

Катализ

Лекция 6

Катализ

- В общем случае **катализ** это ускорение реакции под действием особых химических соединений – **катализаторов**.
- **Катализатор** – это вещество или тело, которые **вступают** в реакцию в одной или нескольких стадий и **выходит** в конце реакции **в неизменном виде**.

Катализаторы

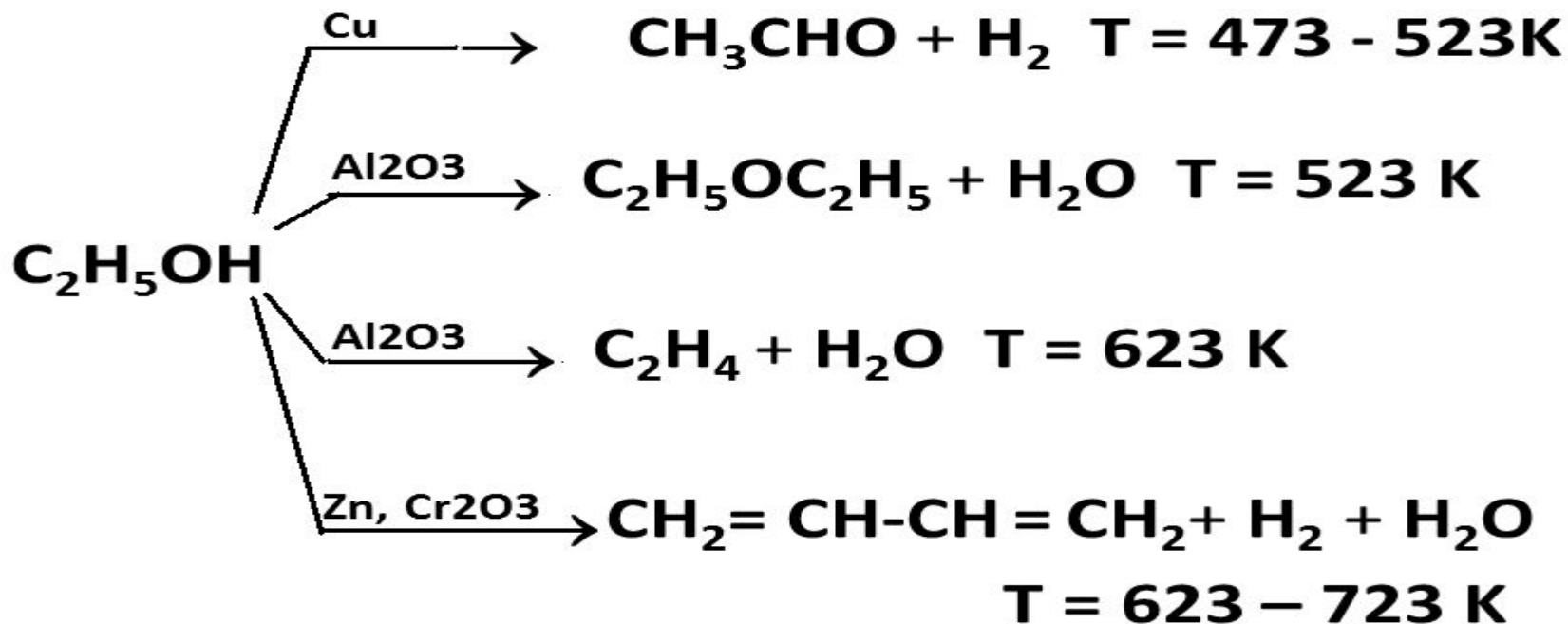
- Если катализатор **не выходит в неизмен-ном виде**, а расходуется в побочных реакциях, то такие стадии реакции называются **стадиями отравления катализатора (ингибирования)** и вещества, способствующие протеканию побочных реакций называются **каталитическими ядами**

Классификация каталитических процессов

По фазовому составу каталитические реакции делятся:

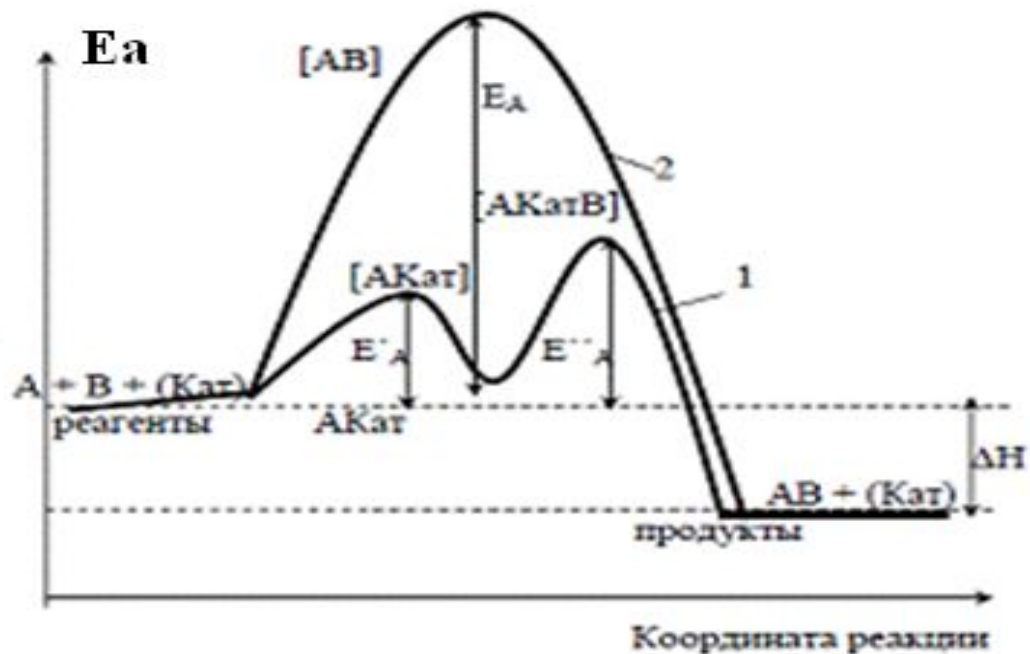
- **Гомогенный катализ** (Исходные вещества и катализатор находятся в одной фазе)
- **Гетерогенный катализ** (Реакционная смесь и катализатор находятся в разных фазах). Реакция протекает на границе двух фаз, например, **газ – твердый катализатор**
- **Ферментативный катализ** (Занимает промежуточное положение между гомогенным и гетероген-ным катализом, часто относят к микрогетерогенному)

Гетерогенный катализ



Вывод: Каждый катализатор ускоряет только конкретную реакцию или конкретный тип реакций.

Механизм действия катализаторов



Потенциальная кривая для некаталитической (1) и каталитической (2) реакции

$$E_a(\text{некат}) \sim E'_a + E''_a$$

Эффективность катализатора

- В гомогенном катализе мерой активности является **число оборотов реакции n_k (TOF)**, т.е. количество молекул, превращающихся за единицу времени на одном активном центре : **$n_k = W/S_{\text{кат}}$** ; S [моль/л]
- В гетерогенном катализе – **удельная активность $a = W/S_{\text{кат}}$** или **$a = W/m_{\text{кат}}$**

Эффективность катализатора

- **Интегральная избирательность или селективность** – отношение количества целевого продукта к теоретически возможному из взятого количества исходного вещества: $\beta = C_{\text{пр}} / C_{\text{пр, теор}} * 100\%$
- Самой высокой селективностью обладают **ферменты и ряд гомогенных катализаторов (95-100%)**. Для гетерогенного катализа β обычно ниже (**~70%**).

