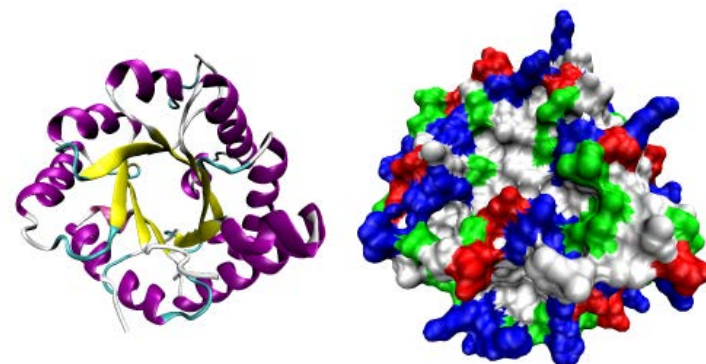
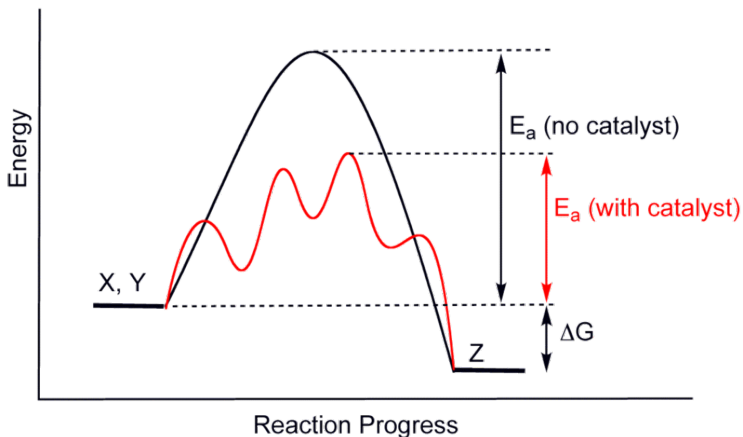


Сучасні методи синтезу та аналізу



Лекція 7:

Каталіз і каталітичні процеси

Викладач:

проф. Чебанов Валентин Анатолійович

E-mail: chebanov@karazin.ua

Група кафедри прикладної хімії на ФБ:

<https://www.facebook.com/groups/applied.chemi/>



КАТАЛІЗ В НОБЕЛІВСЬКИХ ПРЕМІЯХ

- ✓ **1909 – Вільгельм Оствальд** – на знак визнання работ стосовно каталізу, а також за дослідження основних принципів керування хімічною рівновагою та швидкостями реакцій
- ✓ **1912 – Поль Сабатьє** – за метод гідрогенізації органічних сполук в присутності дрібнодисперсних металів
- ✓ **1918 – Фріц Габер** – За синтез аміаку зі складових елементів
- ✓ **1929 – Артур Гарден и Ханс фон Эйлер-Хельпін** – за дослідження ферментації цукру та ферментів бродіння
- ✓ **1932 – Ірвінг Ленгмюр** – за відкриття та дослідження в галузі хімії поверхневих явищ
- ✓ **1972 – Станфорд Мур и Уільям Хоуард Стайн** – за внесок у прояснення зв'язку між хімічною структурою і каталітичною дією активного центру молекули рибонуклеази
- ✓ **1987 – Дональд Джеймс Крам, Жан Марі Лен и Чарльз Педерсен** – за розробку і використання молекул зі структурно-специфічними взаємодіями високої вибірконості
- ✓ **1989 – Сідней Олтмен и Томас Роберт Чек** – за відкриття каталітичних властивостей рибонуклеїнових кислот
- ✓ **2001 – Уільям Ноулз, Рьодзі Нойори и Баррі Шарплесс** – за роботи стосовно гідрування та окиснення на хіральных каталізаторах
- ✓ **2005 – Роберт Граббс, Ричард Шрок и Ів Шовен** – за внесок у розвиток методу метатезису в органічному синтезі
- ✓ **2007 – Герхард Ертль** – за вивчення хімічних процесів на поверхнях твердих тіл
- ✓ **2010 – Ричард Хек, Ейіті Негісі и Акіра Судзукі** – за розвиток палідій-каталізуємих реакцій крос-сполучення в органічному синтезі
- ✓ **2017 – Френсіс Арнольд** – за дослідження еволюції ферментів

КАТАЛІЗ І КАТАЛІЗАТОРИ

Принцип «зеленої хімії»: Надаємо перевагу каталітичними процесам

Каталіз — селективне прискорення одного з можливих термодинамічно дозволених напрямків хімічної реакції під дією каталізатора, який багаторазово вступає у проміжну хімічну взаємодію з учасниками реакції і регенерується після кожного циклу таких проміжних взаємодій

Термін «каталіз» було введено у 1835 році шведським вченим Йенсом Якобом Берцеліусом.

Каталізатор — речовина, яка прискоряє хімічну реакцію, але не входить до складу кінцевих продуктів.

Активатор (промотор, со-каталізатор) — речовина, яка не є каталізатором, але при додаванні до каталізатору посилює його каталітичну дію.

Інгібітор (каталітична отрута) — речовина, яка зменшує активність каталізатора.



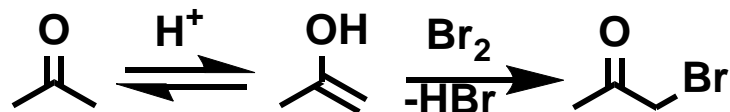
Каталізатор знижує енергію активації хімічних реакцій

КАТАЛІЗ І КАТАЛІЗАТОРИ

Каталітичні процеси дуже різноманітні, що обумовлює відсутність єдиного механізму каталізу. Але розрізняють чотири способи каталітичної активації:

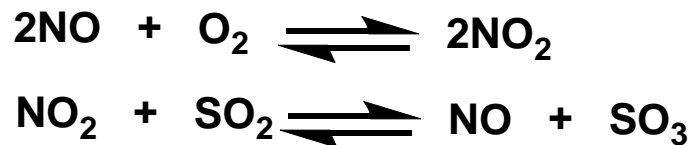
✓ **Каталізатор прискорює утворення активної форми реагенту.**

Приклад – зсув кето-єнольної таутомерної рівноваги в бік єнольної форми, яка є реакційноздатною, наприклад, в реакціях галагування:



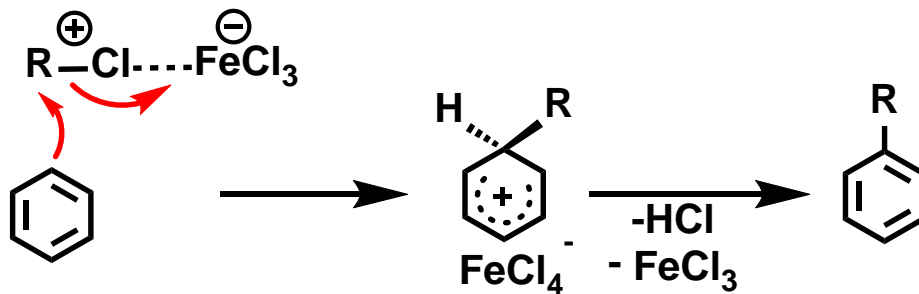
✓ **Каталізатор реагує з одним з реагентів:**

Приклад – NO каталіз реакції між SO_2 та O_2 :



✓ **Каталізатор утворює з реагентом реакційноздатний комплекс**

Приклад – алкілування за Фриделем-Крафтсом:



✓ **Автокаталіз:**

Приклад – термічна дисоціація водню:

$$\begin{aligned} \text{H}_2 + \text{H}_2 &\rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{H}_2 \\ \text{H}_2 + \text{H} &\rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{H} \end{aligned}$$

КЛАСИФІКАЦІЯ КАТАЛІТИЧНИХ ПРОЦЕСІВ

Розрізняють два основних типи каталізу:

Гомогенний – каталізатор знаходиться в тієї ж самій фазі, що і реагенти

Гетерогенний (поверхневий або контактний каталіз) – каталізатор знаходиться в окремій від реагентів фазі

Гетерогенний	Гомогенний
Зазвичай легко відокремлюється	Зазвичай важко відокремлюється
Зазвичай легко регенерується та повторно використовується	Зазвичай важко ввести повторно у реакцію
Швидкості зазвичай нижче, ніж для гомогенного каталізу	Зазвичай високі швидкості реакцій
Ефективність контролюється дифузією	Ефективність не контролюється дифузією
Чутливий до каталітичних отрут	нечутливий до каталітичних отрут
Часто – низька селективність	Висока селективність
Довгий «життєвий цикл» використання	Короткий «життєвий цикл» використання
Часто – енергозатратний процес	Зазвичай м'які умови використання
Механізми діє важкі для описання	Зазвичай механізми реакцій зрозумілі та легко можуть бути описані

КЛАСИФІКАЦІЯ КАТАЛІТИЧНИХ ПРОЦЕСІВ

- ✓ **Асиметричний каталіз** – каталіз, який сприяє перебігу асиметричного синтезу, що веде до утворення оптично активних сполук
- ✓ **Біокаталіз** – прискорення хімічних реакцій за допомогою ферментів (ензимів). Біокаталіз на відміну від звичайного хімічного каталізу відбувається в більш м'яких умовах, тобто в умовах, які притаманні живому організму (температура, тиск, реакційні середовища тощо).
- ✓ **Органокаталіз** – в ролі каталізатора виступає органічна речовина.
- ✓ **Міжфазний каталіз** – трансфер реагентів з однієї фази до іншої при проведенні реакцій в розчинниках, що не змішуються, або в системі рідина – тверде тіло.
- ✓ **Фотокаталіз** – прискорення хімічних реакцій, яке обумовлене спільною дією каталізатора і опромінення світлом. Активно використовується для очищення повітря та води, створення систем, що самоочищуються, розкладання біоотходів тощо.
- ✓ **Електрокаталіз** – зміна швидкості реакції або спрямованості електрохімічних процесів в залежності від матеріалу електродів або модифікації його поверхні.
- ✓ ...

ГОМОГЕННИЙ КИСЛОТНО-ОСНОВНИЙ КАТАЛІЗ

Кислота (Бренстед) – речовина, яка здатна віддавати протон (HCl , NH_4^+ , H_2O)

Основа (Бренстед) – речовина, яка здатна приєднувати протон (OH^- , NH_3 , RO^-)



Кислотність (основність) за Бренстедом оцінюється константою кислотної (основної) диссоціації у воді:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \quad K_b = \frac{[\text{HB}^+][\text{HO}^-]}{[\text{B}]}$$

Кислота (Льюїс) – речовина, яка здатна бути у реакції акцептором електронної пари (BF_3 , AlCl_3 , H^+)

Основа (Льюїс) – речовина, яка здатна бути у реакції донором електронної пари (R_3N , HO^- , ROH , Cl^-)

За Пирсоном кислоти та основи Льюїса розділяють та жорсткі та м'які:

Жорсткі кислоти - акцепторні частки з малим розміром, мають великий позитивний заряд, велику електронегативність та низьку поляризованість. НВМО має низький рівень енергії. **М'які кислоти** – акцепторні частки з великим розміром, мають малий позитивний заряд, невелику електронегативність та високу поляризованість. НВМО має високий рівень енергії. **Жорсткі основи** – донорні частки з малим розміром, мають високу електронегативність та низьку поляризованість. ВЗМО має низький рівень енергії. **М'які основи** - донорні частки з великим розміром, мають низьку електронегативність та високу поляризованість. ВЗМО має високий рівень енергії.



CH_3Hg^+ - м'яка кислота, H^+ - жорстка кислота. Якщо $K > 1$, то основа V – м'яка, якщо $K < 1$, то основа V – жорстка.

