

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

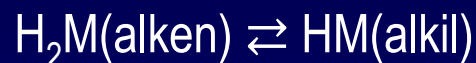
Katalizator mora ispuniti četiri očekivanja pri homogenoj hidrogenaciji:

- 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]



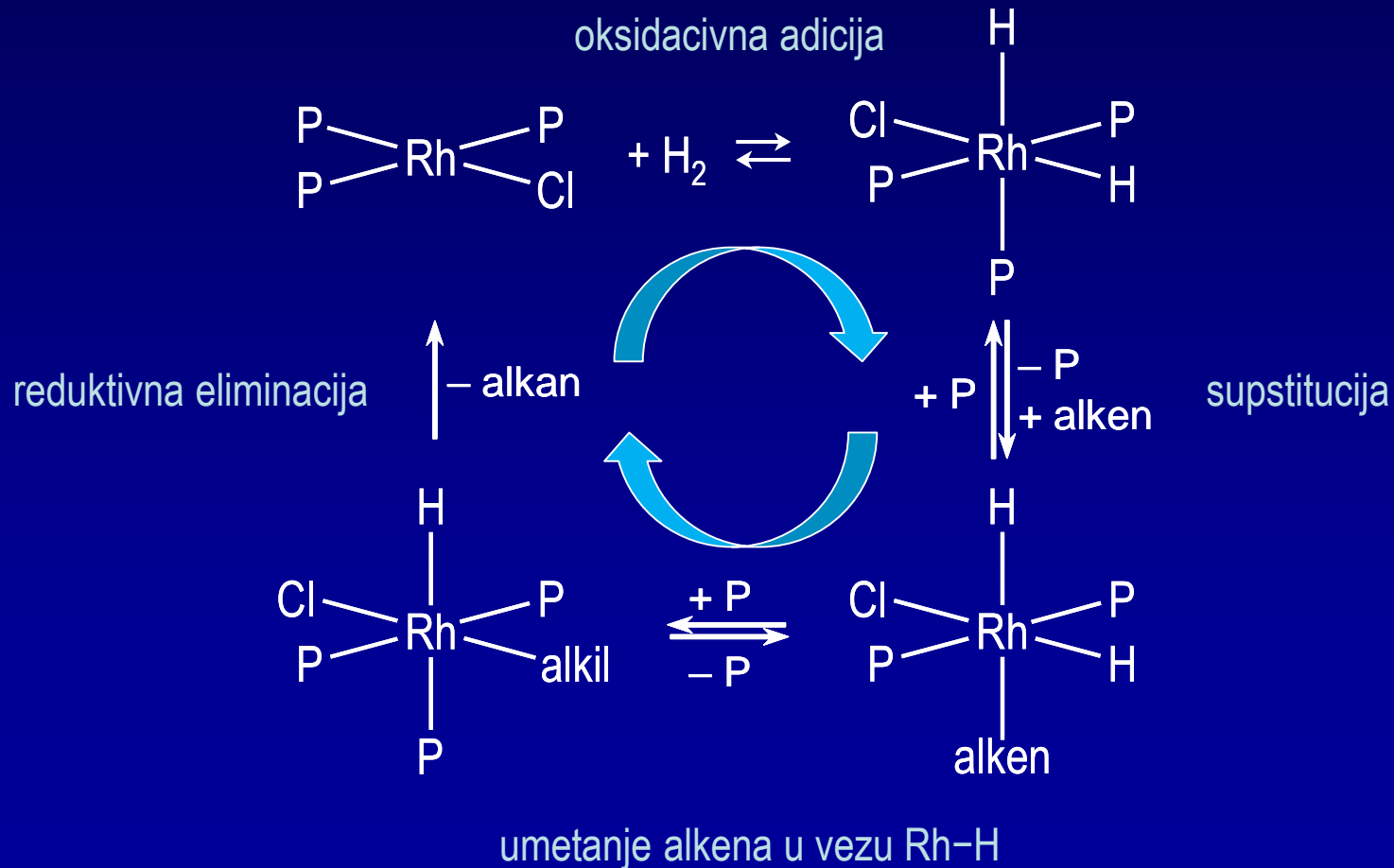
- ➔ umetanje alkena u vezu Rh–H – **nastaje alkil**