Виды гомогенного катализа

- **Кислотно – основной** (Катализатор – кислота или основание)
- **Металло –комплексный** (катализатор – ионы или металл, металлокомплексные соединения)
- **Ферментативный** (биокатализаторы - ферменты)

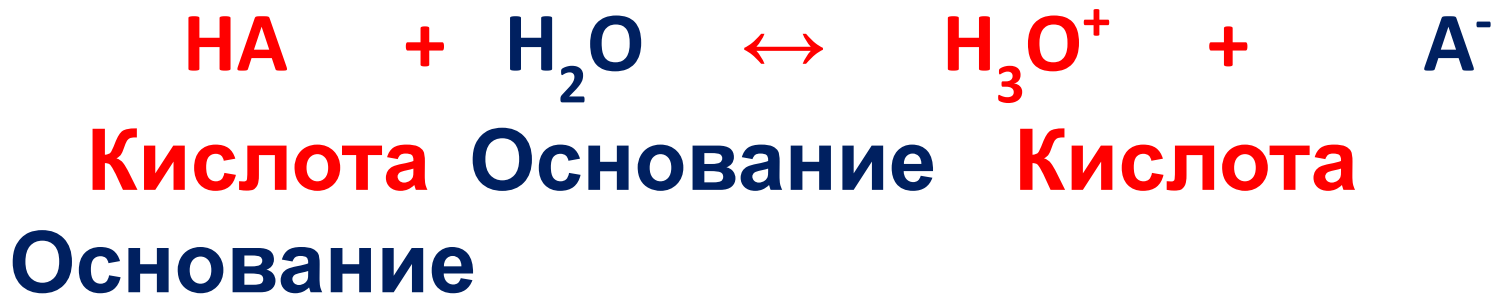
Кислотно – основной гомогенный катализ

Кислотно – основной катализ

- По С.Аррениусу (1884 г) кислота – это соединение, образующее при диссоциации в воде ионы водорода H_3O^+ , а основание – это соединение, образующее при диссоциации в воде гидроксид - ионы OH^-
- **Недостаток** – применимо только для водных растворов

Кислотно – основной катализ

- По Дж.Брестеду и Т.Лоури (1923 г) кислота – это вещество, являющее **донором протона**, а основание – вещество, являющее **акцептором протона**. В растворе существует кислотно – основное равновесие:



Кислотно – основной катализ

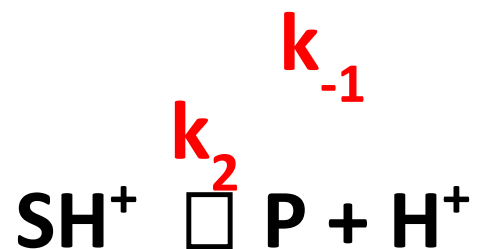
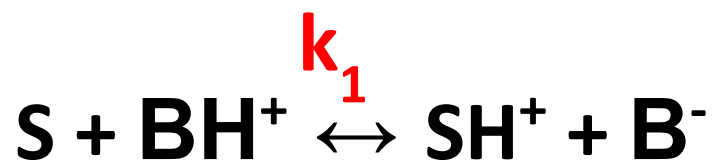
- По Г.Льюису кислота – это акцептор неподеленной пары электронов, а основание вещество, являющее донором электронной пары.
- **Кислотами** Льюиса являются такие соединениями, как **FeCl_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , BF_3**



- **Основания:** **NH_3 , N_2H_4 , NO_3^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$**



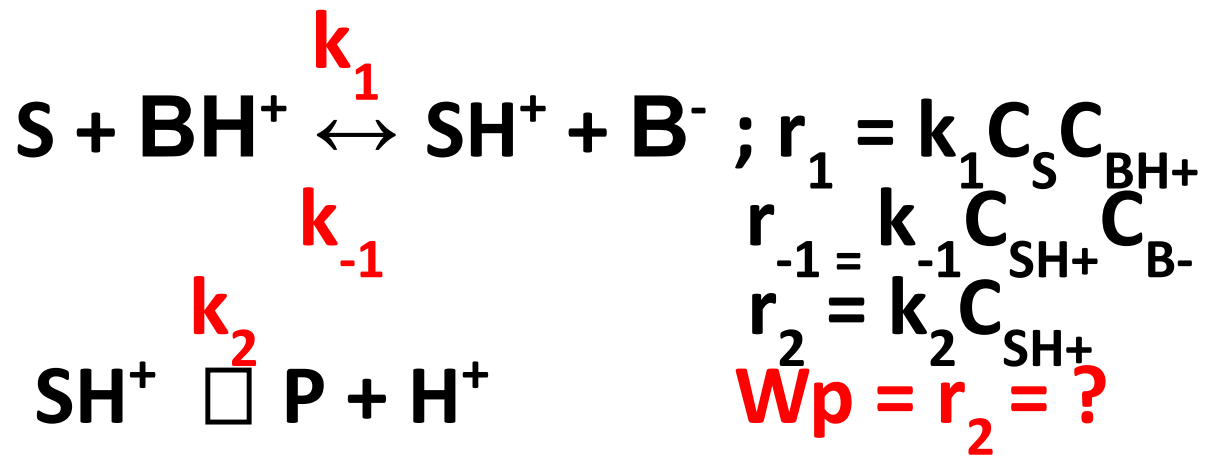
Общий механизм кислотно – основного катализа



$\text{B}^- + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{k_3} \text{BH}^+$ - протекает быстро и не может быть лимитирующей стадией.

Стадия протекающая после лимитирующей не входит в кинетическое уравнение реакции

Вывод уравнения



Применим метод МКСК : $W_{SH^+} = 0$

$$W_{SH^+} = r_1 - r_{-1} - r_2 = k_1 C_S C_{BH^+} - k_{-1} C_{SH^+} C_{B^-} - k_2 C_{SH^+} = 0$$

$$C_{SH^+} = k_1 C_S C_{BH^+} / (k_{-1} C_{B^-} + k_2) \text{ и окончательно:}$$

$$W_p = r_2 = k_1 k_2 C_S C_{BH^+} / (k_{-1} C_{B^-} + k_2)$$

Анализ уравнения

- $$W_p = k_1 k_2 C_S C_{BH^+} / (k_{-1} C_{B^-} + k_2)$$

1. Предположим, что $k_{-1} C_{B^-} \ll k_2$ и получим:

$$W_p = k_1 k_2 C_S C_{BH^+} / k_2 = k_1 C_S C_{BH^+}$$

Вывод: лимитирующая стадия первая (k_1)

Скорость реакции имеет первый порядок по катализатору BH^+ ($n=1$), что подтверждает **каталитический характер реакции**

Это случай - общего кислотного (неспецифического) катализа.

Итоги по общему кислотно – основному катализу

- **Общий кислотный катализ** . В этом случае катализатором являются кислоты Бренстеда, т.е. **НА (или ВН^+)**:



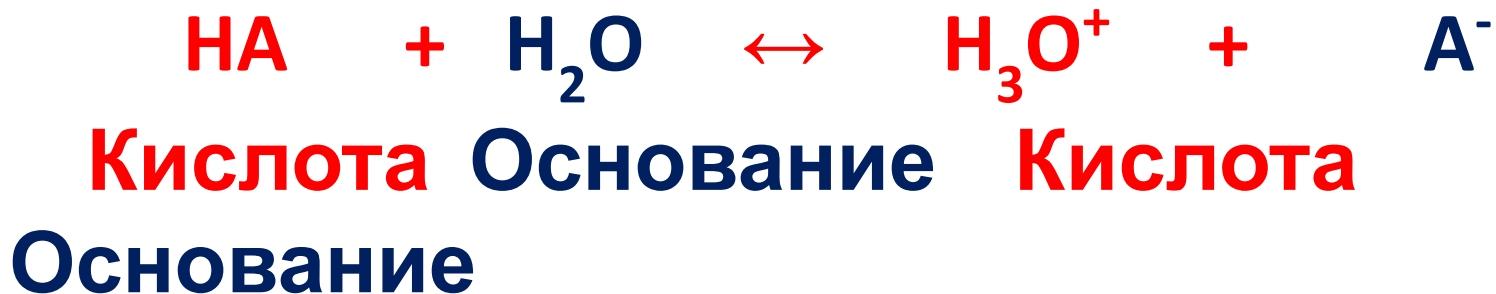
- **Общий основной катализ** . В этом случае катализатором являются основания Бренстеда, т.е. **В** :



Лимитирующая стадия – это первая стадия образования **SH^+** или **S^-**

Кислотно – основной катализ

- По Дж.Брестеду и Т.Лоури (1923 г) кислота – это вещество, являющее **донором протона**, а основание – вещество, являющее **акцептором протона**. В растворе существует кислотно – основное равновесие:

