

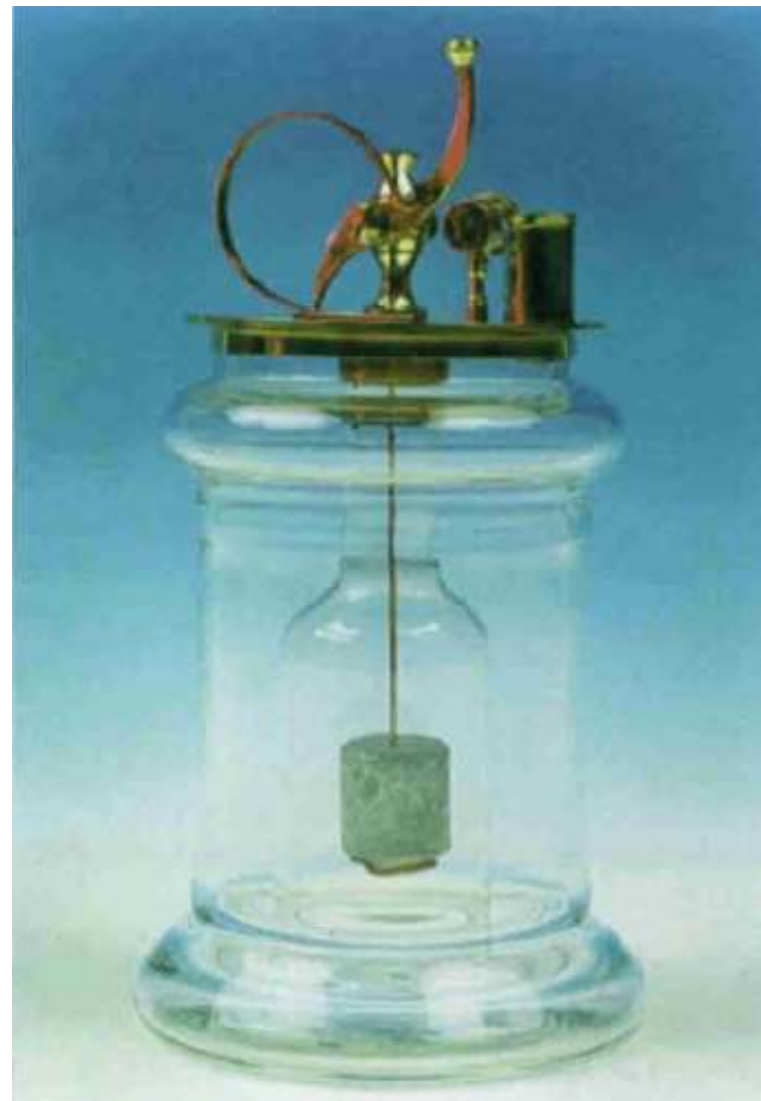
# A katalízis fogalma és jellemzői

## Adalékok a katalízis történetéhez

Kirchoff (1814): a savak elősegítik a keményítő glükózzá való átalakítását

*Humphry Davy* (1816): a metán és a levegő elegye láng nélkül is ég finom eloszlású platina (platinaszivacs) jelenlétében

*Johann Wolfgang Döbereiner* (1823): nagy felületű porított platina felé vezetett hidrogént, amely levegő jelenlétében szobahőmérsékleten (de már  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on is) meggyulladt, és vízzé égett el. E felfedezés alapján öngyújtó készüléket szerkesztett, melyben a cink és kénsav reakciójában képződő hidrogén egy kis csövön át a külső részen levő platinaszivacshoz jutott, ahol meggyulladt.



*Döbereiner öngyújtója*

## Adalékok a katalízis történetéhez (folytatás)

*Rudolph Christian Böttger* : a platina veszít „gyújtóerejéből”, ha ammónia vagy ammónium-szulfid gőzök érik, de hevítés útján az eredeti aktivitás helyreállítható. A mai szóhasználattal katalizátormérgezésnek hívott jelenséget *Faraday* vizsgálta részletesebben 1834-ben

*Berzelius* (1836): a katalízis névadója

“ezt az anyagok katalitikus erejének fogom nevezni..... A katalitikus erő ténylegesen azt jelenti, hogy az anyagok puszta jelenlétük és nem saját affinitásuk következtében képesek az adott hőmérsékleten szunnyadó affinitásokat feléleszteni.”

*Wilhelm Ostwald* elvetette azt, hogy egy anyag a puszta jelenlétével hatna más anyagokra. Definíciója szerint a katalizátor „módosítja egy reakció irányát vagy sebességét, de nem jelenik meg a reakció végtermékei között”.

