

6 KATALÝZA A INHIBICE CHEMICKÝCH REAKCÍ

Katalýza a inhibice jsou známé především jako účinné nástroje kontroly a řízení chemických reakcí využívané chemií a chemickou technologií k laboratorním syntézám a průmyslové produkci látek. Ještě významnější je však jejich „výkonná“ role při uskutečňování a regulaci chemických dějů v živé i neživé přírodě. V obou těchto oblastech bývá výsledný efekt dosažen kombinací katalýzy žádoucích dějů a inhibice nežádoucích dějů, které jsou v dané soustavě za aktuálních podmínek termodynamicky uskutečnitelné.

6.1 PRINCIPY FUNKCE A KLASIFIKACE KATALYZÁTORŮ A INHIBITORŮ

6.1.1 PRINCIPY KATALÝZY

Katalyzátor je látka, která i při nízké koncentraci v reakční směsi výrazně urychluje žádanou reakci a přitom v důsledku uskutečňování pouze této reakce nezaniká - úhrnné látkové množství všech forem katalyzátoru (volný katalyzátor a jeho komplexy s reaktanty, meziprodukty a produkty, popř. s inhibitorem) se během reakce nemění. Když katalyzátor při reakci zaniká, děje se tak vedlejšími reakcemi

Katalýza je (i) proces ovlivňování chemických reakcí katalyzátory; (ii) oblast chemie zabývající se vývojem katalyzátorů a poznáváním jejich struktury a mechanismů působení.

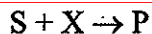
Funkce katalyzátoru na molekulární úrovni. Přidáme-li do reakční soustavy katalyzátor, otevře se v ní vedle pomalejší nekatalyzované reakce, probíhající v přítomnosti i v nepřítomnosti katalyzátoru, nová reakční cesta přeměny reaktantů na produkty, která je sice delší, neboť má složitější mechanismus, avšak rychlejší, neboť aktivační Gibbsovy energie všech jejích dílčích kroků jsou nižší než ΔG^\ddagger nekatalyzované reakce. Navíc, na konci každého reakčního obratu katalyzované reakce se částice katalyzátoru regeneruje - uzavírá se katalytický cyklus. Proto katalyzátor danou reakcí nezaniká, ačkoliv se podílí na všech jejích klíčových dílčích krocích.

Celková rychlost katalyzované reakce, v , je obecně rovna součtu rychlostí nekatalyzovaného a katalyzovaného děje:

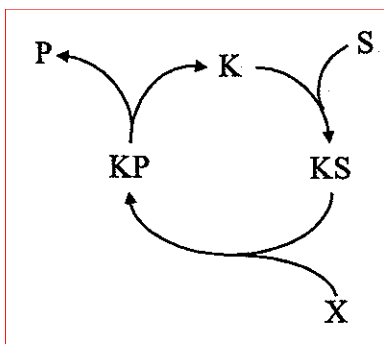
$$v = v_0 + v_{\text{kat}}, \quad (6-1)$$

kdě rychlost nekatalyzovaného děje, v_0 , bývá prakticky nulová nebo zanedbatelná vůči rychlosti děje katalyzovaného, v_{kat} . Z uvedeného dále vyplývá, že:

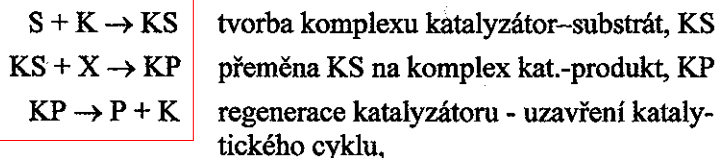
- katalyzované reakce jsou reakcemi s cyklickými sekvencemi elementárních kroků;
- katalyzátor nefiguruje ve stechiometrii celkové reakce, ačkoliv se reakce zúčastňuje.



nekatalyzovaná reakce probíhající jistou rychlostí v_0 , a to v nepřítomnosti i v přítomnosti katalyzátoru;

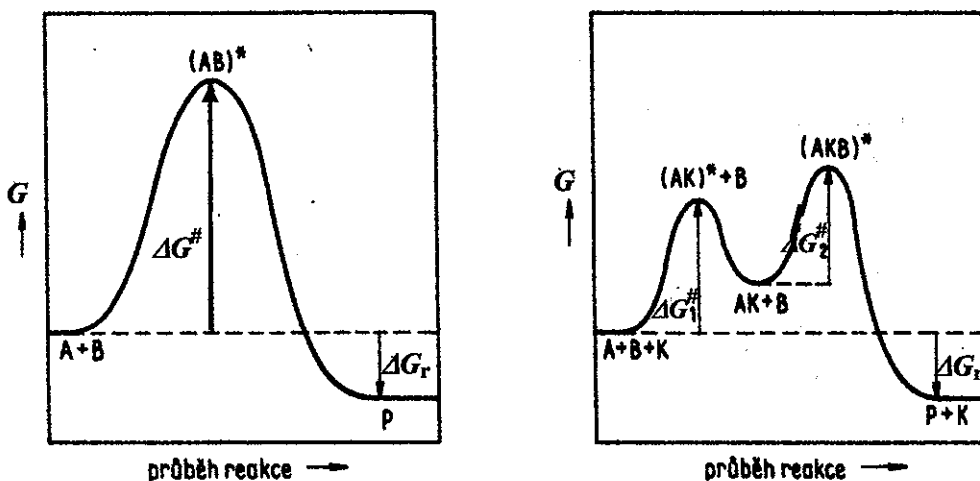


stejná výsledná reakce katalyzovaná katalyzátorem K, sestávající ze tří dílčích elementárních kroků:



kteřá probíhá mnohem vyšší celkovou rychlostí, v_{kat} .

Obr. 6.1. Princip funkce katalyzátoru; katalytický cyklus.



a) nekatalyzovaná elementární reakce

b) stejná reakce katalyzovaná katalyzátorem K

Obr. 6.2. Změny Gibbsovy energie reakční soustavy při průběhu reakce: $A + B \rightarrow P$

6.1.2 KATALÝZA, KATALYZÁTORY - KLASIFIKACE

⇒ **Klasifikace podle fázového charakteru reakční směsi.**

homogenní katalýza – katalyzátor i reaktant(y) jsou v jedné společné fázi, přičemž reakční produkt(y) mohou případně vytvářet samostatné fáze - mohou z reakční směsi unikát jako plyn(y) nebo se z ní mohou vydělovat jako sraženina, samostatná kapalná fáze nemísitelná

s reakční fází apod. Příslušné katalyzátory nazýváme **homogenní katalyzátory**.

heterogenní katalýza – katalyzátor tvoří samostatnou, obvykle tuhou fází reakční směsi; takové katalyzátory nazýváme **heterogenní katalyzátory**. Je-li heterogenní katalyzátor připraven zakotvením původně homogenního katalyzátoru na vhodném nosiči, např. na silikagelu, alumině, sesíťovaném polymeru apod., jedná se o **heterogenizovaný katalyzátor**.

mezifázová katalýza – katalyzátor je rozpuštěn v jedné fázi reakční směsi a alespoň jeden z reaktantů je obsažen v jiné její fázi; katalyzovaná reakce pak probíhá ve fázovém rozhraní na styku těchto fází. Příkladem jsou reakce probíhající v disperzi dvou nemísitelných kapalin, z nichž v jedné je rozpuštěn katalyzátor a v druhé reaktanty.

⇒ **Klasifikace podle chemické podstaty katalyzátoru** je prakticky neomezená. Následující přehled proto obsahuje jen hlavní typy katalýzy dle tohoto kritéria.

acidobazická katalýza – katalyzátorem je Brønstedova kyselina nebo báze;

- **kyselá katalýza** – katalyzátorem je kyselina nebo kyselá skupiny heterogenního katalyzátoru nebo iontoměniče;

- **bazická katalýza** – katalyzátorem je báze nebo bazické skupiny heterogenního katalyzátoru nebo iontoměniče;

koordináční katalýza – katalyzátorem je koordináční sloučenina (komplex kovu); sem patří i katalýza Lewisovými kyselinami;

enzymová katalýza – katalyzátorem je enzym, ať uvnitř organismu (*in vivo*), nebo mimo něj (*in vitro*);

biokatalýza – katalyzátorem je biosystém (kvasnice, buňky, buněčné organelly);

redoxní katalýza – katalyzátorem je redukčně – oxidační systém, např. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

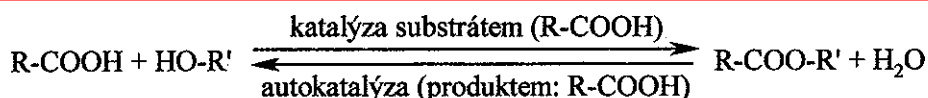
Dalšími termíny tohoto typu jsou např. **katalýza kovů, oxidy kovů, kovovými ionty** atd., které rovněž souvisejí s chemickou podstatou katalyzátoru.

