

Лекція 7. Каталіз. Каталізатори та інгібітори.

Каталіз (від грец. *κατάλυσις* — розпад) — зміна швидкостей хімічних реакцій чи їх збудження внаслідок дії речовин (каталізаторів), які беруть участь у процесах, однак не входять до складу кінцевих продуктів. Зазвичай під терміном каталіз розуміють явище, коли в присутності каталізатора відбувається «позитивний каталіз», тобто збільшення швидкості реакції.

Каталізатор може багаторазово брати участь у хімічних взаємодіях, у кількості набагато меншій за кількість реагуючих речовин. Також застосовуються речовини, що сповільнюють хід реакції — інгібітори або антикаталізатори.

Класифікація

За принципом фазового стану реагентів та каталізаторів розрізняють наступні типи каталізу:

- гомогенний — каталізатор та реагенти знаходяться в одній фазі
- газофазний
- рідиннофазний
- гетерогенний — каталізатор та реагенти знаходяться в різних фазах
- каталіз рідкими каталізаторами, які збільшують швидкість взаємодії між рідинами та газами або між рідинами, що не змішуються
- каталіз твердими каталізаторами, які прискорюють взаємодії між рідкими та газоподібним речовинами
- мікрогетерогенний — процеси відбуваються у рідкій фазі за участі колоїдних часток металів в якості каталізатора
- ферментативний — процеси у біологічних системах за участі білкових сполук — ферментів.

Гомогенний каталіз

Гомогенний каталіз може протікати у газоподібній чи рідкій фазах при відповідному стані каталізатора. На перший план виходять умови перебігу реакцій: концентрації реагентів, температура, тиск, інтенсивність перемішування. Механізм гомогенного каталізу полягає в утворенні між реагентами та каталізатором малостійких проміжних сполук, що існують у тій самій фазі і після розпаду яких каталізатор регенерується.

За механізмом розрізняють іонні, радикальні та молекулярні каталітичні реакції. Механізм іонного каталізу полягає в обміні протонами між каталізатором та реагентами, який супроводжується внутрішньомолекулярними перетвореннями. При радикальному механізмі, коли каталізатор лише ініціює ланцюгову реакцію, швидкість процесу не пропорційна концентрації каталізатора.

Каталізаторами в розчинах слугують мінеральні кислоти, луги, іони металів, а також речовини, які сприяють виділенню вільних радикалів. Прикладом гомогенного каталізу є синтез бісфенолу А (хлоридна кислота в якості каталізатору):

Основним недоліком гомогенного каталізу є труднощі з виділенням каталізатору з кінцевої реакційної суміші, в результаті чого частина каталізатору втрачається, а продукт забруднюється ним.

Гетерогенний каталіз

Легкість відділення газової або рідкої реакційної суміші від твердого каталізатору послугувала причиною широкого використання гетерогенного каталізу. Більшість нині існуючих промислових процесів — реакції між газоподібними реагентами за участі твердих каталізаторів

Процес каталізу на поверхні Q між водною та органічною фазами

Процес каталізу на поверхні твердого каталізатору відбувається в кілька елементарних стадій:

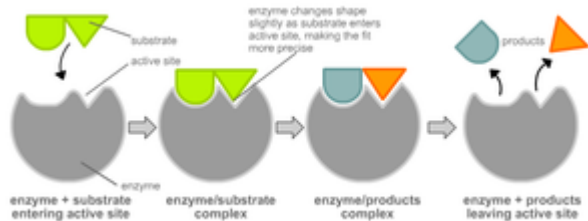
- дифузія реагентів з потоку речовин до поверхні каталізатору;
- хемосорбція у порах поверхні;
- перегрупування атомів з утворенням поверхневих комплексів;
- десорбція продуктів з поверхні;
- дифузія від поверхні до потоку речовин.