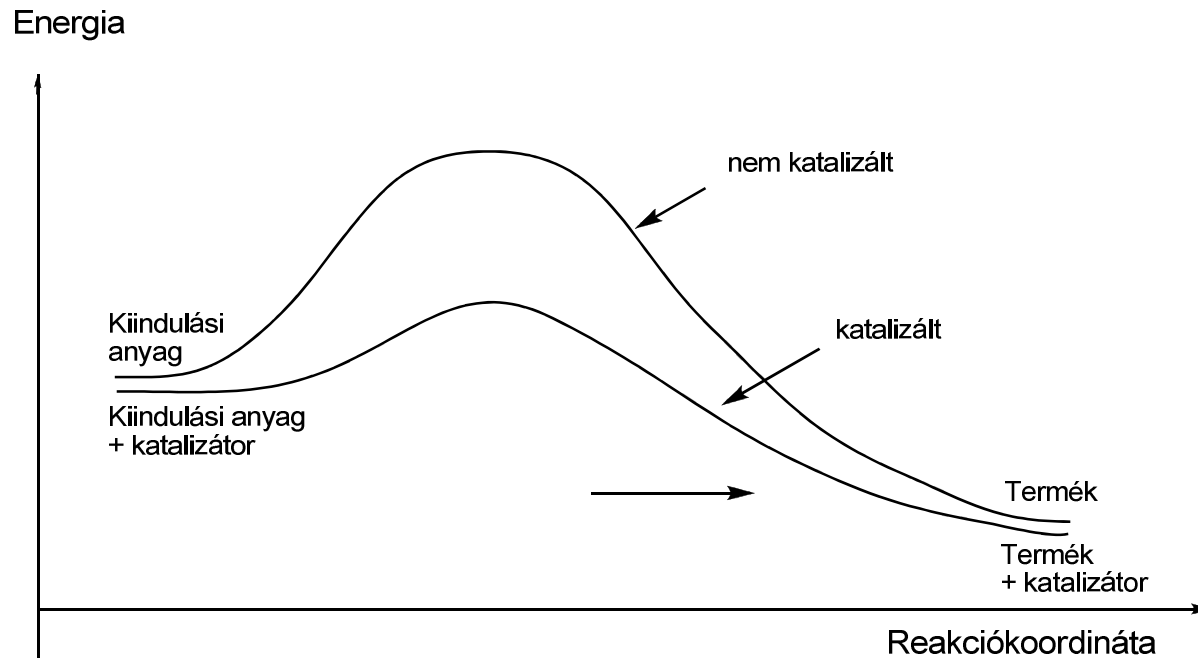
## Fontosabb fordulópontok az ipari katalízisben

sósav oxidáció, Deacon process	1860
kéndioxid oxidáció	1875
ammónia oxidáció	1902
ammónia szintézis	1905-1912
metanol szintézis	1923
krakkolás, reformálás	1930-1950
Ziegler-Natta etilén polimerizálás	1940-
homogén fémkomplex katalízis ipari alkalmazása: Wacker szintézis, ecetsav előállítás	1950-
gépkocsi kipufogó katalizátorok	1970-
zeolitok alkalmazása	1960-
katalitikus eljárások elterjedése a finomkémiai szintézisekben	1980-
sztereoszelektív katalitikus reakciók	1985-

## A katalizátor hatása

A katalizátor megnöveli a reakció sebességét.

Reakcióba lép valamely reaktánsal, és olyan átmeneti vegyületet alkot vele, amely hatékonyabban tud reagálni a másik (vagy a többi) reakciópartnerrel → csökken a reakció aktiválási energiája, és nő a reakció sebessége → a reakciók enyhébb körülmények (alacsonyabb hőmérséklet, nyomás stb) között játszódhatnak le. A nem katalizált és katalizált reakció energiaprofilja:



A katalizátor a ciklus végén maradandó változás nélkül, kémiaiilag változatlan formában van jelen a rendszerben.

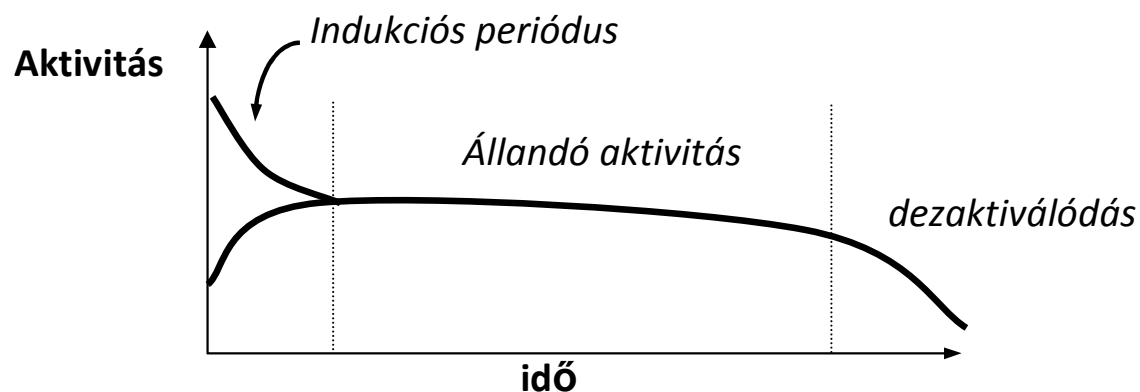
## Elvárások a katalizátorral szemben

**Aktivitás:** jelentősen növelje a kívánt reakció sebességét

**Szelektivitás:** növelje a kívánt reakció sebességét, ugyanakkor minimalizálja a más termék(ek)hez vezető reakció(k) sebességét

**Stabilitás:** hosszú élettartamú legyen, azaz ne dezaktiválódjon pl.

- a reaktánsok szennyeződése
- termikus hatások
- mechanikai erőhatások
- hidrolízis stb. miatt.



