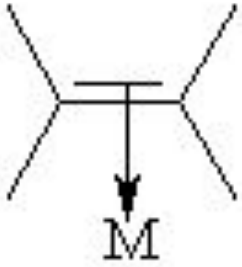
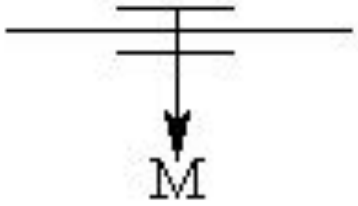
КАТАЛИЗ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

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

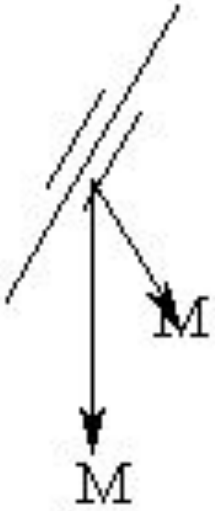
- способность образовывать комплексы с молекулами различных типов, которые, входя в координационную сферу металла – комплексообразователя, активируются, что обеспечивает легкость их дальнейшего взаимодействия.



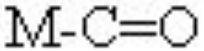
I



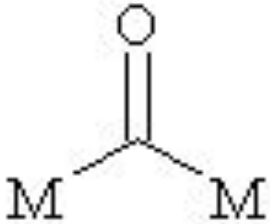
II



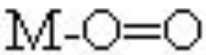
III



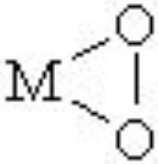
IV



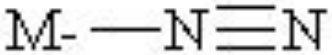
V



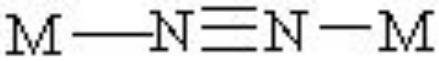
VI



VII



VIII



IX

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, $Al(C_2H_5)_3$, катализаторы Циглера – Натты, также гидриды металлоценов
- Синтезы с участием оксида углерода: октакарбонил Co, фосфиновые и фосфитные комплексы Rh, $Ni(CO)_4$
- Полимеризация, димеризация, олигомеризация олефинов и ацетиленов:катализаторы Циглера – Натты и др.
- Окисление углеводородов в карбонильные соединения и эпоксиды:комплексы Pd, гексакарбонил молибдена $Mo(CO)_6$ или ацетилацетонат ванадила $VO(C_3H_7O_2)_2$.

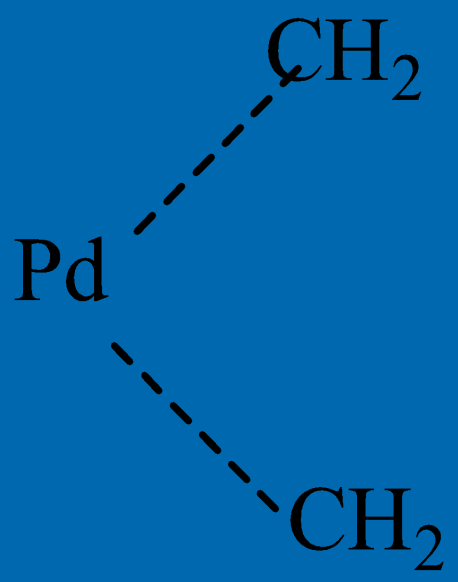
Последовательность осуществления металлокоплексного катализа

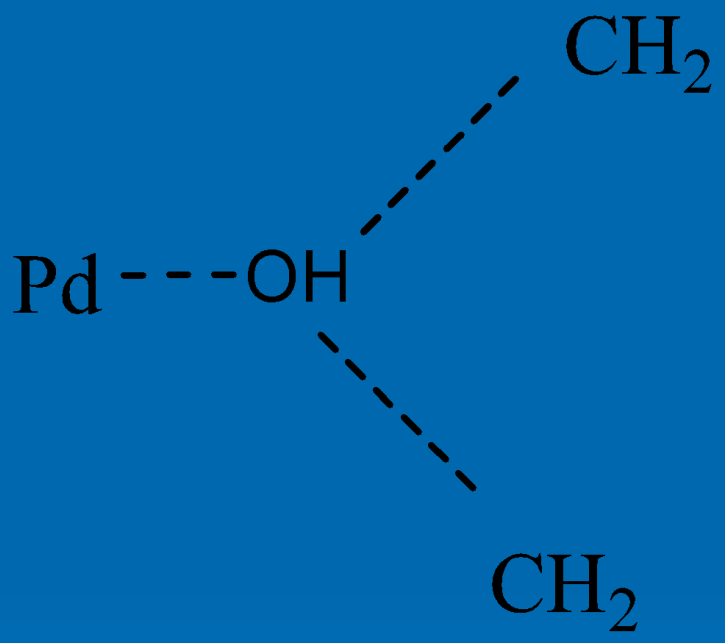
$C_2H_4 + O_2 = CH_3CHO$ (уксусный ангидрид–ацетальдегид)

