

Катализ и «зеленая»

ХИМИЯ

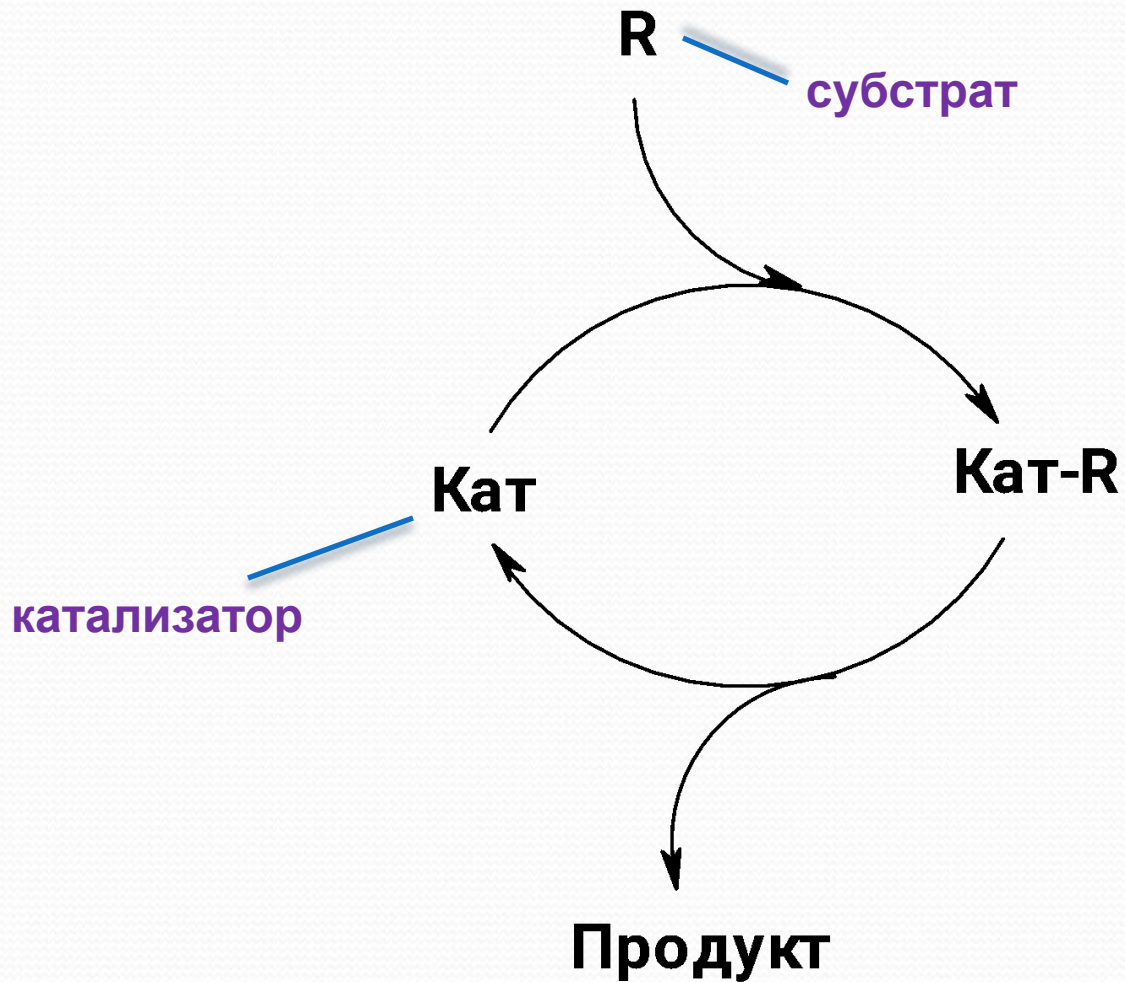
План:

- Катализ и катализаторы – общая характеристика
- Гомогенный «зеленый» катализ
- Гетерогенный «зеленый» катализ
- Биокатализ

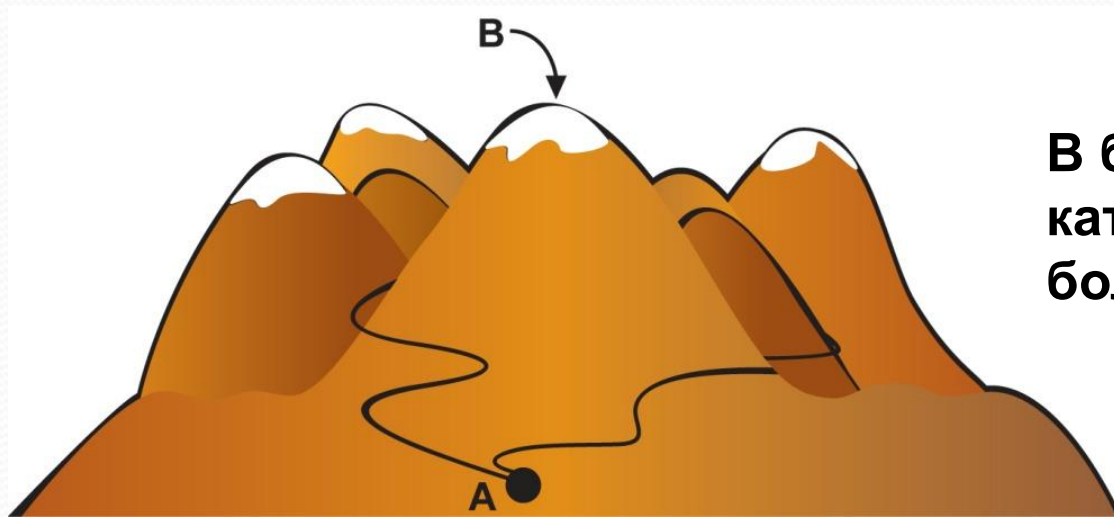
Катализатор

- **Катализатор** — вещество, ускоряющее реакцию, но не входящее в состав продуктов реакции.
- Количество катализатора, в отличие от других реагентов, при реакции не изменяется.
- Катализатор реагирует с исходным веществом, промежуточное соединение расщепляется на продукт и катализатор. Катализатор снова реагирует с исходным веществом, каталитический цикл многократно повторяется.