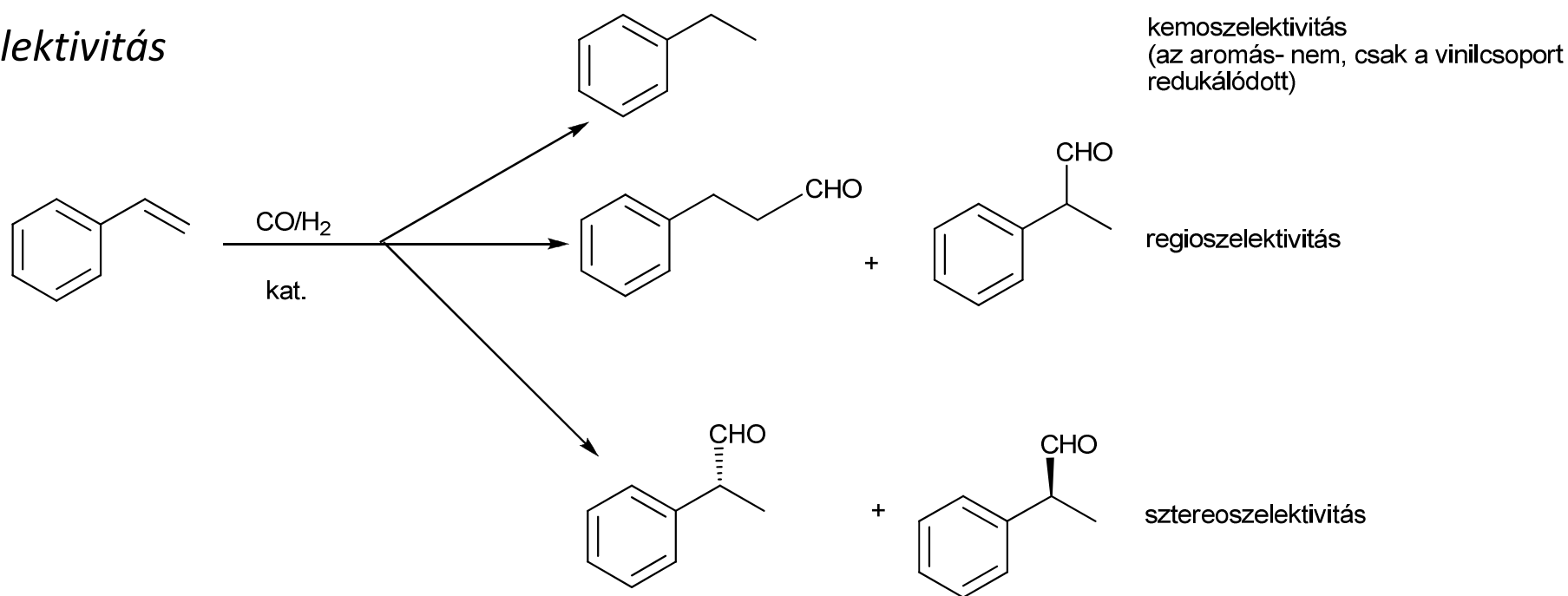
Egy katalizátor aktivitásának általános változása az időben

# Aktivitás és szelektivitás

## Aktivitás

- katalitikus ciklusok száma (TurnOver Number = TON): megmutatja, hogy adott idő alatt 1 mol katalizátor hány mol szubsztrátumot alakít át
- időegységre jutó katalitikus ciklusok száma (TurnOver Frequency= TOF): kifejezi, hogy adott időegység alatt (1 óra, 1 másodperc stb.) 1 mol katalizátor hány mol szubsztrátumot alakít át

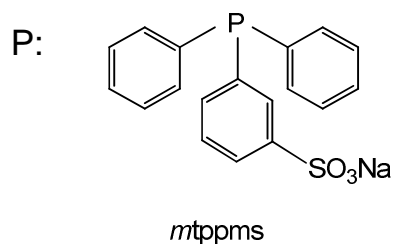
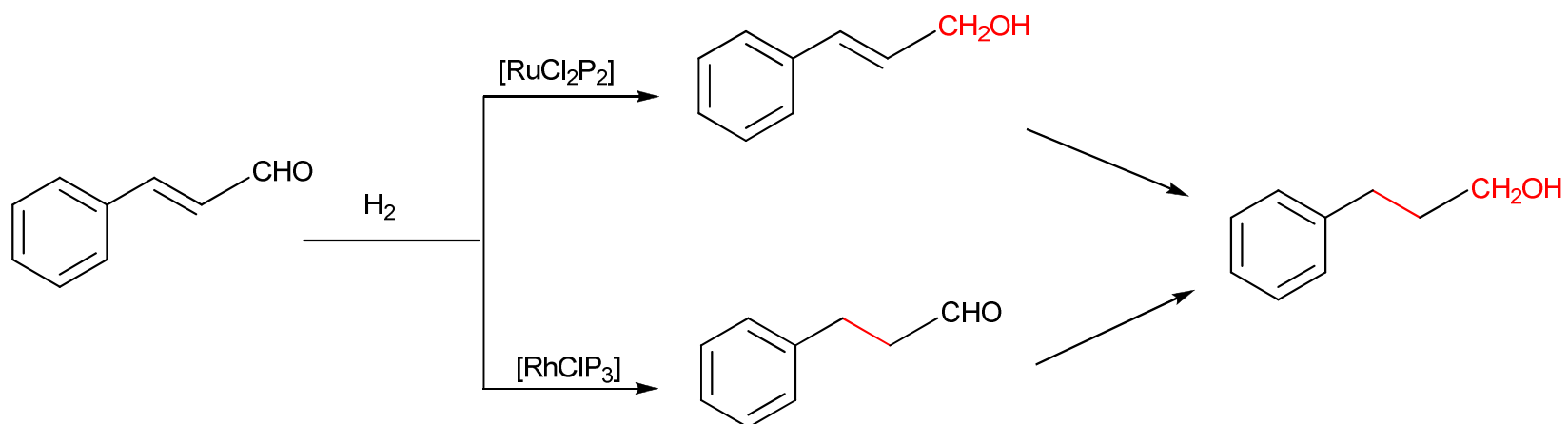
## Szelektivitás



## A katalitikus folyamatok szelektivitása

*Kemoszelektivitás:* egy vegyületben két (vagy több) hasonló átalakulásra képes funkciós csoport közül csak az egyik reakcióját segíti elő a katalizátor.