⇒ **Klasifikace v případech, kdy katalyzátorem je reaktant nebo produkt.**

katalýza substrátem – katalyzátorem je **reaktant** katalyzované reakce, takže katalytický efekt klesá s rostoucí konverzí;

autokatalýza – katalyzátorem je **produkt** katalyzované reakce, takže katalytický efekt **vzrůstá s rostoucí konverzí** - "sigmoidální" konverzní křivky;

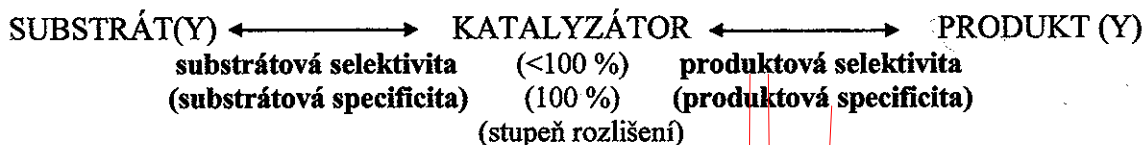
Příklad. Esterifikaci karboxylové kyseliny i hydrolýzu jejího esteru lze katalyzovat silnou kyselinou (mechanismus, viz kap. 6.2 Acidobazická katalýza). Není-li tato přítomna, přebírá její funkci karboxylová kyselina, která je při esterifikaci reaktantem - dochází ke katalýze substrátem, avšak při hydrolýze produktem - dochází k autokatalýze:



⇒ **Klasifikace podle rozlišení při výběru substrátu a cílového produktu.** V této souvislosti se používají adjektiva *selektivní* (přednostní, preferenční, výběrový) a *specifický* (s významem: unikátní, výlučný).

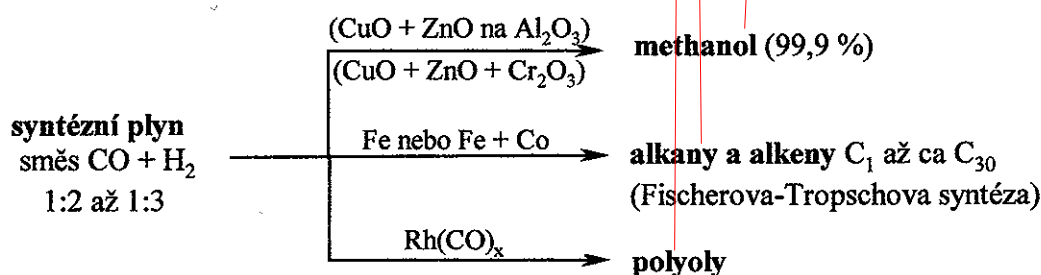
selektivní katalyzátor – přednostně katalyzuje přeměnu pouze jednoho z přítomných substrátů, tehdy vykazuje **substrátovou selektivitu**, nebo přednostně katalyzuje přeměnu daného reaktantu na jeden z možných produktů, tehdy vykazuje **produktovou selektivitu**, nebo vykazuje preferenci při obou těchto výběrech, tj. substrátovou i produktovou selektivitu.

specifický katalyzátor – katalyzuje přeměnu pouze jediného z přítomných substrátů (vykazuje **substrátovou specifitu**), nebo výlučně katalyzuje přeměnu daného reaktantu na jediný z možných produktů (vykazuje **produktovou specifitu**), nebo vykazuje 100 %-ní rozlišení při obou těchto výběrech, tj. substrátovou i produktovou specifitu. Je to vlastně 100 %-ně selektivní katalyzátor.



Týká-li se selektivita (specifita) nikoli jen jedné látky, ale jisté definované skupiny látek, jedná se o **skupinovou selektivitu** (skupinovou specifitu).

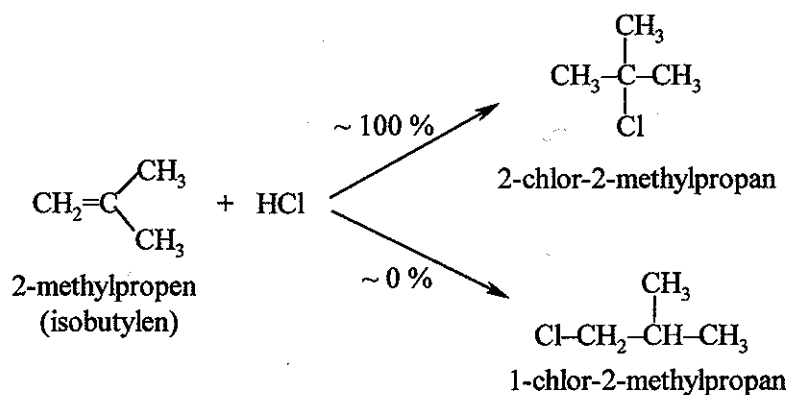
Příklad. Syntézní plyn lze zpracovat různými katalyzátory na různé produkty:



Katalyzátory na bázi CuO + ZnO jsou vysoce selektivní až specifické pro jeho přeměnu na methanol; železné katalyzátory vykazují skupinovou selektivitu pro přeměnu syntézního plynu na nearomatické uhlovodíky, zatímco karbonyly Rh vykazují skupinovou selektivitu pro jeho přeměnu na polyoly.

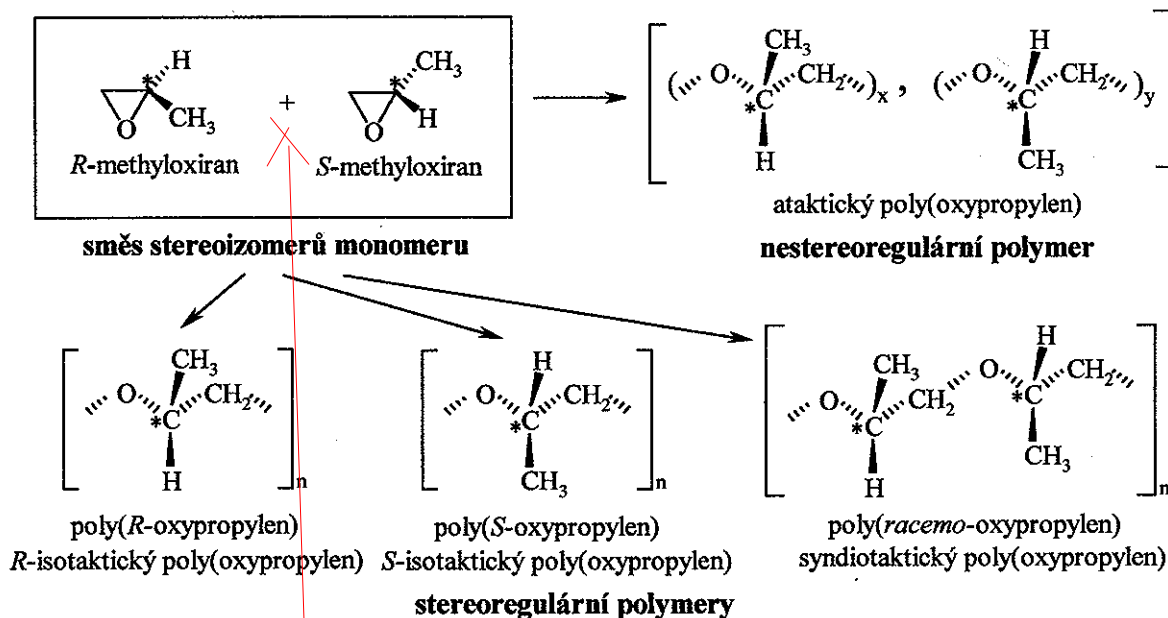
⇒ **Klasifikace podle rozlišení při výběru polohových izomerů.** Týká-li se selektivita nebo specifita polohových izomerů, hovoříme o **regioselektivitě**, výjimečně o **regiospecifitě** reakce nebo katalyzátoru; (region = oblast). Regioselektivní až regiospecifické jsou

např. elektrofilní adice, které se řídí Markovnikovovým pravidlem (viz schéma). Vysokou regioselektivitu vykazují zejména enzymy.