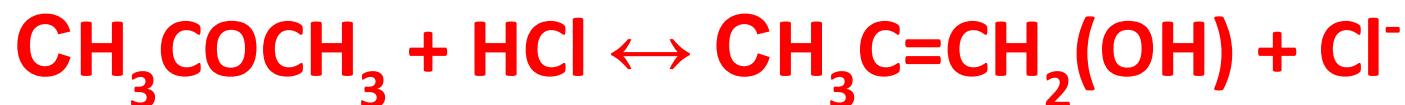


Общий (Неспецифический) кислотный катализ

$$W_p = k_1 C_S C_{BH^+} = k_{\text{набл}} C_S ; k_{\text{набл}} = W_p / C_S ;$$

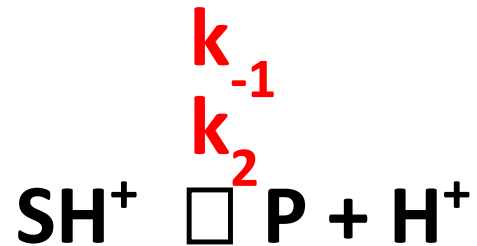
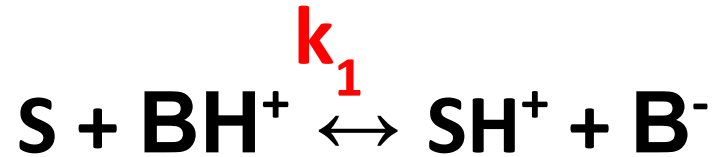
$$k_{\text{набл}} = k'_1 C_{B'H^+} + k''_1 C_{B''H^+} = \sum k_i C_{BiH^+}$$

Например реакция йодирования
ацетона:



$$k_{\text{набл}} = k'_1 C_{\text{HCl}} + k''_1 C_{\text{HJ}} + k'''_1 C_{\text{H}_2\text{O}}$$

Вернемся к общей схеме



$$W_p = r_2 = \frac{k_1 k_2 C_S C_{BH^+}}{(k_{-1} C_{B^-} + k_2)}$$

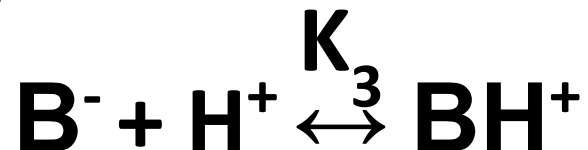
2 случай: $k_{-1} C_{B^-} \gg k_2$

2. При условии $k_{-1}C_{B^-} \gg k_2$ и получим:

$$W_p = k_1 k_2 C_S C_{BH^+} / k_{-1} C_{B^-} = k_2 (k_1 / k_{-1}) * C_S C_{BH^+} / C_{B^-}$$

$$W_p = k_2 K_1 * C_S C_{BH^+} / C_{B^-}$$

Воспользуемся третьей стадией
регенерации катализатора



В растворе вместо C_i надо
использовать активность ионов a_i
 $= \gamma_i * C_i$

$$K_3 = a_{\text{BH}^+} / a_{\text{B}^-} a_{\text{H}^+} = C_{\text{BH}^+} / C_{\text{B}^-} a_{\text{H}^+}^* (\gamma_{\text{B}^-} / \gamma_{\text{BH}^+})$$

Обратите внимание, что мы оставили a_{H^+}

Отсюда получим, что

$$C_{\text{BH}^+} / C_{\text{B}^-} = K_3 a_{\text{H}^+}^* \gamma_{\text{B}^-} / \gamma_{\text{BH}^+} \text{ и окончательно}$$

$$W_p = k_2 K_1 K_3 C_s a_{\text{H}^+}^* \gamma_{\text{B}^-} / \gamma_{\text{BH}^+}$$

Этот случай называют
специфическим кислотным
катализом

Реакции специфического кислотно – основного катализа

- **Специфический кислотный катализ.** В этом случае катализатором являются кислоты **Аррениуса**, т.е. ионы H_3O^+ :



- **Специфический основной катализ.** В этом случае катализатором являются основания **Аррениуса**, т.е. ионы OH^- :



Лимитирующей стадией является вторая стадия – распада SH^+ или S^-

Специфический кислотный катализ в разбавленных растворах

$$W_p = k_2 K_1 K_3 C_s a_{H^+} \gamma_{B^-} / \gamma_{BH^+}$$

В разбавленных растворах

$\gamma_{B^-} / \gamma_{BH^+} = 1$ и $a_{H^+} = C_{H^+}$, тогда получим:

$$W_p = k_2 K_1 K_3 C_s C_{H^+} = k_{\text{набл}} C_s C_{H^+}$$

Лимитирующая стадия вторая и скорость реакции зависит от C_{H^+}

Кислотно – основной катализ

- По С.Аррениусу (1884 г) кислота – это соединение, образующее при диссоциации в воде ионы водорода H_3O^+ , а основание – это соединение, образующее при диссоциации в воде гидроксид - ионы OH^-

Специфический кислотный катализ в концентрированных растворах

$$W_p = k_2 K_1 K_{a3} C_S a_{H^+} \gamma_{B^-} / \gamma_{BH^+} = k_{\text{набл}} C_S (a_{H^+} \gamma_{B^-} / \gamma_{BH^+})$$

- Гаммет ввел новую функцию называемую – **КИСЛОТНОСТЬ**: $h_0 = a_{H^+} \gamma_{B^-} / \gamma_{BH^+}$ или

функция кислотности $H_0 = -\ln(a_{H^+} \gamma_{B^-} / \gamma_{BH^+})$

Окончательно: $W_p = k_{\text{набл}} C_S h_0$

Функция H_0 является аналогом **pH**, который работает в области существенно большем чем значений pH – 0-14. (**pH** со стрелочками)

Функция кислотности Гаммета для сильных кислот

- Примеры H_0 для сверхсильных кислот с $H_0 < -12$

Соединение	H_0	Соединение	H_0
• HF/SbF ₅	-28	HF/BF ₃	-15/-14
• SbF ₅ /HSO ₃ F	-23/-26.5	CF ₃ SO ₃ H	-14.1
• HF	-15	100% H ₂ SO ₄	-11.9
• HCl/AlCl ₃	-15/-14		

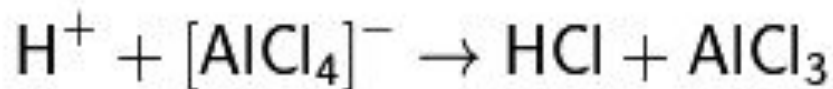
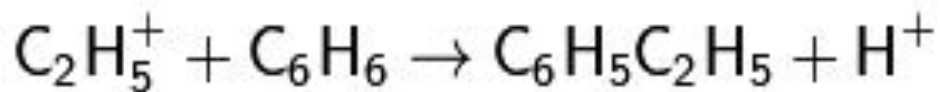
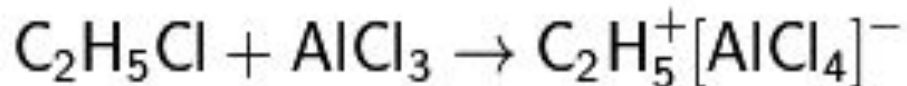
•

- G. A. Olah, *J. Org. Chem.*, 2005, 70, 2413

Реакции электрофильно – нуклеофильного катализа

- **Электрофильный катализ**. В этом случае катализаторами являются **кислоты Льюиса** и механизм включает образование с одним из реагентов донорно – акцепторных связей.

- Примеры: - реакция Фриделя – Крафта –



Реакции электрофильно – нуклеофильного катализа

- **Нуклеофильный катализ.** В этом случае катализаторами являются **основания Льюиса: амины, R_3N , R_2NH , RNH_2** .
- Принято обозначать нуклеофильное замещение символом **S_N2** и для мономолекулярного замещения **S_N1** .
- Напомним, что по Г.Льюису кислота – это акцептор неподеленной пары электронов, а основание вещество, являющее донором электронной пары.

Суперкислоты

- Термин суперкислота введён Джеймсом Конантом в 1927 году для классификации более сильных кислот, чем обычные минеральные кислоты. В 1994 году Джордж Олах был удостоен Нобелевской премии[1] за своё исследование суперкислот и их применения в прямом наблюдении карбкатионов.