Példa: Fahéjaldehid vizes-szerves kétfázisú hidrogénezése

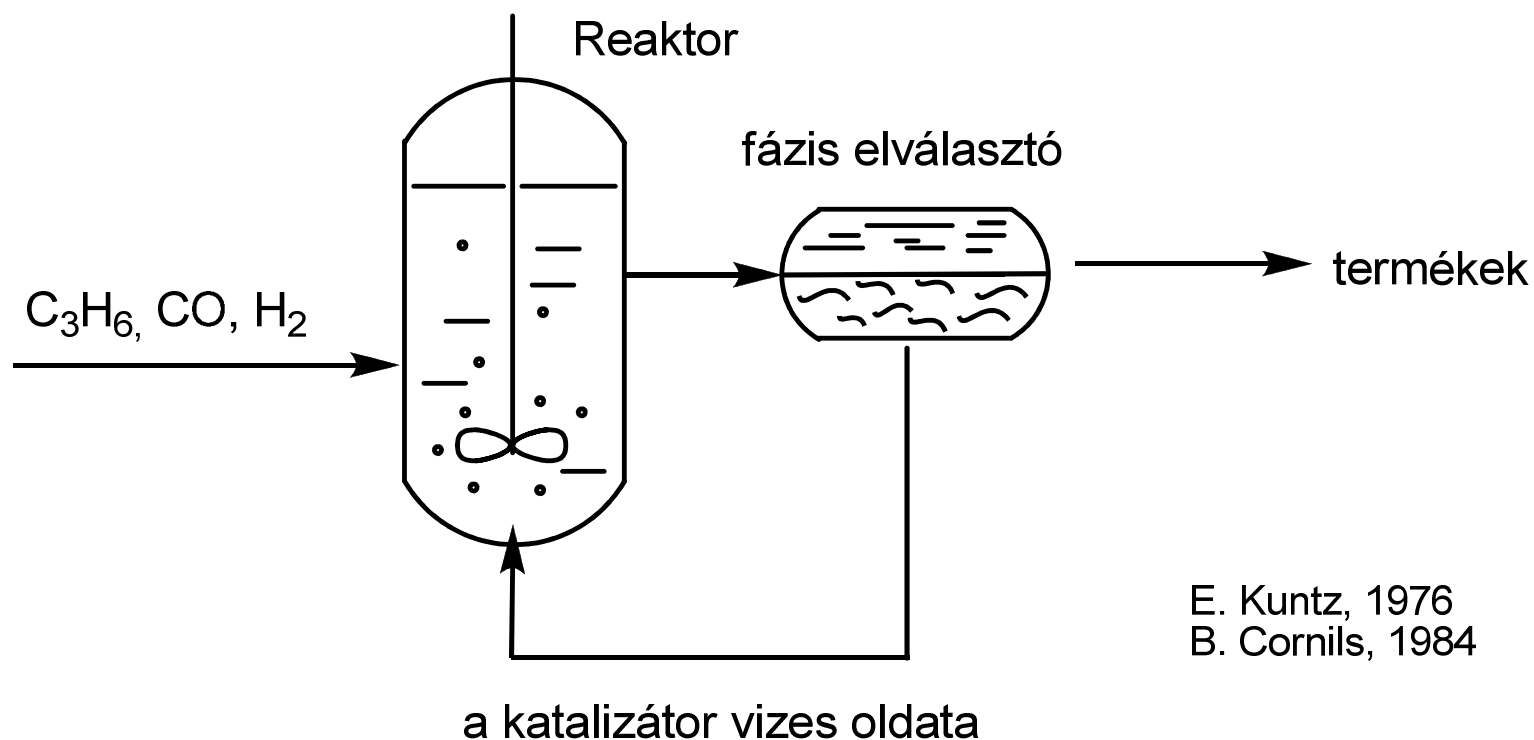
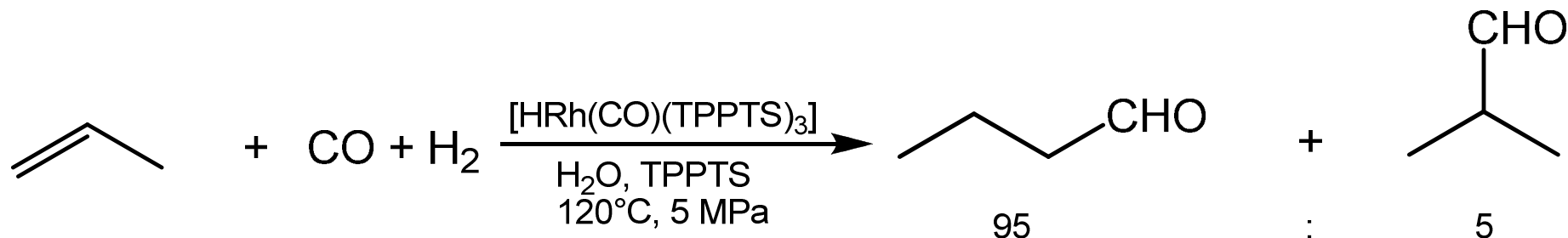




## Regioszelektív katalízis

Többféle lehetséges szerkezeti izomer képződése közül a katalizátor csak egynek a képződését segíti elő.