Obr. 6-3. Typická regioselektivní reakce – elektrofilní adice chlorovodíku na 2 methylpropen

⇒ **Klasifikace podle rozlišení při výběru stereoizomerů.** Týká-li se selektivita nebo specificita stereoizomerů, jedná se o **stereoselektivitu** nebo **stereospecificitu**. Tyto vlastnosti jsou zcela běžné pro enzymy a patří k žádaným charakteristikám stále většího počtu nově vyvíjených syntetických katalyzátorů.



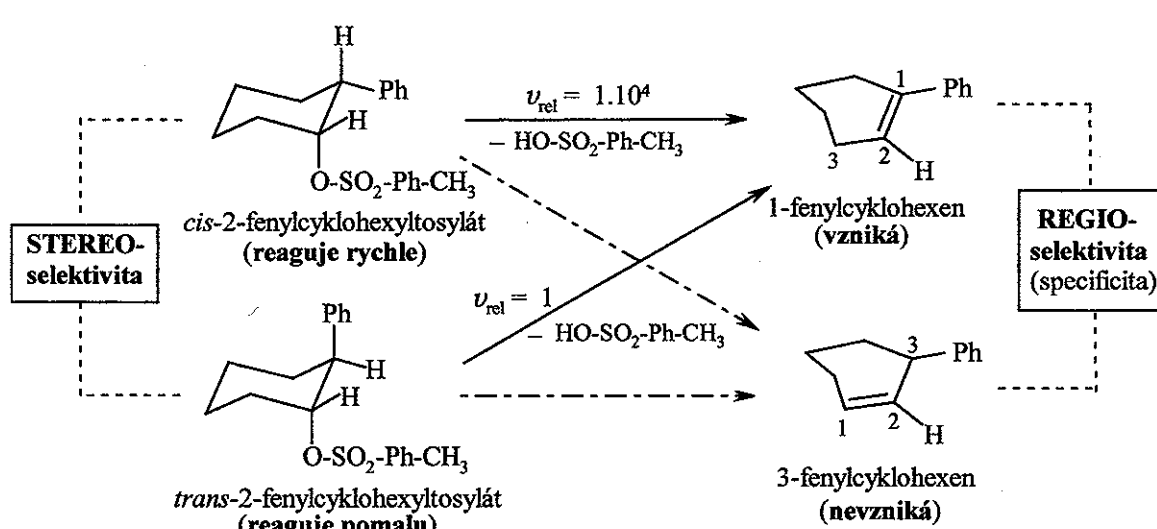
Obr. 6-4. Stereoselektivita - možné způsoby polymerizace methyloxiranu

Příklad. Methyloxiran (methyloxacyklopropan, 1,2-epoxypropan, propylenoxid) má dva stereo-izomery: *R*- a *S*-. Při polymerizaci, kterou lze indukovat např. hydroxidy alkaličkových kovů nebo organozinečnatými katalyzátory, se cyklické molekuly methyloxiranu

otevřávají a mění na lineární segmenty makromolekul s chirálními uhlíky. Konfigurace chirálních uhlíků podél molekul poly(oxypropylen)u může být nepravidelná - nestereoregulární (ataktický) polymer, nebo pravidelná - stereoregulární (taktické) polymery (viz schéma). Při polymerizaci jednoho z izomerů methyloxiranu, nebo jeho racemické směsi (izomery *R*- a *S*- v poměru, 1:1), mohou nastat např. následující případy:

monomer	nezreagovaný isomer	polymerní molekuly	typ katalýzy (polymerizace)
<i>R</i> -	-	<i>R</i> -izotaktické	stereospecifická, se zachov. konfigurace
<i>R</i> -	-	<i>S</i> -izotaktické	stereospecifická, s inverzí konfigurace
<i>S</i> -	-	z 80 % <i>R</i> -izotaktické z 20 % ataktické	<u>stereoselektivní, s inverzí konfigurace</u>
<i>R</i> -	-	z 95 % <i>R</i> -izotaktické z 5 % ataktické	<u>stereoselektivní, se zachov. konfigurace</u>
<i>S</i> -	-	ataktické	neselektivní
racemát	-	syndiotaktické	produktově stereospecifická substrátově asi také, ale není to jisté
racemát	-	ataktické	neselektivní
racemát	100 % <i>R</i> -	<i>S</i> -izotaktické	substrátově i produktově stereospecifická
racemát	100 % <i>R</i> -	z 90 % <i>S</i> -izotaktické z 10 % ataktické	substrátově stereospecifická a současně produktově stereoselektivní, zach. konfigur.
racemát	85 % <i>R</i> - 15 % <i>S</i> -	15 % <i>S</i> -izotaktických a 85 % <i>R</i> -izotaktických ^{a)}	substrátově stereoselektivní a současně produktově stereospecifická s inverzí konfigur.
racemát	100 % <i>S</i> -	ataktické	substrátově stereospecifická, avšak produktově neselektivní

a) směs makromolekul *R*-izotaktického a *S*-izotaktického poly(oxypropylen)u



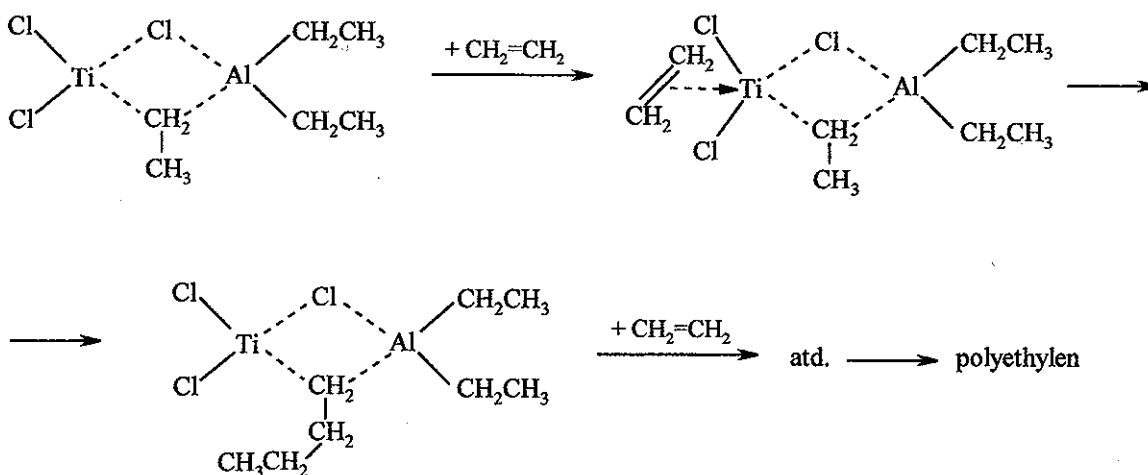
Obr. 6-5. Příklad substrátově stereoselektivní a zároveň produktově regiospecifické reakce

Při některých reakcích se může současně uplatňovat stereoselektivita i regioselektivita. Např. eliminace *p*-toluensulfonové kyseliny z 2-fenylcyklohexyl-*p*-toluensulfonátu (*p*-tosylátu, viz schéma v obr. 6-5) je vysoce regioselektivní (prakticky regiospecifická) vzhledem k produktu a zároveň stereoselektivní vzhledem k reaktantu.

⇒ Další termíny z oblasti katalýzy

Aktivátor je látka, která buď indukuje nebo zvyšuje aktivitu nebo substrátovou selektivitu (tu může i změnit) enzymu (katalyzátoru), aniž by jakkoli participovala na samotném katalytickém ději. Typickými aktivátory jsou kationty kovů s atomovým číslem od 11 do 55, zejména Na^+ , K^+ , Rb^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , NH_4^+ a Mo^{3+} (ionty těžších kovů naopak působí jako inhibitory) a též některé anionty; např. Cl^- a Br^- aktivují α -amylasu. Funkce aktivátoru spočívá v tom, že se reverzibilně váže na enzym, čímž indukuje takové jeho konformační změny, že se oblast jeho aktivního místa stericicky optimalizuje pro adici příslušného substrátu (viz teorie "zámku a klíče").

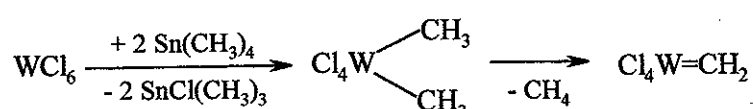
Promotor je látka, která zvyšuje aktivitu, selektivitu nebo životnost katalyzátoru, aniž by se sama zúčastnila vlastního katalytického děje. Promotor funguje buď tak, že zvyšuje aktivitu katalyzátoru v žádaném směru, nebo tak, že inhibuje nežádoucí vedlejší katalytické reakce a reakce vedoucí ke ztrátě aktivity katalyzátoru. Částice promotoru vhodně koordinovaná ke katalytickému centru může: (i) vytvořit lepší sterické podmínky pro průběh žádoucí katalytické reakce, (ii) bránit asociaci katalytických center vedoucí k jejich deaktivaci, (iii) bránit adici látek vstupujících do vedlejších reakcí nebo indukujících zánik katalytických center apod.