ГОМОГЕННИЙ КИСЛОТНО-ОСНОВНИЙ КАТАЛІЗ

- ❑ Специфічний кислотний каталіз (каталізатор – H_3O^+)

$$v = k_{\text{H}^+} [\text{S}] [\text{H}_3\text{O}^+]$$

- ❑ Загальний кислотний каталіз (каталізатор – будь-яка кислота АН, у тому числі розчинник)

$$v = (k_{\text{H}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{НА}} [\text{НА}] + k_0) [\text{S}]$$

- ❑ Специфічний основний каталіз (каталізатор – OH^-)

$$v = k_{\text{OH}^-} [\text{S}] [\text{OH}^-]$$

- ❑ Загальний основний каталіз (каталізатор – будь-яка основа В, у тому числі розчинник)

$$v = (k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] + k_{\text{В}} [\text{В}] + k_0) [\text{S}]$$

- ❑ Специфічний кислотно-основний каталіз (каталізатор – пара H_3O^+ та OH^-)

$$v = (k_{\text{H}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] + k_0) [\text{S}]$$

- ❑ Загальний кислотно-основний каталіз (каталізатор – пара НА та В)

$$v = (k_{\text{H}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{НА}} [\text{НА}] + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] + k_{\text{А}} [\text{А}^-] + k_0) [\text{S}]$$

- ❑ Електрофільний каталіз (каталізатор – кислота Льюїса)

- ❑ Нуклеофільний каталіз (каталізатор – основа Льюїса)

- ❑ Електрофільно-нуклеофільний каталіз (каталізатор – пара кислота и основа Льюїса)

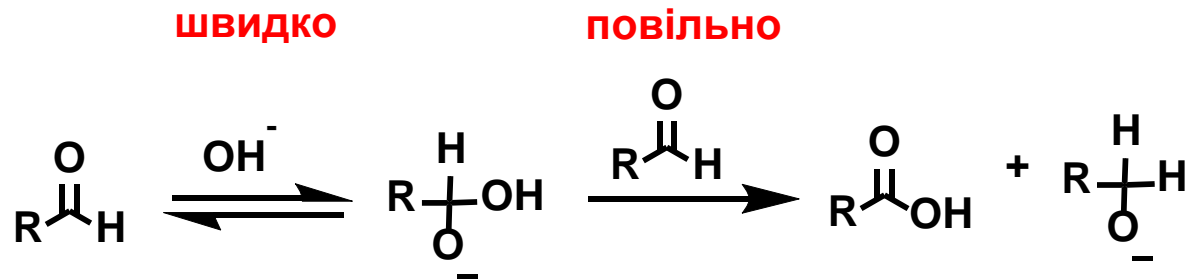
- ❑ Пушпульний каталіз (одночасна дія на реагент кислоти и основи)

ГОМОГЕННИЙ КИСЛОТНО-ОСНОВНИЙ КАТАЛІЗ

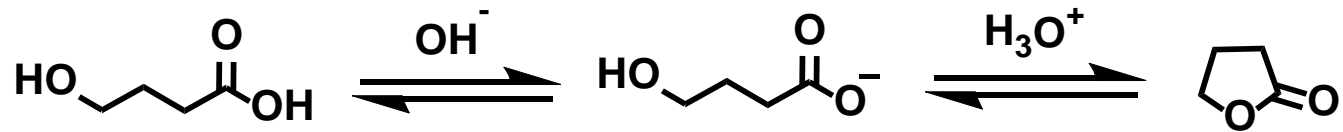
Специфічний кислотний каталіз:



Специфічний основний каталіз:

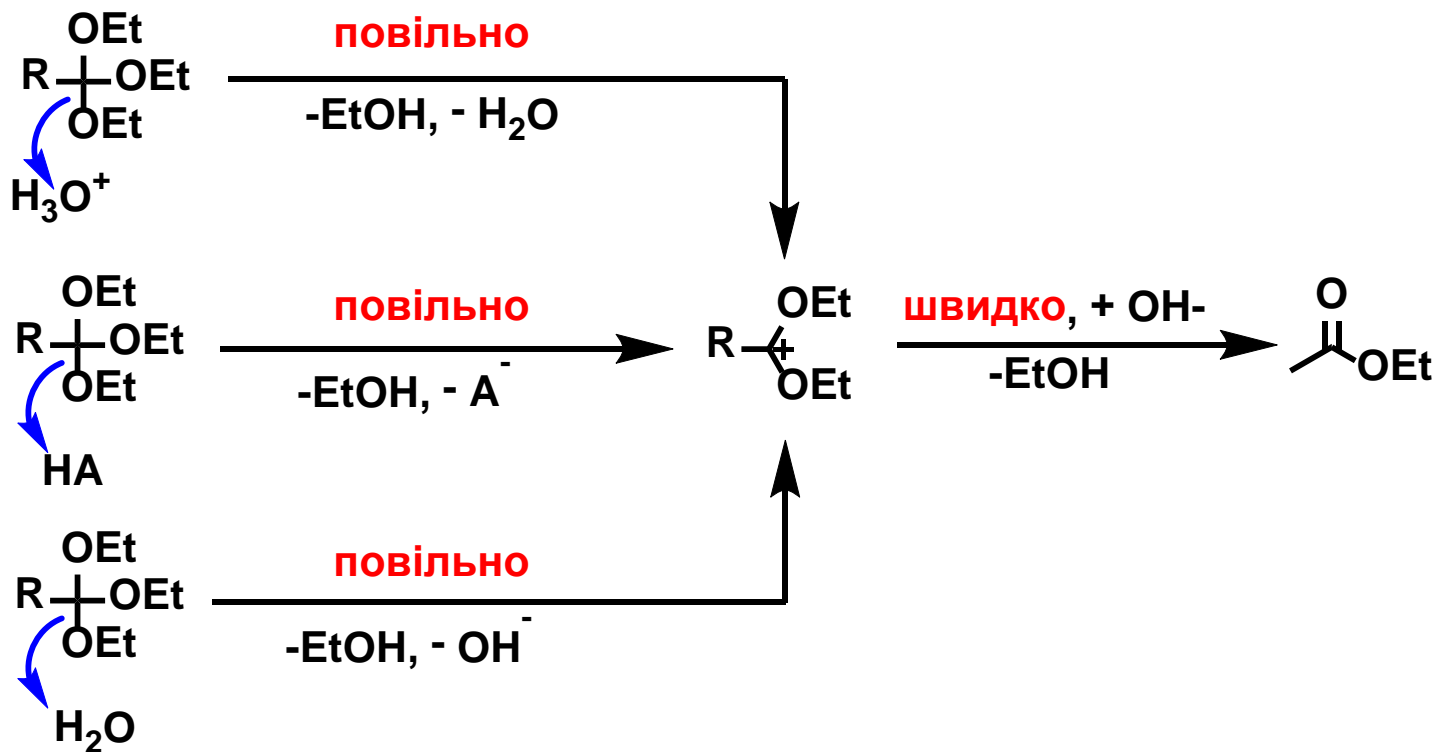


Специфічний кислотно-основний каталіз:

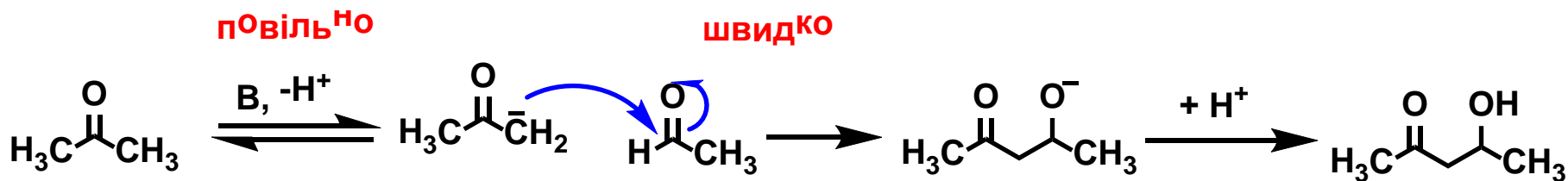


ГОМОГЕННИЙ КИСЛОТНО-ОСНОВНИЙ КАТАЛІЗ

Загальний кислотний каталіз:



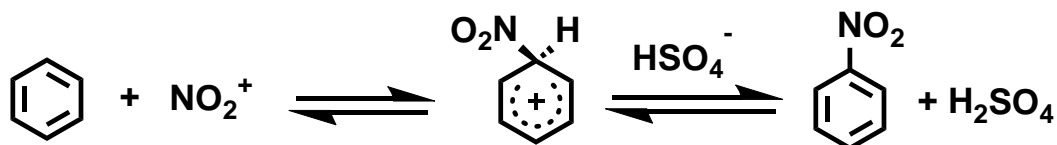
Загальний основний каталіз:



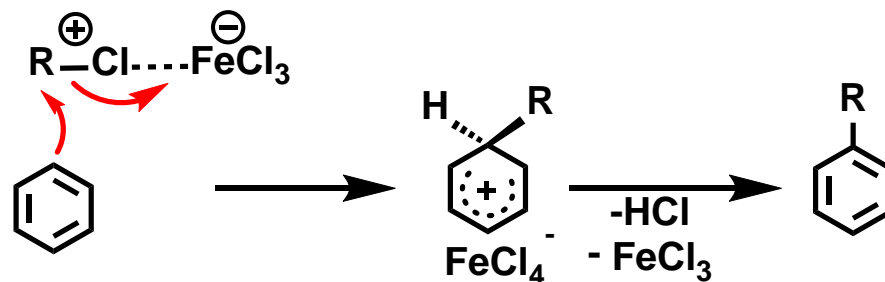
ГОМОГЕННИЙ КИСЛОТНО-ОСНОВНИЙ КАТАЛІЗ

Електрофільний каталіз:

Нітрування ароматичних сполук

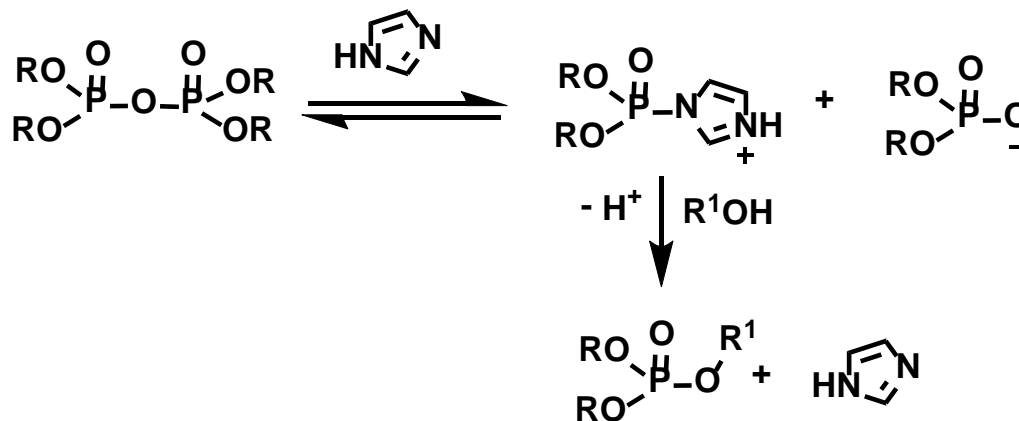


Реакція Фріделя-Крафтса



Нуклеофільний каталіз:

Гідроліз фосфатів



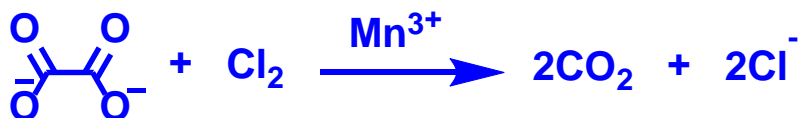
ГОМОГЕННИЙ ОКИСНО-ВІДНОВНИЙ КАТАЛІЗ

Іон-каталізатор прискорює окисно-відновну реакцію, якщо у відновній формі він швидко реагує з окиснювачем, а в окисненій формі – з відновлювачем (у порівнянні з перебігом некаталітичної реакції)

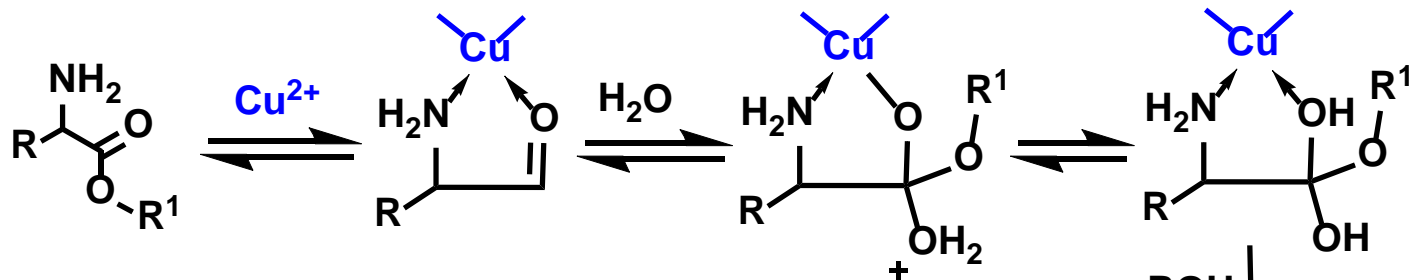
Реакція $\text{Ce}^{4+} + \text{Tl}^+$ у присутності Ag^+ :