Одним з прикладів гетерогенного каталізу є гідрування монооксиду вуглецю на поверхні залізо-родієвого каталізатору:

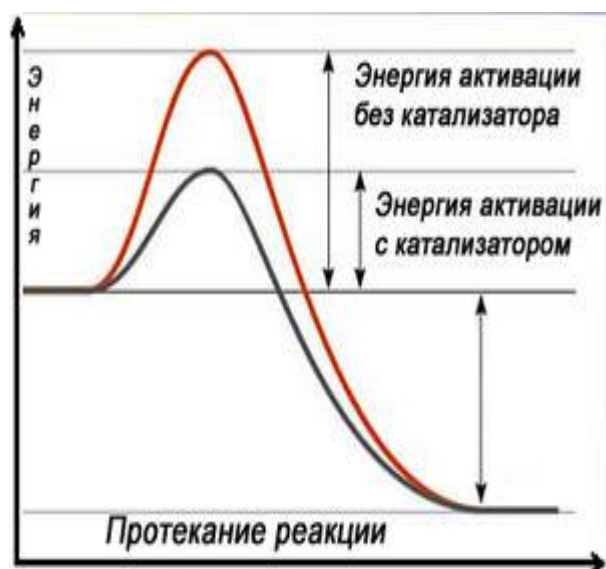
Ферментативний каталіз

Ферментативний каталіз здійснюється за допомогою білкових сполук ферментів (ензимів). Їх відмінність від небілкових каталізаторів полягає у високій специфічності: кожен фермент каталізує лише певний тип реакцій або реакції певної сполуки — за цим параметром виділяють 6 груп ферментів. Константа дисоціації деяких субстратів з білком-ферментом може досягати менш ніж 10^{-10} моль/л. Це досягається частковою комплементарністю форми, розподілу зарядів і гідрофобних областей на

молекулі субстрата і в ділянці зв'язування субстрата на ферменті. Ферменти демонструють високий рівень стереоспецифічності (просторової специфічності), регіоселективності (специфічності орієнтації) і хемоселективності (специфічності до хімічних груп).



Каталізатор - хімічна речовина, прискорює реакцію, але не входить до складу продуктів реакції. Кількість каталізатора, на відміну від інших реагентів, після реакції не змінюється. Важливо розуміти, що каталізатор бере участь в реакції. Забезпечуючи більш швидкий шлях для реакції, каталізатор реагує з вихідною речовиною, що вийшло проміжне з'єднання піддається перетворенням і в кінці розщеплюється на продукт і каталізатор. Потім каталізатор знову реагує з вихідною речовиною, і цей каталітичний цикл багаторазовий (до мільйона разів) повторюється.



1. Каталізатори в хімії

Каталізатори поділяються на гомогенні та гетерогенні.

Гомогенний каталізатор перебуває в одній фазі з реагують речовинами, **гетерогенний** - утворює самостійну фазу, відокремлену межею поділу від фази, в якій знаходяться реагують речовини. Типовими гомогенними каталізаторами є кислоти і підстави. В якості гетерогенних каталізаторів застосовуються метали, їх оксиди і сульфід.

Реакції одного і того ж типу можуть протікати як з гомогенними, так і з гетерогенними каталізаторами. Так, поряд з розчинами кислот застосовуються кислотні властивості тверді

Al_2O_3 , TiO_2 , ThO_2 , алюмосилікати, цеоліти. Гетерогенні каталізатори з основними властивостями: CaO , BaO , MgO .

Гетерогенні каталізатори мають, як правило, сильно розвинену поверхню, для чого їх розподіляють на інертному

носії (силікагель, оксид алюмінію, активоване вугілля та ін.)

Для кожного типу реакцій ефективні тільки певні каталізатори. Крім уже згаданих кислотно-основних, існують каталізатори окислення-відновлення; для них характерно присутність перехідного металу або його сполуки (Co^{+3} , V_2O_5 + MoO_3). В цьому випадку каталіз здійснюється шляхом зміни ступеня окислення перехідного металу.