Каталитический цикл

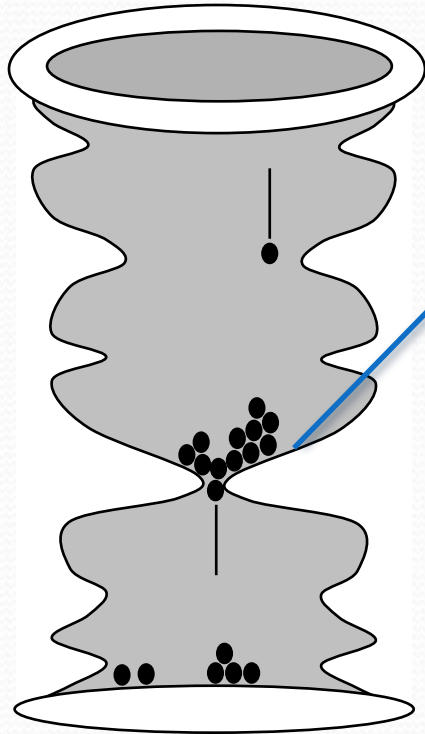


Катализатор



В большинстве случаев катализатор открывает новый, более быстрый путь реакции

Катализатор



Лимитирующая стадия –
«узкое горлышко» химического
процесса

Катализатор может «расширить»
это «узкое горлышко» путем существенного
изменения «профиля» сосуда

Катализатор



Преимущества катализа

- **Повышение производительности процесса.**

Нитрование ароматических соединений – с использованием только азотной кислоты.

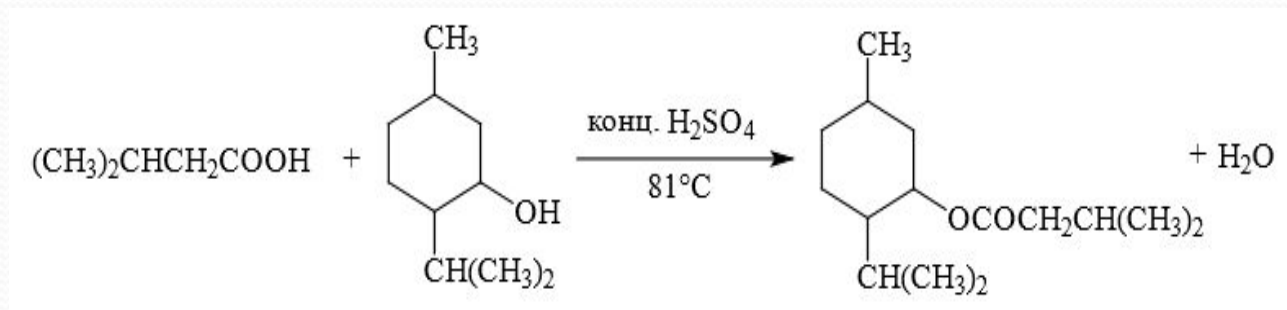
Катализаторы – цеолиты – природные или синтетические глины (общая формула $M_{2/n} \cdot Al_2O_{3n} \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, где M - щелочной или щелочно-земельный металл).

Преимущества катализа

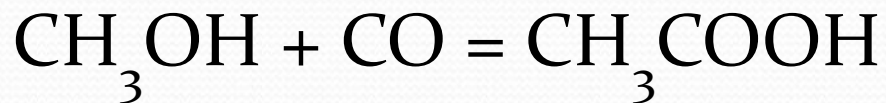
- Уменьшение выхода побочных продуктов и более полное использование исходного продукта.

Новый способ синтеза действующего вещества фармпрепарата «Валидол» (ментоловый эфир изовалериановой кислоты): алкоксикарбонилирование изобутилена CO и ментолом в присутствии комплексного соединения палладия.

Традиционный метод



Преимущества катализа



Каталитическая частица - комплексный анион $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$, генерируемый в условиях реакции из солей родия и йода или иодидов.

Выход уксусной кислоты – более 99%, скорость сравнима со скоростью ферментативных процессов.

Катализаторы

```
graph TD; A[Катализаторы] --> B[гомогенные]; A --> C[гетерогенные]; A --> D[биокатализаторы]; B --> B1[КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ]; B --> B2[КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ]; C --> C1[закрепленные на подложке]; C --> C2[действующие в объеме]; D --> D1[катализаторы фазового переноса];
```

The diagram is a hierarchical flowchart. At the top is a light blue box labeled 'Катализаторы'. Three arrows point downwards from this box to three separate light blue boxes: 'гомогенные', 'гетерогенные', and 'биокатализаторы'. From 'гомогенные', two arrows point to 'КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ' and 'КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ'. From 'гетерогенные', two arrows point to 'закрепленные на подложке' and 'действующие в объеме'. From 'биокатализаторы', one arrow points to 'катализаторы фазового переноса'. All boxes have a thin dark blue border.

гомогенные

гетерогенные

биокатализаторы

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ

КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ

закрепленные
на подложке

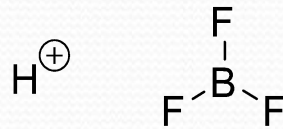
действующие в
объеме

катализаторы
фазового
переноса

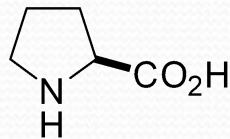
Примеры катализаторов



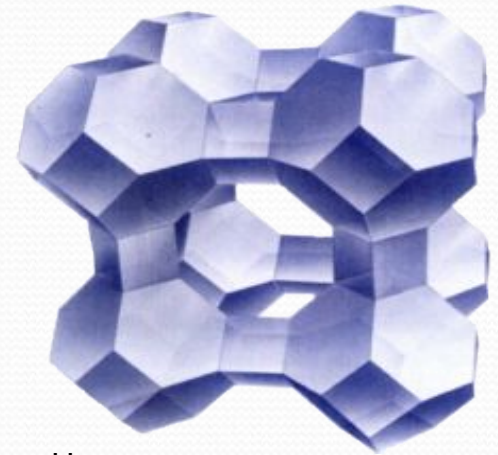
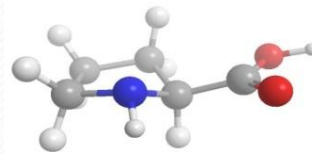
фермент (биокатализатор)



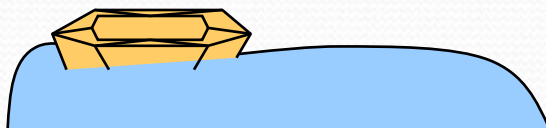
гомогенные кислотные катализаторы



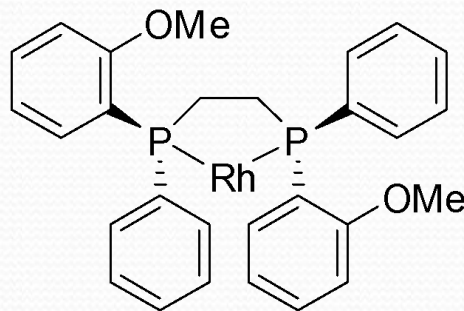
L-пролин (органический катализатор)