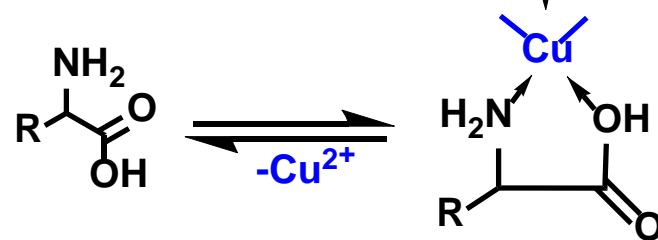
Окиснення оксалат-іону хлором у присутності Mn^{3+} :



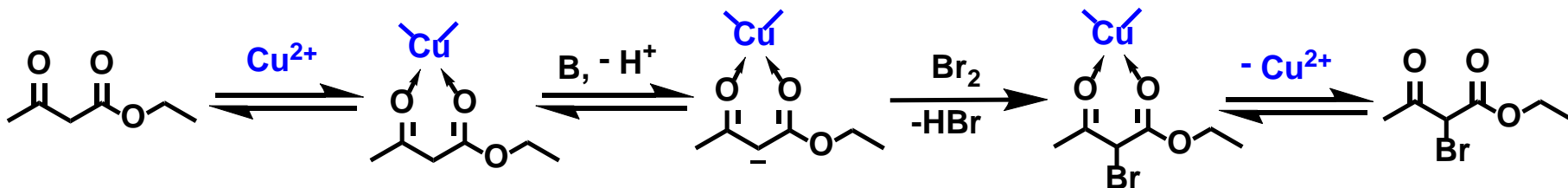
ГОМОГЕННИЙ КАТАЛІЗ КОМПЛЕКСАМИ



Гідроліз ефірів амінокислот у присутності Cu^{2+} :



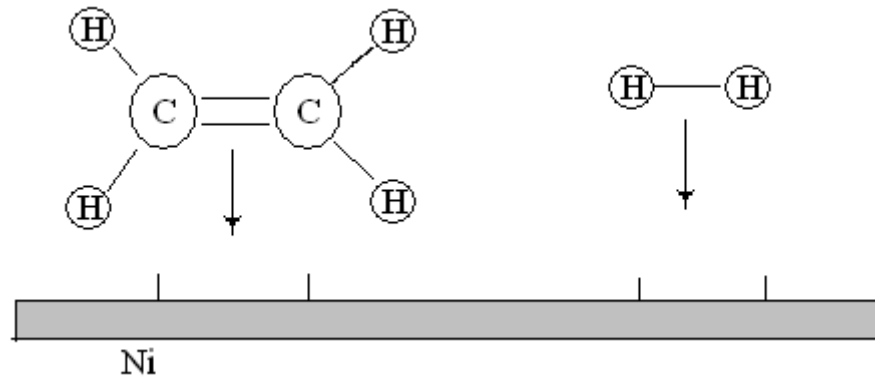
Бромовання ацетооцтового ефіру у присутності Cu^{2+} :



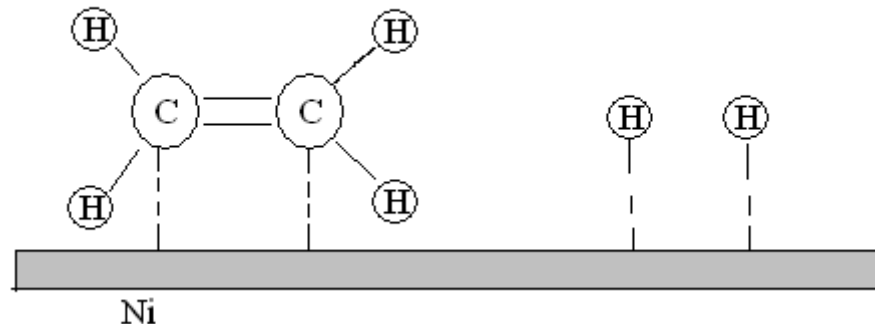
ГЕТЕРОГЕННИЙ КАТАЛІЗ

Стадії гетерогенного каталізу:

- **Дифузія.** Части (атоми, молекули), що реагують, дифундують до поверхні твердого тіла

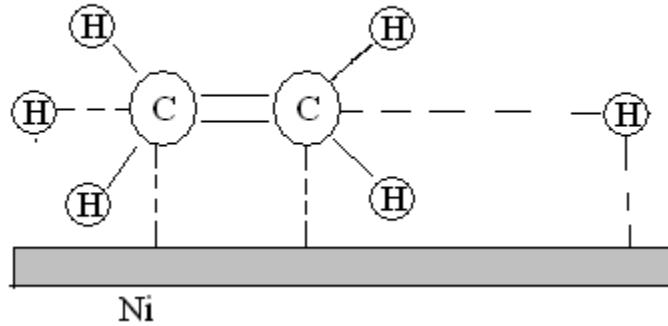


- **Адсорбція.** Части, що реагують, спочатку адсорбуються фізично (сили Ван-дер-Ваальса), потім вступають у хімічні реакції з активними центрами поверхні (хемосорбуються). Активні центри – вільні участки поверхні, на яких можуть адсорбуватись молекули реагентів.

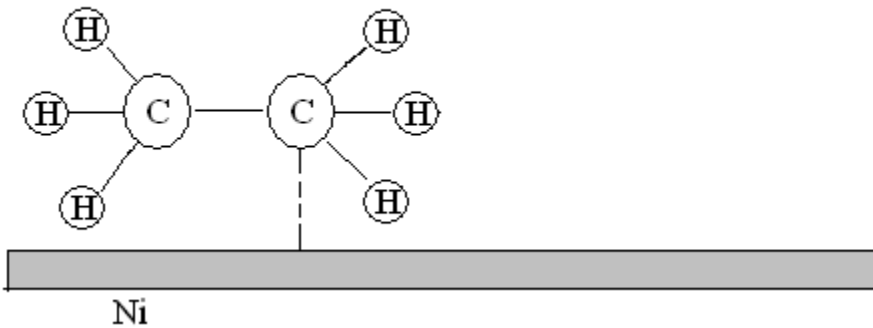


ГЕТЕРОГЕННИЙ КАТАЛІЗ

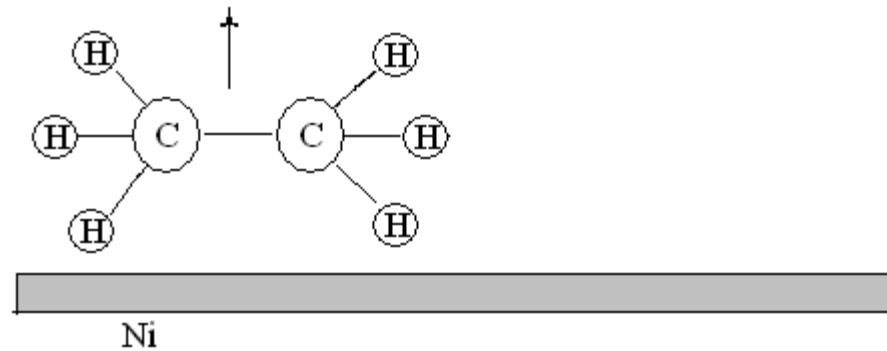
- ❑ **Хімічна реакція.** Частки, що адсорбувались, вступають в хімічну реакцію з утворенням продуктів



- ❑ **Десорбція.** Молекули продуктів реакції переходять зі стану хемосорбції в стан фізичної адсорбції, а потім десорбуються з поверхні.
- ❑ **Дифузія.** Молекули продуктів реакції дифундують від поверхні.



Десорбція



Дифузія

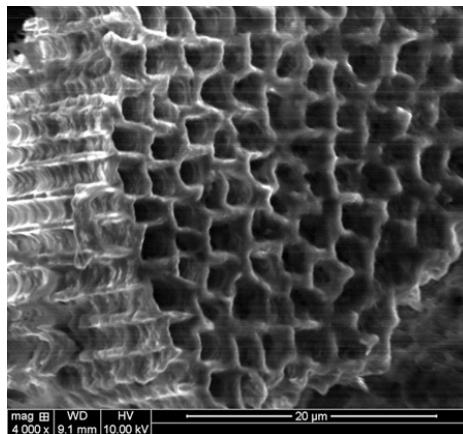
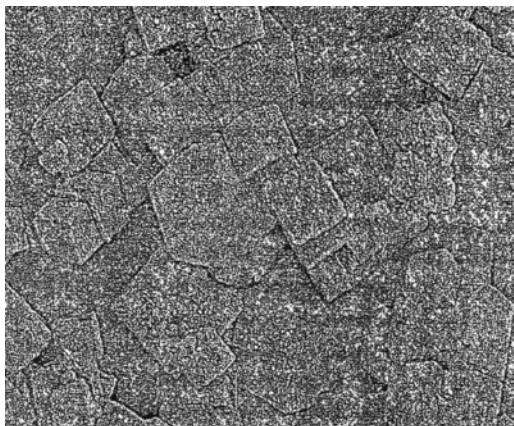
ГЕТЕРОГЕННИЙ КАТАЛІЗ

Носій каталізатору (підложка, carrier или support) — інертний або малоактивний матеріал, який стабілізує на своїй поверхні та запобігає агломерації часток активної каталітичної фази, частіше за все металів (Pd, Pt, Ni, Co, Fe и т.д.). В ряді випадків носій впливає на властивості активної фази (ефект «сильної взаємодії метал-носій»).

В ролі носіїв використовують як природні (глини, пемза, діатомит, азбест тощо), так і синтетичні матеріали (активні вугілля, силікагель, алюмосилікати, оксиди алюмінію, магнію, цирконію тощо).

Площа поверхні – одна з основних характеристик гетерогенного каталізатору, яка визначає його продуктивність (кількість реагентів, що конвертується в одиницю часу на одиницю маси каталізатору). **Сучасні каталізатори мають площу поверхні на рівні 100 – 1000 м²/г.**

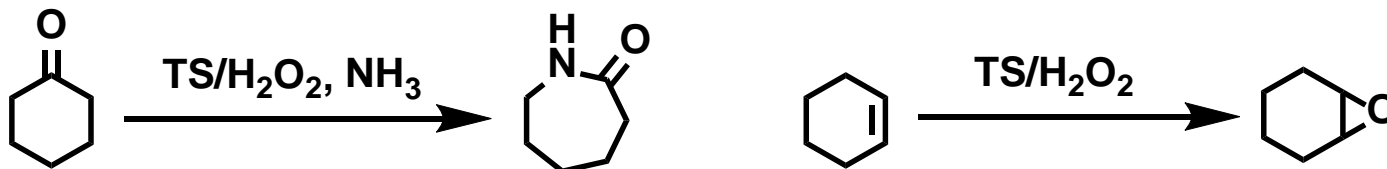
Носії, що мають розмір пор 1,5 – 2 нм називаються **мікропористими**, розмір пор до 50 нм – **мезопористими**, більш ніж 50 нм – **макропористими**.



