

# 3. HOMOGENA KATALIZA

- reaktanti, produkti i katalizator – **u istom agregatnom stanju (plinska ili kapljevita faza)**
- **aktivnost katalizatora** ovisi o njegovim **kemijskim značajkama**
- **brzina homogeno-katalitičke reakcije** ovisi o istim čimbenicima kao i **brzina nekatalitičke reakcije**
- često reakcije 1. reda s obzirom na konc. katalizatora:

$$k_{\text{kat.}} = k_{\text{nekat.}} + k_k c_k$$

$c_k$  – koncentracija katalizatora  
 $k_k$  - katalitički koeficijent

- Iako se homogena kataliza rjeđe primjenjuje u industrijskim procesima, mehanizmi homogene katalize su relativno dobro ispitani, s obzirom da su katalitički centri dobro definirani.
- **Najveće ograničenje homogenih katalizatora u industrijskim uvjetima odnosi se na probleme vezane uz separaciju i regeneraciju/reaktivaciju katalizatora.**

**Cilj:**

**postići velike brzine i visoku selektivnost homogenih katalizatora i lakoću regeneracije/reaktivacije heterogenih katalizatora**

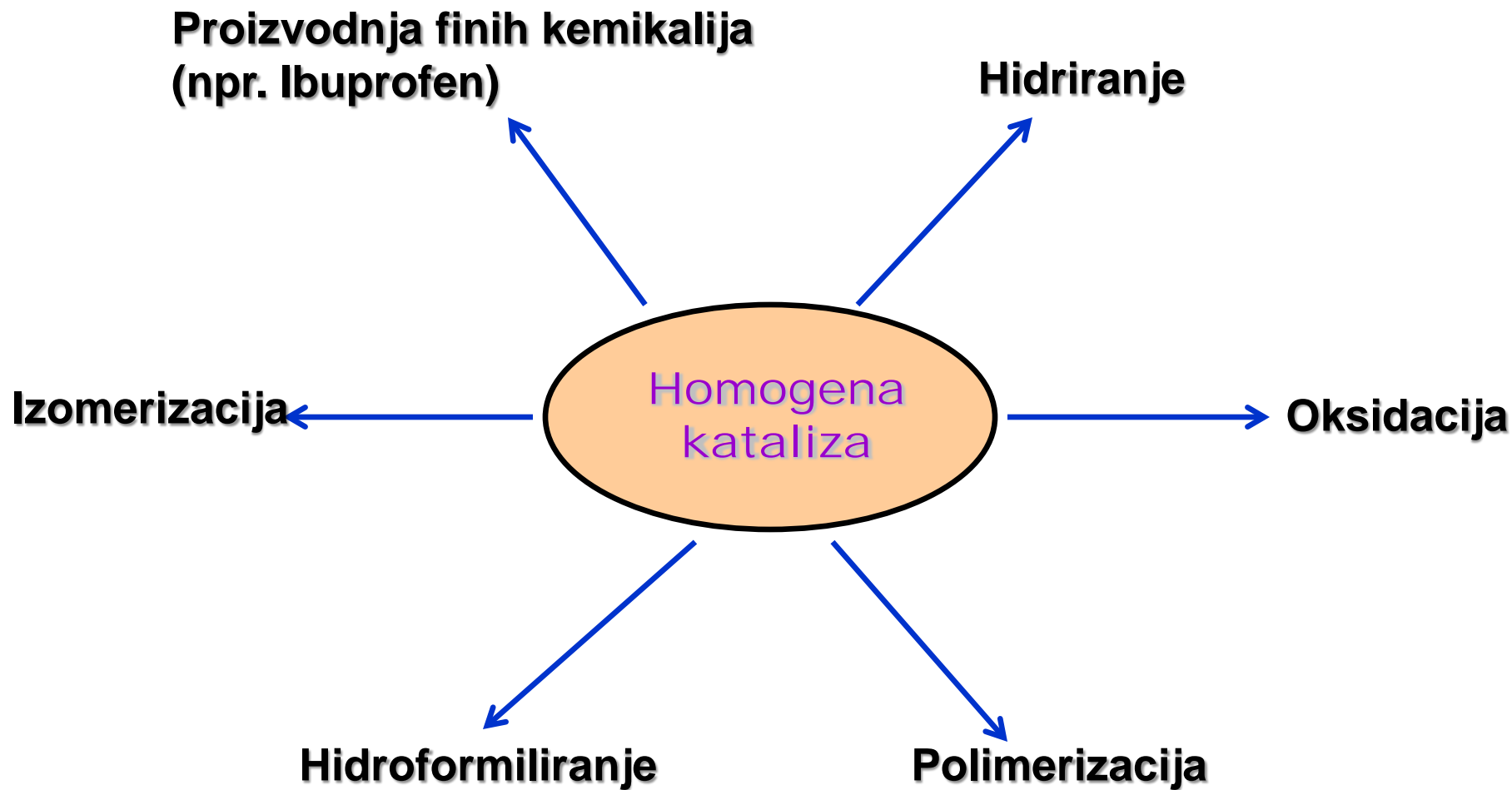
## Homogeni katalizator se izdvaja iz produkata zbog sljedećih razloga:

- metali koji se koriste u sintezi homogenog katalizatora su skupi (npr. Rh)
- ligandi su skupi, npr. fosfini
- katalizator je opasan za okoliš (npr. Co)
- nije prihvatljiva prisutnost katalizatora u produktu

## Separacija homogenog katalizatora

- destilacija (ako katalizator nije osjetljiv na visoku T)
- ionska izmjena
- ekstrakcija
- prijenosom reakcijske smjese u vodu (organometalni katalizatori – topljivi u organskim otapalima i u vodi)

# Primjena homogene katalize u industriji



# Homogeni katalizatori

## A. Kiseline i baze

**Kiselinsko bazna kataliza** (a. specifična kiselinsko bazna kataliza, b. opća kis. bazna kataliza i c. kis.-bazna kataliza u nevodnom mediju: amfiprotna i aprotna otapala)

*anorganske i organske kiseline*

- $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$
- $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{HF}$ ,
- heteropolikiseline (HPA), p-toluensulfonska kis., 3-klor octena kiselina i dr.

*anorganske baze (NaOH, KOH,..)*

## B. Spojevi i ioni koji stvaraju koordinacijske komplekse (ioni prijelaznih metala)- hidriranje, okso proces (alkoholi iz aldehida), itd.

**Koordinacijom** se može maskirati aktivna grupa liganda tako da on može reagirati samo na slobodnim aktivnim grupama, a katalizator djeluje selektivno (kemoselektivno, regioselektivno, stereoselektivno ili enantioselektivno)

## A. Kiseline i baze

- *Primjena:* reakcije esterifikacije, hidrolize estera i amida...
- Ovi katalizatori **nisu skupi**, tako da se obično ne regeneriraju. Po završetku procesa se neutraliziraju i relativno se lako u obliku soli topljivih u vodi odvajaju od organske faze i zatim deponiraju.
- Međutim, postupci neutralizacije i deponiranja korištenih baza i kiselina nisu sukladni principima zelene kemije, jer rezultiraju značajnom količinom otpadnih vodenih otopina soli.
- Takvi katalizatori mogu biti **korozivni** (konstrukcijski materijali)

## *Nove ekološki prihvatljive Lewisove kiseline*

- Lewisove kiseline se kao katalizatori značajno primjenjuju u homogenoj industrijskoj katalizi. Najčešće se koriste **aluminijev (III)-klorid i bor(III)-fluorid**. Međutim, ove soli se relativno teško regeneriraju po završetku procesa, što je povezano sa nastajanjem značajne količine otpada.
- Posljednjih godina razvijene su **nove katalitički aktivne Lewisove kiseline – npr. trifluorometanosulfonati lantanida**
- To su **stabilni spojevi, dobro topljivi u vodi**. Ova svojstva novih katalitički aktivnih Lewisovih kiselina omogućavaju njihovu primjenu u vodenom mediju ili regeneriranje u obliku vodenih ekstrakata.
- **Aktivnost trifluorometanosulfonata lantanida** zavisi od metalnog iona, a u praksi najviše se primjenjuju **soli iterbija i skandija**.