Суперкислоты

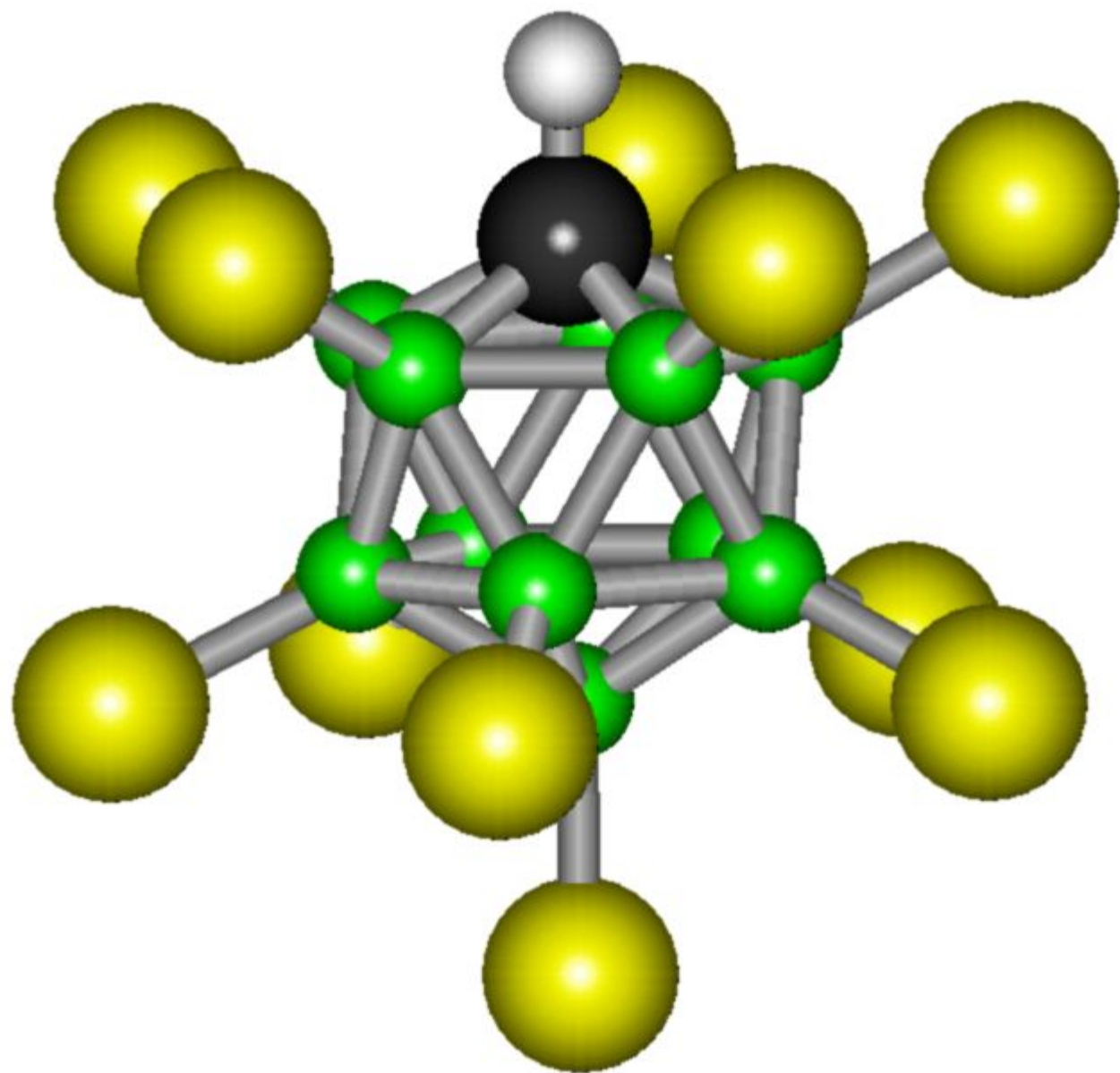
- Магическая кислота получила своё название за исключительную способность растворять воск. Она является смесью пentaфторида сурьмы, который является кислотой Льюиса, и фторсульфоновой кислоты — кислоты Брёнстеда.
- Сильнейшей суперкислотной системой является **гексафторсурьмяная кислота**, смесь плавиковой кислоты и пentaфторида сурьмы $[\text{H}^+ \text{SbF}_6^-]$.
- **Фторсурьмяная кислота** в $2 \cdot 10^{19}$ раз сильнее 100%-ой серной кислоты

Протонные суперкислоты

- К простым **суперкислотам** относят трифторметансульфоновую (**$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$**), хлорную, хлорсульфоновую, пентафторэтансульфоновую, фторсульфоновую (**FSO_3H**) кислоты.
- Во многих случаях суперкислота является не одиночным соединением, а смесью соединений, совмещаемых для достижения высокой кислотности.

Карборановая кислота

- Карборановая кислота — самая сильная кислота (суперкислота) из допускающих возможность хранения в специальных сосудах.
- Химическая формула — $\text{H}(\text{CNB}_{11}\text{Cl}_{11})$. Карборановая часть молекулы имеет икосаэдрическую структуру.
- Карборановая кислота приблизительно в миллион раз сильнее концентрированной серной кислоты и позволяет растворять не только металлы, но и стекло, при достаточно долгом воздействии.



МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ КАТАЛИЗ

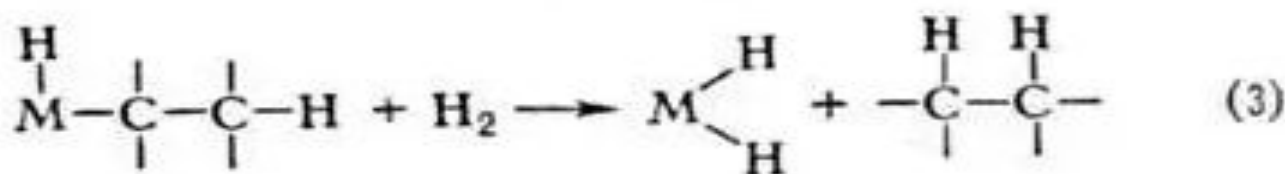
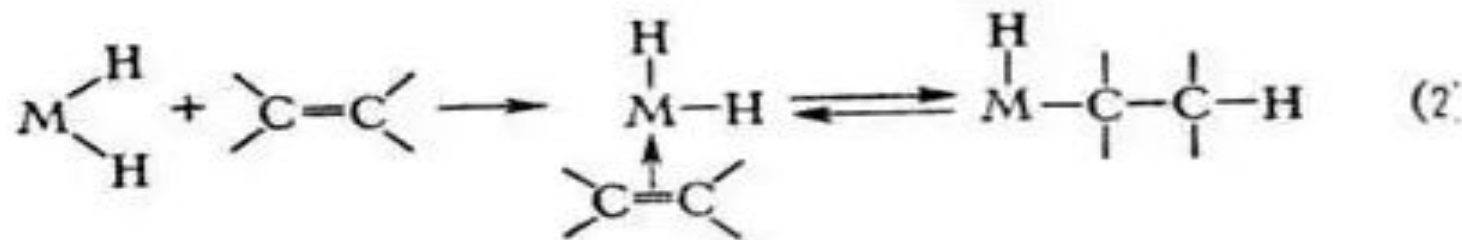
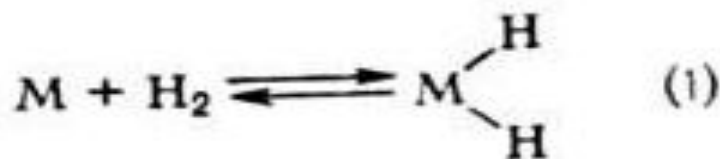
- Основан на взаимодействии субстрата с реагентом в координационной сфере комплекса металла.

Металлокомплексный катализ может осуществляться под действием гомогенных и гетерогенных металлокомплексных

катализаторов.

- Основные типы реакций, катализируемых комплексами металлов: гидрирование,

Механизм металлокомплексного катализа на примере гидрирования.



Стадия (2) является ключевой также в реакциях изомеризации, гидросилилирования и гидроформилирования олефинов.

Ферментативный катализ

Ферменты — высокоэффективные катализаторы. Они повышают скорость катализируемой реакции в 10^{12} раз и более.