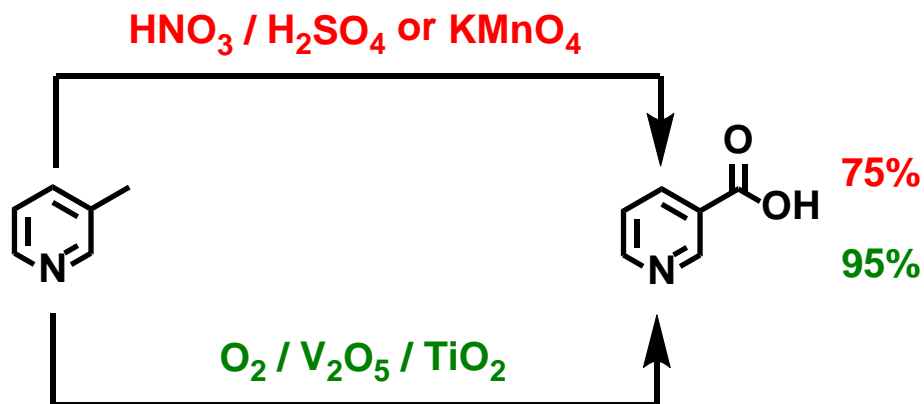
ГЕТЕРОГЕННИЙ КАТАЛІЗ

Деякі приклади реакцій, які каталізуються гетерогенними каталізаторами:

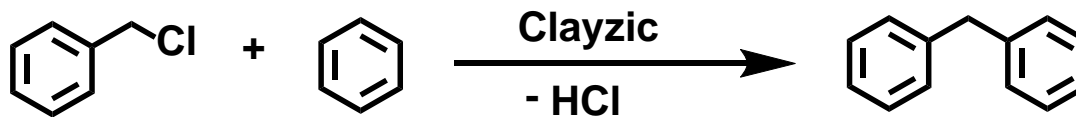
Окиснення системою силікат титану / пероксид водню (TS/H₂O₂):



Синтез нікотинової кислоти:



Каталітичне бензилювання:



Clayzic = ZnCl₂ on Montmorillonite K₁₀

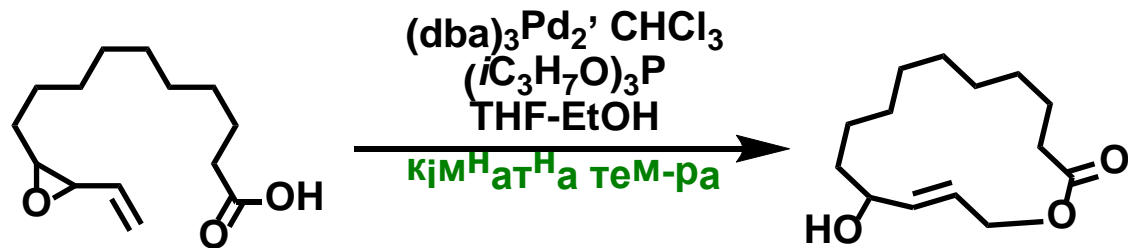
КАТАЛІЗ І «ЗЕЛЕНА ХІМІЯ»

- ✓ При каталітичних процесах знижується енергія активації (енергія перехідного стану), що знижує в цілому енергоємність процесу.
- ✓ Кількість каталізатору, яка необхідна для проведення реакції, мала, у порівнянні зі стехіометрією основних реагентів.
- ✓ Каталізатор часто може бути регенований та використаний у реакції повторно.
- ✓ Каталітичні процеси зазвичай більш селективні, що збільшує корисну конверсію реагентів.
 - **частота перетворень (TOF, Turnover frequency)** – кількість молей продукту, що виробляється на один моль каталізатору у секунду. Визначає максимальну кількість молекул субстрату, яку каталізатор здатен перетворити на продукт в одиницю часу на одному каталітичному центрі. Іншими словами – це частота появи нової молекули реагенту на каталітичному центрі. *Розмірність – сек⁻¹.*
 - **число перетворень (TON, Turnover number)** – кількість молей субстрату, яка прореагує на одному молі каталізатору, поки він не втратить свою активність. *Безрозмірна величина.*

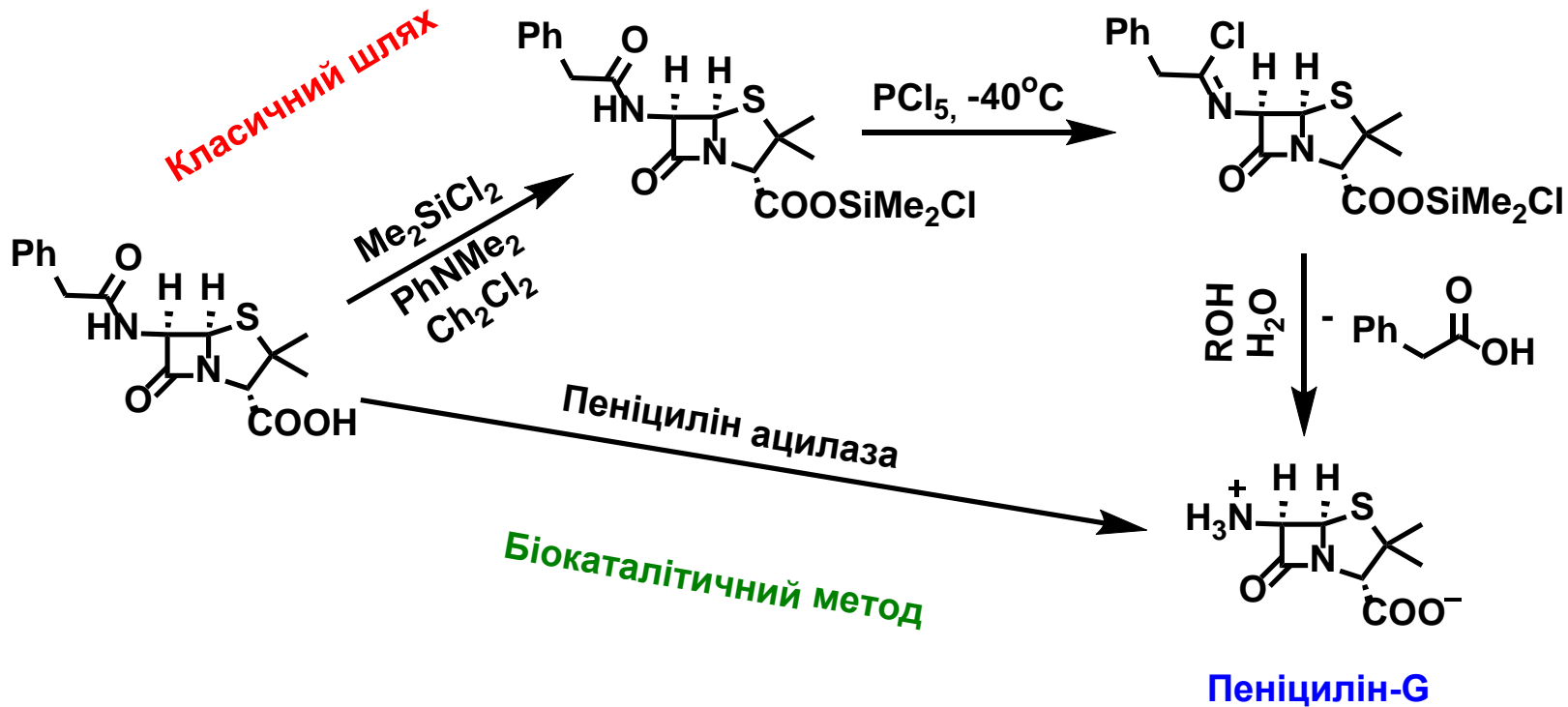
Галузь	Об'єм виробництва (тон на рік)	E-фактор
Нафтопереробка	$10^6 - 10^8$	< 0.1
Основний органічний синтез	$10^4 - 10^6$	< 5
Тонкий органічний синтез	$10^2 - 10^4$	5 - 50
Синтез ліків	$10 - 10^3$	25 - 100

КАТАЛІЗ І «ЗЕЛЕНА ХІМІЯ»

Зменшення енерговитрат:



Стадійна і атомна ефективність:



ГЕТЕРОГЕННИЙ КАТАЛІЗ І «ЗЕЛЕНА ХІМІЯ»: КАТАЛІТИЧНІ КОНВЕРТОРИ

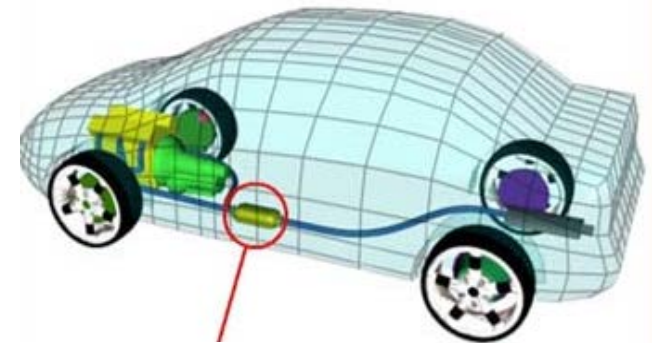
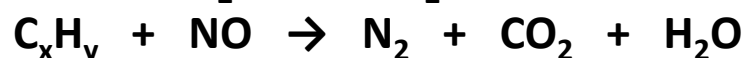
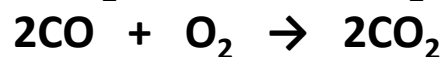
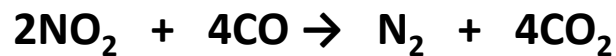
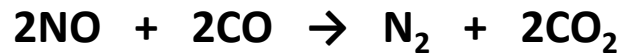
На кожний кілометр пройденого шляху автомобіль в середньому дає викид:
10 г CO, 2 г NO_x і 1 г різних вуглеводнів

Каталітичний конвертор складається із (основні частини):

- Керамічна монолітна підложка із SO₂, Al₂O₃ і MgO.
- Активний каталізатор (платина, палладвій, іноді містить родій). Загальна кількість біля 2 г.
- Тонкий шар суміші цирконію, церію і оксиду алюмінію навколо каталізатора
- Стальний кожух



Основні процеси в каталітичному конверторі:



Каталітичний конвертор

Конвертор зменшує викид CO на 95% і NO_x на 90%
Ресурс – близько 160 тис. км.

БІОКАТАЛІЗ

Ферменти (ензими) – біологічні каталізатори (білкової природи або молекули РНК – рибозими) або їх комплекси, які прискорюють хімічні реакції, часто в живих системах.

Субстрат - реагент в ферментативному каталізі.

За хімічним складом ферменти можуть належати до **простих** (апоферменти) чи **складних** (голоферменти).

Прості ферменти (пепсин, трипсин тощо) – білкова макромолекула, яка складається лише з амінокислотних залишків.

Складні ферменти складається з двох основних частин:

апофермент – білкова макромолекула;

кофактор – небілкова молекула (неорганічної природи - іони металів, залізо-сірчані кластери або органічної природи - наприклад, флавін, гем), яка у сукупності з білковою частиною утворює активний каталізатор.

Кофермент – складаний органічний кофактор, який в процесі каталітичної реакції здатний відділятися від ферменту.



БІОКАТАЛІЗ

Активний центр ферменту – сукупність функціональних груп, пептидних зв'язків і гідрофобних ділянок у молекулі ферменту, на яких відбувається хімічне перетворення. В активному центрі виділяють:

каталітична ділянка – безпосередньо взаємодіє із субстратом;

зв'язуюча ділянка (контактна або «якірна» ділянка) – забезпечує специфічну спорідненість до субстрату і формування комплексу фермент-субстрат.

Алостеричний центр ферменту – центр регуляції активності ферменту, який просторово віддалений від активного центру (є не у всіх ферментів). На нього діє ефектор – позитивний ефектор прискорює процес, негативний – інгібує його.



БІОКАТАЛІЗ

Фермент, поєднуючись із субстратом:

очищає субстрат від сольватної оболонки;

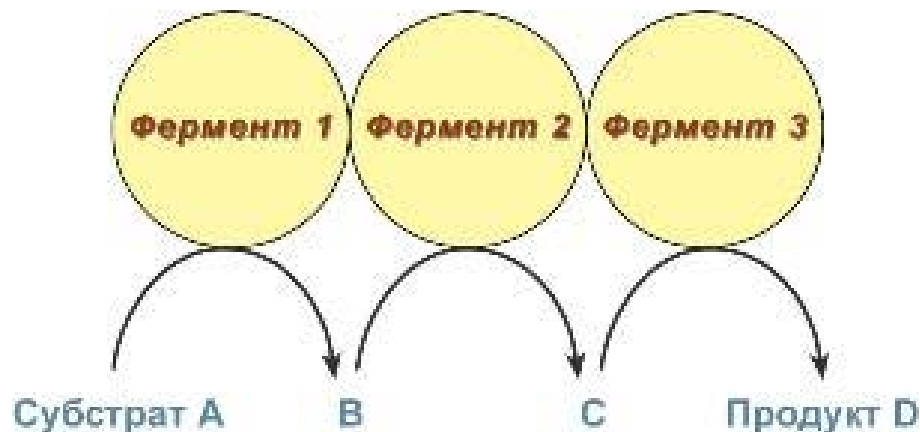
розташовує реагуючі молекули субстратів в просторі необхідним для перебігу реакції чином;

підготовлює молекули субстратів до реакції, наприклад через їх поляризацію.

