

# Uloga kompleksa prijelaznih metala u homogenoj katalizi

## Prednosti homogene katalize:

- ➡ selektivnost
  - ➡ blagi uvjeti reakcije
  - ➡ štedljivost u reaktantima
  - ➡ važnost stereospecifične sinteze
- 
- ➡ Katalizator je djelotvoran ako kompleks posjeduje prazna koordinacijska mjesta
  - ➡ kvadratni kompleksi ili kompleksi s ligandima koje lako mogu otpustiti
  - ➡ supstratna molekula mora biti vezana unutar koordinacijske ljuske u pogodnom položaju za reakciju
  - ➡ ***templatni učinak*** – katalizator drži supstrat u položaju za stereospecifičnu reakciju

# Homogena hidrogenacija alkena

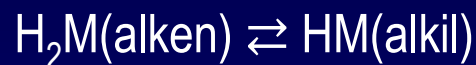
Katalizator mora ispuniti četiri očekivanja pri homogenoj hidrogenaciji:

- mora koordinirati alken
- mora koordinirati vodik
- mora dopustiti vezanje vodika na alken te
- mora otpustiti hidrogenirani produkt



➔ Zeiseova sol,  $\text{KPtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)$  – rane godine XIX. st.

- ➔ prijenos vodika na alken mora se obaviti u dva koraka



[umetanje alkena u vezu M–H ili izmještanje vodika]



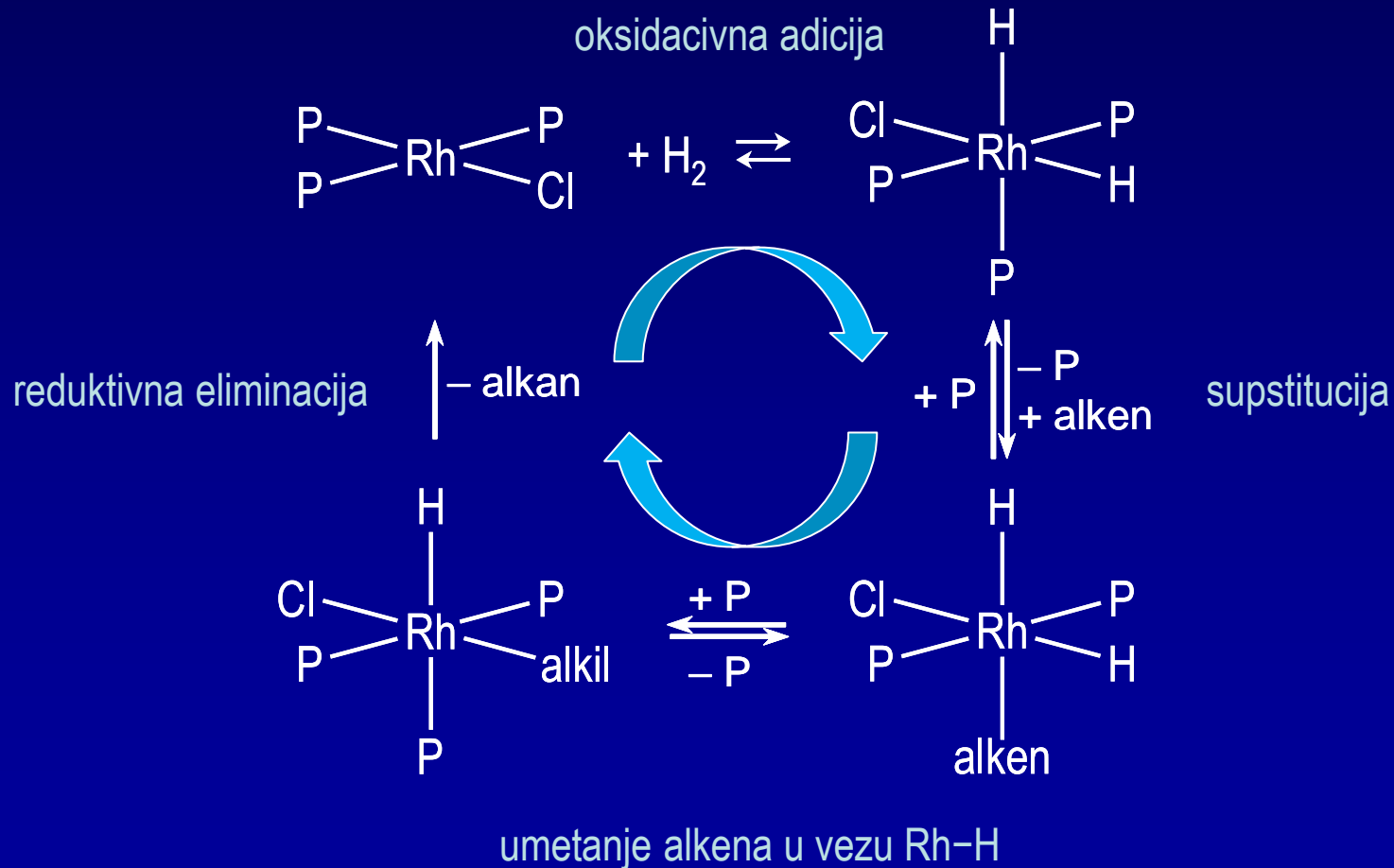
- ➔ umetanje alkena u vezu Rh–H – **nastaje alkil**