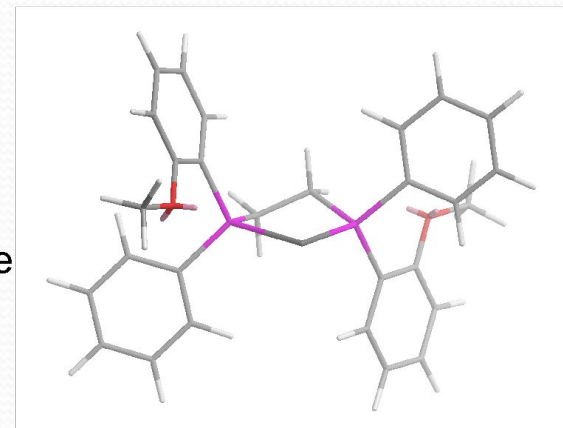
Цеолиты
(кристаллические алюмосиликаты)



Cu-Zn кристаллиты на силикагеле



(*R,R*)-DiPAMP-Rh (металлоорганический комплекс)



Параметры катализаторов

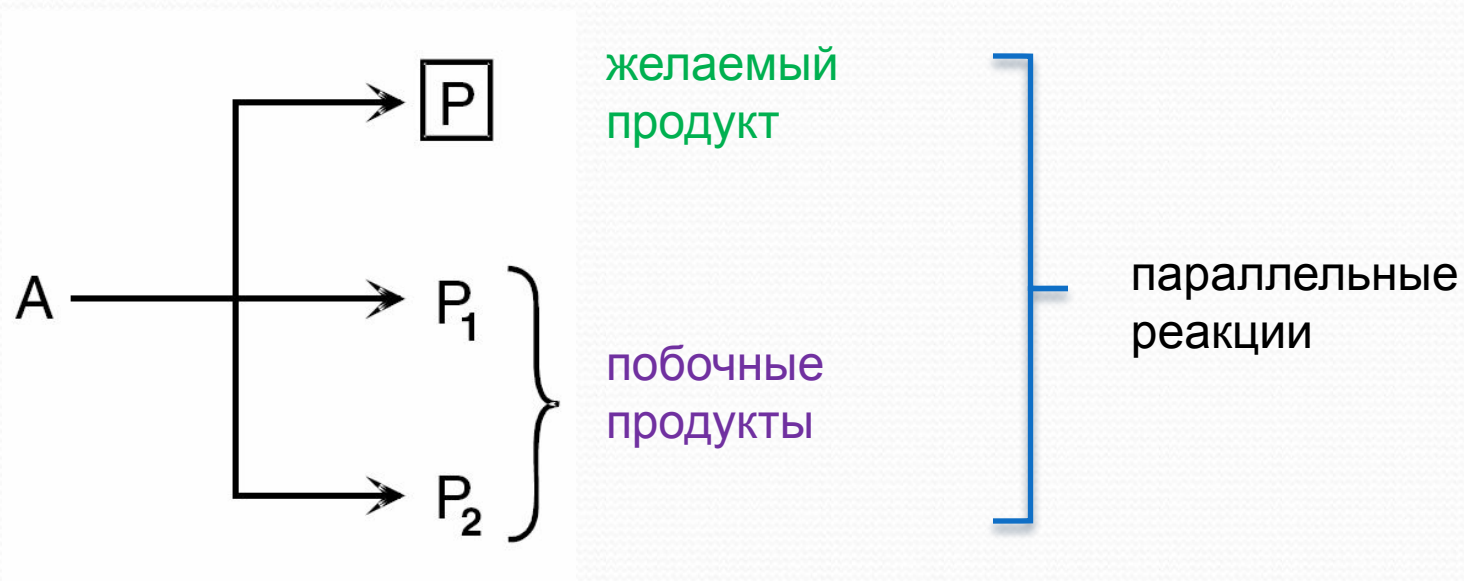
- **Активность** – мера того, насколько быстро реакция протекает в присутствии катализатора. Численные параметры активности – скорость реакции, константа скорости, энергия активации.
- **Число оборотов** (turnover number, TON) – число циклов, которые активный центр катализатора проходит до деактивации; или число молекул А, которые один активный центр катализатора превращает в продукт Б.
Для промышленного применения $TON = 10^6 - 10^7$

Параметры катализаторов

- **Частота оборотов** (turnover frequency, TOF) – число оборотов в единицу времени (число молекул **A**, которые одна молекула (активный центр) катализатора превращает в продукт **B** за единицу времени).