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

1) $PdCl_2(C_2H_4)(OH^-)$ $PdCl_2(C_2H_4OH)$ ($Б_1$)
2) $PdCl_2(C_2H_4OH)^-$ $PdCl_2 + CH_3CHO + H^+$ ($Б_2$)

- $Б_1$, $Б_2$ – окисленная и восстановленная форма палладия соответственно.





,

ассоциативный комплекс

Каталитическая активность

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

где *a* – каталитическая активность; *Ф* – отражает величину свободной энергии металл-лигандного комплекса – снижение закомплексованности (например для PdX^{2-}_4, в ряду $X^- = Br^-$, Cl^-, F^- повышается активность с понижением закомплексованности атомов палладия).

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

КАТАЛИЗ В ЖИВОЙ ПРИРОДЕ

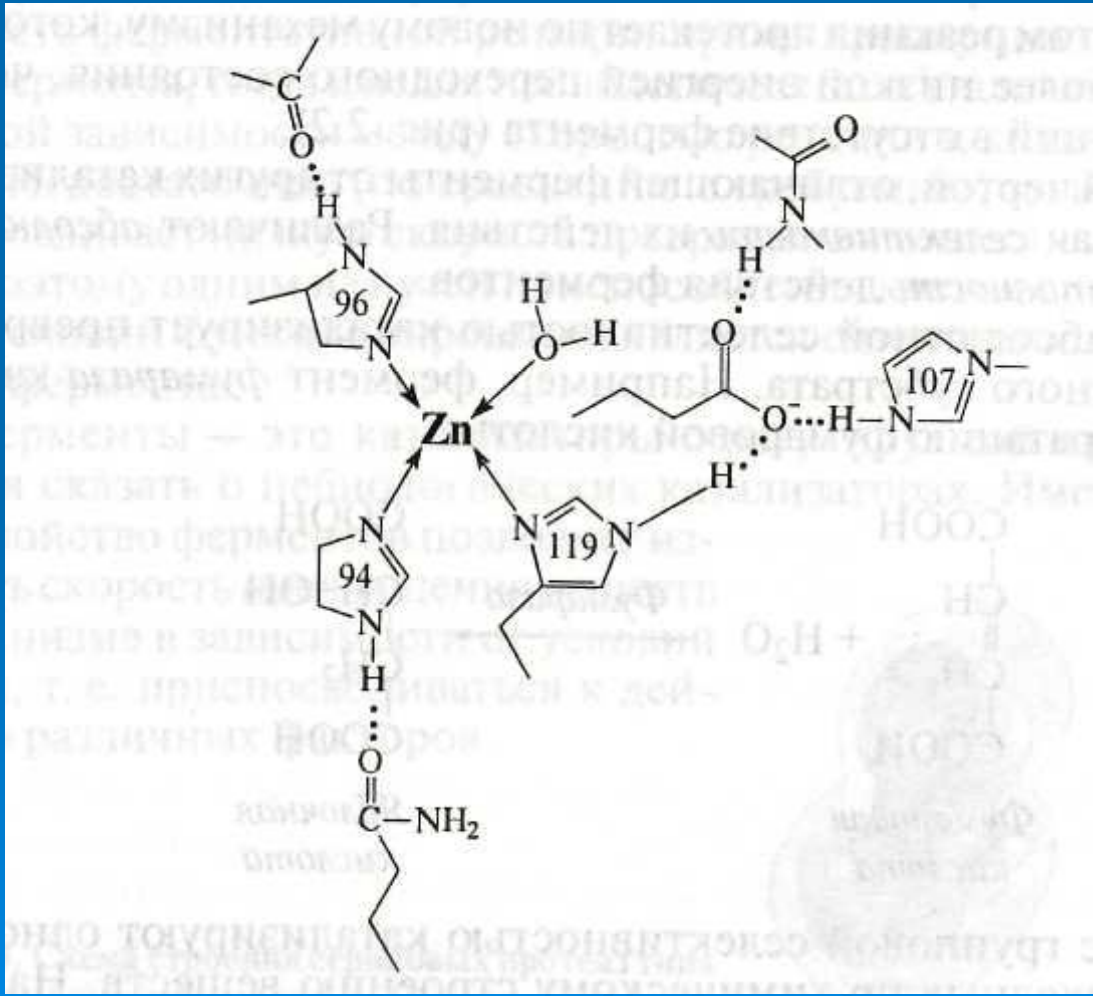
Ферменты

- ***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.)

