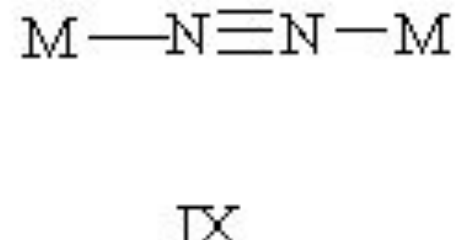
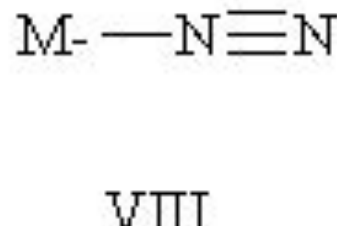
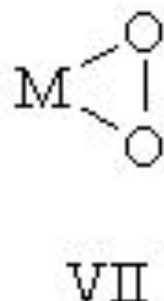
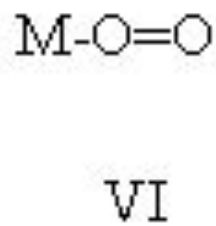
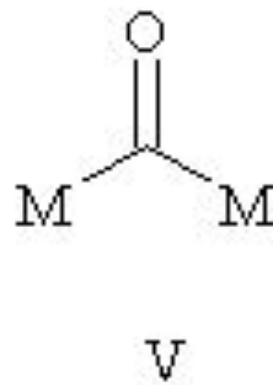
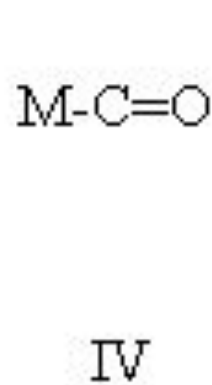
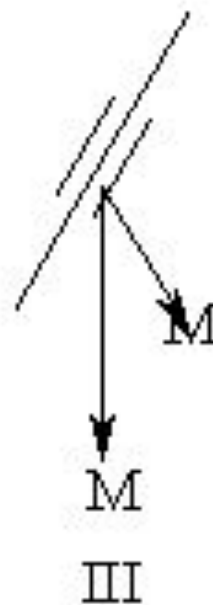
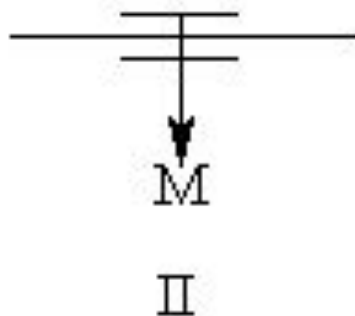
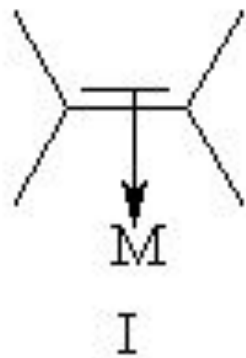


КАТАЛИЗ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ



Выделяют следующие особенности комплексов переходных металлов, определяющих их каталитическую активность:

- способность образовывать комплексы с молекулами различных типов, которые, входя в координационную сферу металла – комплексообразователя, активируются, что обеспечивает легкость их дальнейшего взаимодействия.



Выделяют следующие особенности комплексов переходных металлов, определяющих их каталитическую активность:

- образование комплексов с координирующим ионом или атомом металла понижает энергию связи реагирующих молекул субстратов, что уменьшает энергии активации их последующих реакций по сравнению с некоординированными молекулами.

Выделяют следующие особенности комплексов переходных металлов, определяющих их каталитическую активность:

- в координационной сфере металла молекулы изменяют свои кислотные или основные свойства, и возникает возможность кислотно-основного взаимодействия при тех значениях pH, при которых свободная молекула не реагирует.
- если имеется запрет по симметрии молекулярных орбиталей, препятствующий взаимодействию молекул, то при реакции в координационной сфере металла он может сниматься или значительно ослабляться.
- металлокомплексный катализ позволяет осуществить реакции многоэлектронного окисления и восстановления, в которых молекула субстрата в координационной сфере сразу принимает или отдает несколько электронов.

Основные типы реакций, катализируемых комплексами металлов

- Гидрирование: металлокомплексы на основе платиновых металлов, иридиевые и комплексы, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, катализаторы Циглера – Натты, также гидриды металлоценов
- Синтезы с участием оксида углерода: октакарбонил Co , фосфиновые и фосфитные комплексы Rh , $\text{Ni}(\text{CO})_4$
- Полимеризация, димеризация, олигомеризация олефинов и ацетиленов: катализаторы Циглера – Натты и др.
- Окисление углеводородов в карбонильные соединения и эпоксиды: комплексы Pd , гексакарбонил молибдена $\text{Mo}(\text{CO})_6$ или ацетилацетонат ванадила $\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)_2$.