Зазвичай приєднання субстрату до ферменту відбувається за рахунок іонних або водневих зв'язків; дуже не часто – за рахунок ковалентних зв'язків.

Метаболічний шлях — ланцюг послідовних ферментативних реакцій.

Мультиферментний комплекс – кілька міцно пов'язаних один з одним в єдиний комплекс ферментів, які здійснюють ряд послідовних ферментативних реакцій, в яких продукт однієї реакції передається наступному ферменту в ролі субстрату.



БІОКАТАЛІЗ

З типом реакцій, що каталізуються, ферменти підрозділяють на 6 класів згідно до ієрархічної класифікації ферментів (КФ, ЕС — Enzyme Comission code):

ЕС 1: *Оксидоредуктази* – каталізують окиснення або відновлення (каталаза, алкогольдегідрогеназа);

ЕС 2: *Трансферази* – каталізують переніс хімічних груп з однієї молекули субстрату на іншу (наприклад, кінази переносять фосфатну групу, як правило, з молекули АТФ);

ЕС 3: *Гідролази* – каталізують гідроліз хімічних зв'язків (естерази, пепсин, трипсин, амілаза, ліпопротеїнліпаза);

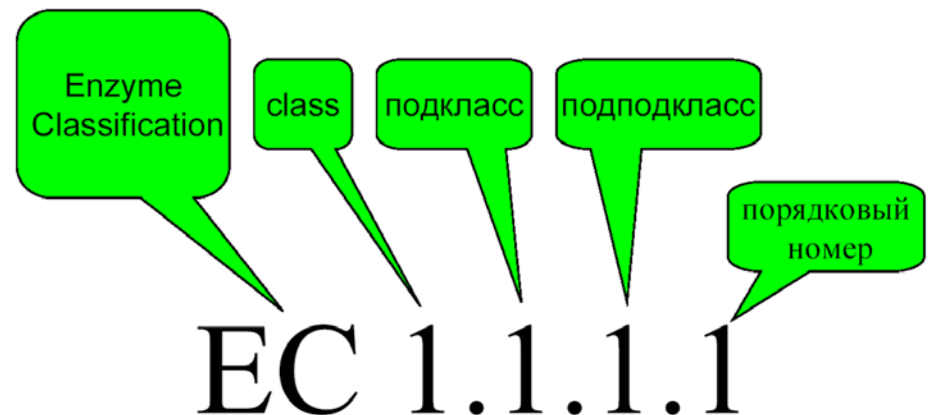
ЕС 4: *Ліази* – каталізують розрив хімічних зв'язків без гідролізу з формуванням подвійного зв'язку в одному із продуктів (гістідіндекарбоксилаза, фумаратгідратаза);

ЕС 5: *Ізомерази* – каталізують структурні або геометричні зміни в молекулі субстрату (рацемізація або епімерізація).

ЕС 6: *Лігази* – каталізують утворення хімічних зв'язків між субстратами (ДНК-полімераза).

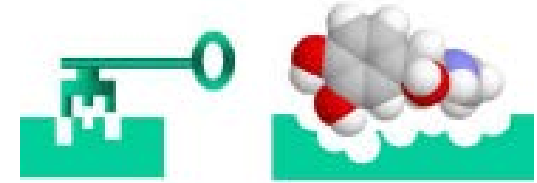
Кожний клас має свою подальшу ієрархію:

- ЕС 1.1.1.1. – алкоголь дегідрогеназа NAD⁺
- ЕС 1.1.1.2. – алкоголь дегідрогеназа NADP⁺
- ЕС 1.1.1.27 – L-лактат дегідрогеназа
- ЕС 1.1.1.32 – мевальдат редуктаза
- ЕС 1.1.1.62 – естрадіол 17-β-дегідрогеназа



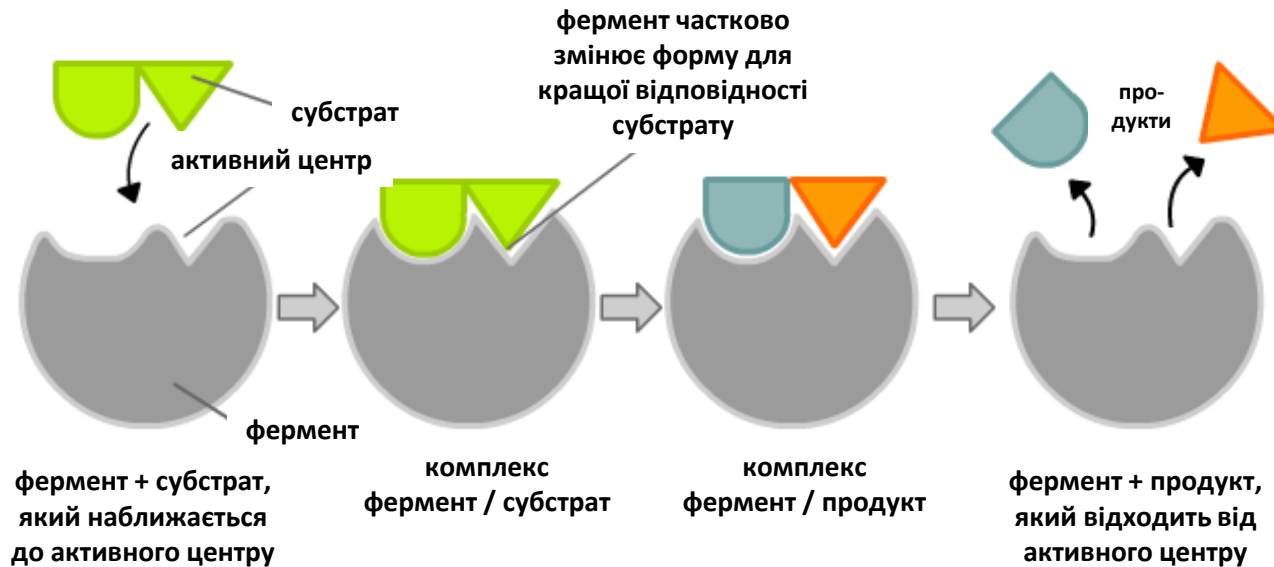
БІОКАТАЛІЗ

Ферменти проявляють високу **субстратну специфічність** (реагують тільки з певними типами субстратів), **стереоспецифічність** (утворюють тільки один з можливих стереоізомер, або залучають до реакції тільки один із стереоізомерів субстрату), **регіоселективність** (утворюють або розривають хімічний зв'язок тільки в одному положенні субстрату) и **хемоселективність** (каталізують тільки одну хімічну реакцію з кількох можливих для даних умов).



Модель Фішера «ключ-замок»

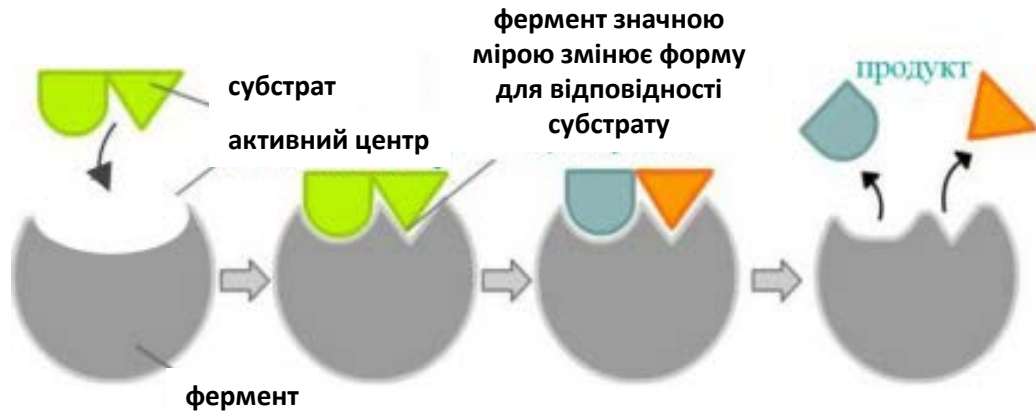
Специфічність ферментів визначається точною відповідністю форми активного центра ферменту і субстрату. Фермент поєднується із субстратом з утворенням короткоживучого фермент-субстратного комплексу. Але, хоча ця модель добре пояснює високу специфічність ферментів, вона не пояснює явище стабілізації переходного стану, яке часто спостерігається на практиці.



БИОКАТАЛИЗ

Гіпотеза Кошланда про індуковану відповідність («рука-руковиця»)

Ферменти уявляються як конформаційно-гнучкі молекули (активний центр ферменту може змінювати конформацію після зв'язування субстрату). Молекула субстрату також може міняти конформацію після зв'язування з активним центром. На відміну від моделі «ключ-замок» дана модель індукованої відповідності пояснює не тільки специфічність ферментів, але і стабілізацію перехідного стану.



фермент + субстрат,
який наближається
до активного
центру

комплекс
фермент / субстрат

комплекс
фермент / продукт

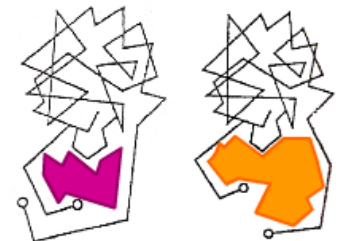
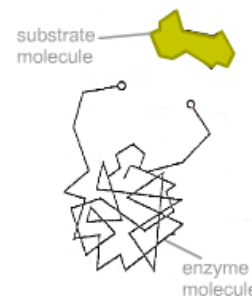
фермент + продукт,
який відходить від
активного центру

Гіпотеза топохімічної відповідності – доповнення до гіпотези Кошланда.

Наприклад, одне з її положень - специфічність дії ферменту основна на впізнаванні тієї частини субстрату, яка залишається конформаційно незмінною при ферментативному каталізі

Компліментарний
субстрат

Маленький и великий
субстрат



БІОКАТАЛІЗ

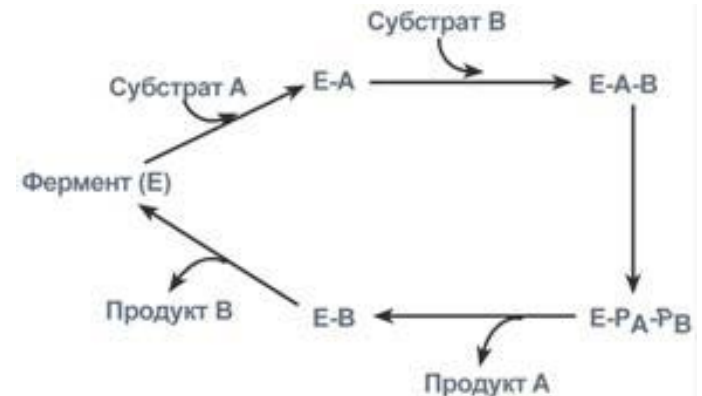


1. Приєднання субстрату (S) до ферменту (E) з утворенням фермент-субстратного комплексу (E-S)
2. Перетворення фермент-субстратного комплексу у перехідний комплекс(и) (E-X)
3. Перетворення перехідного комплексу у комплекс фермент – продукт
4. Відокремлення кінцевих продуктів від ферменту

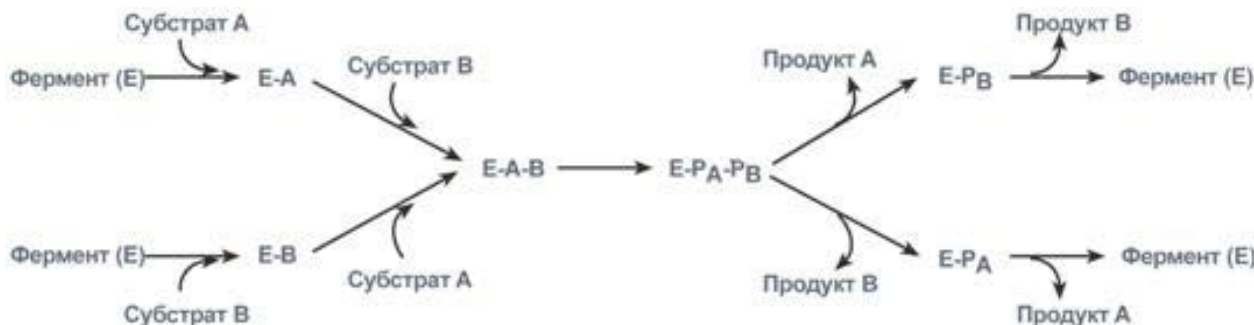
Тип «пінг-понг»



Тип послідовних реакцій



Тип випадкових взаємодій



БІОКАТАЛІЗ: АБЗИМИ

Каталіз антитілами (**Antibodies** + **enzyme** = **abzyme**). **Абзими** – моноклональні каталітично активні антитіла, які мають властивості ферментів.