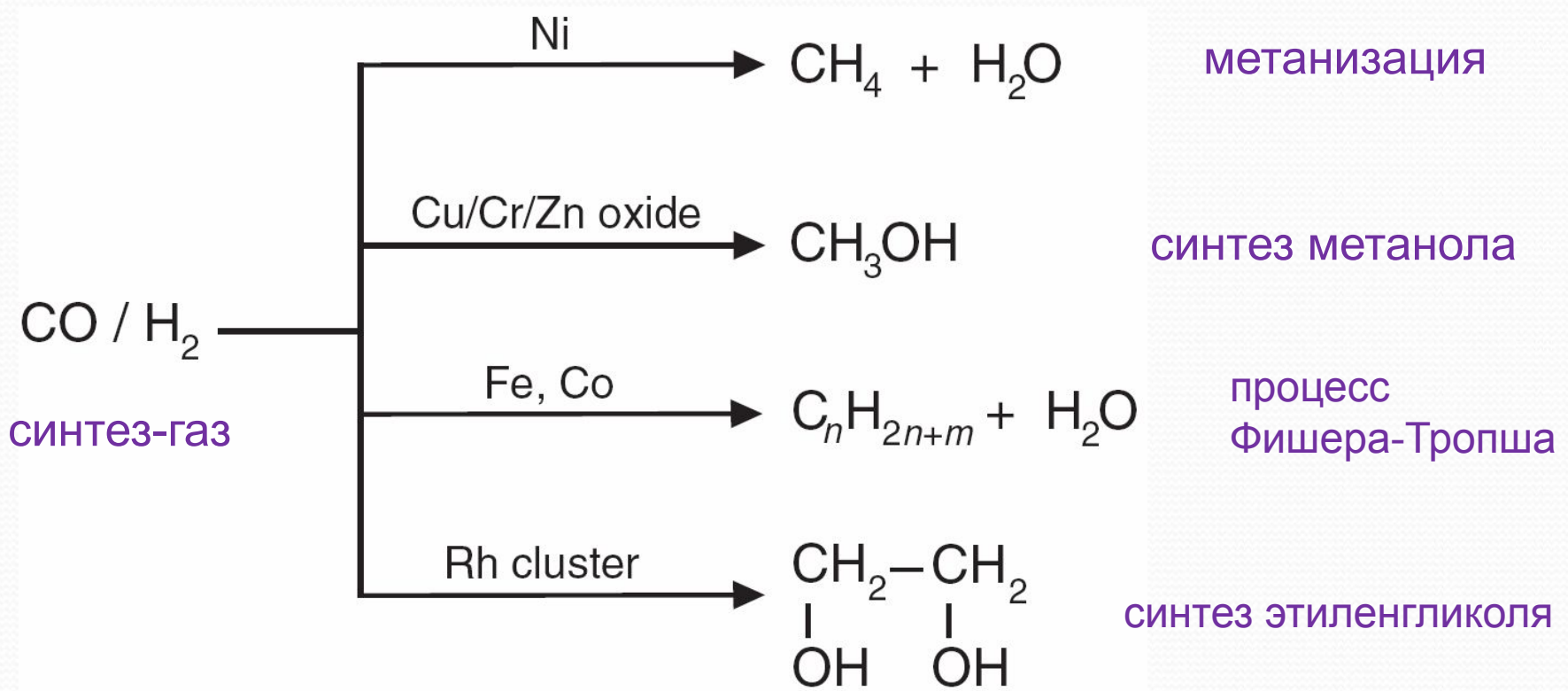
Параметры катализаторов

- **Хемоселективность** – преимущественное протекание только одной химической реакции из нескольких ВОЗМОЖНЫХ



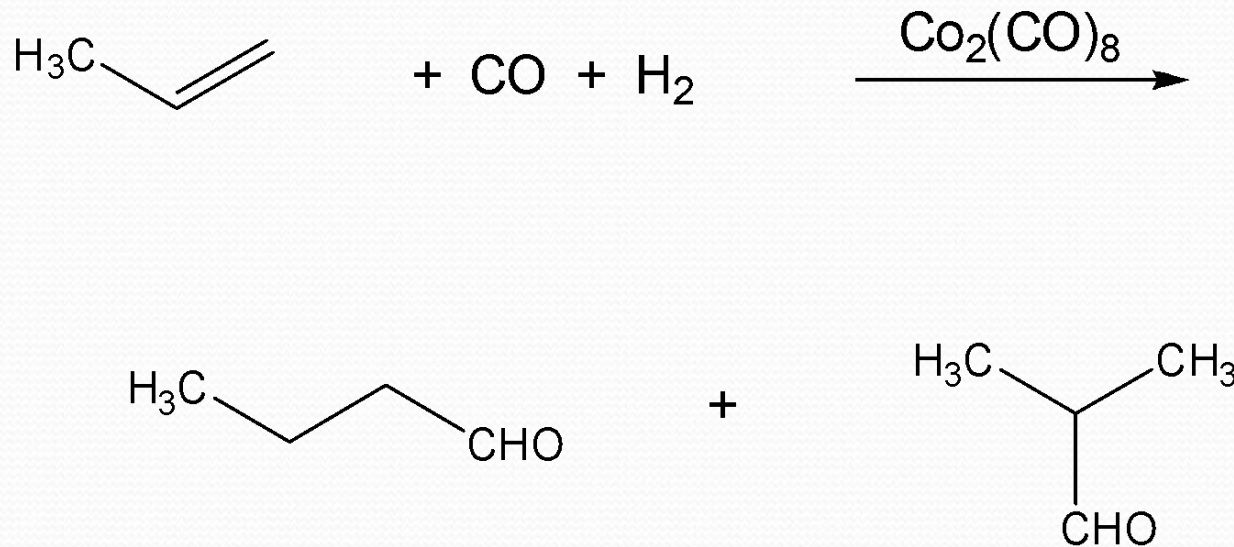
Параметры катализаторов

Хемоселективность



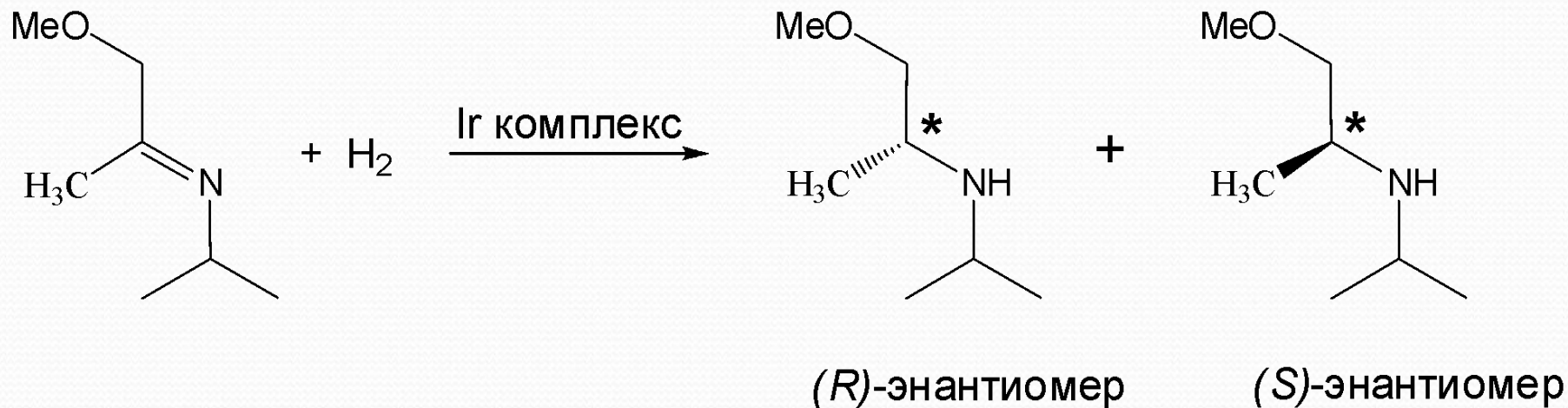
Параметры катализаторов

- **Региоселективность** – преимущественное протекание реакции по некоторому определенному центру молекулы



Параметры катализаторов

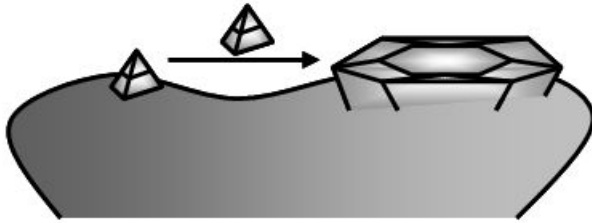
- **Стереоселективность** – преимущественное образование в ходе реакции одного стереоизомера



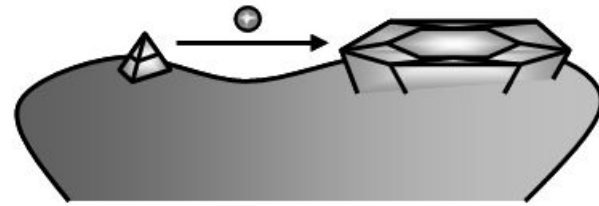
- **Стабильность и время жизни** – комплексные параметры, определяющие возможность длительного использования катализаторов