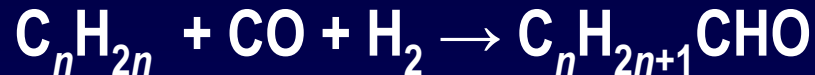
- ➔ H (hidrid) i alken u *trans* položaju – **ne nastaje alkil**

# Rh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl

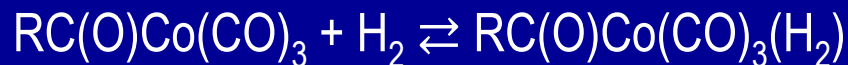
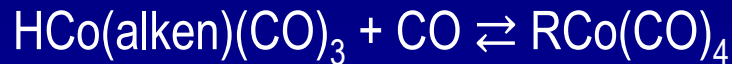
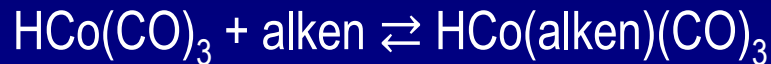
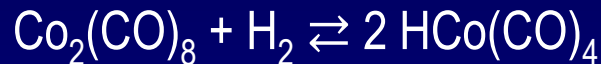
- jedan od najaktivnijih katalizatora hidrogeniranja alkena
- lako podliježe oksidativnoj adiciji
- hidrogenirajući katalizator pri ambijentalnim uvjetima



