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:**

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

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

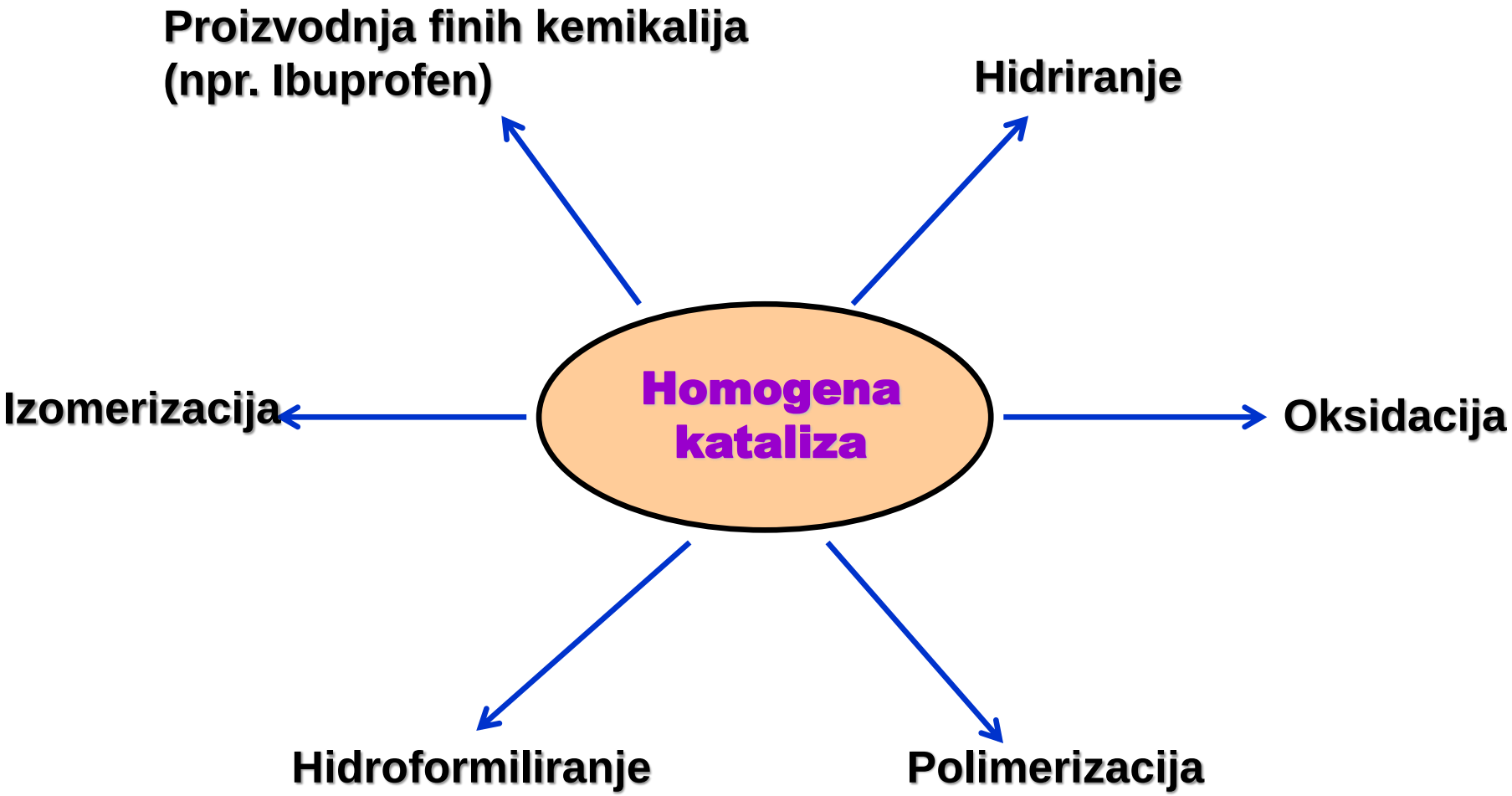
Homogeni katalizator se izdvaja iz produkata zbog sljedećih razloga:

- 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 **ne**vodenom mediju: amfiprotna i aprotna otapala)

anorganske i organske kiseline

- H_2SO_4, HCl
- $AlCl_3$, $ZnCl_2$, BF_3, 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

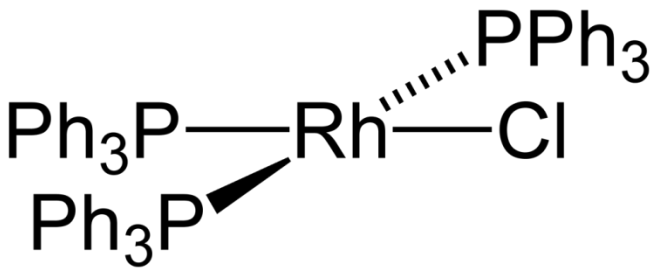
- **najznačajniji katalizatori u homogenoj industrijskoj katalizi**
- najvažnija svojstva: **visoka aktivnost i selektivnost**, koje se relativno lako mogu modificirati upotrebom različitih liganada
- aktivnost ovih katalizatora zasniva se na činjenici da **visokoenergetske djelomično popunjene d orbitale prijelaznih metala lako mogu primati 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 oslobođanje 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, PPh_3, čini kompleks topljivim u vodi) i sl.

- ***Wilkinsonov katalizator*** **$RhCl(PPh_3)_3$** - 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 također 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 π-antiveznu orbitalu ugljikovog monoksida.

- To povratno doniranje metal → 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^-, $alkil^-$, $aril^-$, 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 kao intermedijera katalitičkog ciklusa,
- razgradnja liganda (npr. pri višim T, u reakcijskom mediju koje sadrži oksidanse i sl.),
- trovanje katalizatora (katalitički otrovi: dieni, alkini, CO, cijanovodik, PH_3 i dr.),
- nastajanje inaktivnih dimera i sl.