Параметры катализаторов

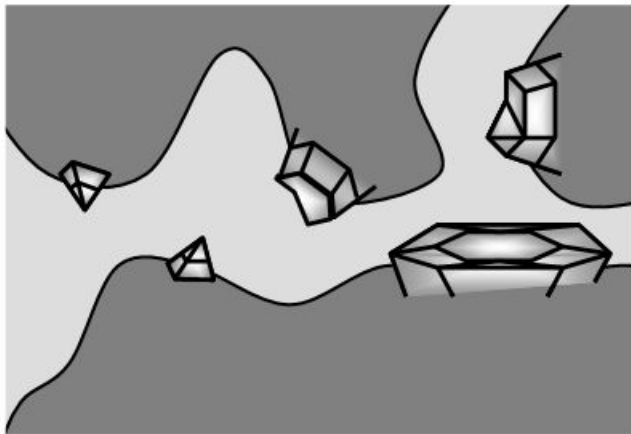
- Стабильность и время жизни



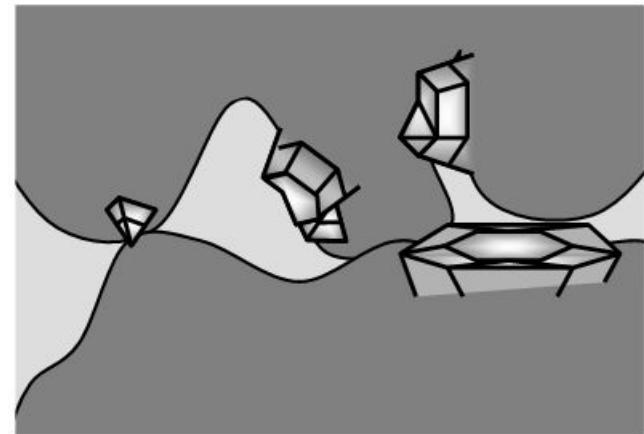
миграция кристаллитов



миграция атомов



высокая температура
→

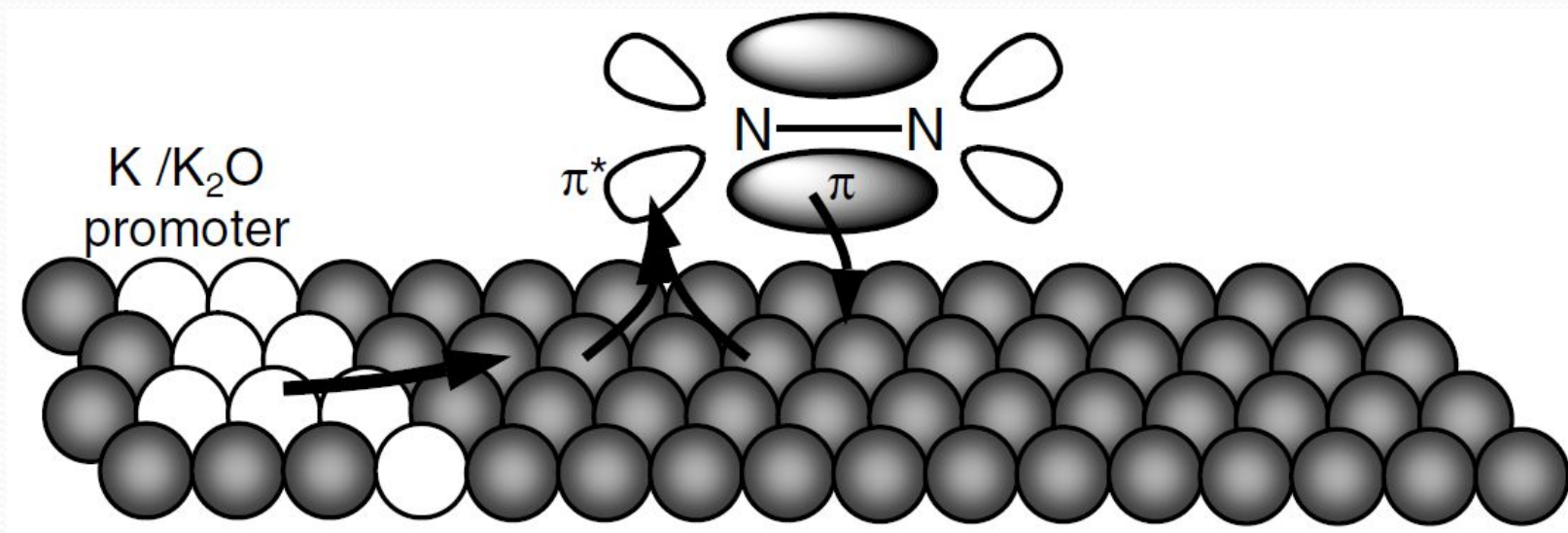


Модификаторы, промоторы и яды

- **Модификаторы** – вещества, которые добавляются к катализатору и изменяют его свойства в необходимом направлении (увеличивают стабильность, селективность, активность, удобство использования и т.п.)
- **Промоторы** – модификаторы, увеличивающие активность катализатора в отношении конкретной реакции.
- **Каталитические яды** – вещества, деактивирующие катализатор за счет связывания с активными центрами или в результате других процессов.

Промоторы

При синтезе NH_3 из N_2 в магнетитный катализатор добавляют промоторы – $\text{K}/\text{K}_2\text{O}$ и Al_2O_3