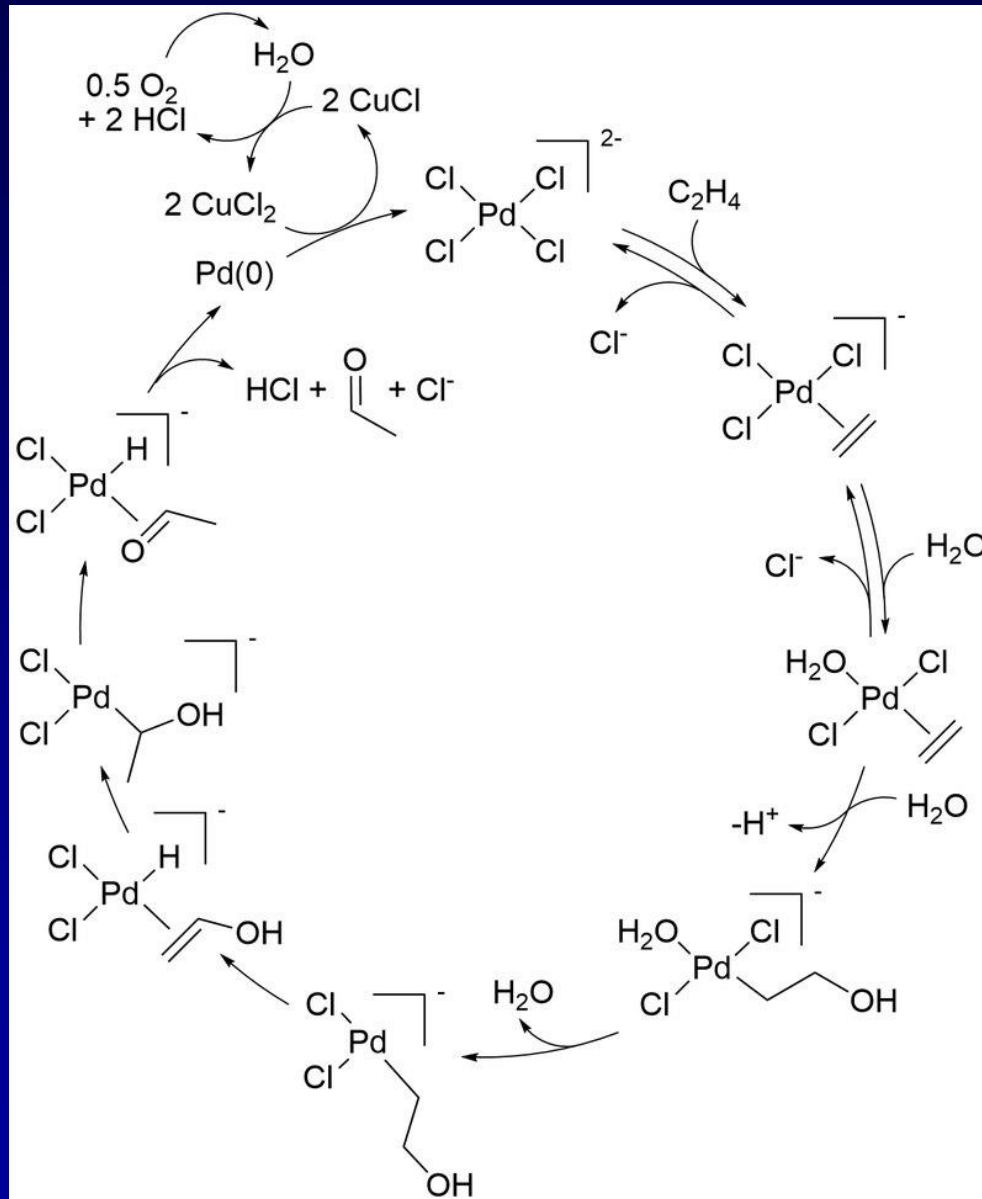
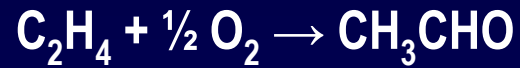
# Hidroformilacijske reakcije



- ➔ katalizatori  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  ( $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ),  $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_3\text{CO}$ ...
- ➔ kinetika prvog reda s obzirom na koncentracije katalizatora i alkena
- ➔ brzina se povećava s povećanjem tlaka  $\text{H}_2$ , ali smanjuje s povećanjem tlaka  $\text{CO}$