Порівняння ферментів і абзимів:

Схожість: ферменти і абзими – це білки, які мають характерну просторову структуру та здатність пов'язувати специфічні молекули – субстрат або антиген.

Відмінність:

Для ферментів активний центр ферменту комплементарен перехідному стану субстрату

Для абзимів активний центр антитіла комплементарен основному стану антигена.

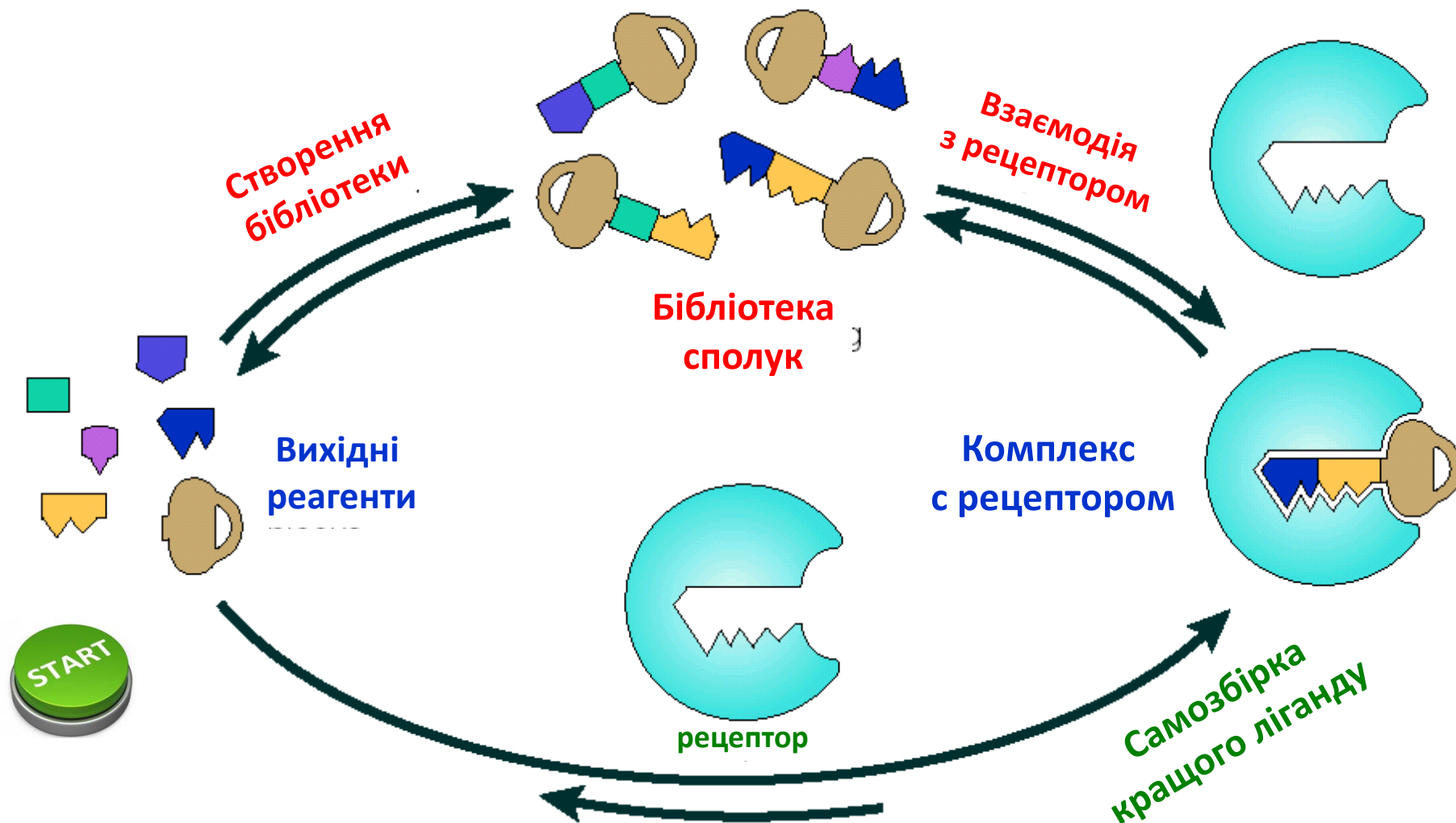
Відмінності функцій:

Фермент – зв'язати субстрат, для того, щоб забезпечити його подальше перетворення у продукт. Відповідно, міцне зв'язування субстрата не вигідно для ефективного каталізу.

Антитіло – як можна міцніше зв'язати антиген.

БІОКАТАЛІЗ: СТВОРЕННЯ ДИНАМІЧНИХ БІБЛІОТЕК

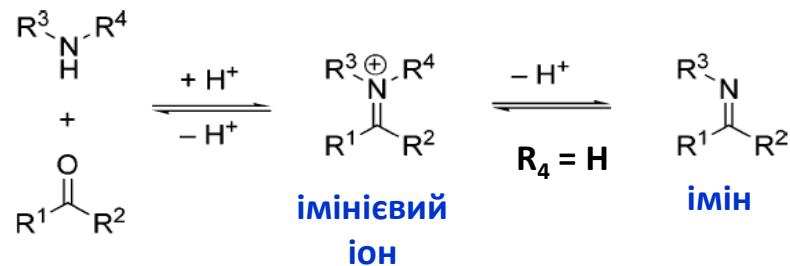
Зборка ліганду з чистин у присутності рецептору, який відповідає за відбір найбільш підходящих варіантів



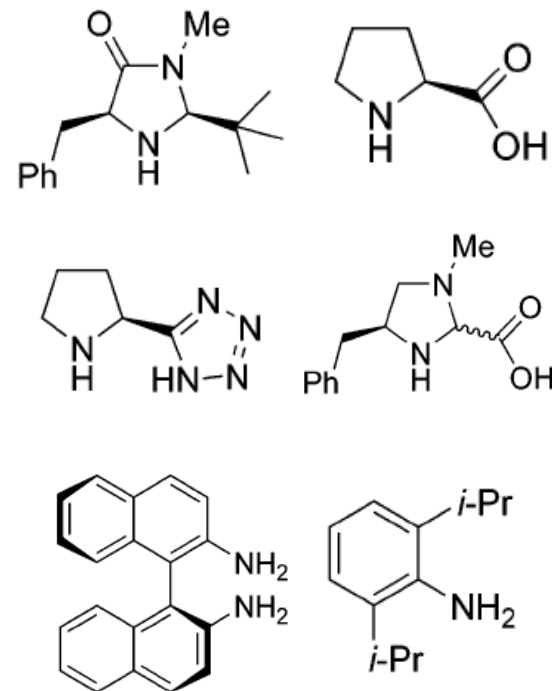
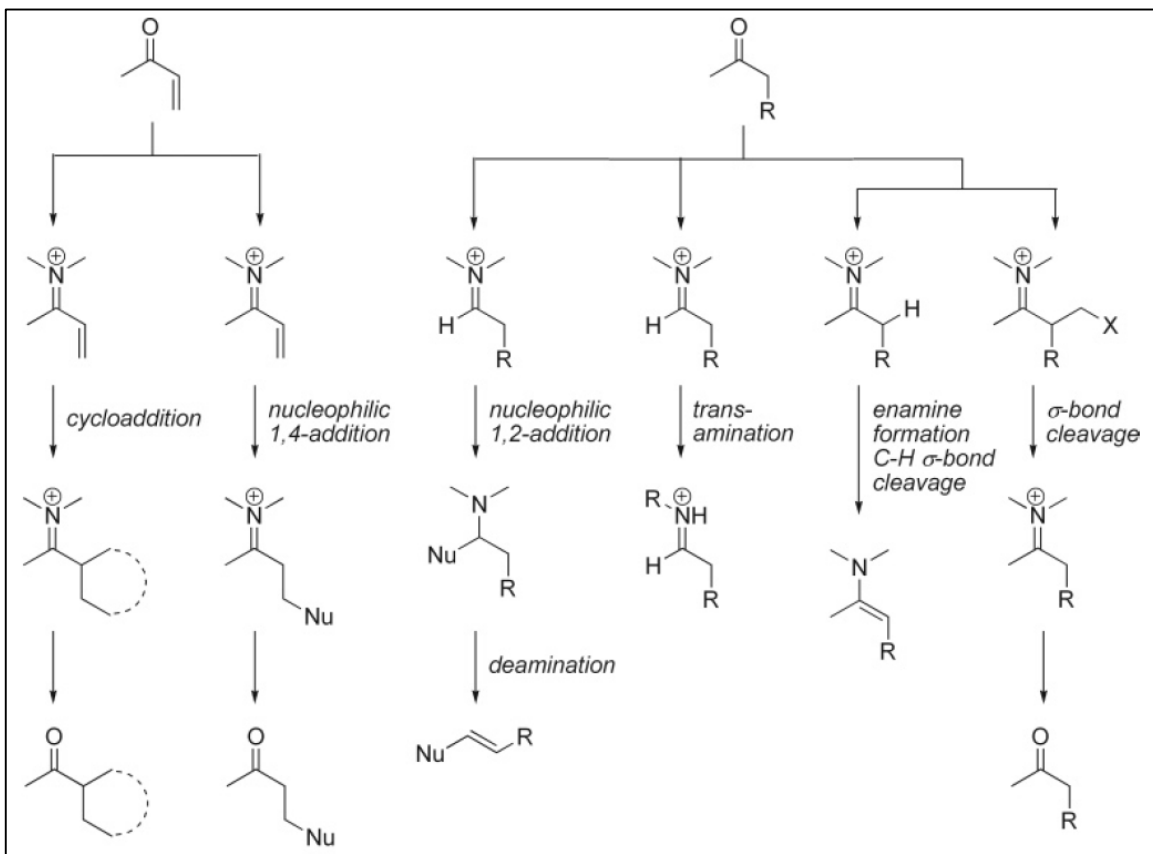
ОРГАНКАТАЛІЗ

Органокаталіз – в ролі каталізатору виступають невеликі (не макромолекулярні) органічні сполуки (органокаталізатори), в яких немає неорганічного активного каталітичного центру.