Al_2O_3 увеличивает устойчивость катализатора за счет предотвращения спекания

Сравнение гетерогенных и гомогенных катализаторов

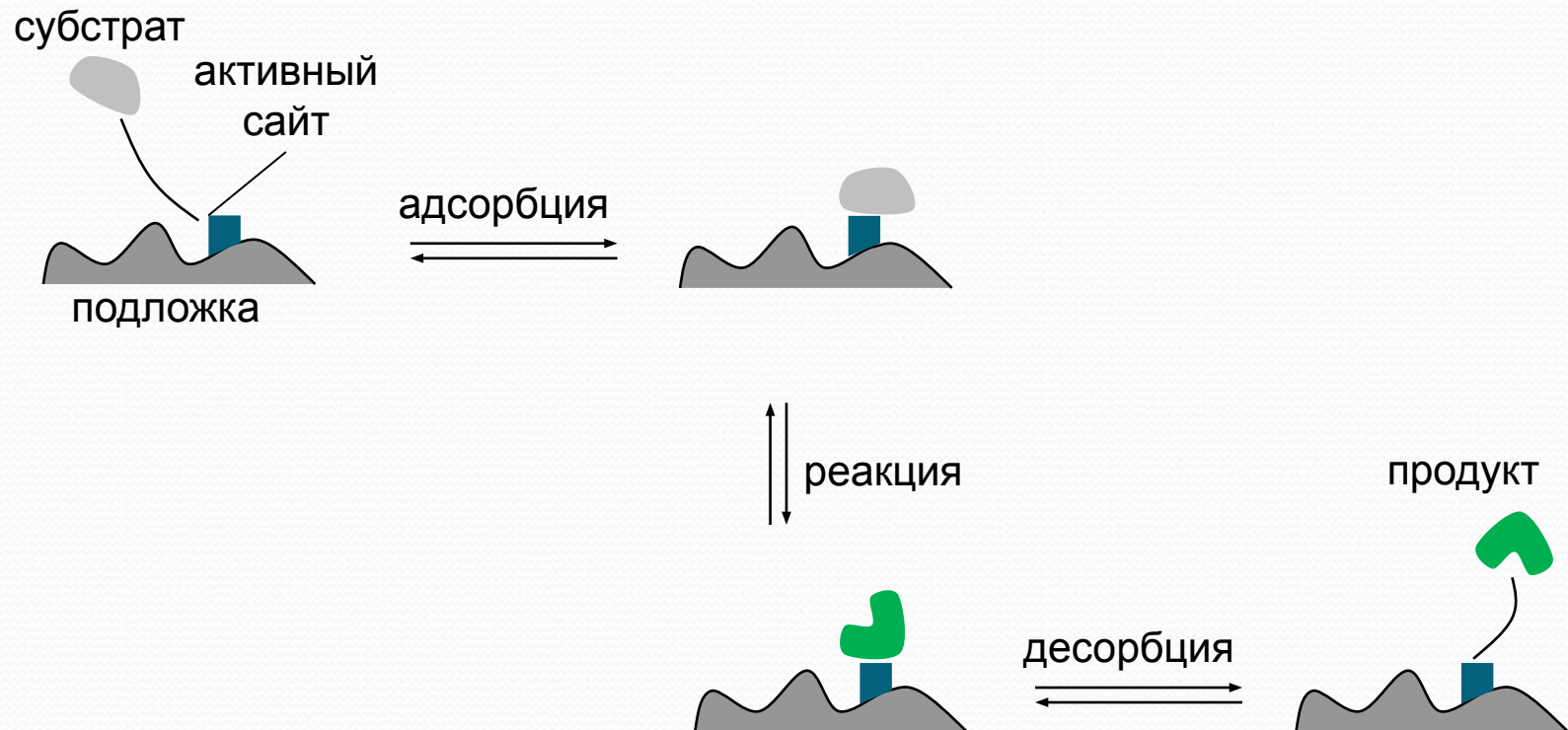
Гетерогенные

Отдельная твердая фаза
Легко отделяется
Легко регенерируется
Скорости меньше, чем у гомогенных
Может лимитироваться диффузией
Чувствительны к «ядам»
Низкая селективность
Большое время жизни
Процесс в жестких условиях
Механизмы часто неясны
Трудно модифицируются
Широкое применение
(> 90% промышл. процессов)

Гомогенные

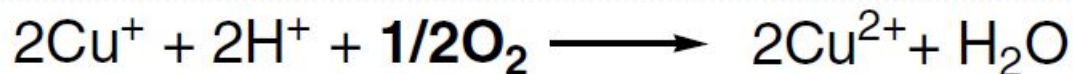
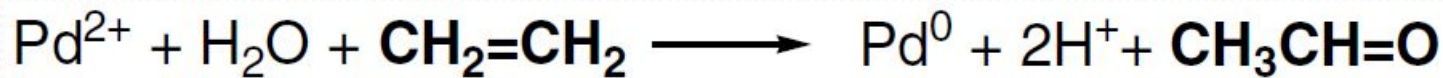
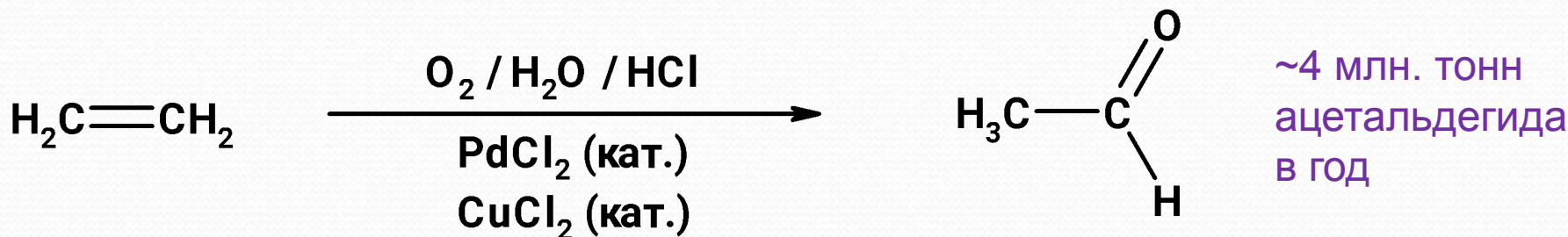
Одинаковая с реакц. средой фаза
Трудно отделяется
Трудно/дорого регенерируется
Высокие скорости
Не лимитируется диффузией
Малочувствительны к «ядам»
Высокая селективность
Малое время жизни
Процесс в мягких условиях
Механизмы обычно хорошо изучены
Легко модифицируются
Ограниченное применение
(< 10% промышл. процессов)

Гетерогенный катализ

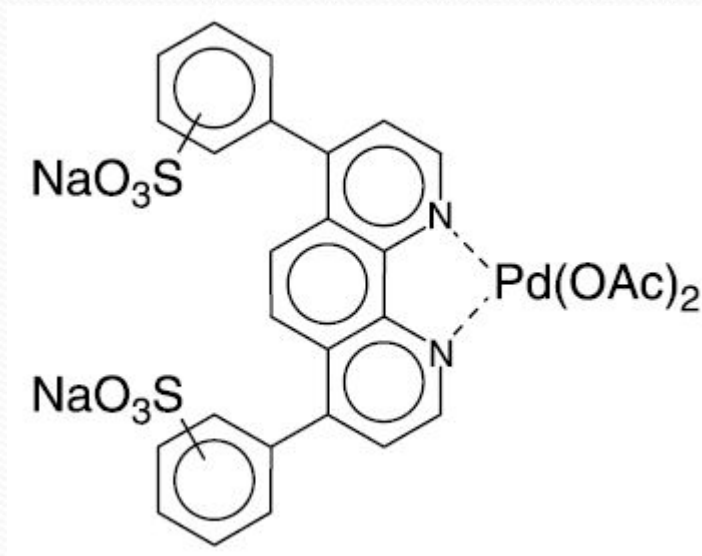
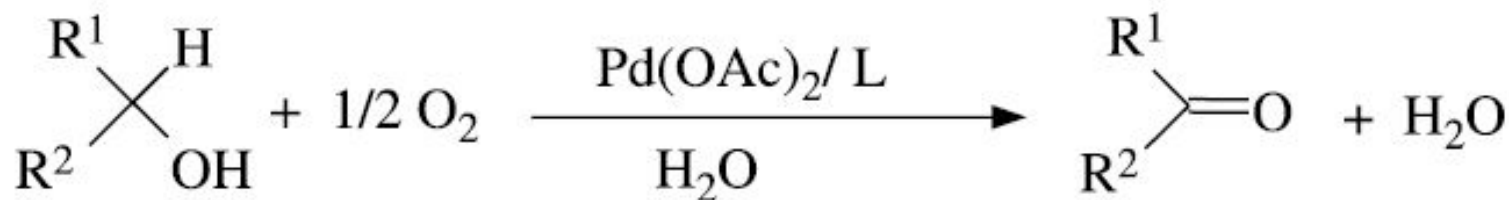


