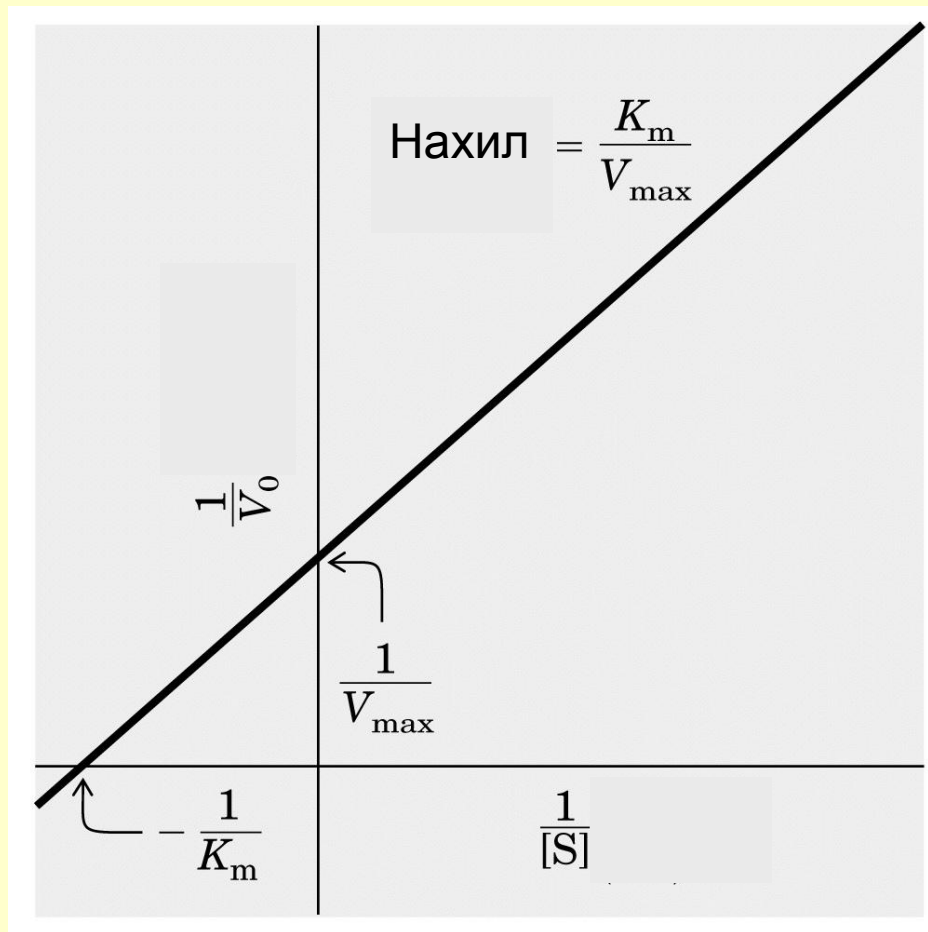
# Каталітична ефективність ензимів

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

# Графік Лайнуівера-Берка

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

$$Y = aX + b$$

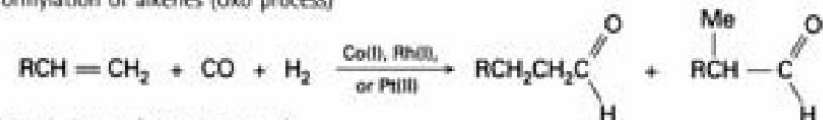




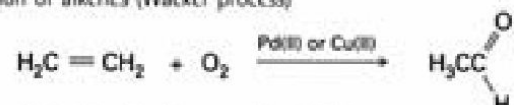
# Industrial use of homogeneous catalysis

Table 17.2 Some homogeneous catalytic processes

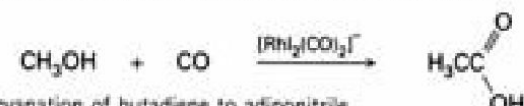
Hydroformylation of alkenes (Oxo process)



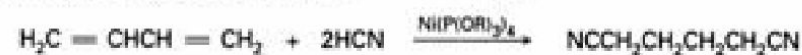
Oxidation of alkenes (Wacker process)



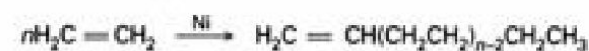
Carbonylation of methanol to acetic acid (Monsanto process)



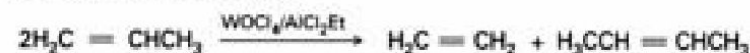
Hydrocyanation of butadiene to adiponitrile



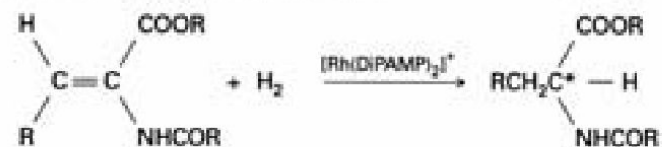
Oligomerization of ethene



Alkene dismutation (olefin metathesis)

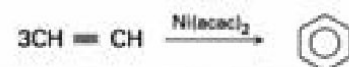


Asymmetric hydrogenation of prochiral alkenes



90 per cent L

Cyclotrimerization of acetylene



**TABLE 1.2 Important Homogeneous Catalytic Reactions**

Common name	Reactant	Product	Metal
Carbonylation	1. Methanol and CO 2. Methyl acetate and CO 3. Methyl acetylene, CO, methanol	1. Acetic acid 2. Acetic anhydride 3. Methyl methacrylate	1. Rh or Co 2. Rh 3. Pd
Hydrocarboxylation	Alkene, water, and CO	Carboxylic acid	All in Chapter 4
Hydroformylation	1. Propylene, CO, H <sub>2</sub> 2. $\alpha$ -alkenes, CO, H <sub>2</sub>	1. <i>n</i> -Butyraldehyde 2. <i>n</i> -Aldehydes	1. Rh or Co 2. Co Chapter 5
1. Hydrocyanation	1. Butadiene and HCN	1. Adiponitrile	1. Ni
2. Hydrosilylation	2. Alkene and R <sub>3</sub> SiH	2. Tetraalkylsilane	2. Pt
3. Hydrogenation	3. Alkene or aldehyde and H <sub>2</sub>	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 <i>p</i> -xylene	Adipic or terephthalic acid	Co, Mn, V
Epoxidation	Propylene	Propylene oxide	Mo
Wacker reaction	Ethylene and O <sub>2</sub>	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

# Доделатъ

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