Последовательность осуществления металлокомплексного катализа

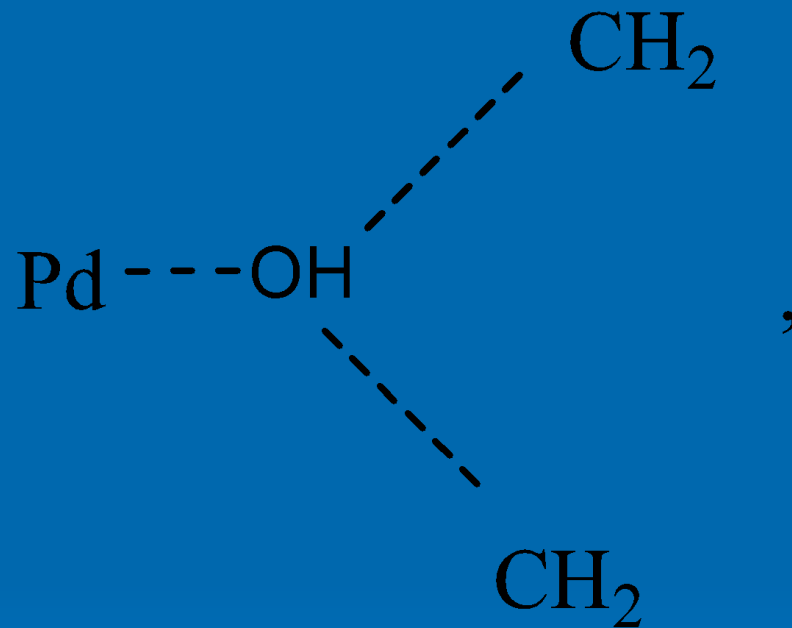
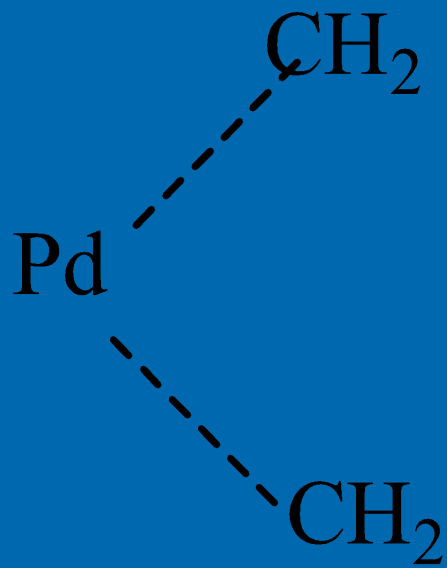




катализатором является комплексное соединение $PdCl_2$. При этом протекают следующие стадии:

- 1) $PdCl_2(C_2H_4)(OH^-) \rightarrow PdCl_2(C_2H_4OH)$ (B_1)
- 2) $PdCl_2(C_2H_4OH)^- \rightarrow PdCl_2 + CH_3CHO + H^+$ (B_2)

□ B_1 , B_2 – окисленная и восстановленная форма палладия соответственно.



**ассоциативный
комплекс**

Каталитическая активность

$$\Delta \lg \Phi = -\alpha \Delta \lg a$$

где a – каталитическая активность; Φ – отражает величину свободной энергии металл-лигандного комплекса – снижение закомплексованности (например для PdX_4^{2-} , в ряду $\text{X}^- = \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{F}^-$ повышается активность с понижением закомплексованности атомов палладия).

$$\alpha = \frac{\lg a_{\text{Cl}^-} - \lg a_{\text{Br}^-}}{\lg \Phi_{\text{Cl}^-} - \lg \Phi_{\text{Br}^-}} = \frac{-5 - (-6,2)}{12,24 - 15,74} = -0,34 \pm 0,06$$