Példa: Propén hidroformilezése a Rhone Poulenc-Ruhrchemie kétfázisú eljárással

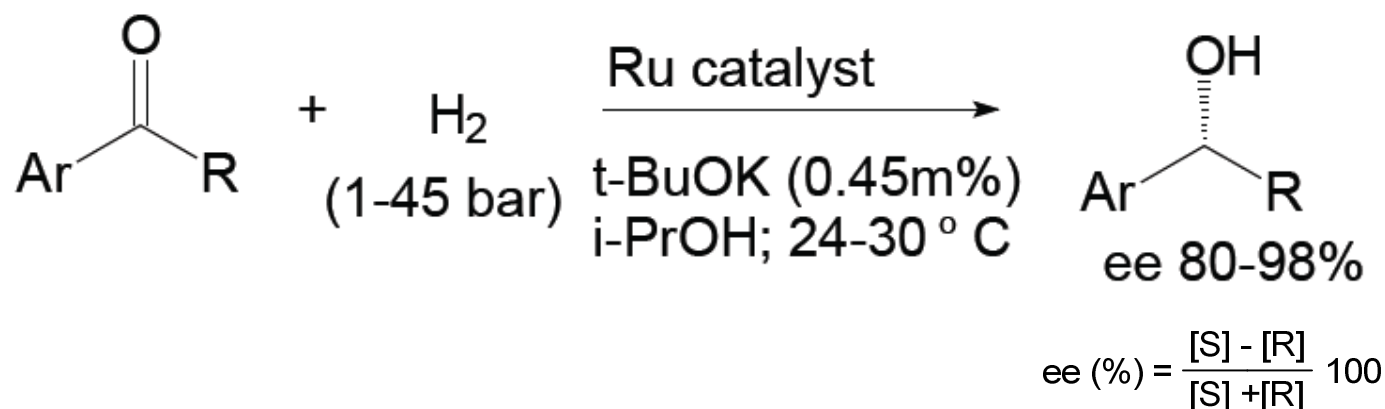


E. Kuntz, 1976  
B. Cornils, 1984

## Enantioszelektív katalízis

A lehetséges sztereoizomerek közül a katalizátor csak az egyiknek a képződését segíti elő.

Példa: Ketonok enantioszelektív hidrogénezése



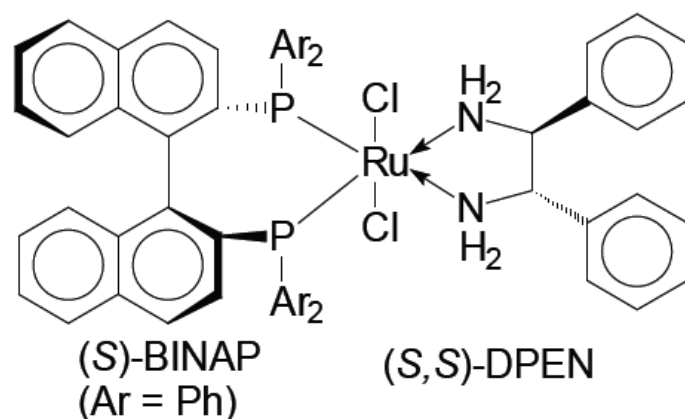
Acetofenon (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R = CH<sub>3</sub>):