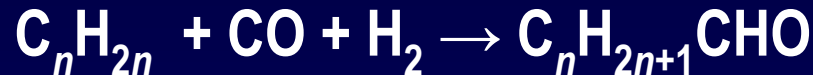
- ➔ H (hidrid) i alken u *trans* položaju – **ne nastaje alkil**

Rh(PPh₃)₃Cl

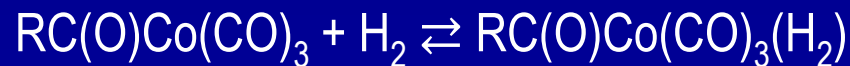
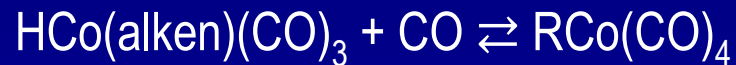
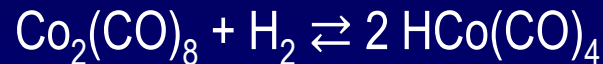
- ➔ jedan od najaktivnijih katalizatora hidrogeniranja alkena
- ➔ lako podliježe oksidativnoj adiciji
- ➔ hidrogenirajući katalizator pri ambijentalnim uvjetima



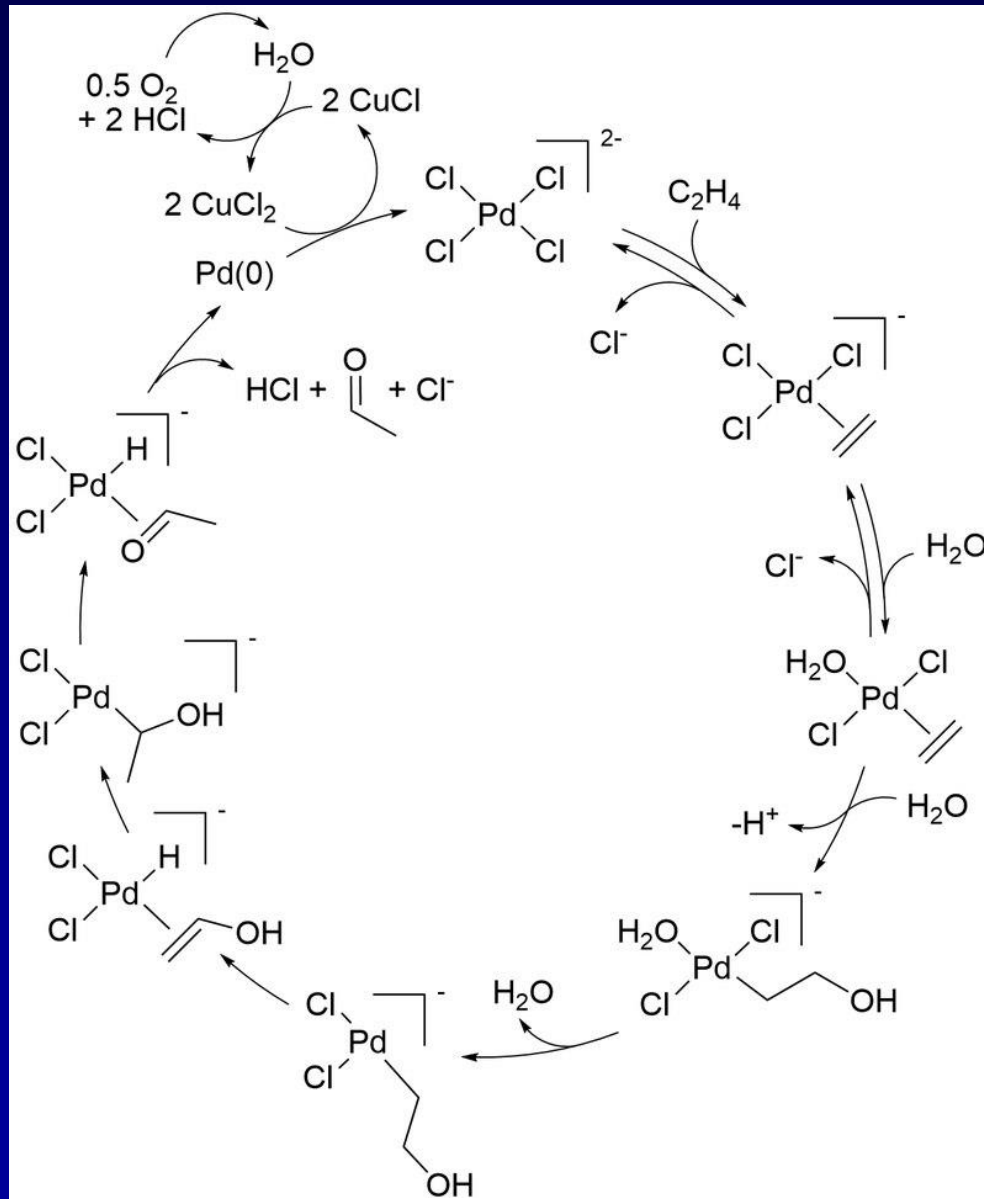
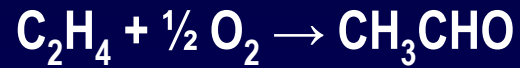
Hidroformilacijske reakcije