Примеры «зеленых» гомогенных каталитических реакций

Вакер-процесс



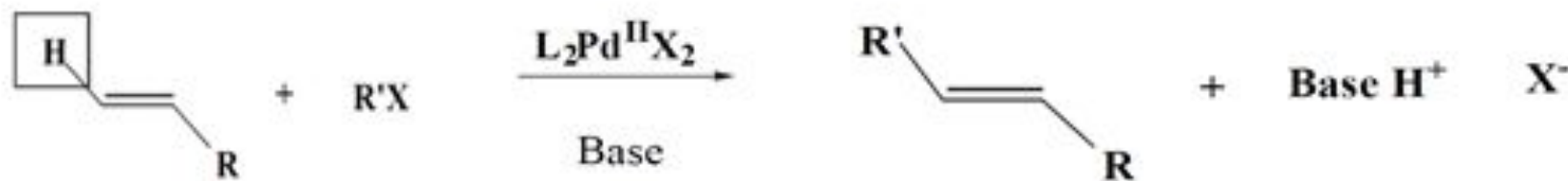
Примеры «зеленых» гомогенных каталитических реакций



Pd²⁺-батифенантролин (L)

Примеры «зеленых» гомогенных каталитических реакций

Реакция Хека



R' = арил, гетероарил, винил

X = Br, I, OTf, Cl

В качестве оснований - амины, NaOAc, K_2CO_3 , KHCO_3 , KOAc.

В качестве катализаторов - **Pd(II)**: $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PdCl_2PR_3 ,
 $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ **Pd(O)**: $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$

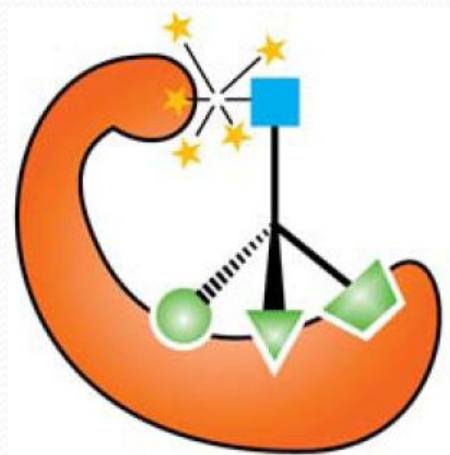
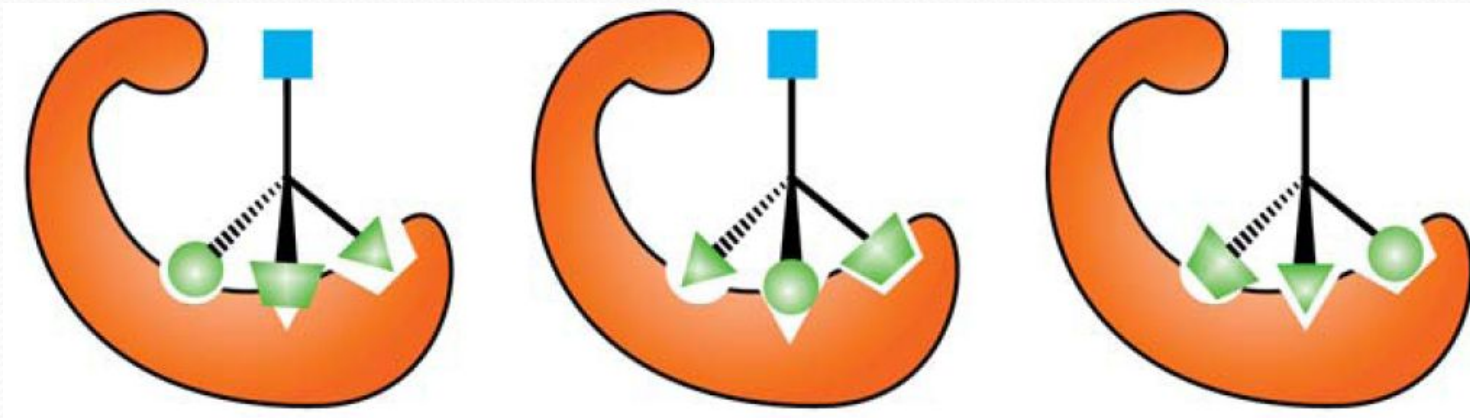
Биокатализ

- Катализ химических реакций веществами, которые играют роль катализаторов в биологических системах (ферменты, рибозимы, каталитические антитела и т.п.), или их искусственными аналогами и производными, а также клеточными культурами.
- **Ферменты (энзимы)** – катализаторы биологического происхождения белковой (полипептидной) природы.
- **Рибозимы** – каталитические молекулы РНК.

Классификация ферментов

Тип фермента	Функция
Оксидоредуктазы	Окислительно-восст. реакции
Трансферазы	Перенос функциональной группы от одной молекулы к другой
Гидролазы	Гидролиз
Лиазы	Присоединение или отщепление группы с образованием двойной связи или присоединение группы к двойной связи
Изомеразы	Изомеризация (перегруппировка)
Лигаза / синтетазы	Соединение двух субстратов вместе