Obr. 6-6. Polymerizace ethenu Zieglerovým-Nattovým katalyzátorem

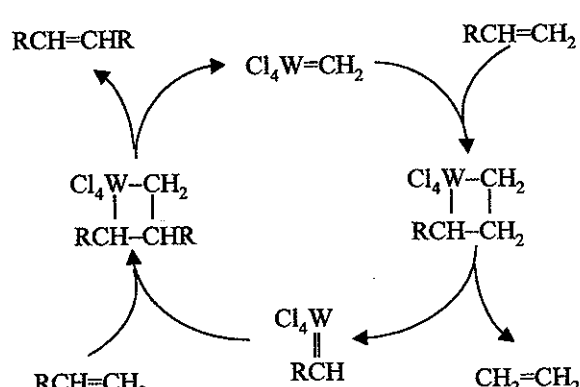
Kokatalyzátor je látka, která, obvykle *in situ*, reaguje s prekursorem katalyzátoru a indukuje jeho přeměnu na katalytická centra. Např. v proslulém Zieglerově-Nattově katalytickém systému pro polymerizaci ethenu, $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$, je chlorid titaničitý prekursorem katalyzátoru a triethylaluminium kokatalyzátorem. Při „zrání“ katalytického systému se Ti^{IV} redukuje na Ti^{III} a s další molekulou AlEt_3 vytváří dvojjaderný můstkový komplex - katalytické centrum, v němž Ti je atomem, ke kterému se koordinuje ethen, který se pak včleňuje (inzeruje) do rostoucího řetězce (obr. 6-6).

V případě Zieglerova-Nattova katalyzátoru se obě složky katalytického systému podílejí na stavbě aktivních center. V jiných systémech tomu tak není a kokatalyzátor se podílí pouze na generaci aktivních center, zatímco produkty jeho přeměny na samotném katalytickém procesu prakticky neparticipují. Příkladem je metathesní katalytický systém $WCl_6/2Sn(CH_3)_4$, jehož složky spolu reagují za vzniku karbenových katalytických center $Cl_4W=CH_2$:



Obr. 6-7. Funkce kokatalyzátoru při přeměně WCl_6 na metathesní karbenová centra.

na kterých pak probíhá např. metathese alkenů nebo vinylické sloučeniny $CH_2=CHR$ podle úhrnné stechiometrické rovnice $2 RCH=CH_2 \rightarrow CH_2=CH_2 + RCH=CHR$:

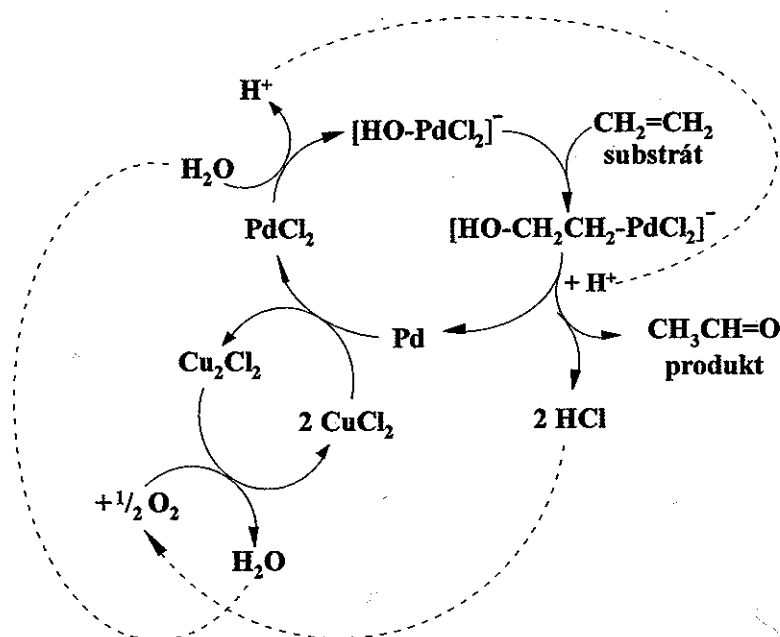


Obr. 6-8. Katalytický cyklus při metathesi 1-alkenu na wolfram-karbenových centrech.

Katalytický systém (vícesložkový katalyzátor) je soustava dvou a více látek, která vykazuje katalytický efekt. Katalytickými systémy jsou již uvedené soustavy katalyzátor-kokatalyzátor nebo soustavy katalyzátor-promotor, katalyzátor-kokatalyzátor-promotor atd. Jiným typem katalytických systémů jsou soustavy, v nichž při uskutečňování výsledného děje kooperují dva a více katalytických center. Příkladem je katalytický systém $H[PdCl_2(OH)]/CuCl_2$, používaný k průmyslové oxidaci ethenu na acetaldehyd. Reakce probíhá na částicích palladia, které se při oxidaci ethenu redukují. Proto po každém katalytickém cyklu musí být oxidovány zpět na Pd^{2+} , což obstarává redoxní systém Cu^{2+}/Cu^+ . Iony Cu^+ jsou pak vzdušným kyslíkem v přítomnosti HCl oxidovány zpět na Cu^{2+} .

Úhrnnou reakci popisuje stechiometrická rovnice $2 CH_2=CH_2 + O_2 \rightarrow 2 CH_3CH=O$. Na této reakci jsou pozoruhodné minimálně dvě skutečnosti:

- samotnou reakcí nevznikají vedlejší reakční produkty;
- oxidace probíhá nepřímou: kyslíkem se oxidují ionty Cu^+ , ty oxidují Pd^0 na Pd^{2+} a teprve komplex Pd^{2+} oxiduje ethen na acetaldehyd; odpadá tedy přímá reakce kyslíku s ethenem, která by probíhala s malou produktovou selektivitou.



Obr. 6-9. Katalytický cyklus při oxidaci ethenu na acetaldehyd systémem $\text{Pd}^{2+} / \text{Cu}^{2+}$.

6.1.3 PRINCIPY INHIBICE

Inhibice je děj vedoucí ke zpomalení až praktickému zastavení (nežádoucích) chemických reakcí, jehož podstatou mohou být reverzibilní i ireverzibilní děje. Z hlediska výsledného efektu lze inhibici považovat za protiklad katalýzy, z hlediska mechanismu dosažení tohoto efektu, nikoliv.

Pozn. Ve volnějším pojetí se termín inhibice (udržování nebo vrácení zpět) používá i pro zpomalování výsledné chemické reakce v důsledku uplatnění protisměrných reakcí; příkladem je reakce $\text{H}^+ + \text{HBr} \rightarrow \text{Br}^+ + \text{H}_2$ při syntéze bromovodíku z prvků, viz oddíl 2.4.2.

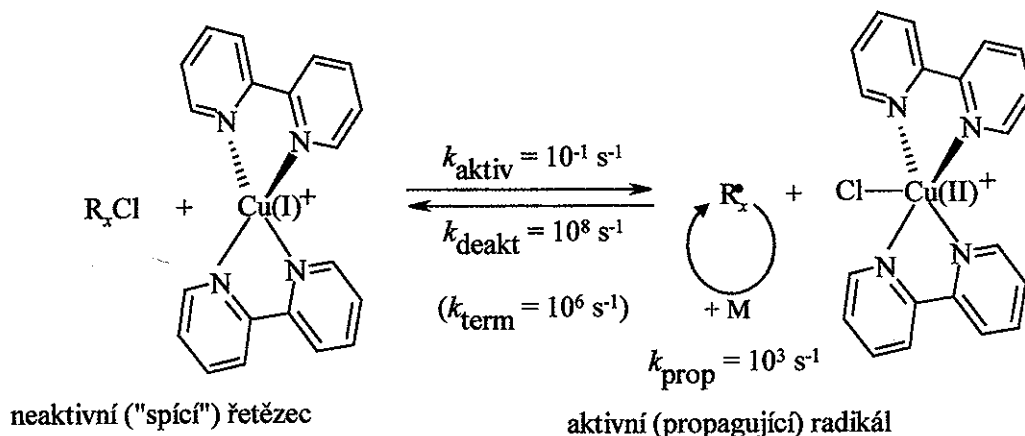
Inhibitor je látka, která i při nízkých koncentracích v reakční soustavě výrazně zpomaluje danou chemickou reakci nebo prakticky znemožňuje její průběh. (Proto jsou inhibitory široce používány v praxi jako aditiva - stabilizátory, které brání korozi a degradaci různých materiálů, potravin, kosmetických výrobků, léčiv apod.).