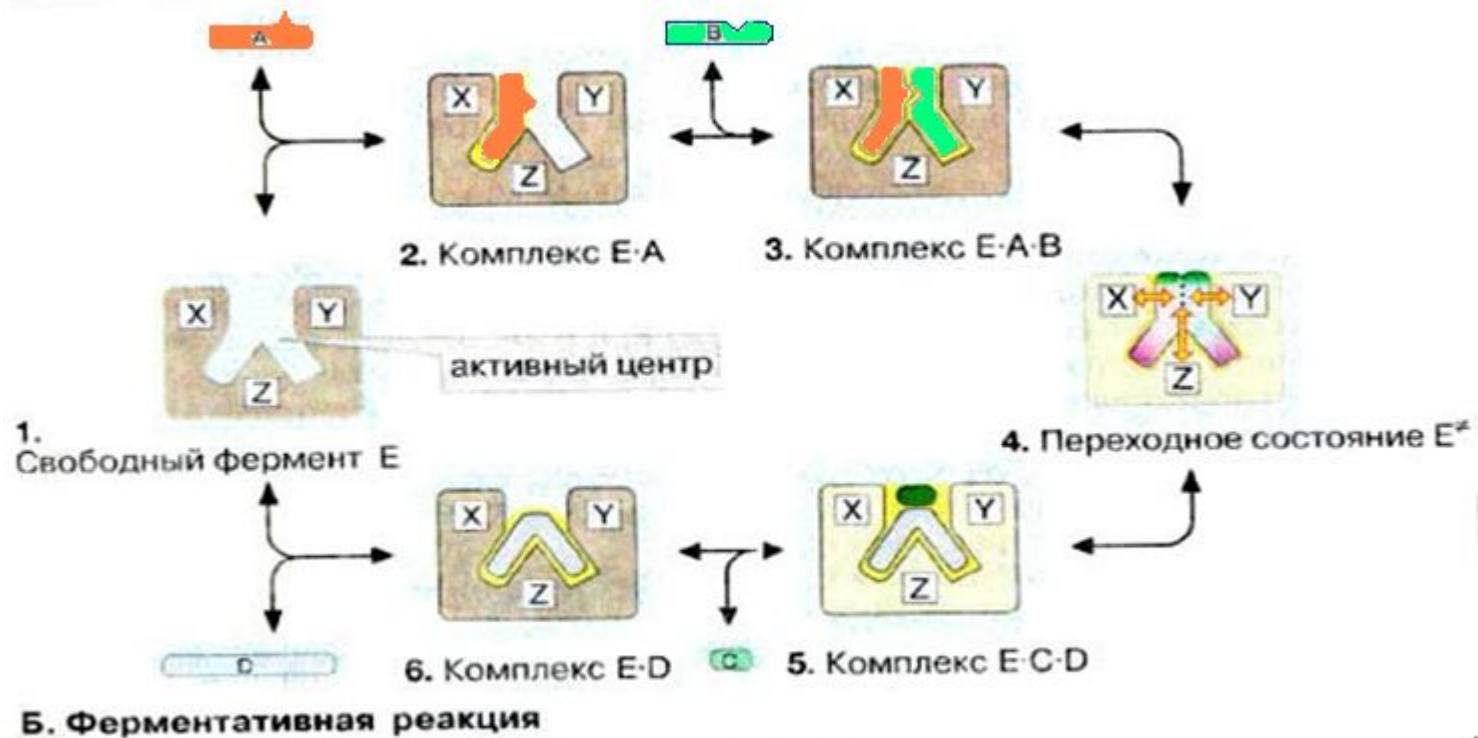
В качестве примера рассмотрим не ферментативную реакцию в растворе: **$A + B \rightarrow C + D$**



Неферментативный катализ

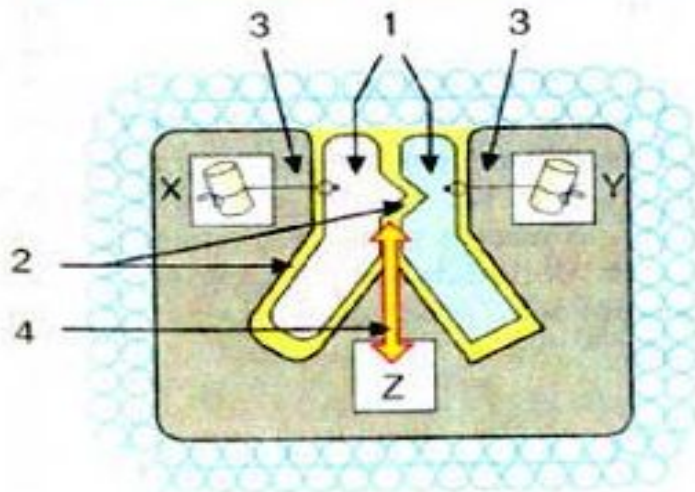
- Вещества А и В в растворе окружены оболочкой из молекул воды (**гидратной оболочкой**) и под действием теплового движения перемещаются случайным образом. Они могут вступать в реакцию друг с другом только в том случае, когда сталкиваются в благоприятной ориентации, что маловероятно и происходит редко.
- В растворе большая часть **Е_a** расходуется на **преодоление гидратных оболочек** между **А и В**, сближение реагентов и другие химические процессы, в которых эти реагенты участвуют.

Ферменты специфически связывают реагенты в активном центре. При этом субстраты ориентируются таким образом, что приобретают оптимальное положение для образования переходного состояния. Кроме того, связывание субстрата в активном центре приводит к удалению **гидратной оболочки субстрата**

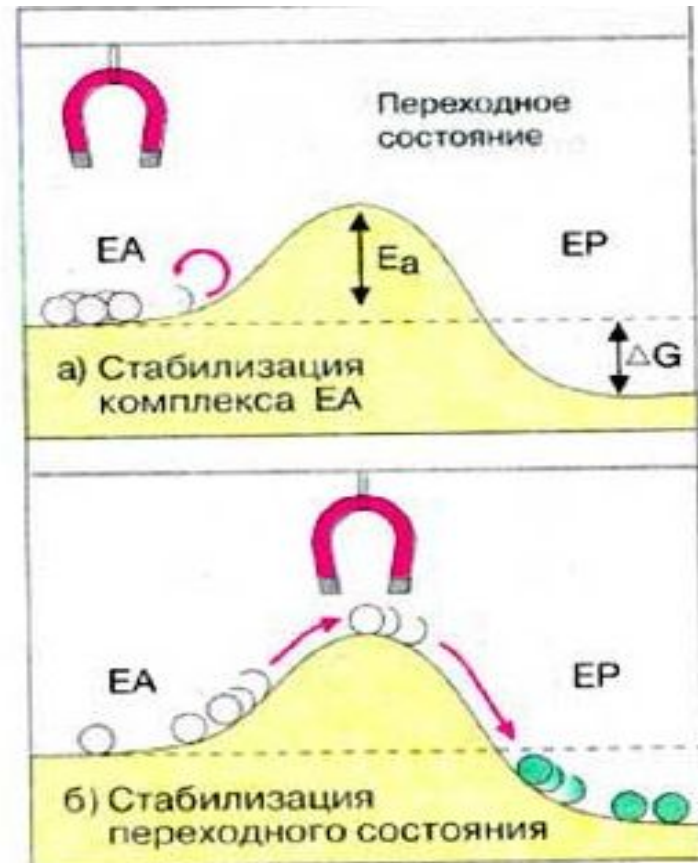


Основы ферментативного катализа

- 1 Сближение и ориентация субстратов
- 2 Исклучение воды
- 3 Стабилизация переходного состояния
- 4 Перенос группы



В. Основы ферментативного катализа



Основные стадии катализа



1. Присоединение субстрата (S) к ферменту (E) с образованием фермент – субстратного комплекса ES.
2. Преобразование фермент – субстратного комплекса в один или несколько переходных комплексов (E-X) за одну или несколько стадий
3. Превращение переходного комплекса в комплекс фермент – продукт (E-P)
4. Отделение конечных продуктов от фермента.