Багато реакцій здійснено за допомогою каталізаторів, які діють через координацію реагентів у атома або іона перехідного металу (Ti , Rh , Ni). Такий каталіз називається координаційним.

Якщо каталізатор має хіральними властивостями, то з оптично неактивного субстрату виходить оптично активний продукт.

У сучасній науці і техніці часто застосовують системи з декількох каталізаторів, кожен з яких прискорює різні стадії реакції. Каталізатор також може збільшувати швидкість однієї зі стадій каталітичного циклу, здійснюваного іншим каталізатором. Тут має місце "каталіз каталізу", або каталіз другого рівня .

У біохімічних реакціях роль каталізаторів грають ферменти.

Каталізатори слід відрізняти від ініціаторів. Наприклад, перекису розпадаються на вільні радикали, які можуть ініціювати радикальні ланцюгові реакції. Ініціатори витрачаються в процесі реакції, тому їх не можна вважати каталізаторами.

Інгібітори іноді помилково вважають негативними каталізаторами. Але інгібітори, наприклад, ланцюгових радикальних реакцій, реагують з вільними радикалами і, на відміну від каталізаторів, не зберігаються. Інші інгібітори (каталітичні отрути) зв'язуються з каталізатором і його дезактивують, тут має місце зниження каталізу, а не негативний каталіз. Негативний каталіз в принципі неможливий: він забезпечував би для реакції повільніший шлях, але реакція, природно, піде по швидшому, в даному випадку, не каталізованому, шляху.

Інгібітори. Інгібітор — речовина (присадка), що сповільнює чи зупиняє перебіг хімічних реакцій (окиснення, полімеризації, корозії металів), біохімічних і фізіологічних процесів. Специфічні речовини, що гальмують розвиток і формотворчі процеси у тварин і рослин, хімічні і фізичні процеси у живій і неживій природі.

Інгібітори поділяються на *природні* та *штучні*.

- Природні інгібітори росту, наприклад, роблять рослини нездатними до проростання навіть в самих сприятливих умовах, а також під час випадкових осінніх та рано зимових потеплінь.
- Штучними інгібіторами найчастіше користуються в практиці сільського господарства та в медицині. Деякі забруднювачі природного середовища (пестициди, важкі метали) також можуть бути інгібіторами

Інгібування характерно для каталітичних і ланцюгових реакцій, які протікають за участю активних центрів або активних часток. Гальмування дії обумовлено тим, що інгібітор блокує активні центри каталізатора або реагує з активними частинками з утворенням малоактивних радикалів, не здатних продовжувати ланцюг. Інгібітор вводиться в систему в концентрації багато меншою, ніж концентрації реагуючих речовин (10^{-2} - 10^{-5} моль%). Кінетика реакцій за участю інгібіторів принципово різна для каталітичних і ланцюгових р-цій. У каталітичних реакції число активних центрів фіксоване і інгібітор, блокуючи частину з них, не витрачається в ході процесу. Тому при введенні інгібітору швидкість реакції знижується, а потім процес протікає тривалий час з постійною швидкістю. У деяких випадках ця швидкість може повільно зростати через витрачання інгібіторам по частці побічної реакції. У ланцюгової реакції активні частинки безперервно генеруються, що призводить до витрачання інгібітору і поступового самоприскорення реакції (у разі ланцюгової нерозгалуженої реакції зазвичай відновлюється вихідна швидкість).

Застосування. Інгібування широко використовується для регулювання швидкості радикальної полімеризації, зокрема при отриманні виробів великого обсягу. Інгібітори окислення використовують для стабілізації поліолефінів і каучуків під час їхньої переробки і в умовах експлуатації, для стабілізації мастильних матеріалів і вуглеводневих палив, збереження харчових жирів і лікарських препаратів; в технології отримання мономерів вони використовуються для запобігання окислювальної полімеризації. У дослідницьких роботах інгібітори застосовуються для вивчення механізму ланцюгових реакцій, зокрема визначення швидкості ініціювання.