Molekulární mechanismus funkce inhibitoru je zcela jiný než mechanismus funkce katalyzátoru. To, že inhibitor funguje i při nízkých koncentracích v reakční směsi, indikuje, že zastavuje reakce, k jejichž průběhu postačují nízké koncentrace reakčních center, tj., řetězové a katalytické reakce, a že mechanismus jeho funkce spočívá v deaktivaci těchto reakčních center. Děje se tak **reakcemi s otevřenými sekvencemi elementárních kroků** (viz obr. 6-10), které mohou být vratné - tehdy se jedná o **reverzibilní inhibici**, nebo prakticky nevratné - pak se jedná o **ireverzibilní inhibici**.

antikompetitivní inhibice – inhibitor obsazuje jiné koordinační místo katalytické částice než substrát, ale aduje se pouze na komplex substrát-katalyzátor; jeho typickou funkcí je blokování katalytické přeměny "nesprávného" substrátu.

Podrobněji se s těmito typy inhibice seznámíme v kapitole věnované enzymově katalyzovaným reakcím.

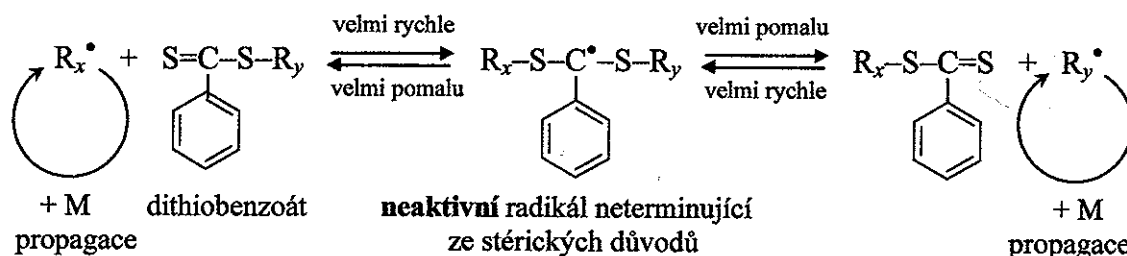
Reverzibilní inhibice kompetitivního typu je využívána i k regulaci řetězových reakcí, např. radikálových polymerizací. Ty jsou doprovázeny bimolekulární terminací: $R_x^\bullet + R_y^\bullet \rightarrow P_{(x+y)}$ (nebo $P_x + P_y$) (kde x a y jsou počty monomerních jednotek zabudovaných do daného rostoucího radikálu R^\bullet , nebo hotového polymerního řetězce P), viz. kap. 2.4.2, která znemožňuje získání polymerů s úzkou distribucí relativních molekulových hmotností, tj. s malým rozptylem délek polymerních molekul. Spontánní ireverzibilní terminaci radikálů lze inhibovat jejich přeměnou na neterminující a zároveň nepropagující částice, která je reverzibilní: neaktivní částice se mohou na velmi krátkou dobu, jež však postačuje k významnému prodloužení molekulového řetězce, periodicky měnit zpět na propagující radikály - tj. aktivovat se. Důležité je, aby přeměna rostoucího makroradikálu na "spící" řetězec, tj. reverzibilní deaktivace radikálu, byla řádově rychlejší než jeho ireverzibilní terminace. K tomuto účelu se jako reverzibilní inhibitory využívají komplexy přechodových kovů schopných měnit své oxidační číslo (metoda známá jako ATRP - Atom Transfer Radical Polymerization) nebo látky tvořící stericky bráněné radikály, které spolu nemohou bimolekulárně terminovat (metoda RAFT - Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer).



Obr. 6-11. Schéma k výkladu inhibice terminace rostoucích radikálů metodou ATRP (*Atom Transfer Radical Polymerization*).

Při metodě ATRP je vznikající makromolekula po naprostou většinu doby polymerizace v reakční směsi přítomná v neaktivní ("spící") formě α -chlororderivátu R_xCl , který se občas na okamžik přemění na volný radikál R_x^\bullet , ke kterému se připojí molekuly monomeru přítomné v solvátovém obalu a takto prodloužený makroradikál (hodnota x se zvýší) se vrátí zpět do spícího stavu. Pozitivní roli zde nepochybně hraje klecový efekt, neboť difusní koeficienty bis(bipyridyl)měďného kationtu i konce makroradikálu nejsou velké. Proto

pravděpodobnost střetu dvou volných makroradikálů je při tomto průběhu polymerizace velmi nízká, takže terminace se stává zanedbatelnou. Za povšimnutí stojí i to, že přeměna R_xCl na R_x^\bullet je vlastně iniciací radikálové polymerizace a zpětná přeměna její dočasnou - reverzibilní terminací. ATRP polymerizace proto nevyžadují použití klasických radikálových iniciátorů. Reakce je zahájena po smíšení nízkomolekulárního chlorderivátu RCl s komplexem $[Cu^I(bipy)_2]^+$ v roztoku monomeru, např. styrenu. Všechny rostoucí řetězce pak mají stejné podmínky pro svůj růst od samého počátku polymerizace a výsledkem je získání polymeru s úzkou distribucí relativních molekulových hmotností.



Obr. 6-12. Inhibice terminace radikálové polymerizace reverzibilní adicí radikálu na dithioester; konkrétní příklad metody RAFT (*Reversible Addition-Fragmentation Transfer*).

Při metodě RAFT se do reakční směsi přidá látka schopná adovat volné radikály za vzniku nereaktivních radikálů, např. dithiobenzoát. Rostoucí makromolekuly jsou pak po většinu doby vázány v těchto neaktivních radikálech, z nichž jsou občas uvolněny, a to jen na krátkou dobu, během níž se prodlouží o několik monomerních jednotek, aby se posléze vrátily zpět do neaktivního stavu. Na rozdíl od ATRP je při RAFT polymerizacích nutno na počátku pokud možno rychle generovat potřebné množství radikálů některou z klasických iniciačních metod.

Při **ireverzibilní inhibici** se převážně jedná o zpomalování řetězových reakcí látkami, které ničí jejich aktivní centra (nejčastěji radikály), nebo o ničení aktivních center katalyzovaných reakcí různými katalytickými jedy. Ireverzibilní inhibitory lze rozdělit do dvou hlavních skupin:

katalytické jedy – které prakticky nevratně likvidují aktivní centra katalytických reakcí;

- katalytickými jedy enzymů jsou např. ionty těžkých kovů, které s enzymy vytvářejí pevné neaktivní komplexy;
- katalytickými jedy průmyslových hydrogenačních katalyzátorů jsou různé senné sloučeniny, které na površích katalyzátorů vytvářejí neaktivní vrstvičky sulfidů kovů;

stabilizátory – které deaktivují centra řetězových reakcí nebo brání jejich vzniku; stabilizátory obvykle klasifikujeme podle typu procesů, které blokují. Rozlišujeme:

fotostabilizátory, které působí jako světelné filtry (absorpce světla) nebo jako zhášecí excitovaných stavů molekul;

antioxidanty, které brání tvorbě volných radikálů (např. rozkladem peroxidů na neradikálové produkty nebo komplexací kationtů kovů katalyzujících rozklad

peroxidů) nebo přerušují kinetické řetězce radikálových oxidací organických látek;

antiozonanty, které indukují neradikálové rozklady ozonu;

retardéry hoření (zhášače), které zpomalují hoření organických látek buď tím, že radikálové meziprodukty vysokoteplotní oxidace: H^\bullet , HO^\bullet , R^\bullet , RO^\bullet a další, převádějí na méně reaktivní bromové radikály Br^\bullet (vícenásobně bromované uhlovodíky) nebo tím, že snižují teplotu chráněného materiálu svým silně endotermickým rozkladem (např. vápence).