Молекулярное распознавание



Преимущества биокатализа

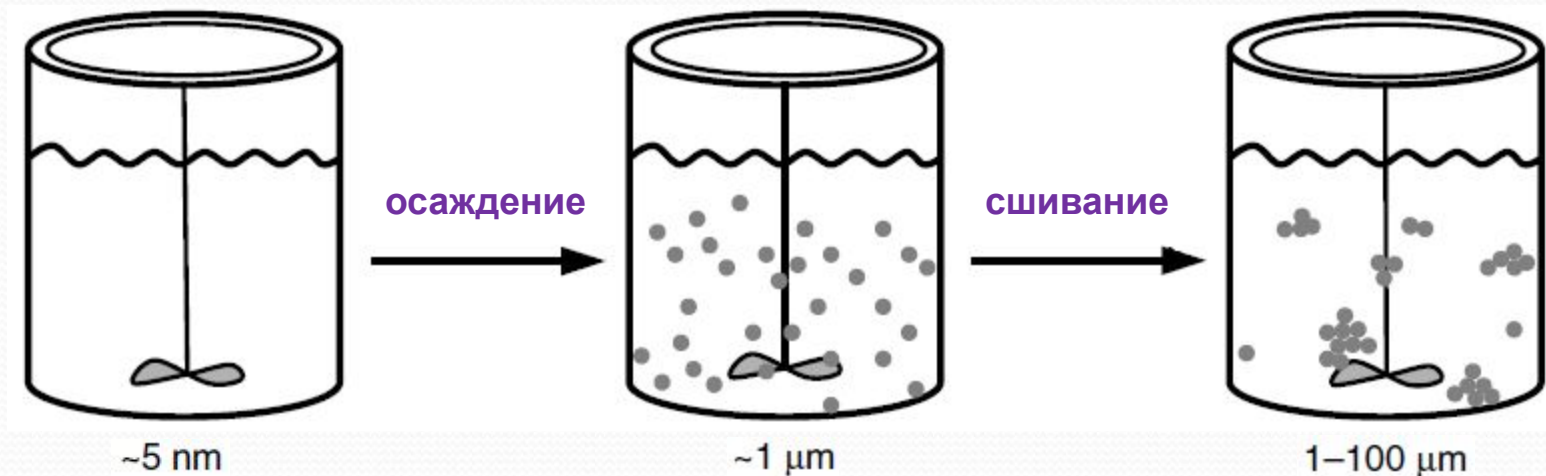
- Обычно мягкие условия реакций (комнатные температуры, атмосферное давление)
- Растворитель – обычно вода
- Высокая частота оборотов (TOF) – 10^2 - 10^4 с⁻¹
- Высокая хемо-, регио-, стерео- и энантиоселективность
- Малое количество побочных продуктов, низкий E-фактор
- Катализаторы – биосовместимые и биodeградируемые

Недостатки биокатализа

- Низкая устойчивость ферментов к изменениям температуры, рН, введению органических растворителей и т.п.
- Высокая стоимость ферментов
- Сложность регенерации ферментов с целью повторного использования
- Образование смесей веществ и сложности выделения целевых веществ при использовании клеточных культур, а не чистых ферментов

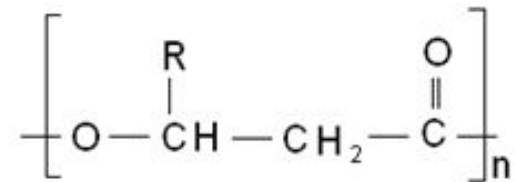
Способы решения проблем

- Иммуобилизация энзимов на твердые подложки (полимеры, керамические композитные матрицы и т. п.)
- Перекрестное сшивание ферментов с органическими веществами с образованием нерастворимых твердых кристаллов



Микроорганизмы в биокатализе

- Некоторые из них выдерживают температуру до 90-100 °С, при повышенном давлении до 250°С, переносят кислотность и высокие концентрации солей, быстро размножаются (некоторые делятся каждые 8-10 минут).
- Производство полимеров.
- Полиэфиры (полигидроксиалканоаты) или бактериальные полиэфиры
- Обладают антиоксидантными свойствами, оптической активностью, биосовместимостью, в почве сами разрушаются до углекислого газа и воды.



Промышленный биокатализ

- Английская фирма «ICI» - пластик «биопол»: изготавливают бутылки, пленки, мембраны, волокна, биоразлагаемые клеи, краски, покрытия, матрицы для депонирования лекарственных средств.
- Полигидроксиалканоаты используют для ламинирования бумаги, капсулирования удобрений и семян, изготовления СВЧ-передающих устройств в радиоэлектронике, получения гибридных композитов с гидроксиапатитом и коллагеном для замены костей и суставов в реконструктивной хирургии и т.д.

Промышленный биокатализ

- Производство мономеров (молочная кислота, акриловая кислота, 1,3-пропандиол)
- Полилактид: американская фирма «Cargill Inc» ферментированием декстрозы кукурузы (до 6 тыс. тонн полимера в год).
- Полилактид – прозрачный, бесцветный и термопластичный полимер. Быстро и практически полностью разлагается в природной среде.
- Нити «Ingeo», пленку, газопроницаемую упаковку для пищевых продуктов и т.д.

Промышленный биокатализ

- «Genencore» и «Dow Chemical»: создан генно-инженерный штамм, который может расти на глюкозе и синтезировать 1,3-пропандиол.
- 1,3-Пропандиол сополимеризуют с терефталевой кислотой и из полимера „Soran“ изготавливают ковролин и обивку для сидений в машинах.

Промышленный биокатализ

- Получение акриламида компанией «Nitto chemicals» (сейчас подразделение «Mitsubishi Rayon»), разработано в 1985 г



> 99.9% конверсия

> 99.9% селективность

Нитрилгидратаза – фермент культуры клеток *Rhodococcus rhodochrous*.
С помощью одного грамма клеток получают большое количество продукта

Более старые методы – гидролиз в присутствии серной кислоты или меди Ренея

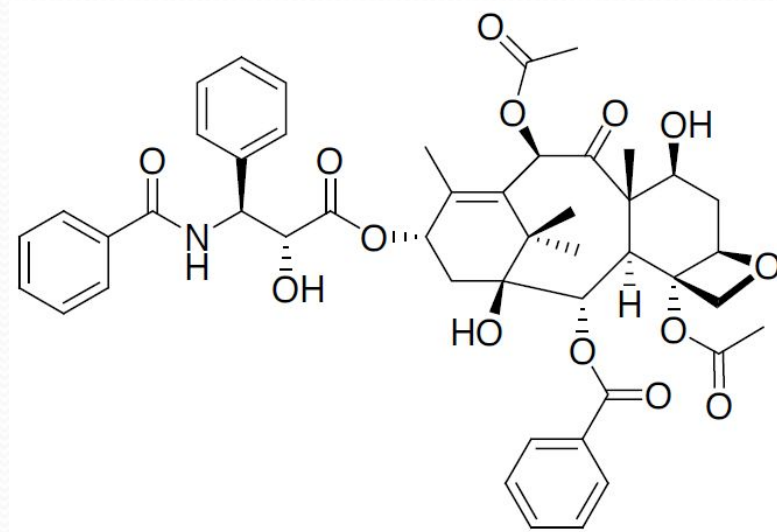
Получение таксола компанией Bristol-Myers Squibb

- Таксол впервые выделен из коры тиса в 1967 г

Для лечения одного пациента необходима
кора шести 100-летних тисов!!

Разработан метод получения
ферментацией специфических клеток
тиса при комнатной температуре и
атмосферном давлении

В 2004 г этот метод был награжден
US Presidential Green Chemistry Challenge
Award



ТАКСОЛ