- ➔ 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 H_2 , ali smanjuje s povećanjem tlaka CO



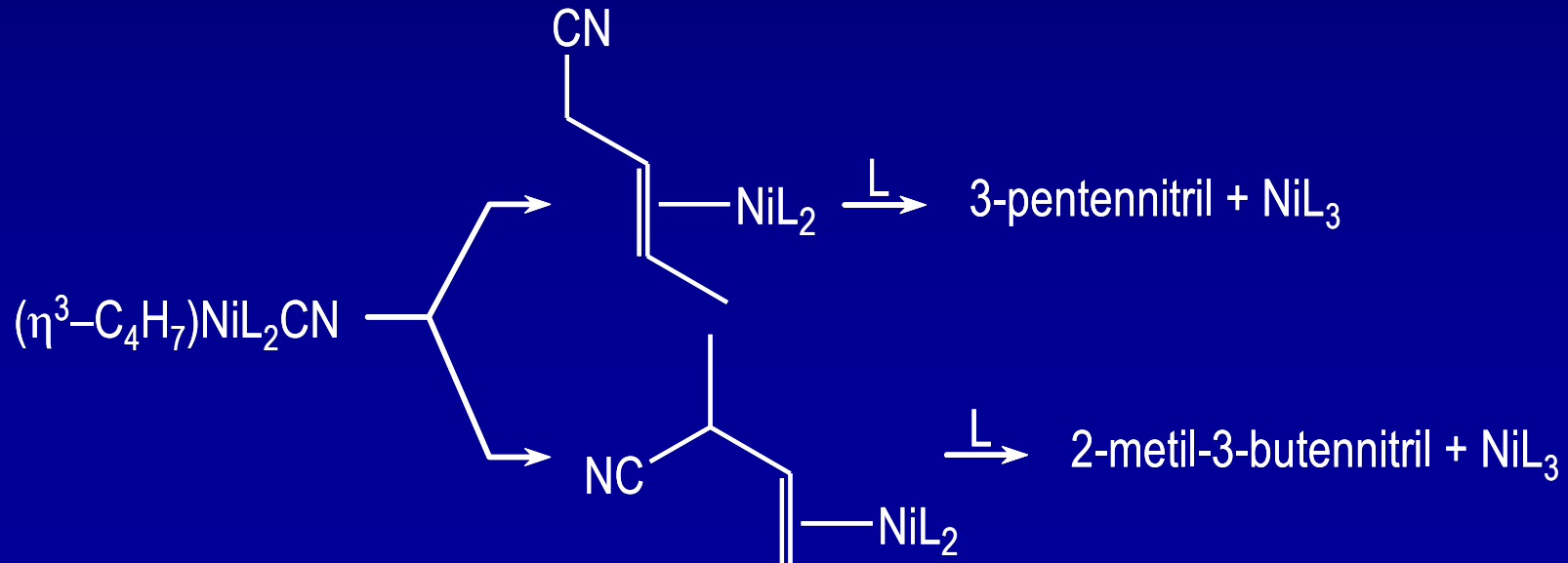
Wackerova sinteza acetaldehida



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

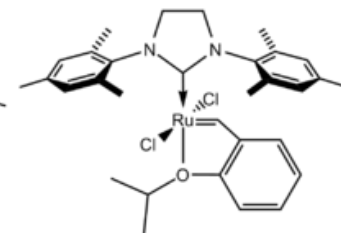
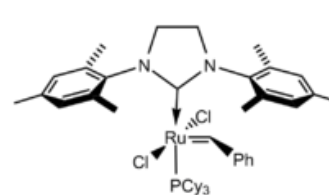
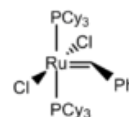
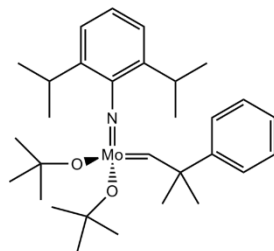
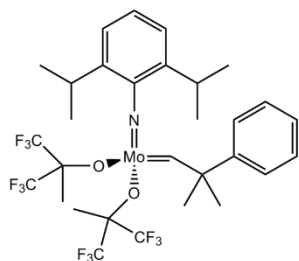
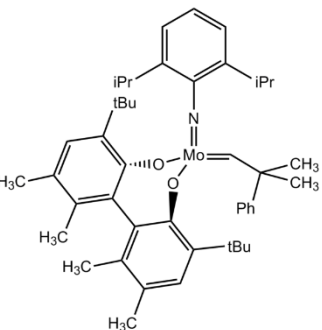


➔ propilen se komercijalno pretvara u etilen i 2-buten

➔ cikloolefini – polimerizacija u pravolančane nezasićene polialkenamere



➔ katalizatori:

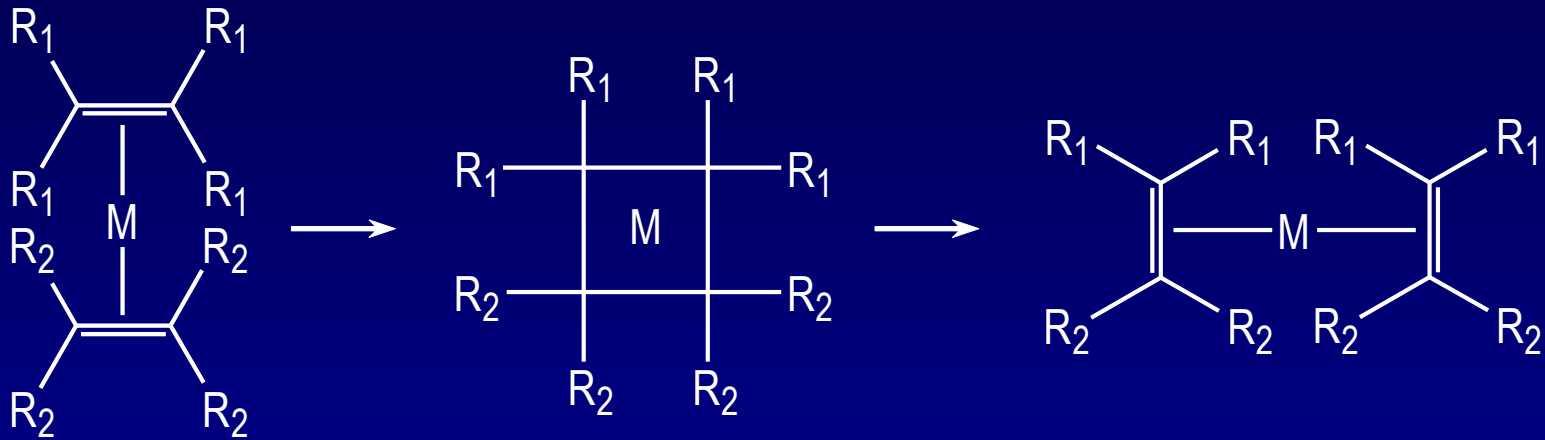


Schrockovi katalizatori

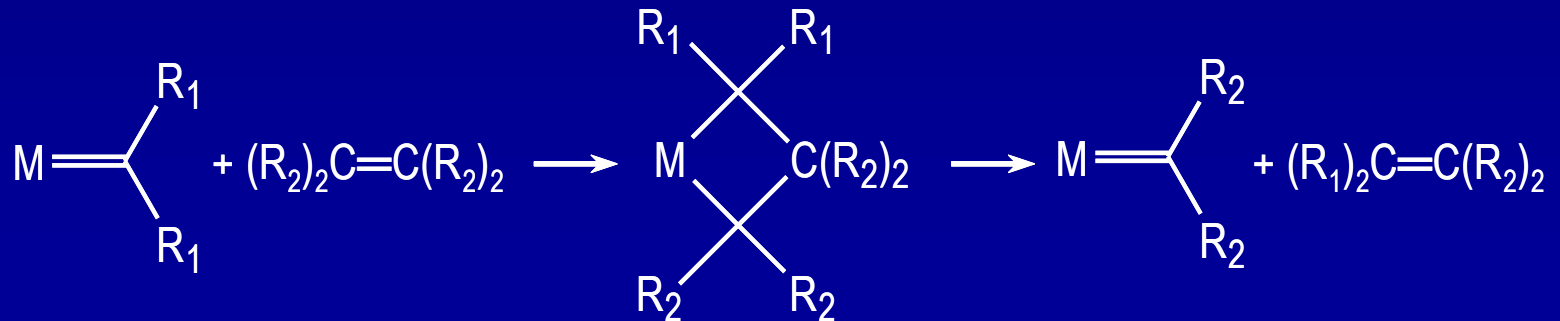
Grubbsovi katalizatori

Dva moguća mehanizma:

ciklobutanski mehanizam:



metalociklobutanski ili karbenski mehanizam:



Polimerizacija alkena