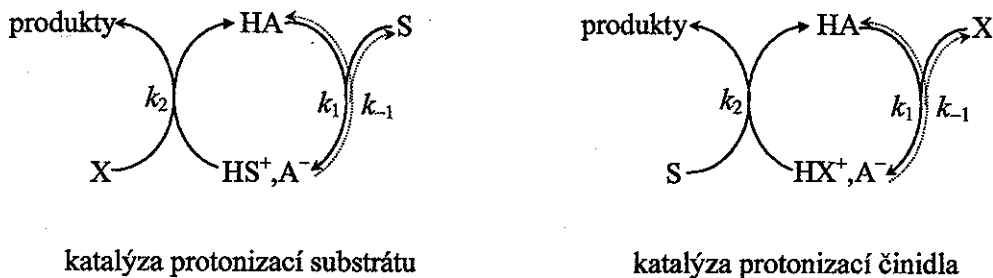
⇒ **Klasifikace v případech, kdy inhibitor je reaktant nebo produkt.**

inhibice substrátem – inhibitorem je **reaktant** inhibované reakce; uplatňuje se např. při heterogenní katalýze, kdy spolu reagují adsorbované molekuly dvou různých reaktantů A a B a molekuly A se adsorbují podstatně více než molekuly B - při vysokém pokrytí povrchu katalyzátoru molekulami A pak není pro reakci k dispozici dostatek adsorbovaných molekul B.

autoinhibice – inhibitorem je **produkt** inhibované reakce, který se neochotně uvolňuje z katalytických center;

6.2 ACIDOBAZICKÁ KATALÝZA.

Podstatou acidobazické katalýzy je aktivace substrátu nebo činidla reverzibilní protolytickou reakcí (přenosem protonu) s katalyzující kyselinou HA, nebo s katalyzující zásadou B.

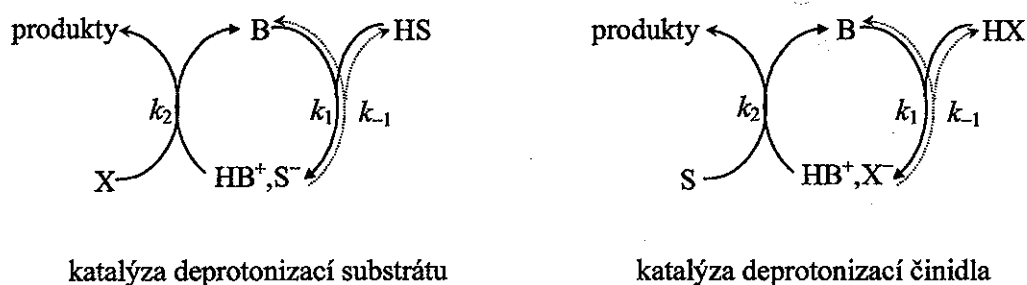


katalýza protonizací substrátu

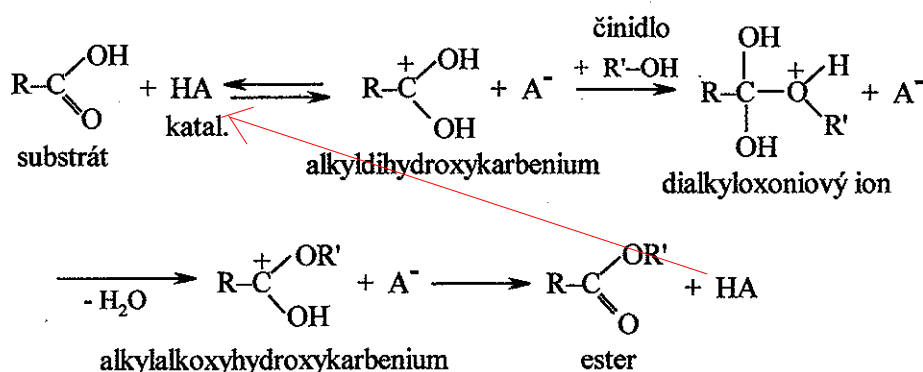
katalýza protonizací činidla

Obr. 6-13. Obecné mechanismy kyselé katalýzy: S - substrát, HS^+ - protonizovaný substrát, X - činidlo, HX^+ - protonizované činidlo, A^- anion katalyzující kyseliny.

Příkladem kyselě katalyzované reakce probíhající mechanismem **protonizace substrátu** je esterifikace karboxylové kyseliny $RCOOH$ alkoholem $R'OH$, což je z hlediska organicko-chemické klasifikace chemických reakcí **nukleofilní substituce na karbonylovém uhlíku**. Katalyzující kyselina protonizuje karbonylový kyslík karboxylu, který se mění na alkyl(aryl)dihydroxykarbeniový kation, který snadno akceptuje molekulu činidla - alkoholu:



Obr. 6-14. Obecné mechanismy bazické katalýzy: HS - substrát, S^- - deprotonovaný substrát, HX - činidlo, X^- - deprotonované činidlo, HB^+ - protonizovaná forma katalyzující báze.

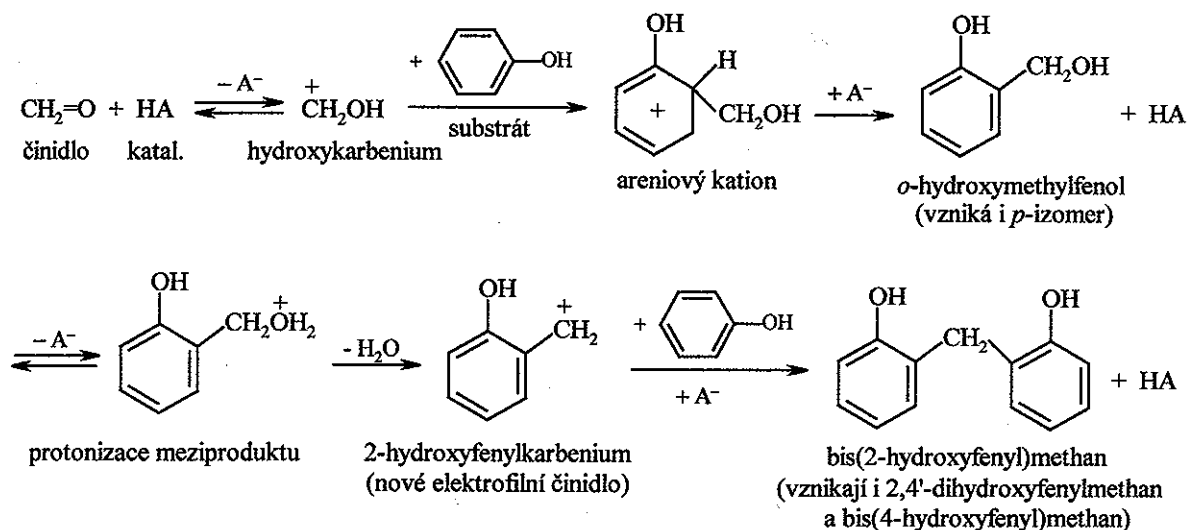


Obr. 6-15. Průběh kyselě katalyzované esterifikace karboxylové kyseliny

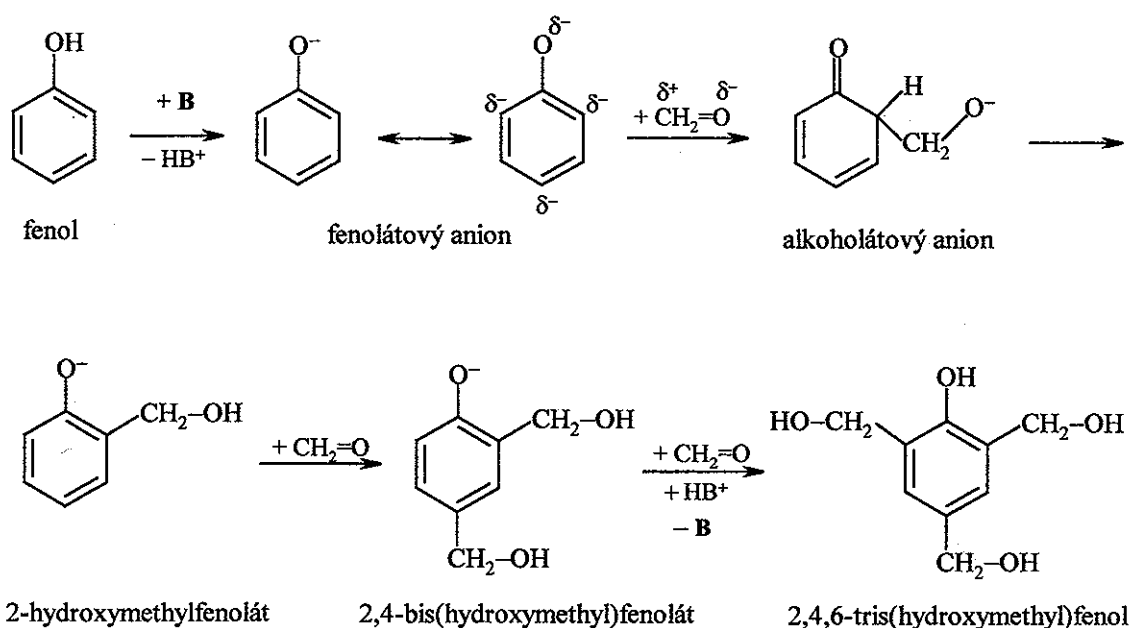
Příkladem kyselě katalyzované reakce probíhající mechanismem **protonizace činidla** je kondenzace formaldehydu, $\text{CH}_2=\text{O}$, s fenolem $\text{Ph}-\text{OH}$, při stechiometrickém nadbytku fenolu. Z hlediska organochemické klasifikace chemických reakcí je to **elektrofilní substituce na aromatickém uhlíku**. Katalyzující kyselina protonizuje kyslík formaldehydu - činidla, který se mění na hydroxykarbeniový kation, jenž se snadno aduje na molekulu fenolu - substrátu. Reakce pokračuje dalším kyselě katalyzovaným krokem: protonizací meziprojektu, *o*- nebo *p*-hydroxymethylfenolu, eliminací molekuly vody ze vzniklého oxoniového iontu a kondenzací hydroxyfenylykarbenia s další molekulou fenolu:

Příkladem bazicky katalyzované reakce probíhající mechanismem **deprotonizace substrátu** je kondenzace formaldehydu s fenolem v alkalickém prostředí. V tomto případě katalyzující báze odnímá molekule fenolu kyselý vodík a vzniká fenolátový anion, jehož aromatické jádro má hustotu elektronů dostatečně vysokou na to, aby na něm mohla proběhnout elektrofilní substituce i neprotonizovaným formaldehydem. Při potřebném nadbytku formaldehydu vzniká trisubstituovaný fenol, který je meziprojektum výroby fenoplastů (fenolformaldehydových pryskyřic) typu resolů:

pochopit mechanismus

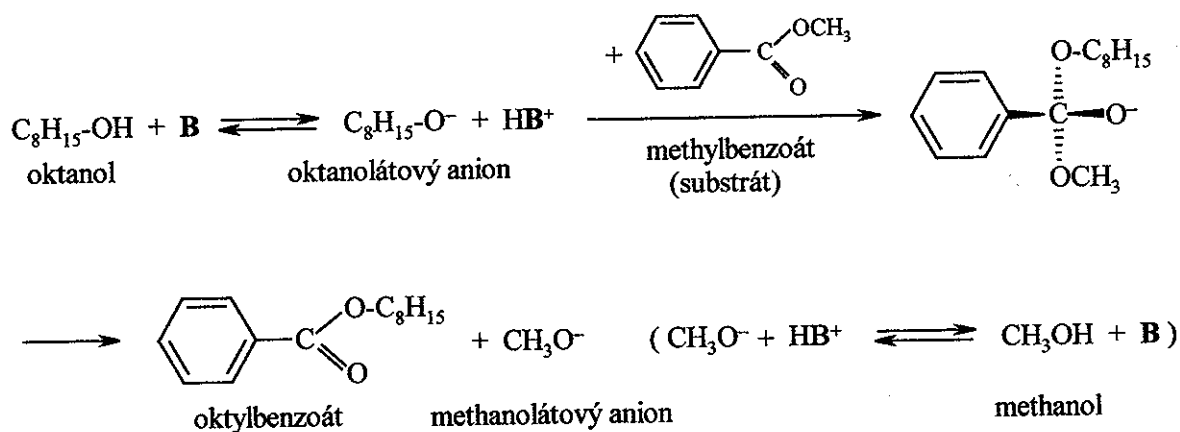


Obr. 6-16. Kyselá katalyzovaná kondenzace formaldehydu s nadbytkem fenolu: příklad kyselá katalyzované reakce probíhající mechanismem protonizace činidla.



Obr. 6-17. Kondenzace fenolu s nadbytkem formaldehydu v bazickém prostředí: příklad bazicky katalyzované reakce probíhající mechanismem deprotonizace substrátu. Bází B mohou být např. i hydroxidové anionty HO^- ; tehdy je protonizovanouází voda, H_2O .

Příkladem bazicky katalyzované reakce probíhající mechanismem deprotonizace činidla je transesterifikace methylesterů výše-vroucími alkoholy. Při této reakci katalyzující báze, např. hydroxidový anion, odnímá proton molekule alkoholu, která se mění na alkoholátový anion, jenž atakuje karbonylový uhlík molekuly esteru:

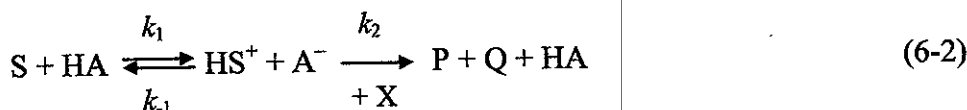


Obr. 6-18. Transesterifikace methylbenzoátu oktanolom - příklad bazicky katalyzované reakce probíhající mechanismem deprotonizace činidla (oktanolu).*

6.2.1 KINETIKA KYSELE KATALYZOVANÝCH REAKCÍ

Kyselce katalyzované reakce probíhající mechanismem protonizace substrátu lze popsat následujícím obecným schématem:

viz numerické řešení



kde S je substrát, X činidlo a P a Q produkty. Toto schéma lze řešit buď exaktně (viz. kap. 2.3), nebo jednodušeji, s použitím aproximace stacionárního stavu:

1. Definujeme reakční rychlost: $v = d[\text{P}]/dt = d[\text{Q}]/dt$
2. Napíšeme základní rychlostní rovnici: $v = k_2[\text{X}][\text{HS}^+]_{\text{st}}$ (6-3)
3. Z podmínky stacionárního stavu (úhrnná rychlost zániku meziprojektu - protonizovaného substrátu HS^+ , je rovna úhrnné rychlosti jeho tvorby), tj.:

$$k_{-1}[\text{A}^-][\text{HS}^+]_{\text{st}} + k_2[\text{X}][\text{HS}^+]_{\text{st}} = k_1[\text{HA}][\text{S}]$$

vypočteme stacionární koncentraci meziprojektu, $[\text{HS}^+]_{\text{st}}$

$$[\text{HS}^+]_{\text{st}} = \frac{k_1[\text{HA}][\text{S}]}{k_{-1}[\text{A}^-] + k_2[\text{X}]} \quad (6-4)$$

4. Vztah pro $[\text{HS}^+]_{\text{st}}$ dosadíme do rychlostní rovnice (6-3), čímž získáme obecnou rychlostní rovnici pro tento typ kyselce katalyzovaných reakcí:

* Transesterifikace je prakticky atermická reakce ($\Delta H_r \rightarrow 0$), takže její hnací silou je růst entropie reakční soustavy ($-T\Delta S_r < 0$). Entropie soustavy roste v důsledku zvýšení počtu přítomných složek o uvolněný alkohol (zde methanol) a nově vzniklý ester (zde oktylbenzoát). V uzavřené soustavě proto bývá konečný stupeň konverze kolem 50 %. V otevřené soustavě lze však dosáhnout prakticky 100 %-ní konverze kontinuálním oddestilováváním alkoholu s nižším bodem varu.

$$v = k_2[X][HS^+]_{st} = \frac{k_1k_2[HA][X][S]}{k_{-1}[A^-] + k_2[X]} \quad (6-5)$$

5. Diskutujeme limitní případy (neboť v rovnici je obsažen součet dvou členů).

$$a) \text{ pro } k_{-1}[A^-] \ll k_2[X] \text{ je } v = k_1[HA][S] \quad (6-6)$$

obecná kyselá katalýza

$$b) \text{ pro } k_{-1}[A^-] \gg k_2[X] \text{ je } v = k_{exp}[H_3O^+][X][S] \quad (6-7)$$

specifická kyselá katalýza

kde $k_{exp} = k_2K_1/K_{HA}$, $K_1 = k_1/k_{-1}$ a $K_{HA} = [H_3O^+][A^-]/[HA]$ je disociační konstanta kyseliny HA. Vztah (6-7) získáme úpravou rovnice (6-5) po zanedbání členu $k_2[X]$:

$$v = \frac{k_1k_2[HA][X][S]}{k_{-1}[A^-]} = k_2K_1 \frac{[HA][X][S]}{[A^-]} = k_2K_1 \frac{[H_3O^+][X][S]}{K_{HA}}$$