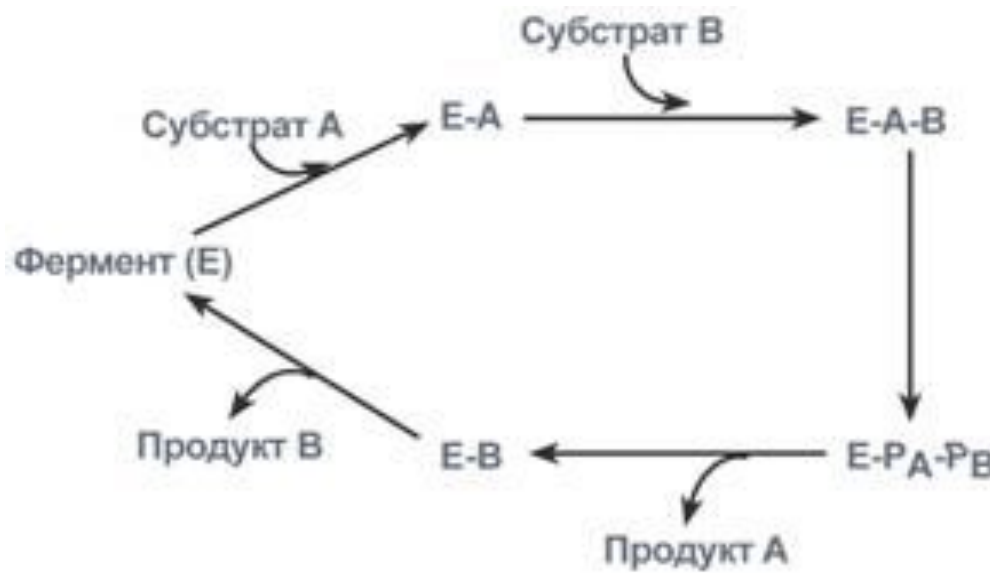
Типы ферментативных реакций

Тип «пинг – понг»: Фермент сначала взаимодействует с субстратом А, отбирая у него какие – либо группы и превращая в соответствующий продукт. Затем к ферменту присоединяется субстрат В, получающий эти химические группы.



- **Тип - последовательных реакций:**

К ферменту последовательно присоединяется молекулы субстрата А и В, образуя тройной комплекс. После чего осуществляется катализ. Продукты реакции также последовательно отщепляются от фермента.



Механизмы катализа

- **Кислотно – основной катализ** - В активном центре фермента находятся группы специфических аминокислотных остатков, которые являются донорами или акцепторами протонов.

Доноры	Акцепторы
$-\text{COOH}$ $-\text{NH}_3^+$ $-\text{SH}$	$-\text{COO}^-$ $-\text{NH}_2$ $-\text{S}^-$

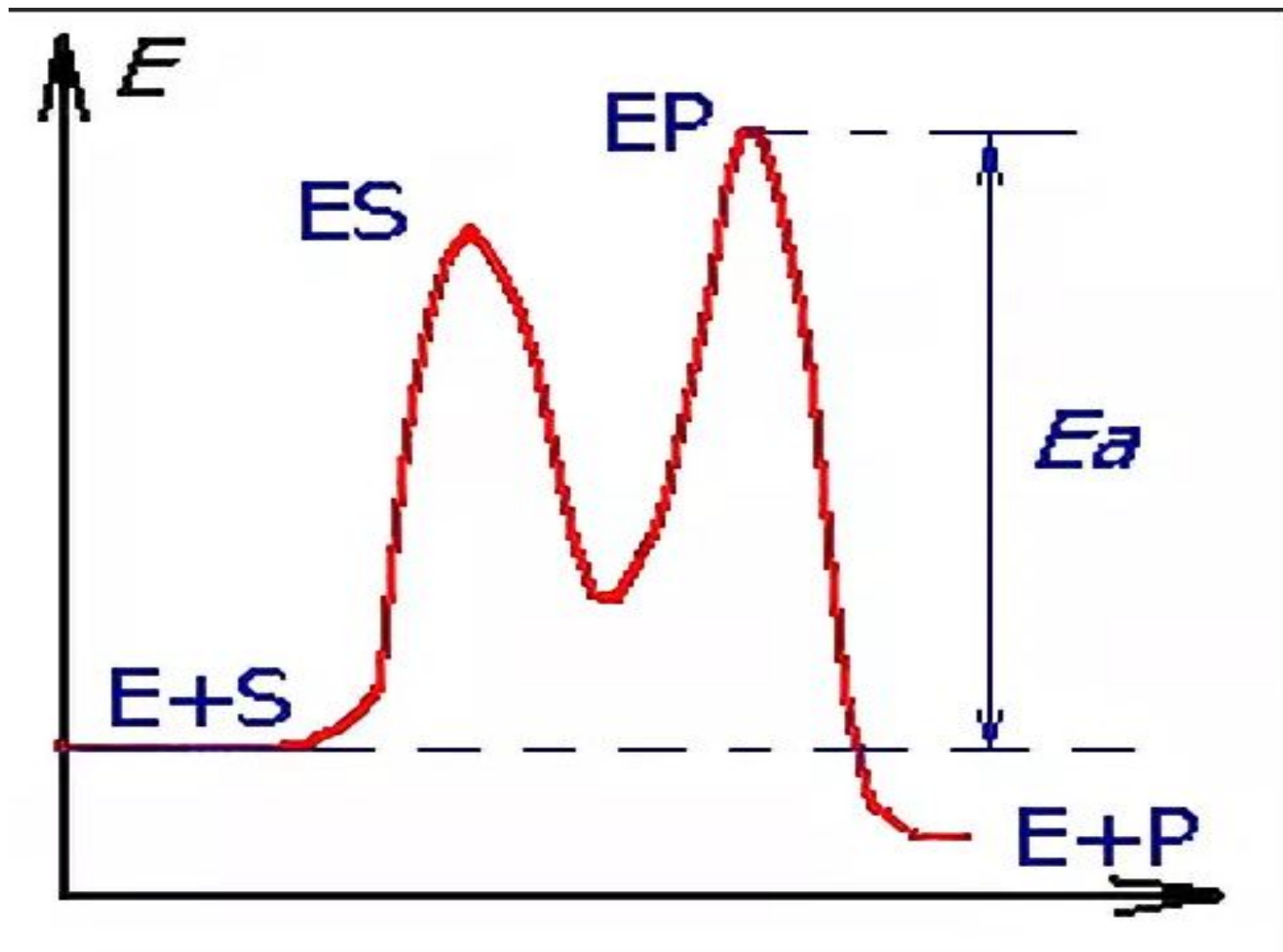
Исследования Л. Михаэлис и М. Ментен



Leonor Michaelis
1875-1949

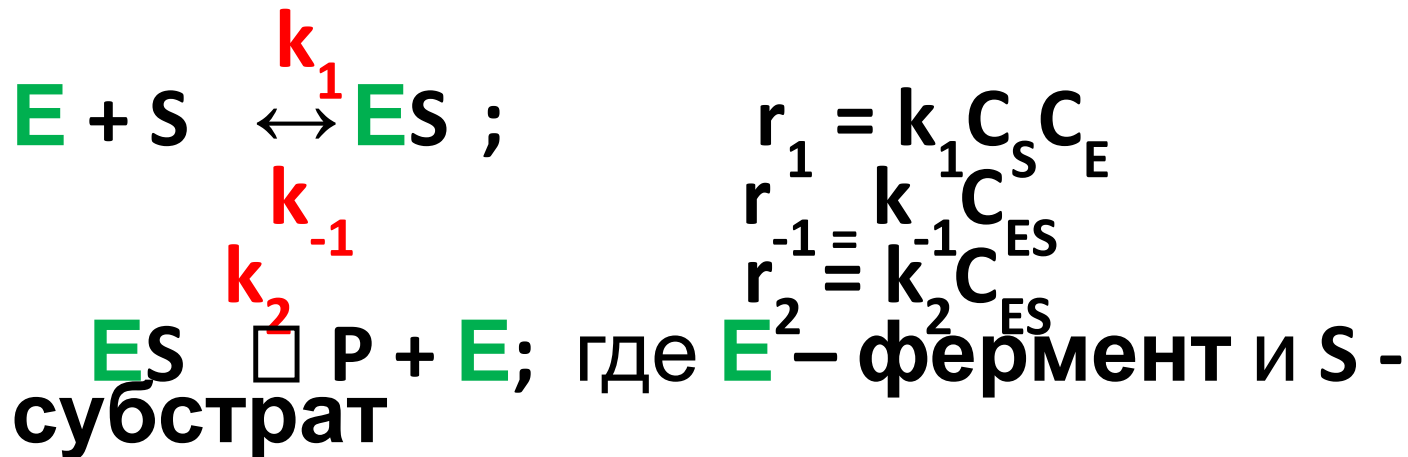


Maud Leonora Menten
1879-1960



Механизм Л.Михаэлиса и М. Ментена

Механизм простейшей кислотно – основной (КО) ферментативной реакции: **E** $\equiv$ enzyme