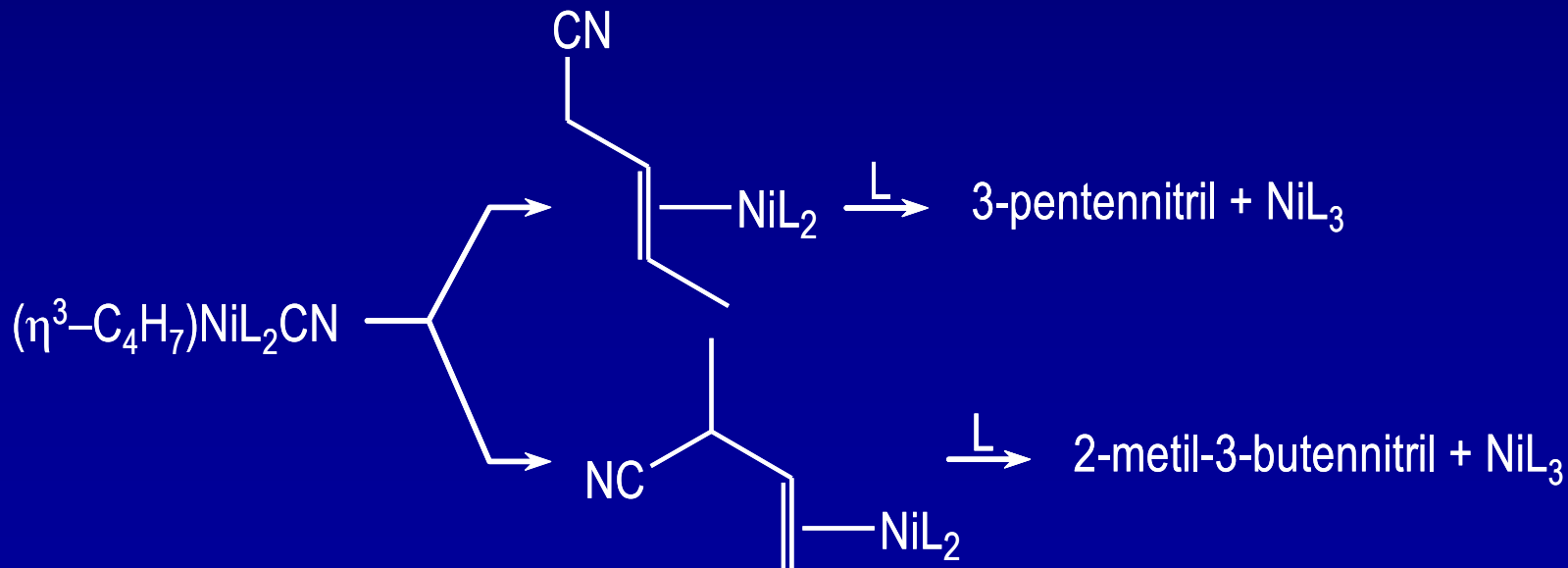
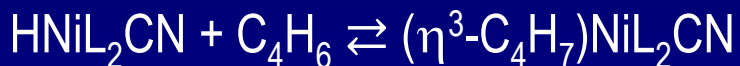
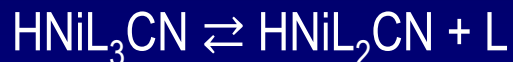
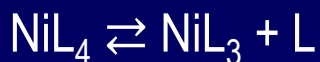
# Wackerova sinteza acetaldehida



# Hidrocijanacija 1,3-butadiena



Katalizator je tetraedarski niklov fosfitni kompleks,  $[\text{Ni}[\text{P}(\text{OEt})_3]_4]$



# Metateza olefina

➡ prijenos alkilidenskih jedinki između dva alkena

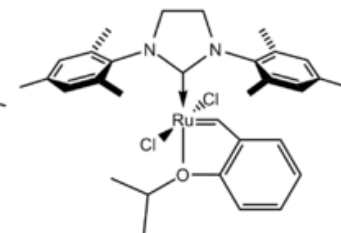
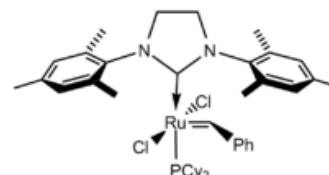
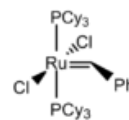
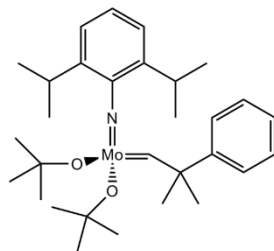
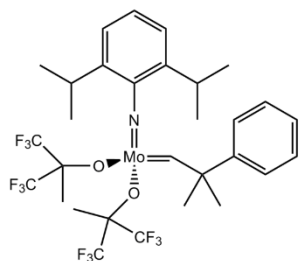
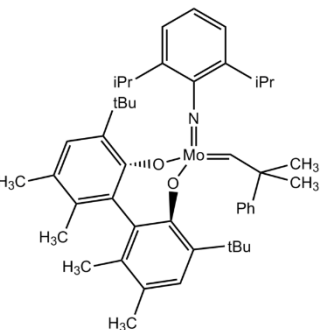