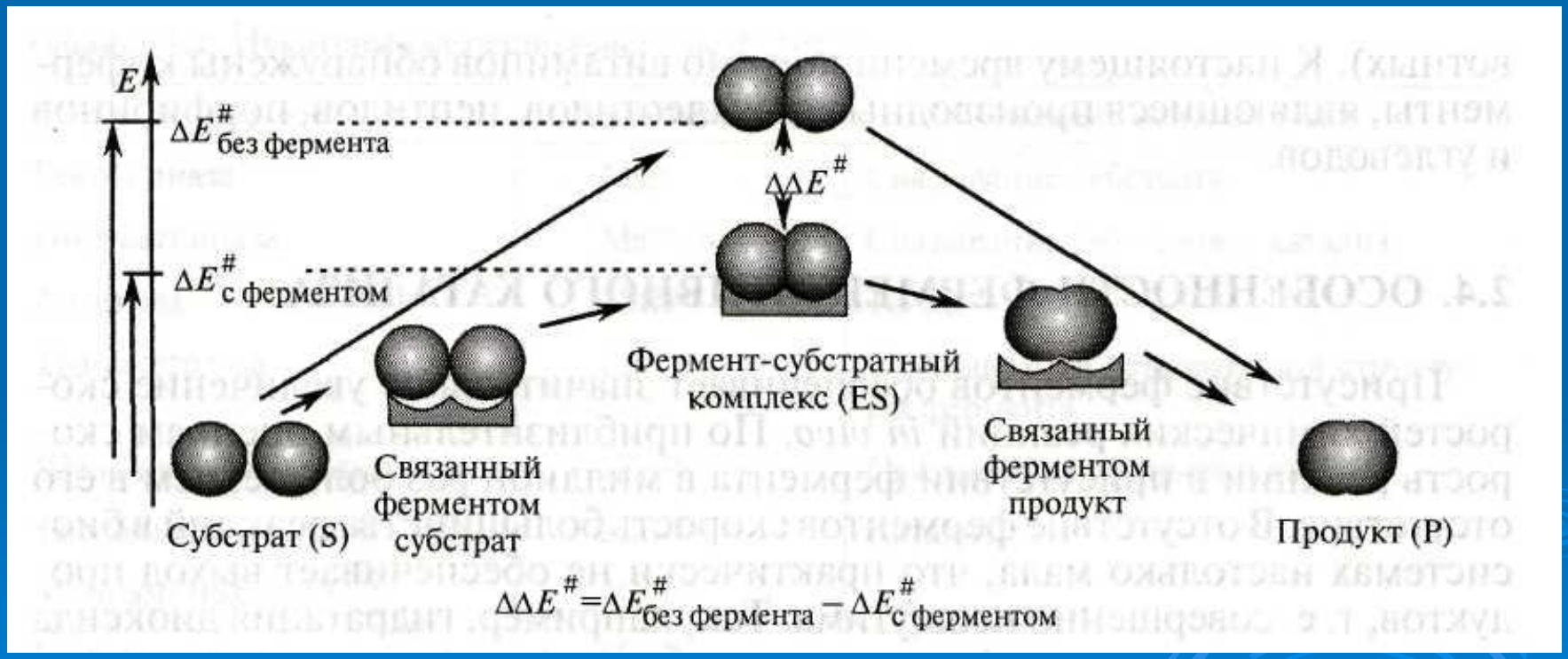
Классификация ферментов

№ 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	Лигазы (синтеазы)	Химические взаимодействия молекул с использованием энергии АТФ (или других высокоэнергетических соединений)

Хелатированный цинк (П) в активном центре карбоангидразы



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
Ксилозоизомераза	Даулит А-7, амберлит IRA904	Смесь глюкозы и фруктозы
Аминоацилаза	Сефадекс	Получение чистых L-аминокислот из рацемических смесей
Клетки *E. coli*, аспартатаминоацилаза	Полиакриламидный гель	Получение L-аспартата
Клетки *E. coli*, пенициллинамидаза	То же	Получение 6-аминопенициллановой кислоты