Лимитирующей стадией специфического КО катализа является вторая стадия – распада ES: $W_p = r_2 = ?$;
 Второе условие $S_0 \gg E_0$

Вывод уравнения

Для нахождения концентрации C_{ES}
применим **МКСК**:

$$W_{ES} = r_1 - r_{-1} - r_2 = k_1 C_S C_E - k_{-1} C_{ES} - k_2 C_{ES} = 0$$

$$C_{ES} = k_1 C_S C_E / (k_{-1} + k_2) = K_M C_S C_E;$$

Введем обозначение

$$K_M = (k_{-1} + k_2) / k_1,$$

где K_M – константа **Михаэлиса** ;

$$\text{Тогда } C_{ES} = C_S C_E / K_M$$

Вывод уравнения

- Текущая концентрация C_E по уравнению МБ

$$C_E = C_E^0 - C_{ES};$$

$$C_{ES} = C_S C_E / K_M = C_S (C_E^0 - C_{ES}) / K_M \text{ отсюда}$$

$$C_{ES} = C_S C_E^0 / (K_M + C_S)$$

Окончательно

$$W_p = k_2 C_{ES} = k_2 C_S C_E^0 / (K_M + C_S)$$

Напомним, что $C_S^0 \gg C_E^0$ и следовательно:

$C_S \approx C_S^0$ - (метод избыточных концентраций)

Анализ уравнения

- $W_p = k_2 C_S^0 C_E^0 / (K_M + C_S^0)$

Обозначим : $W_{\max} = k_2 C_E^0$

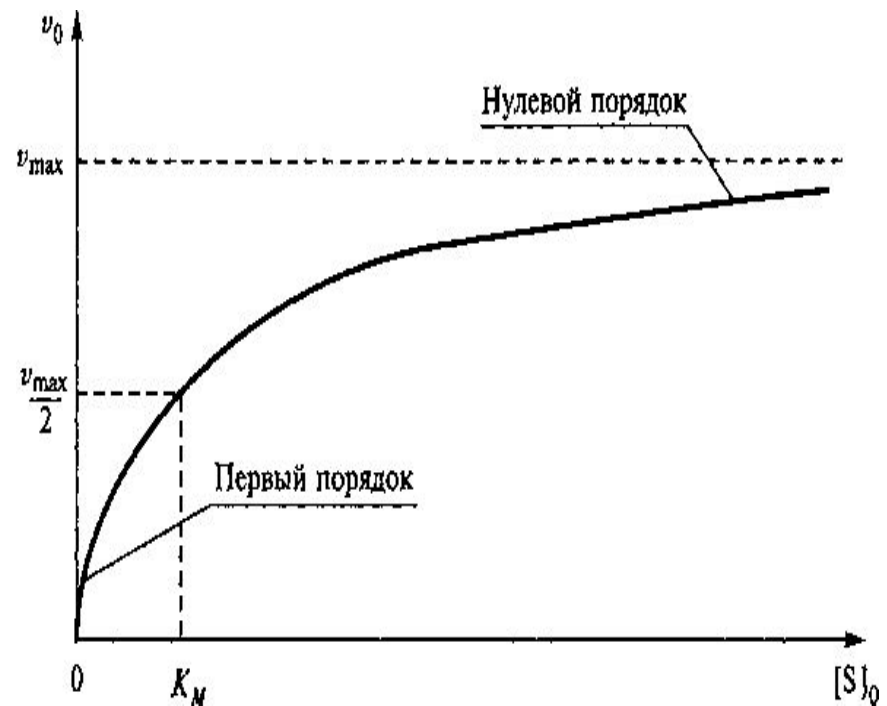
– это максимальная скорость
образования продукта в начальный
момент времени и тогда:

$$W_p = W_{\max} C_S^0 / (K_M + C_S^0)$$

- уравнение Михаэлиса – Ментена для
ферментативного катализа

Анализ уравнения

- Физический смысл константы Михаэлиса - она численно равна концентрации субстрата ($K_M = [S]_0$), при которой активность фермента составляет половину максимальной, т. е.



Продолжение необходимого
материала для экзамена

Кинетический и термодинамический контроль реакции

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

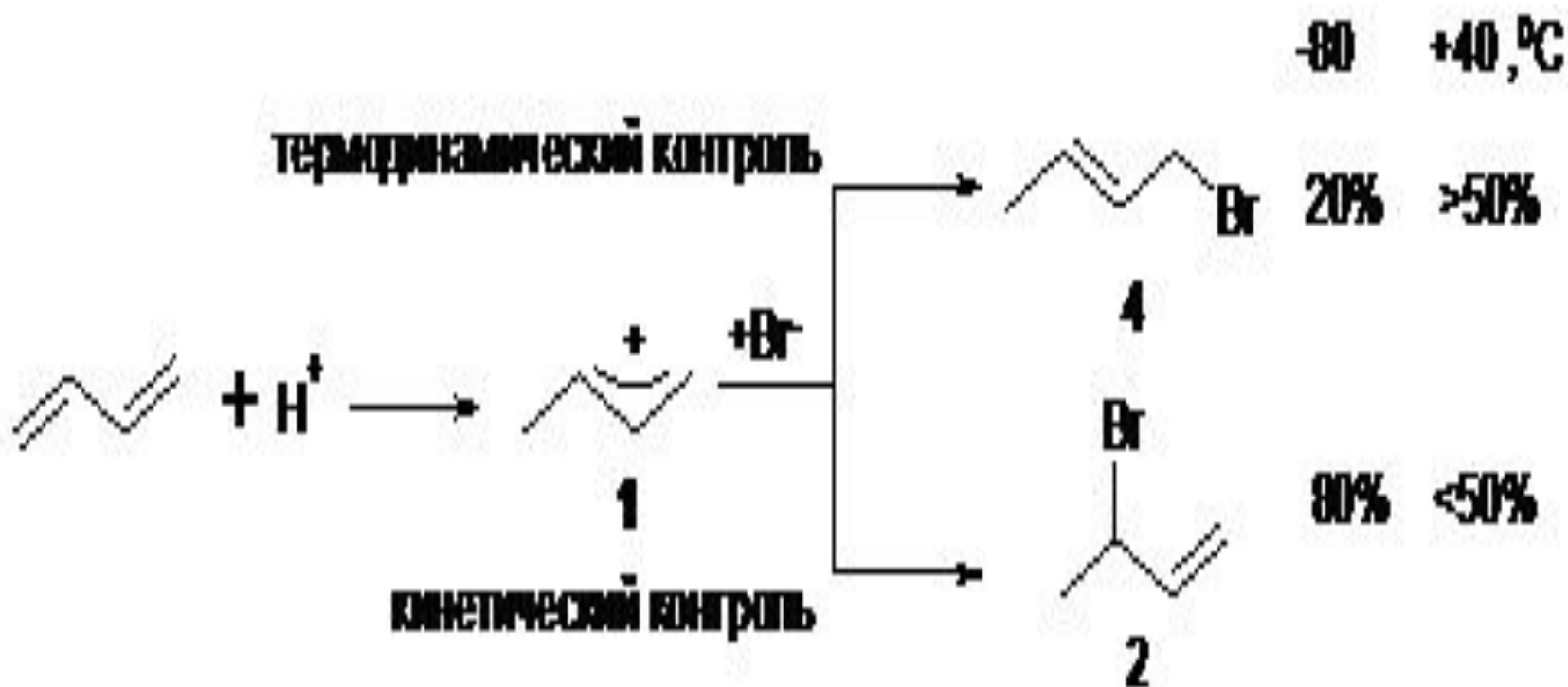
Реагенты **A + B** образуют два продукта **C** и **D** и их соотношение зависит от температуры. Состав продуктов может определяться термодинамикой равновесной системы, т.е. реакция подчиняется **термодинамическому контролю**. В других случаях, состав смеси продуктов может определяться **скоростями конкурирующих реакций образования возможных продуктов (кинетический контроль реакции)**.

Температурный режим

О кинетическом контроле прохождения химической реакции говорят когда из двух или более возможных продуктов реакции образуется преимущественно **продукт более быстрой реакции**, как правило, **менее энергетически выгодный** и образуется при более низких температурах.

Термодинамический контроль - продукт образуется при более высоких температурах.