$n_{\text{keton}}/n_{\text{katalizátor}}$ : 2 400 000

T = 30 °C; p = 45 bar

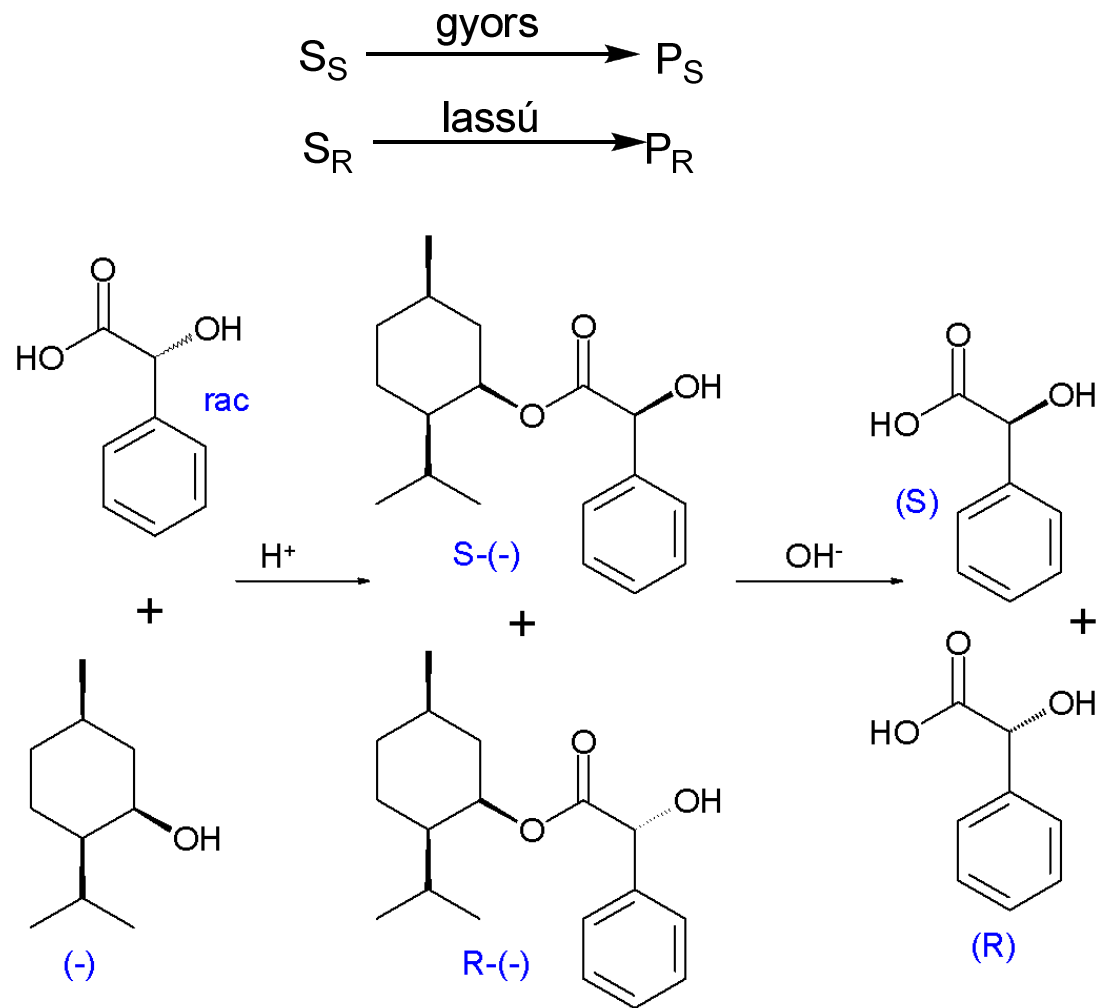
t = 48 óra; hozam: 100 %; ee: 80%

TOF: 228 000 h<sup>-1</sup> (30 %-os konverziónál)



## Kinetikus rezolválás (KR)

Lényege: ha két enantiomer eltérő sebességgel reagál ugyanazzal a reagenssel, akkor a kisebb reakciókészségű visszamarad, és túlsúlyban lesz a reakcióelegyben.



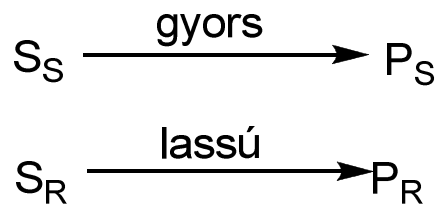
Marckwald és McKensei (1899): racém mandulasavat észtereztek optikailag aktív mentollal. Az R-mandulasav gyorsabban reagál → a nem teljes konverziót elérő oldatban S-mandulasav volt túlsúlyban.

Ugyanebből a rendszerből elkülönített észter hidrolízisekor R-mandulasavban gazdagabb oldathoz jutottak. A teljes konverziót elérő rendszerekben elvégezve a hidrolízist természetesen racém mandulasavat mutattak ki.

# Dinamikus kinetikus rezolválás (DKR)

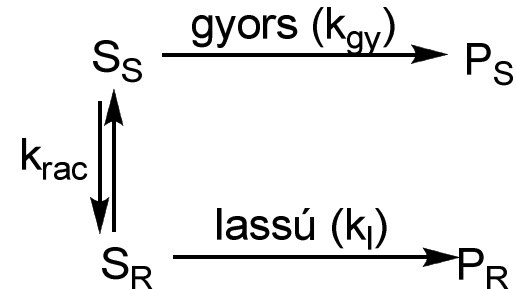
A lassabban reagáló reaktánst (a példában:  $S_R$ ) gyors racemizációval folyamatosan a gyorsabban reagáló  $S_S$  kiindulási anyaggá alakítják.

Klasszikus (KR)

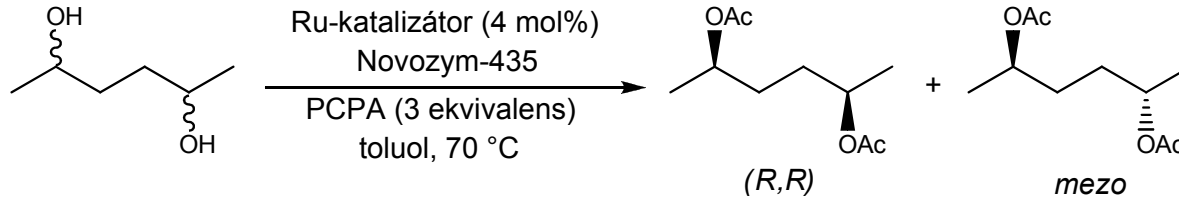


Dinamikus (DKR)

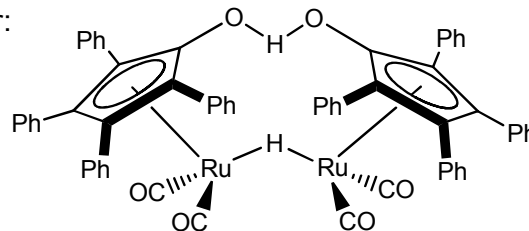
ha  $k_{\text{rac}} \gg k_{\text{gy}} \gg k_l$ , akkor 100 % ee is elérhető



szubsztrátum  $\longrightarrow$  enzim + átmeneti fém kombinált katalízis  $\longrightarrow$  királis termék



Ru-katalizátor:



PCPA: p-klór-fenilalanin

63%, 97% ee  
(*R,R*) / *mezo* = 86 / 14

## A katalizátorok és a katalitikus folyamatok osztályozása

A katalizátor halmazállapota szerint: gáz, folyadék, szilárd

A katalizátor anyaga alapján:

szervetlen (gázok, fémek, fénoxidok, szervetlen savak, bázisok stb.)  
szerves (enzimek, szerves savak stb.)

A katalitikus reakció kivitelezése szerint:

üstreakció (a katalizátort és a reaktánsokat egyidejűen juttatják be a reakciótérbe, és adott körülmények között adott ideig hagyják azokat reagálni)

folyamatos áramlású (a reaktánsokat adott sebességgel áramoltatják át a rögzített katalizátor ágyon)

A katalitikus hatás alapján:

sav-bázis katalízis

enzimkatalízis

fotokatalízis

elektrokatalízis stb.