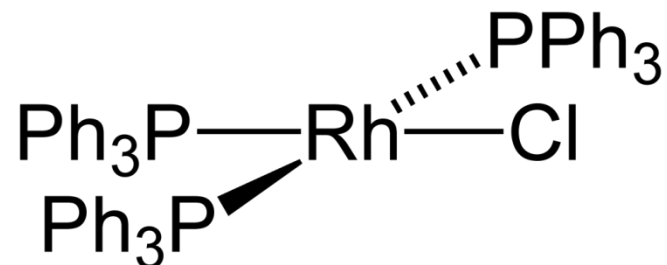


## B. Kompleksi prijelaznih metala

- najznačajniji katalizatori u homogenoj industrijskoj katalizi
- najvažnija svojstva: visoka aktivnost i selektivnost, koje se relativno lako mogu modificirati upotrebom različitih liganada
- aktivnost ovih katalizatora zasniva se na činjenici da visokoenergetske djelomično popunjene d orbitale prijelaznih metala lako mogu primiti i otpuštati elektrone
- maksimalan broj valentnih elektrona metala je 18 i on predstavlja sumu elektrona u orbitalama posljednjeg nivoa za dano oksidacijsko stanje metala i broja elektrona koji potječu iz veza sa ligandima
- aktivnost ovisi o metalu i ligandu

# Ligandi

- Katalitički procesi u kojima sudjeluju kompleksi prijelaznih metala podrazumijevaju vezanje reaktanta kao liganda, njegovu transformaciju do produkta, koja se obično provodi u više stupnjeva i oslobađanje produkta uz regeneraciju katalizatora.
- Najčešći ligandi u kompleksima prijelaznih metala koji se primenjuju u industrijskoj katalizi su fosfini (npr. trifenilfosfin i njegovi derivati).
- Fosfini su jako dobri elektron donori, koji tvore stabilne veze s većinom prijelaznih metala, što omogućava relativno lako izoliranje i karakterizaciju kompleksa.



- Mnogi derivati fosfina se **relativno jednostavno sintetiziraju**, a njihova primjena u kompleksima omogućava **uspješnu kontrolu topljivosti kompleksa u različitim medijima** (npr. uvođenje sulfonske grupe u aromatični prsten kod trifenilfosfina,  $\text{PPh}_3$ , čini kompleks topljivim u vodi) i sl.

- *Wilkinsonov katalizator*  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  - jedan od najranije industrijski primjenjivanih katalizatora u homogenoj katalizi (1965).
- Koristi se u procesu hidriranja alkena, pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku (pod znatno blažim uvjetima u usporedbi sa heterogenom katalizom).
- Priroda fosfinskog liganda značajno utječe na brzinu reakcije. Npr. pri zamjeni *vodikovog atoma* u aromatičnom prstenu sa elektron-donorskom *metoksi grupom* brzina reakcije se udvostručava.

- **CO** je takođe uobičajen ligand u kompleksima koji se koriste u homogenoj industrijskoj katalizi. Vrlo često, on je ujedno i reaktant.
- Veza između CO i metala je složena. CO donira slobodni elektronski par s ugljikovog atoma praznoj d orbitali metala, međutim postoji i povratna donacija iz popunjene d orbitale metala u praznu  $\pi$ -antiveznu orbitalu ugljikovog monoksida.
- To povratno doniranje metal  $\rightarrow$  antivezna orbitala CO slabi vezu između ugljika i kisika u CO. Na taj način ***aktivirana molekula CO lako reagira u reakcijama karbonilacije i hidroformilacije, za razliku od nekoordinirane molekule.***

- **ionski ligandi:**

$H^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $CN^-$ ,  $OH^-$ , alkil<sup>-</sup>, aril<sup>-</sup>,  $CH_3COO^-$ ,  $(CH_3)_2N^-$

- **neutralni ligandi:**

$CO$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ , alkeni, fosfini, fosfiti, arsini, amini...

# Deaktivacija homogenog katalizatora

- nastajanje metalnih precipitata ili nulto-valentnog metala
- razgradnja liganda (npr. pri višim T, u reakcijskom mediju koje sadrži oksidanse i sl.)
- trovanje katalizatora (katalitički otrovi: dieni, alkini, CO, cijanovodik,  $\text{PH}_3$  i dr.)
- nastajanje inaktivnih dimera i sl.