Пример



Сульфирование нафталина

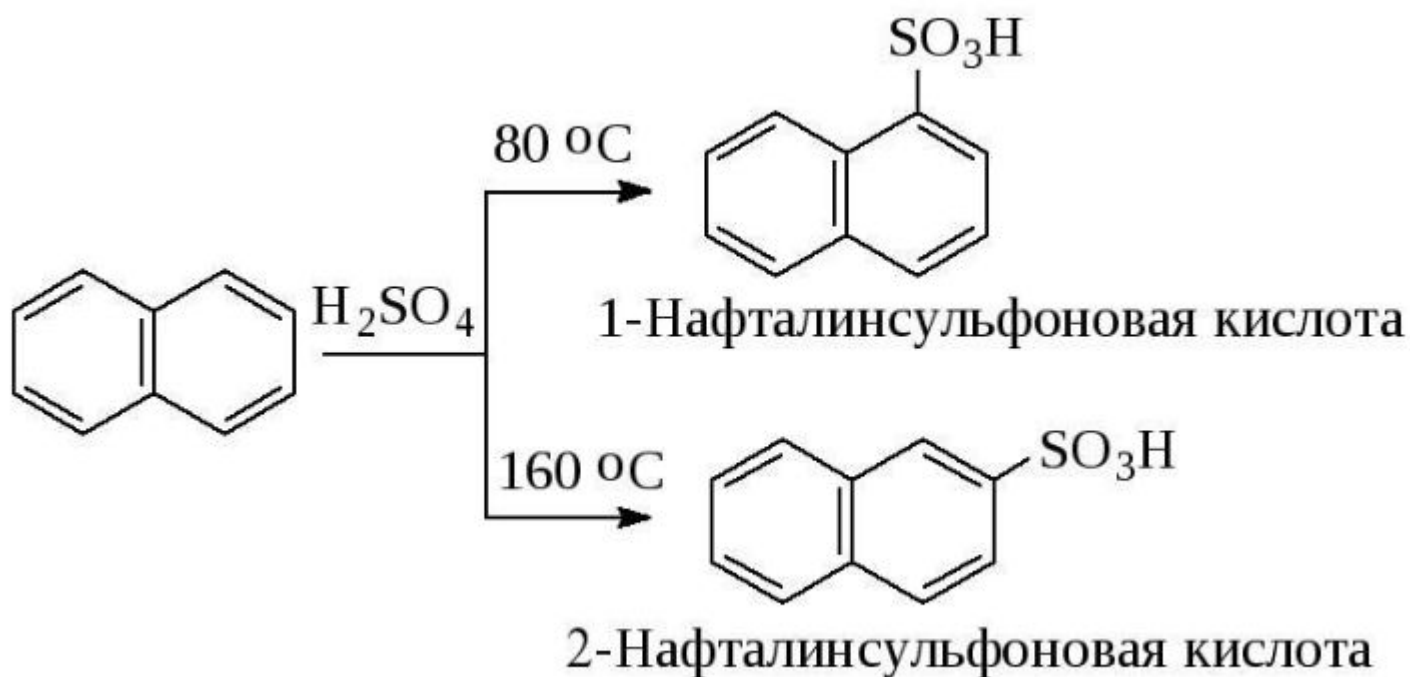
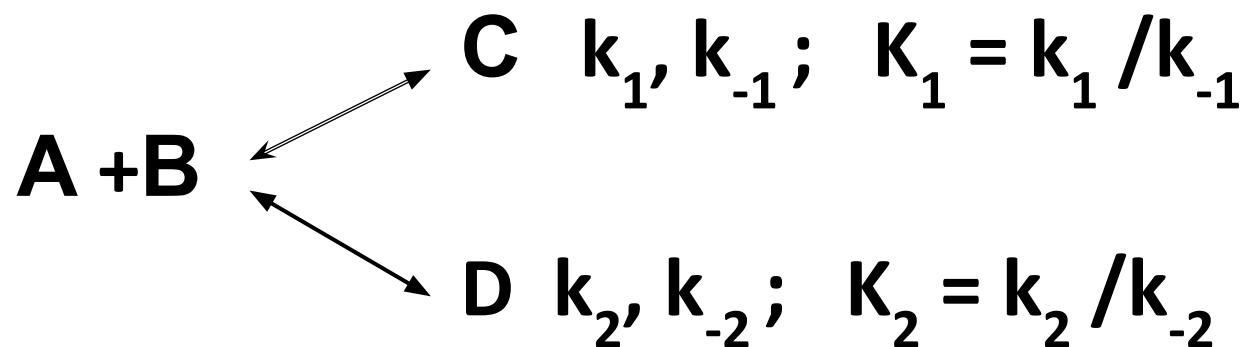


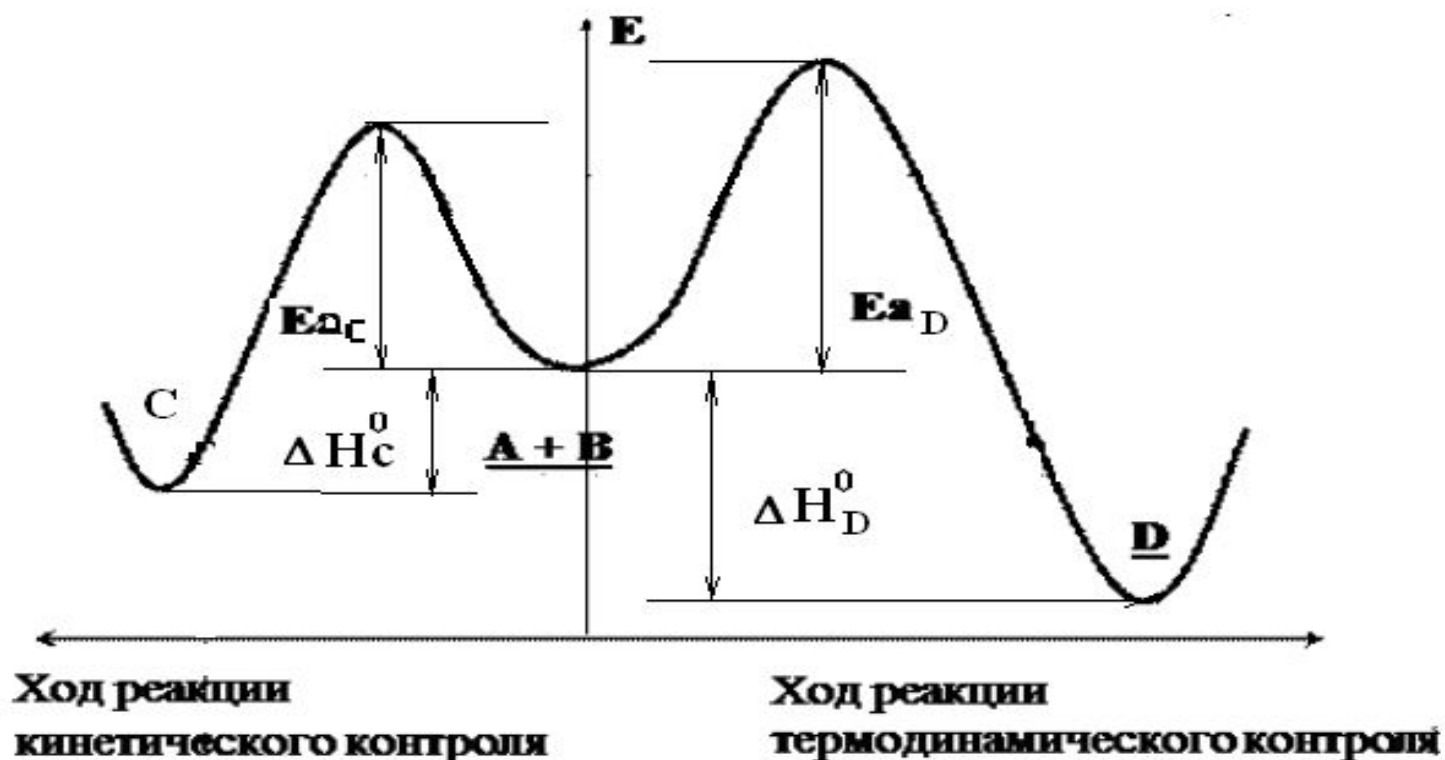
Схема реакции



Активационные параметры

$$\Delta H_C^{\neq} = \Delta H_C^0 + E_{a,C}$$

$$\Delta H_D^{\neq} = \Delta H_D^0 + E_{a,D}$$



Катализ – это все