➡ propilen se komercijalno pretvara u etilen i 2-buten

➡ cikloolefini – polimerizacija u pravolančane nezasićene polialkenamere



➡ katalizatori:



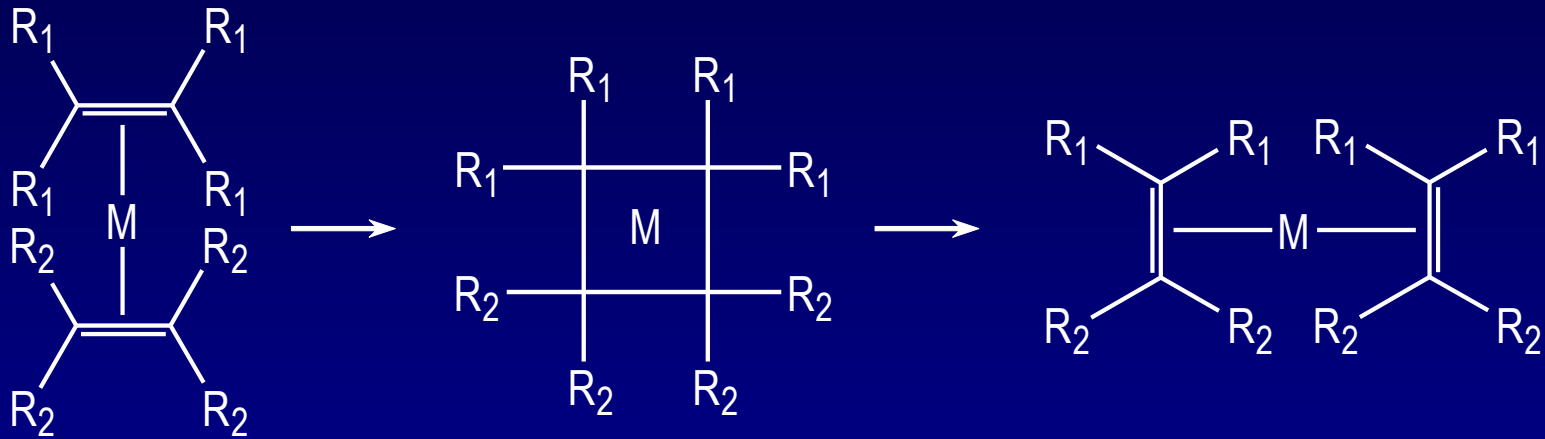
Schrockovi katalizatori

Grubbsovi katalizatori

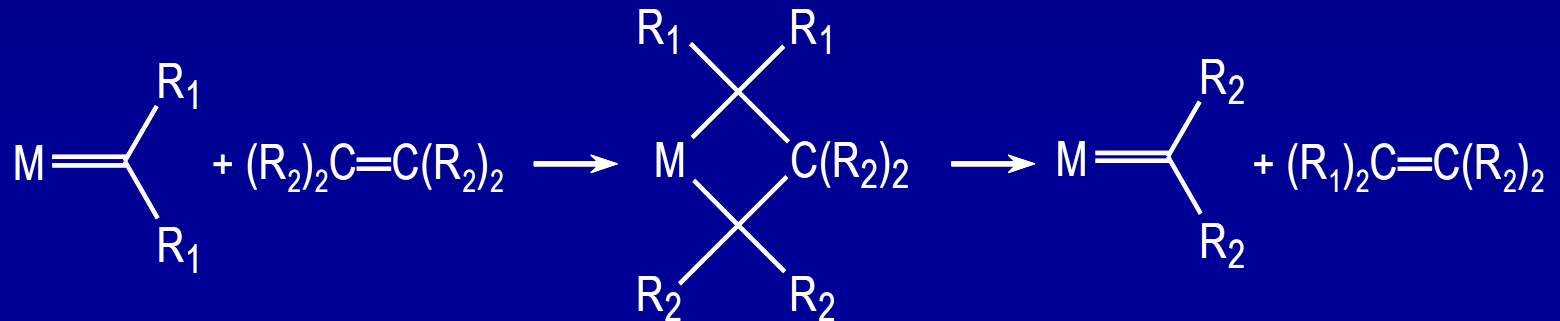


Dva moguća mehanizma:

**ciklobutanski mehanizam:**



**metalociklobutanski ili karbenski mehanizam:**



# Polimerizacija alkena

**Ziegler-Nattin katalizator** – polimerizacija 1-alkena ( $\alpha$ -olefina)

[Karl Ziegler i Giulio Natta – Nobelova nagrada 1963]

| Produkti polimerizacije etilenskih derivata |                                   |
|---|-----------------------------------|
| Alken                                       | Polimer (primjena)                |
| $\text{CH}_2=\text{CH}_2$                   | Polietilen (plastične vrećice)    |
| $\text{CF}_2=\text{CF}_2$                   | Teflon (metalne presvlake)        |
| $\text{CH}_2=\text{CHCl}$                   | PVC (nosači zvuka)                |
| $\text{CH}_2=\text{CHCN}$                   | Orlon (vlakna za tepihe)          |
| $\text{CH}_2=\text{CHPh}$                   | Polistiren (raznovrsni proizvodi) |

- ➡ **katalizator** – smjesa halida prijelaznog metala i alkila metala glavne skupine
- ➡ dvije klase katalizatora razlikovanih po topljivosti

➔ **heterogeni katalizator** na nosaču [prevladavajući u industriji]

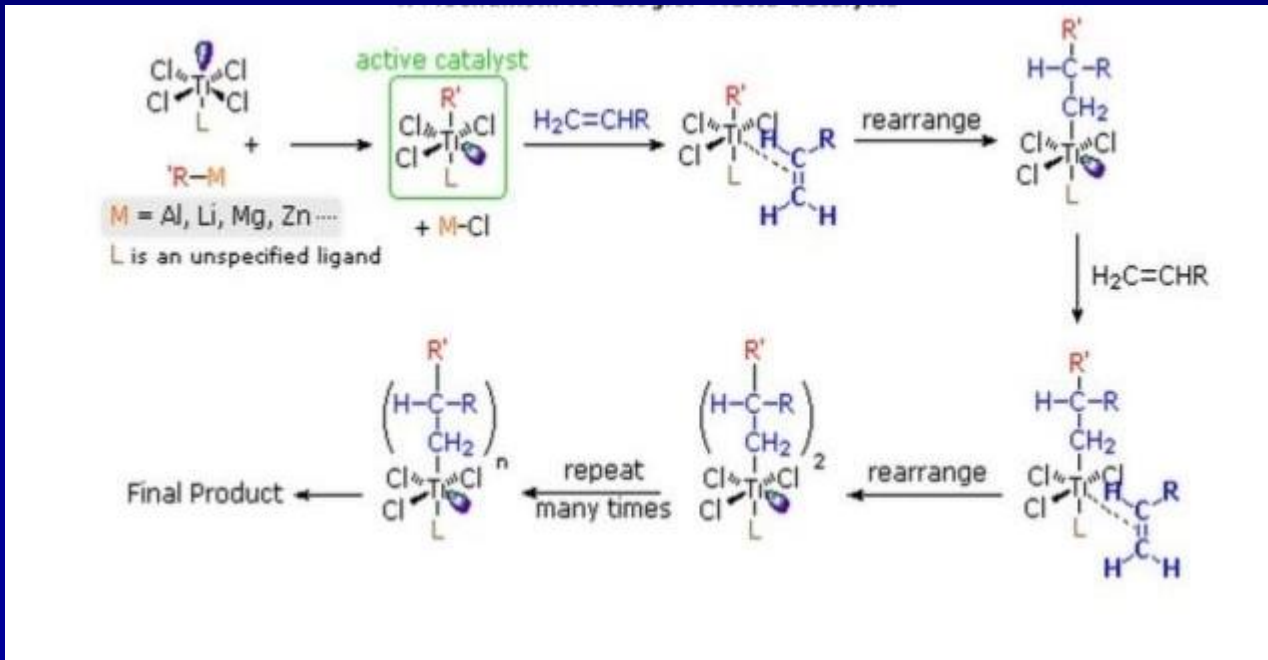
– titanijevi spojevi s organoaluminijevim spojevima kao kokatalizatorom  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$