Ziegler–Nattin katalizator – polimerizacija 1-alkena (α -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]

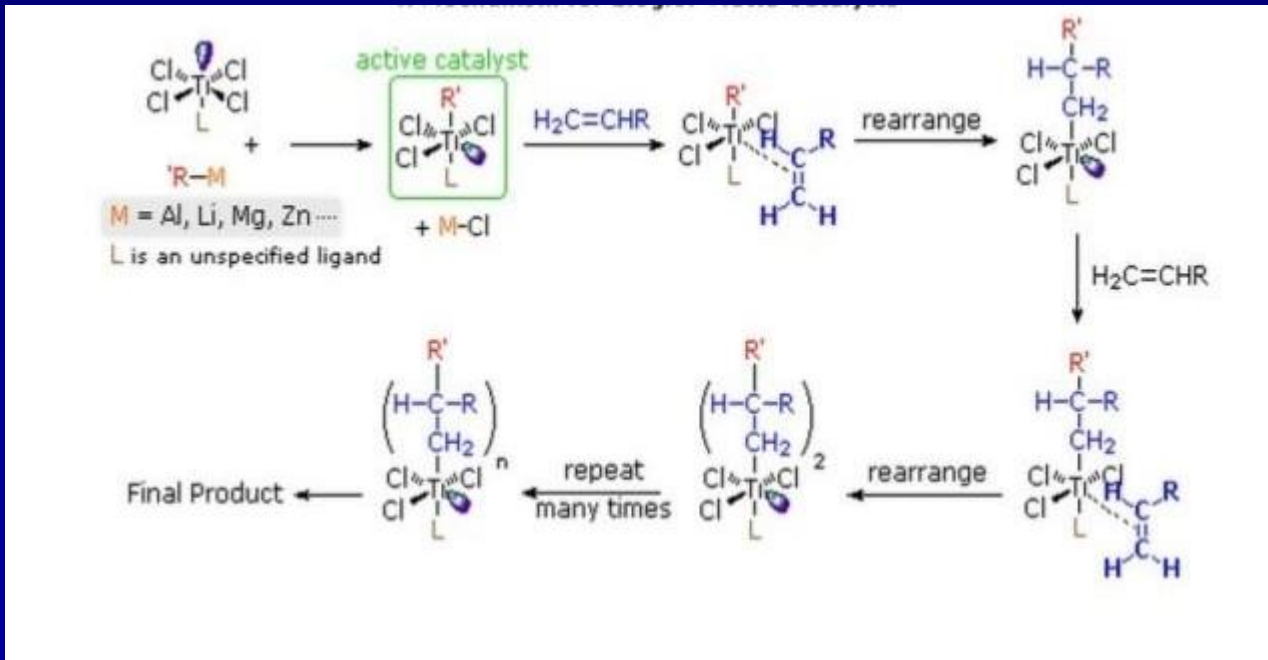
– titanijevi spojevi s organoaluminijevim spojevima kao kokatalizatorom $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$