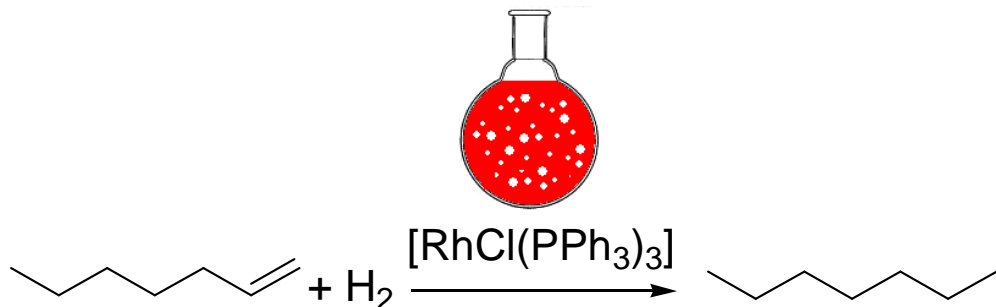
A katalizátor és a reaktánsok fázisai szerint:

azonosak: homogén katalízis

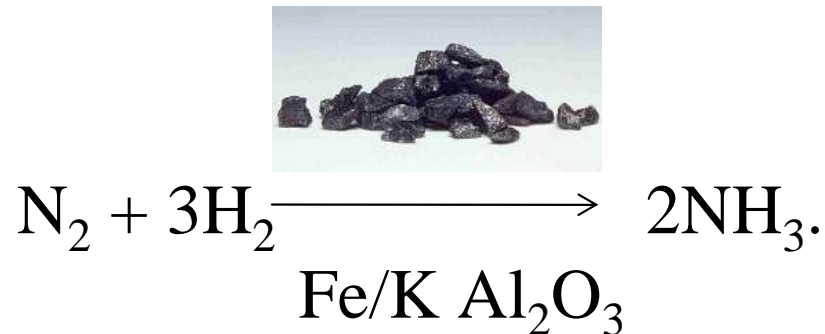
különbözőek: heterogén katalízis

## A homogén és a heterogén katalitikus reakciók összehasonlítása

HOMOGÉN



HETEROGÉN



Reakciókörülmények:

enyhe

erőteljes

Elválasztás:

nehézkés

egyszerű

Aktivitás:

igen jó

változó

Szelektivitás:

igen jó

változó

Élettartam:

változó

hosszú

Mechanizmus:

többnyire ismert

nehéz felderíteni

Diffúzió szerepe:

kevésbé meghatározó

nagyon fontos

## A homogén katalitikus reakciók sebességi egyenlete

Homogén katalízisról beszélünk akkor, ha a katalizátor a reaktánsokkal azonos fázisban van.

Legyen a nem katalizált reakció:



C katalizátor hatására lejátszódó reakció



Tekintve, hogy a két reakció párhuzamosan játszódik le, a teljes folyamatra vonatkozó sebességi egyenlet két tagból áll:

$$v = [A][B] (k + k_c [C])$$

Az új út megnyílása a  $k_c$  értékétől függően növeli a reakciósebességet, de katalízisról általában csak akkor beszélünk, ha

$$k_c [C] \gg k$$

## Sajátos katalitikus jelenségek

### *Autokatalízis és autoinhibíció*

Mindkét jelenségre az jellemző, hogy a termék mennyiségének növekedése befolyásolja a reakció sebességét: autokatalízis esetén a reakció egyre gyorsabb, míg autoinhibíció esetén egyre lassabb lesz.

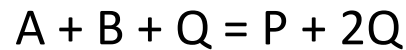
Tekintsünk egy általános reakciót:  $A + B = P + Q$

legyen a B reaktáns sokkal nagyobb koncentrációban, mint az A reaktáns, azaz

a B-re nézve pszeudo-elsőrendű reakcióra vonatkozó sebességi egyenlet:

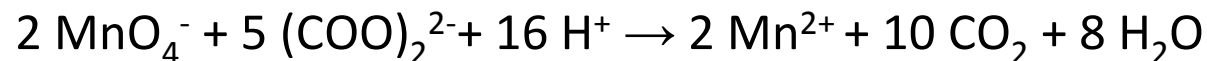
$$v = k [A]$$

Autokatalízis játszódik le, ha pl. a Q termék katalizálja az A és B reakcióját, és  $k_{ak} \gg k$  :



$$v = k_{ak} [A][Q]$$

Ilyen reakció pl. az analitikából ismert permanganát-oxalát reakció, melyben képződő Mn(II)-ion katalizálja az oxalát permanganátos oxidációját:



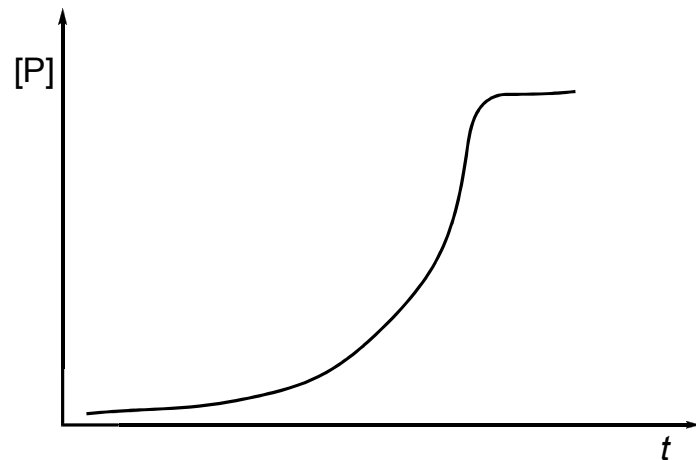


## Autokatalízis (folytatás)

A teljes folyamatra felírható sebességi egyenlet (a sztöchiometriai viszonyokat is figyelembe véve):

$$v = k[A] + k_{ak}[A][Q] = k([A]_0 - [P]) + k_{ak}([A]_0 - [P])([Q]_0 + [P])$$

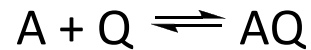
Az autokatalitikus reakciók jellemzője, hogy egy indukciós periódust követően a sebesség egy maximális értéket vesz fel (mind az  $[A] = f(t)$ , mind a  $[P] = f(t)$  görbéknek inflexiós pontja van). Az indukciós periódus rövidül, ha növeljük a  $[Q]_0$  értékét.