➔ **homogeni katalizatori**

– kompleksi Ti, Zr ili Hf s metilaluminoksanima kao kokatalizatorima

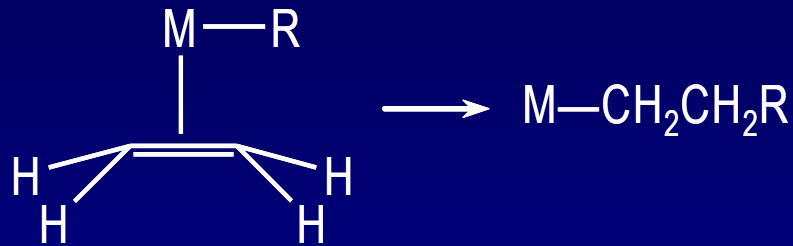
[metalocenski kompleksi s polidentatnim O ili N ligandima]

➔ polimerizacija etilena i alkena s vinilnom dvostrukom vezom

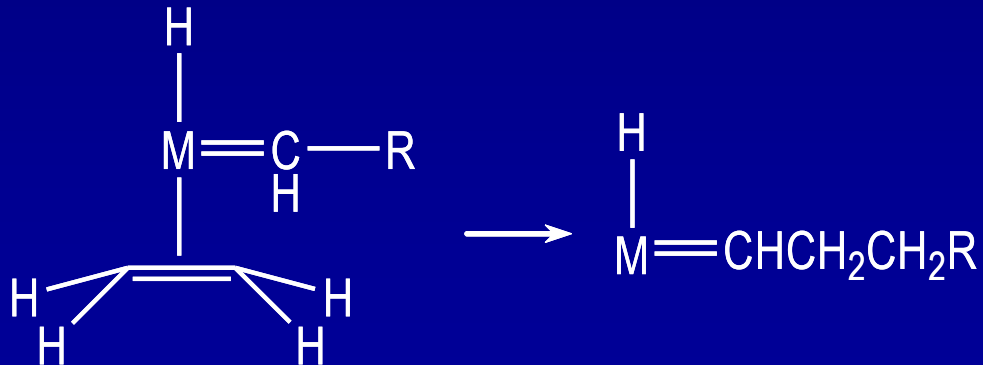


- ➔ dva vjerojatna mehanizma rasta polimera na prijelaznom metalu [ne mogu se razlikovati na temelju eksperimentalnih podataka]