➔ **homogeni katalizatori**

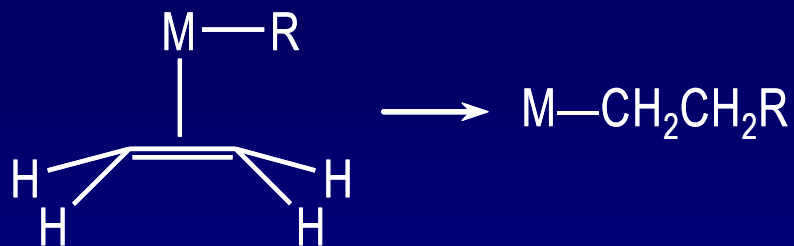
– kompleksi Ti, Zr ili Hf s metilaluminoksanima kao kokatalizatorima

[metalocenski kompleksi s polidentatnim O ili N ligandima]

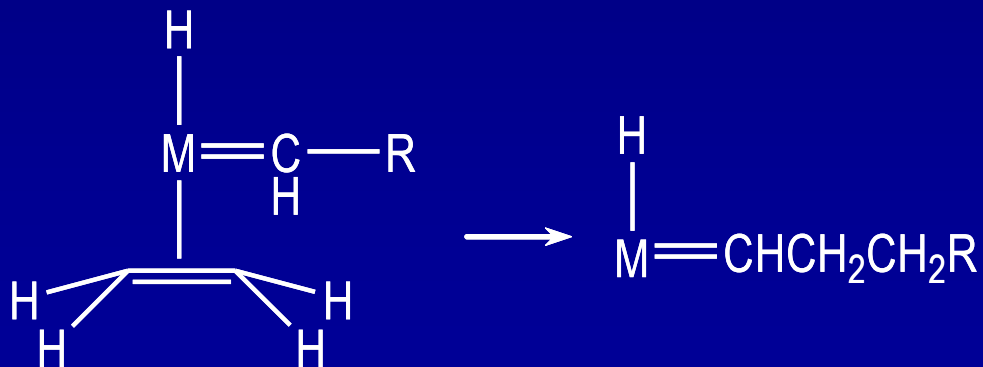
➔ polimerizacija etilena i alkena s vinilnom dvostrukom vezom



- ➔ dva vjerojatna mehanizma rasta polimera na prijelaznom metalu [ne mogu se razlikovati na temelju eksperimentalnih podataka]
- 1. umetanje alkena u vezu metala i alkila