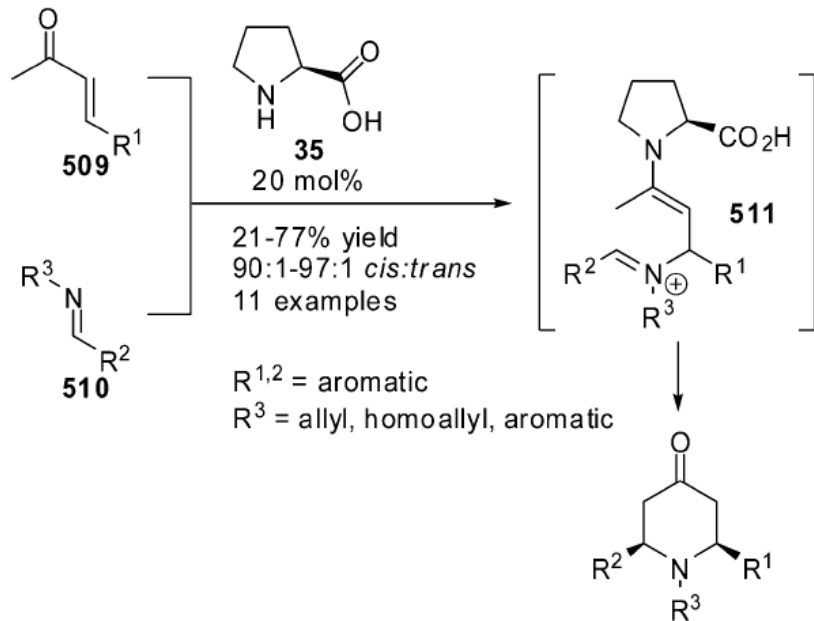
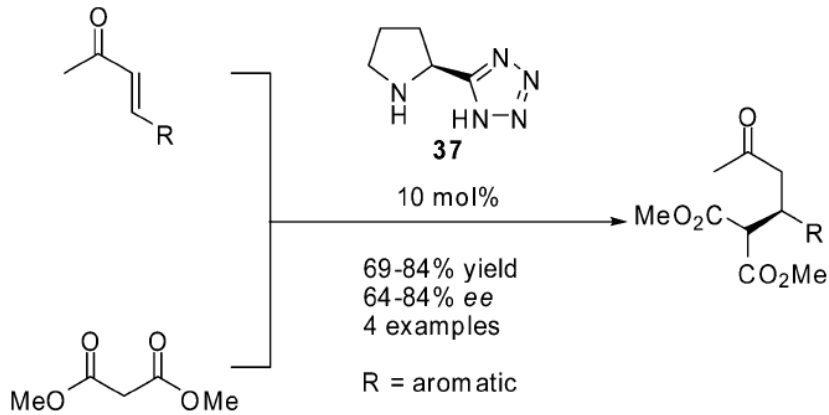
Один з основних відів органокаталізу – імінієвий каталіз.



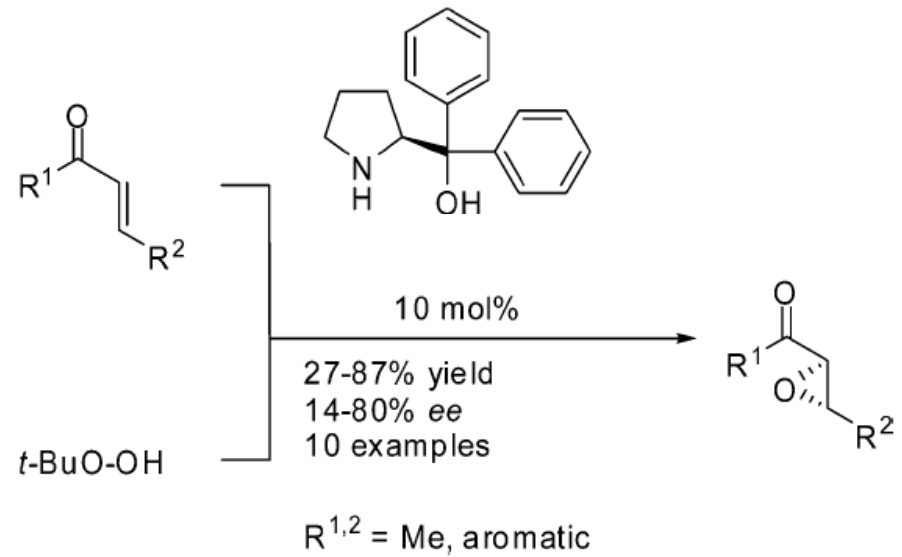
Різні типи імінієвого органокаталізу



Енантіоселективне приєднання диметилмалоната до енонів

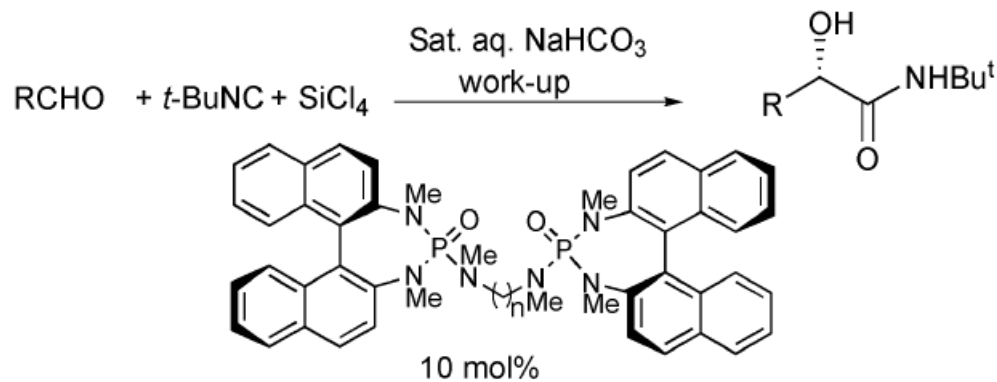


Енантіоселективне епоксидування енонів



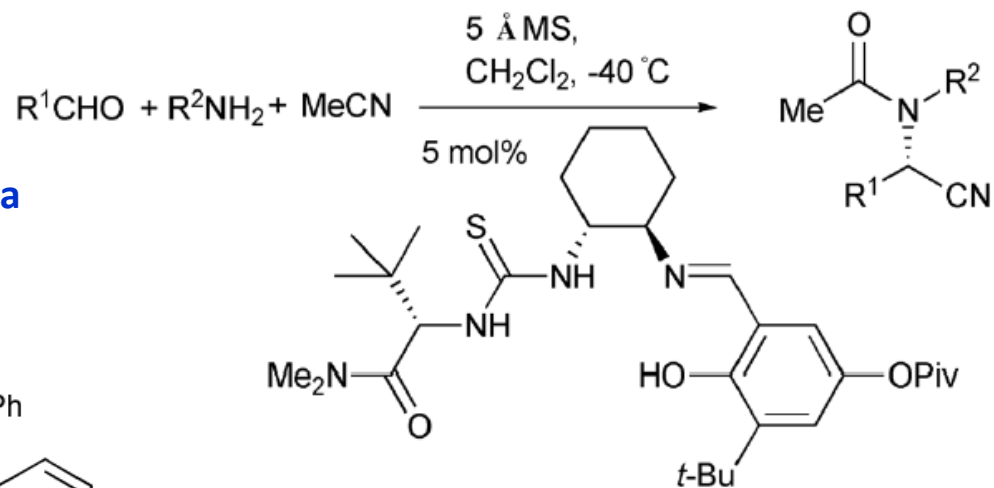
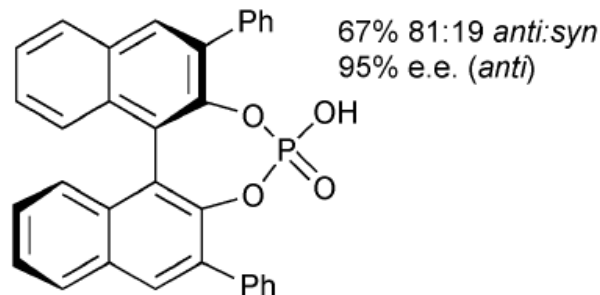
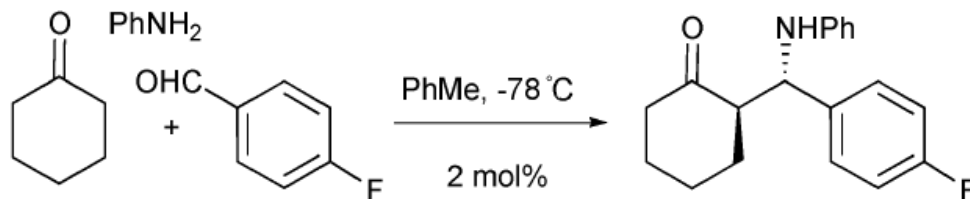
Реакція гетеро-Дільса-Альдера

ОРГАНКАТАЛІЗ



Органокаталітична реакція типу Пассерині

Асиметрична органокаталітична реакція Штрекера



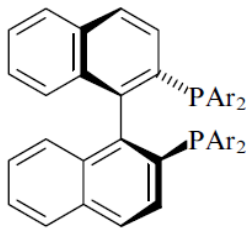
Асиметрична реакція Манніха у присутності BINOL-каталізатору

АСИМЕТРИЧНИЙ КАТАЛІЗ

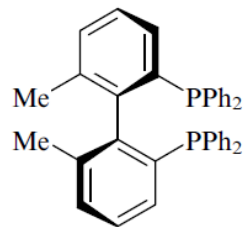
Асиметричний каталіз – каталіз, який сприяє проходженню асиметричного синтезу, що веде до одержання оптично активних сполук.

Для проведення асиметричного синтезу частіше за все використовують каталізатори на основі перехідних металів платинової групи (рутений, родій, паладій, осмій, іридій, платина) або інших груп (золото, мідь, срібло, нікель тощо) з відповідним хіральному лігандом, а також органокаталізатори.

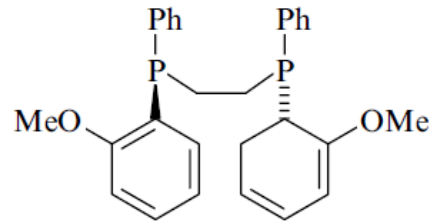
Приклади лігандів для асиметричного каталізу перехідними металами:



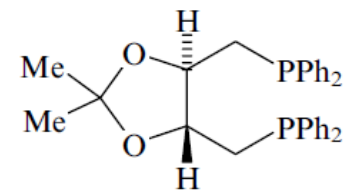
Ar = Ph ((*S*)-BINAP),
C₆H₄Me-4 ((*S*)-TolBINAP),
C₆H₃Me₂-3,5 ((*S*)-XylBINAP),
C₆H₃Bu₂-3,5 ((*S*)-BuBINAP).