1. umetanje alkena u vezu metala i alkila

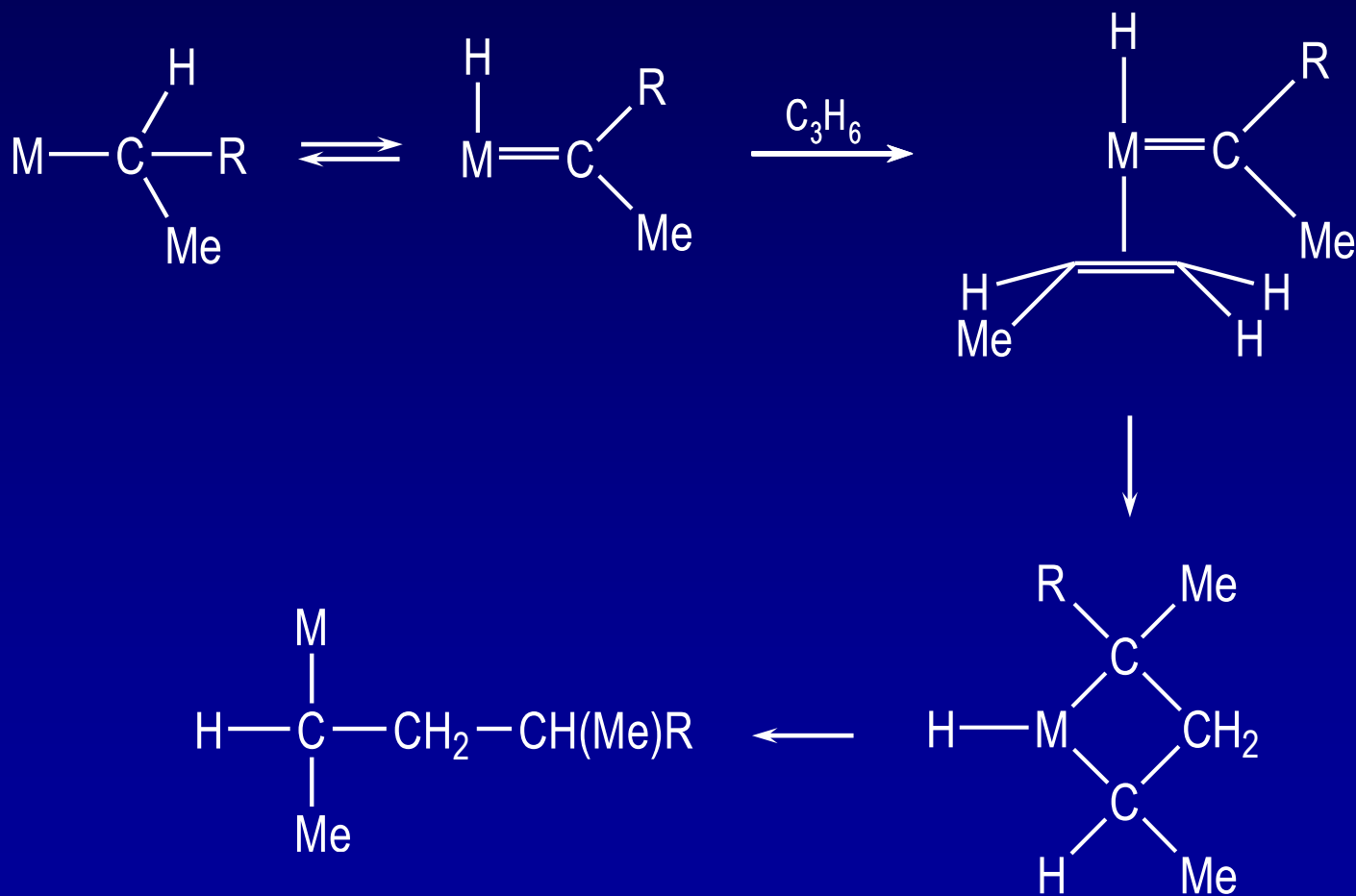


- ➔ umetanje alkena u vezu metal-alkiliden uz naknadan prijenos vodika



## 2. pretpostavljeni mehanizam rasta lanca

➔ reakcija alkilidena i alkena uz stvaranje metalociklobutana (reakcije metateze)



# Karbonilacija metanola



- ➡ tvornički katalizatori: kompleksi Co i Rh
- ➡ mora biti prisutan izvor joda (jodida) – obično  $\text{CH}_3\text{I}$ , HI ili  $\text{I}_2$
- ➡ kinetika 1. reda s obzirom na katalizator i izvor jodida
- ➡ brzina ne ovisi o parcijalnim tlakovima CO,  $\text{CH}_3\text{OH}$  i  $\text{CH}_3\text{COOH}$
- ➡ kinetiku određuje brzina oksidacijske adicije  $\text{CH}_3\text{I}$  na  $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2^-$
- ➡  $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2^-$  prevladavajuća je rodijeva specija prisutna u katalitičkim uvjetima