Při **obecné** kyselé katalýze je přeměna protonizovaného substrátu na produkty velmi rychlá, takže o rychlosti katalyzované reakce rozhoduje rychlost relativně pomalé protonizace substrátu S katalyzující kyselinou HA. Rychlost přenosu protonu z HA na S je funkcí chemické stavby HA a její "kompatibility" se substrátem. Empirické poznatky ukazují, že logaritmus rychlostní konstanty přenosu protonu z kyseliny na substrát je přímo úměrný logaritmu disociační konstanty kyseliny, tj. síle kyseliny (viz korelace struktura - reaktivita v kap. 7). Je-li v reakční směsi přítomno více kyselin, každá z nich, včetně iontů H_3O^+ , katalyzuje výslednou reakci nezávisle na ostatních:

$$v = (k_1[HA_1] + k_2[HA_2] + k_3[HA_3] + k_4[HA_4] + \dots)[S] \quad (6-8)$$

Při **specifické** kyselé katalýze je situace jiná: v soustavě se průběžně ustavuje pro daný okamžik rovnovážná koncentrace částic HS^+ , ($[HS^+]_{st} \cong [HS^+]_r$), které se pomalu mění na produkty. Tehdy o hodnotě $[HS^+]_r$ rozhoduje celková kyselost reakčního prostředí, kterou charakterizuje hodnota jeho pH nebo Hammettovy funkce kyselosti H_0 . Z uvedeného vyplývá, že o katalytickém účinku kyselin rozhoduje:

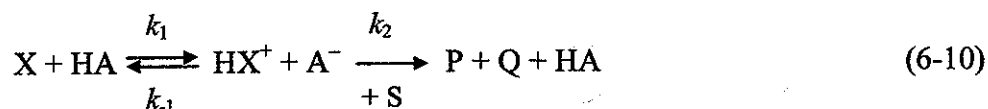
- kinetika protonizace substrátu při obecné kyselé katalýze;
- termodynamika protonizace substrátu při specifické kyselé katalýze.

Otázku, zda u dané reakce jde o obecnou nebo specifickou kyselou katalýzu, zodpovíme, když provedeme sérii reakcí při konstantním pH (v pufru) ale s různými koncentracemi katalyzující kyseliny HA. Tehdy, v prvním přiblížení, nabývá rovnice (6-8) tvar:

$$v = (k_{H^+}[H_3O^+] + k[HA])[S] \quad (6-9)$$

kde k_{H^+} je rychlostní konstanta protonizace substrátu oxoniovými ionty H_3O^+ . Roste-li rychlost reakce s rostoucí koncentrací [HA] při konstantním pH, jedná se o obecnou kyselou katalýzu; v opačném případě se jedná o kyselou katalýzu specifickou.

Kyselou katalyzované reakce probíhající mechanismem protonizace činidla popisuje obecné reakční schéma:



jehož řešením metodou aproximace stacionárního stavu získáme rychlostní rovnici:

$$v = k_2[S][HX^+]_{st} = \frac{k_1 k_2 [HA][X][S]}{k_{-1}[A^-] + k_2[S]} \quad (6-11)$$

kteřá, pro limitní případy, dává vztahy:

$$a) \quad v = k_1[HA][X] \quad \text{pro} \quad k_{-1}[A^-] \ll k_2[S] \quad (6-12)$$

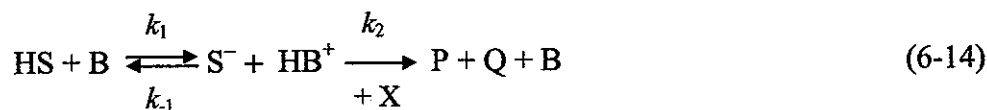
$$b) \quad v = k_{exp}[H_3O^+][X][S] \quad (\text{kde } k_{exp} = k_2 K_1 / K_{HA}) \quad \text{pro} \quad k_{-1}[A^-] \gg k_2[S] \quad (6-13)$$

Případ *a)* lze ve shodě s diskusí k reakcím probíhajícím mechanismem protonizace substrátu klasifikovat obecnou, zatímco případ *b)* jako specifickou kyselou katalýzu.

Podobnost rovnic (6-5) a (6-11) dokumentuje, že z kinetického hlediska je podružné, zda kyselou katalyzovaná reakce probíhá mechanismem protonizace substrátu nebo činidla. Důležité je to, že jeden z reaktantů je protonizován, a že koncentrace tohoto reaktantu pak figuruje ve jmenovateli výsledné rychlostní rovnice. Totéž platí i pro bazicky katalyzované reakce (viz následující oddíl).

6.2.2 KINETIKA BAZICKY KATALYZOVANÝCH REAKCÍ

Bazicky katalyzované reakce probíhající mechanismem deprotonizace substrátu katalyzující bází B lze popsat obecným reakčním schématem:



kde HS je substrát, X činidlo a P a Q produkty. I toto schéma lze řešit buď exaktně (viz. kap. 2.3) nebo pomocí aproximace stacionárního stavu, která dává výsledek:

$$v = k_2[X][S^-]_{st} = \frac{k_1 k_2 [B][X][HS]}{k_{-1}[HB^+] + k_2[X]} \quad (6-15)$$

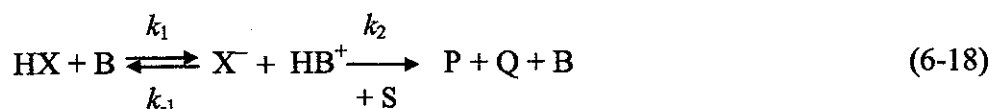
Řešení pro limitní případy dávají výsledky:

$$a) \quad v = k_1[B][HS] \quad \text{obecná b. k.} \quad \text{pro} \quad k_{-1}[HB^+] \ll k_2[X] \quad (6-16)$$

$$b) \quad v = k_{\text{exp}}[\text{HO}^-][\text{X}][\text{HS}] \quad \text{specifická b. k.} \quad \text{pro} \quad k_{-1}[\text{HB}^+] \gg k_2[\text{X}] \quad (6-17)$$

kde $k_{\text{exp}} = k_2 K_1 / K_B$, $K_1 = k_1 / k_{-1}$ a $K_B = [\text{HO}^-][\text{HB}^+] / [\text{B}]$ je disociační konstanta katalyzující báze.

Bazicky katalyzované reakce probíhající mechanismem deprotonizace činidla HX lze popsat schématem:



jehož řešení pomocí aproximace stacionárního stavu dává rychlostní rovnici:

$$v = k_2[\text{S}][\text{X}^-]_{\text{st}} = \frac{k_1 k_2 [\text{B}][\text{HX}][\text{S}]}{k_{-1}[\text{HB}^+] + k_2[\text{S}]} \quad (6-19)$$

jejíž limitní řešení jsou:

$$a) \quad v = k_1[\text{B}][\text{HX}] \quad \text{obecná b. k.} \quad \text{pro} \quad k_{-1}[\text{HB}^+] \ll k_2[\text{S}] \quad (6-20)$$

$$b) \quad v = k_{\text{exp}}[\text{HO}^-][\text{HX}][\text{S}] \quad \text{specifická b. k.} \quad \text{pro} \quad k_{-1}[\text{HB}^+] \gg k_2[\text{S}] \quad (6-21)$$

kde $k_{\text{exp}} = k_2 K_1 / K_B$, $K_1 = k_1 / k_{-1}$ a $K_B = [\text{HO}^-][\text{HB}^+] / [\text{B}]$ je disociační konstanta katalyzující báze.

I v případě bazicky katalyzovaných reakcí lze obecně a specificky katalyzované reakce od sebe rozlišit na základě experimentů prováděných při konstantním pH reakčního prostředí s různými koncentracemi katalyzující báze.

6.3 ENZYMOVÁ KATALÝZA

Většina chemických reakcí probíhajících v živých soustavách je katalyzována enzymy, což jsou vysoce substrátově i produktově selektivní katalyzátory biologického původu, které si organismy syntetizují pro zabezpečení svých vlastních metabolických procesů. Z chemického hlediska jsou enzymy globulární bílkoviny s reakčními centry s přesnou prostorovou strukturou vyladěnou tak, že se na ně v oblasti reakčního centra mohou navázat jen určité, strukturně definované částice, které pak mohou být chemicky změněny; tehdy se jedná o substráty, nebo naopak mohou blokovat reakce, jež by na centru jinak mohly probíhat - tehdy se jedná o inhibitory. K reakčnímu centru enzymu se částice navazují obvykle alespoň ve třech bodech, a to jednak van der Waalsovskými interakcemi, především vodíkovými vazbami, a jednak labilními kovalentními vazbami, např. vazbami typu Schiffových bází, -N=CH- (azomethinová skupina).

Přesná topologie vazebných míst v okolí reakčního centra enzymu dala vzniknout názorné představě, že substrát je vůči vazebným místům enzymu v obdobném vztahu, jako klíč k zámku. Tato představa je v základních rysech správná; je však prokázáno, že při vazbě substrátu (nebo inhibitoru) na enzym dochází k určitým, mnohdy značným změnám