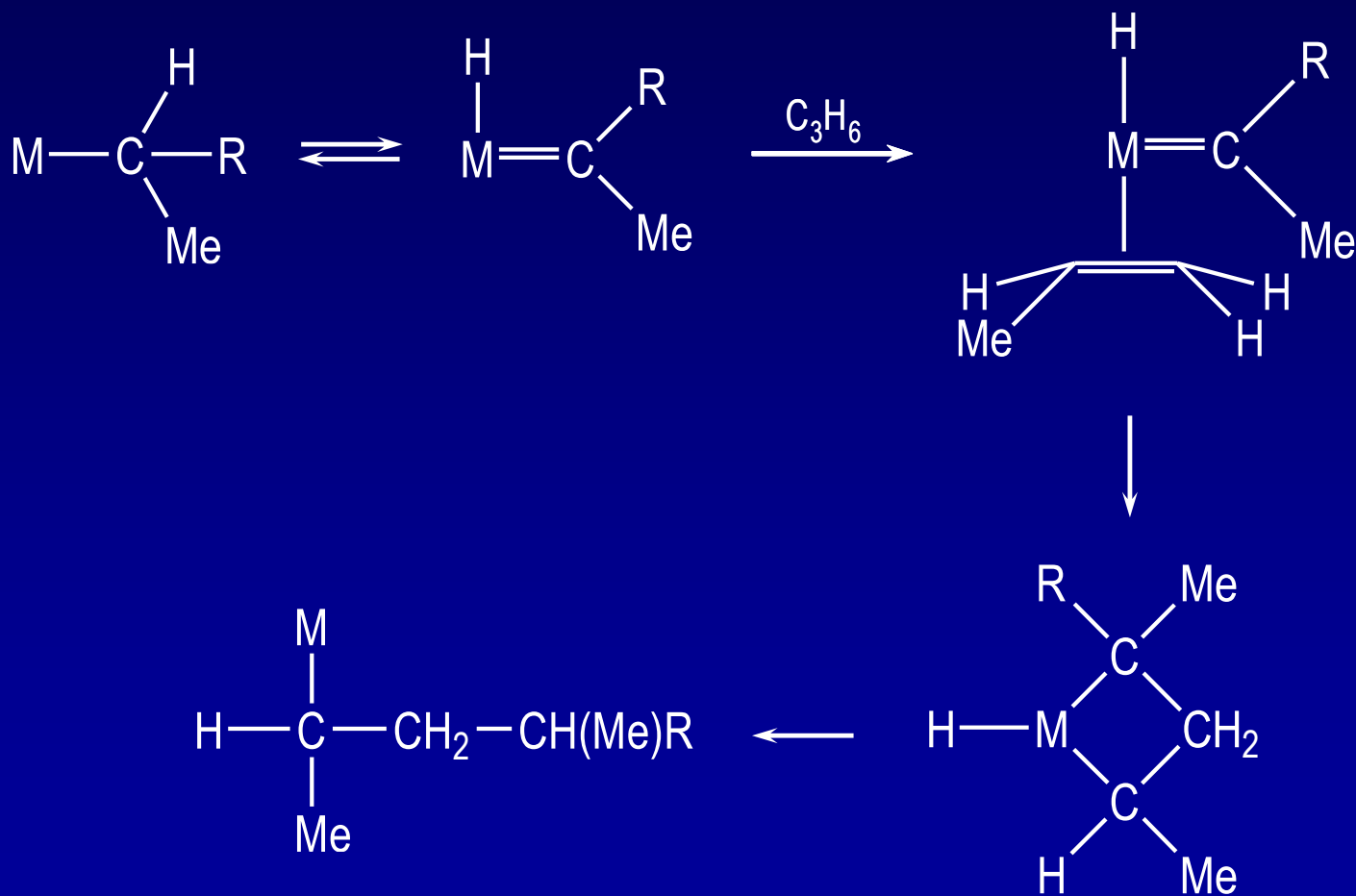


- ➔ umetanje alkena u vezu metal-alkiliden uz naknadan prijenos vodika



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 CH_3I , HI ili I_2
- ➔ kinetika 1. reda s obzirom na katalizator i izvor jodida
- ➔ brzina ne ovisi o parcijalnim tlakovima CO, CH_3OH i CH_3COOH
- ➔ kinetiku određuje brzina oksidacijske adicije CH_3I 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