КАТАЛИЗ В ЖИВОЙ ПРИРОДЕ



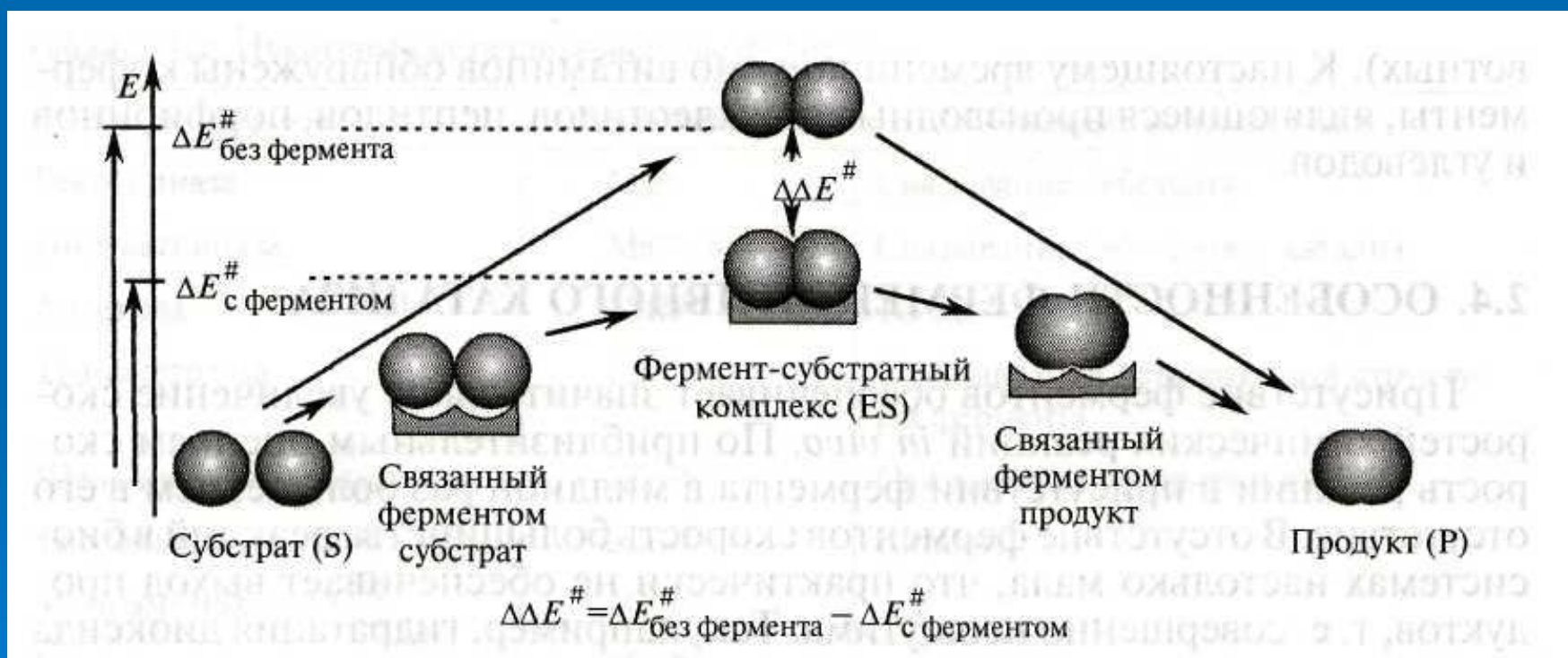
Ферменты

- ▣ **Ферменты** (или **энзимы**) представляют собой высокоспециализированный класс белков, обеспечивающих высокие скорости химических реакций, протекающих в клетках живых организмов.
- ▣ Слово «фермент» происходит от латинского *fermentum* – закваска; другое установившееся название ферментов – энзимы – происходит от греческого *en zyme* – в дрожжах (термин предложил Ф. В. Кюне в 1878 г.)

Классификация ферментов

№ класса	Название классов	Типы катализируемых реакций
1	Оксидоредуктазы	Окислительно-восстановительные реакции
2	Трансферазы	Перенос групп
3	Гидролазы	Гидролиз
4	Лиазы	Расщепление негидролитическим путем связей С–С, отщепление групп с образованием двойной связи, присоединение по двойной связи
5	Изомеразы	Реакции изомеризации
6	Лигаза (синтеазы)	Химические взаимодействия молекул с использованием энергии АТФ (или других высокоэнергетических соединений)

энергии активации реакции за счет ферментативного катализа (индекс # означает переходное состояние)



Примеры использования иммобилизованных ферментов и клеток на их основе в разных отраслях промышленности

Фермент или клетка	Носитель	Использование
Галактозидаза	Шарики из стекла	Безлактозное молоко
Ксилоизомераза	Даулит А-7, амберлит IRA904	Смесь глюкозы и фруктозы
Аминоацилаза	Сефадекс	Получение чистых L-аминокислот из рацемических смесей
Клетки <i>E. coli</i> , аспартатаминоацилаза	Полиакриламидный гель	Получение L-аспартата
Клетки <i>E. coli</i> , пенициллинамидаза	То же	Получение 6-аминопенициллановой кислоты