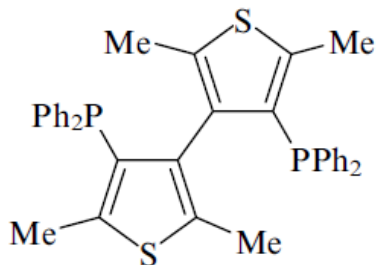
(*R*)-BIPHEMP



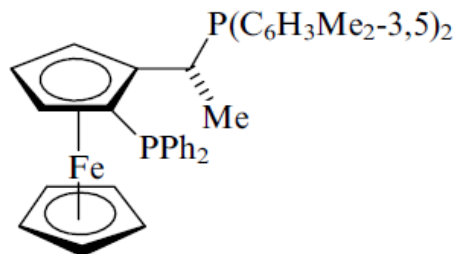
(*R,R*)-DIPAMP



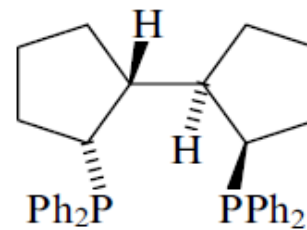
(*R,R*)-DIOP



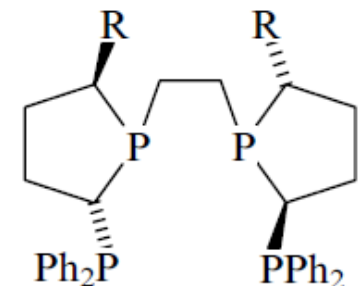
Me₄-BITIOP



Xyliphos

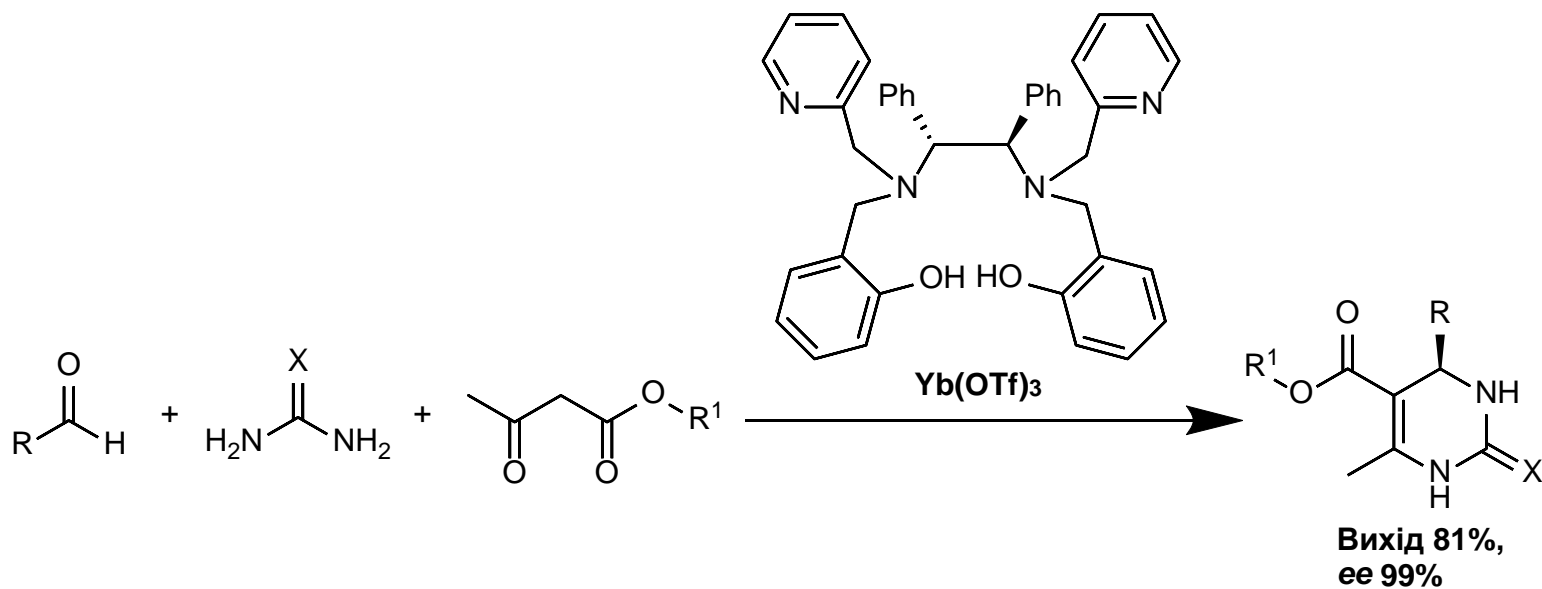
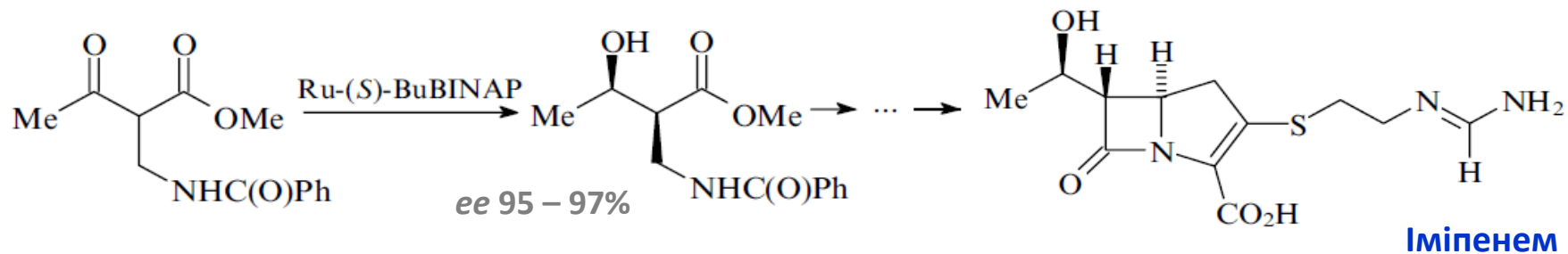
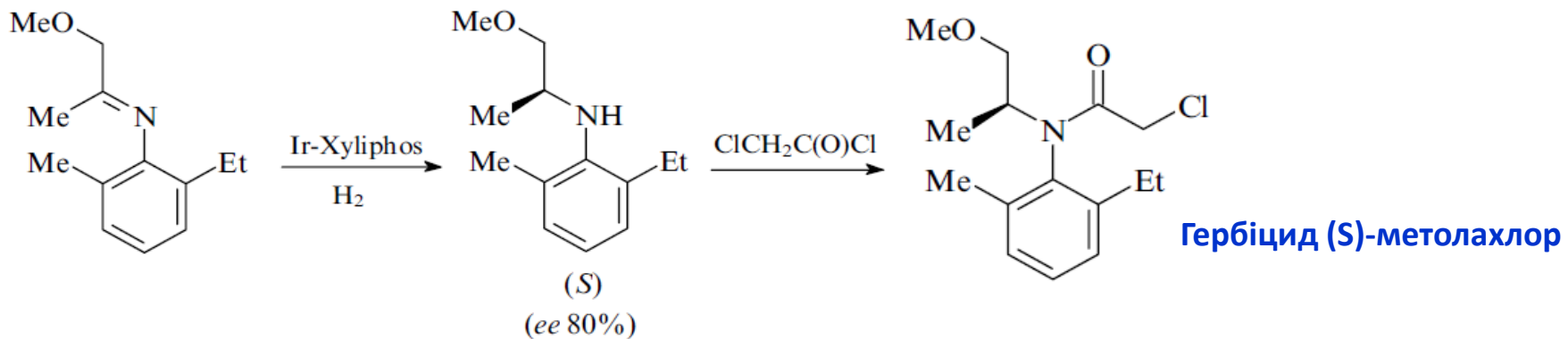


BICP



R — BPE

АСИМЕТРИЧНИЙ КАТАЛІЗ

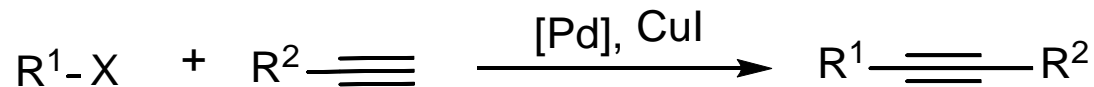


РЕАКЦІЇ УТВОРЕННЯ С-С ЗВ'ЯЗКІВ

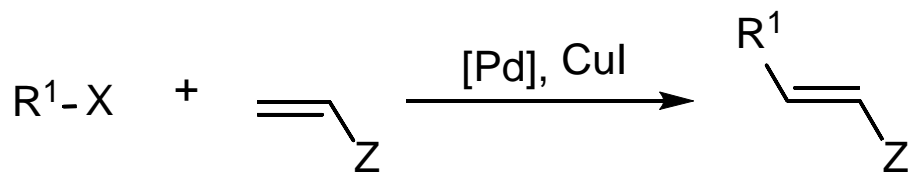


X = Hal, OTf; R¹ = Ar, HetAr, Vinyl; R² = Ar, HetAr, Vinyl, Alk;

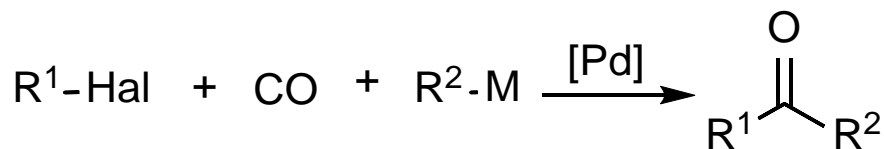
M = MgX (Тамао-Кумади-Коріу); ZnX (Негіши); B(OH)₂ (Судзукі-Міяури);
SnR₃ (Стілле); SiR₃ (Хаями)



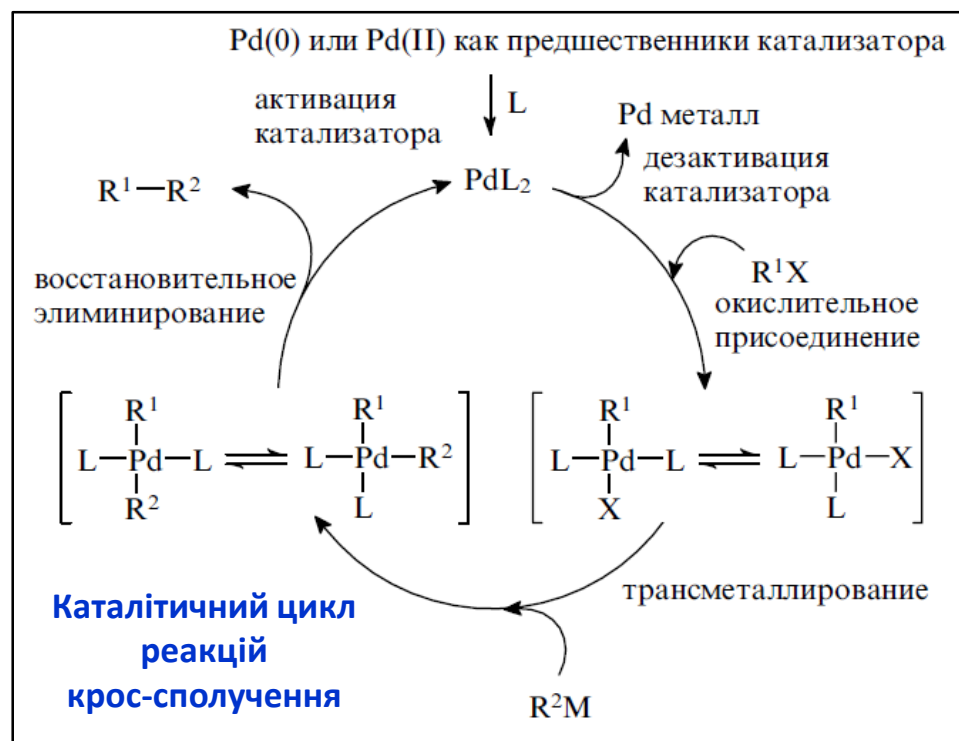
Соногашири: X = Hal, OTf; R¹ = Ar, HetAr, Vinyl; R² = Ar, HetAr, Vinyl, Alk;



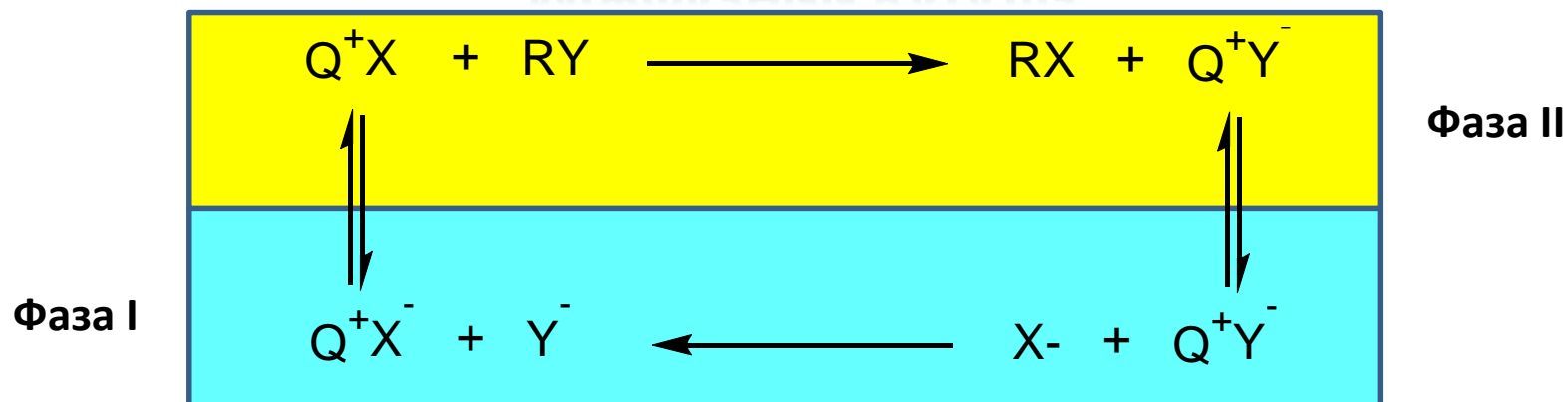
Хека: X = Hal, OTf; R¹ = Ar, HetAr, Vinyl;
Z = Ar, HetAr, CN, COOR²



Карбонілювання: R¹ = Ar, HetAr, и т.д.
Vinyl; R² = Ar, HetAr, Vinyl, Alk, и т.д.



МІЖФАЗНИЙ КАТАЛІЗ



Загальний механізм:

- для переносу субстрату X із фази I до фази II утворюється його комплекс з міжфазним каталізатором Q;
- у фазі II відбувається реакція з RY і утворюється продукт реакції RX;
- міжфазний каталізатор спільно з групою, що уходить, переходить до фази I та знов утворює комплекс з субстратом X