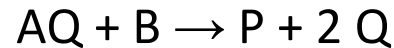
A termék koncentrációjának változása az idő függvényében egy autokatalitikus folyamatban

## Autoinhibíció

Autoinhibíciót okozhat, ha valamely termék a reaktánsok valamelyikével olyan komplexet képez,



mely lassabban (vagy egyáltalán nem) reagál a másik reaktánssal:



E reakcióra jellemző sebességi együttható ( $k_{ai}$ ) sokkal kisebb, mint az alapreakcióé ( $k$ ).

Az AQ képződését egy előegyensúlyi lépésként tekinthetjük:

$$K = [AQ]/([A][Q]),$$

és ha figyelembe vesszük, hogy a sztöchiometria szerint

$$[A]_0 = [A] + [P] + [AQ],$$

akkor

$$K = [AQ]/\{([A]_0 - [P] - [AQ]) ([P]-[Q])\}$$

## Autoinhibíció (folytatás)

A teljes folyamatra vonatkozó reakciósebesség:

$$v = k[A] + k_{ai}[AQ] = k([A]_0 - [P] - [AQ]) + k_{ai}[AQ]$$

Autoinhibíció akkor következhet be, ha  $k > k_{ai} > 0$ .

Észleléséhez szükséges azonban az is, hogy az egyensúlyi állandó ( $K$ ) elegendően nagy legyen.

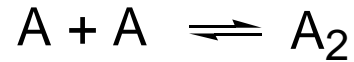
### Példa:

Elméletileg minden olyan reakcióban várható autoinhibíció, ahol jóddal oxidálnak. Az oxidációval egyidejűen képződő jodidion és a még el nem reagált jód egyensúlyi reakcióban trijodid-iont képez, mely a jódnál lassabban vesz részt az oxidációs folyamatban.

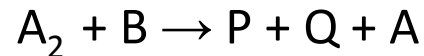
A trijodid-ion képződése miatt hasonlóan autoinhibíció várható olyan folyamatokban, melyekben jodidion jóddá oxidálódik.

## Sajátkatalízis és sajátinhibíció

Mindkét jelenség felléphet akkor, ha a reaktánsok valamelyike nem kizárólagosan monomer formában van jelen. Az asszociátum képződése reverzibilis egyensúlyi folyamat:



A dimer a monomerhez képest eltérő sebességgel reagál a B reaktánszal, így a  $k$  sebességi együtthatóval jellemzett alapreakció mellett lejátsszódik a  $k_s$  sebességi együtthatóval jellemzett folyamat is:



A két párhuzamos reakció eredményeként

$$v = k[A] + k_s [A_2]$$

A sebességi egyenlet részletesebb kifejtéséhez felhasználandó az A reaktánsra vonatkozó anyagmérleg és a dimerizációra jellemző egyensúlyi állandó:

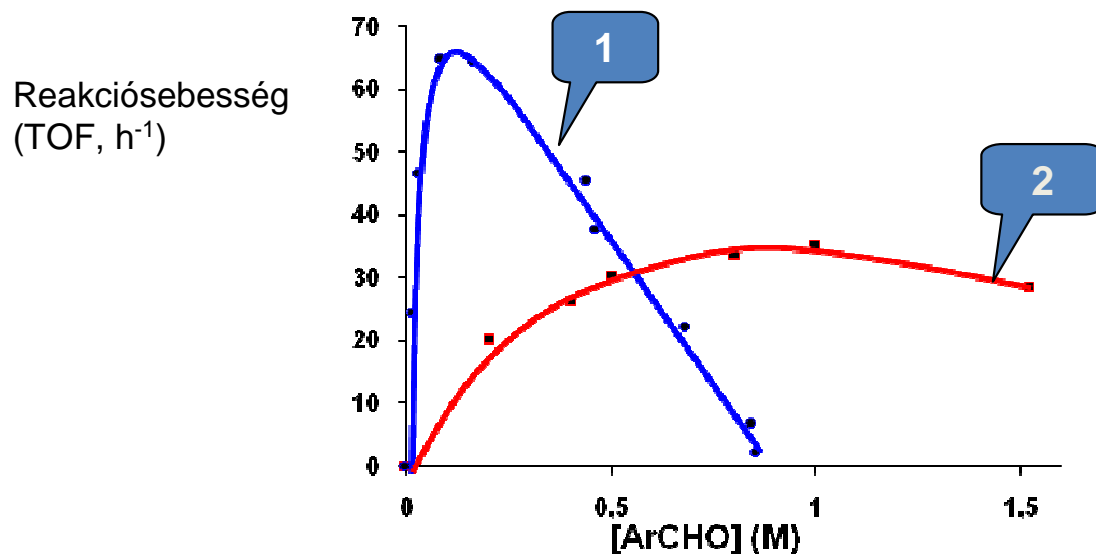
$$[A]_0 = [A] + [P] + 2 [A_2]; \quad K = 0,5 ([A]_0 - [A] - [P])/[A]^2$$

Sajátkatalízis tapasztalható, ha  $k_s > 2k$ , és sajátinhibíció következik be, ha  $2k > k_s \geq 0$ .

A katalitikus hatás mértéke függ a  $K$  egyensúlyi állandó nagyságától és az A reaktáns koncentrációjától is: ahogyan halad előre a reakció, egyre csökken a dimer ( $A_2$ ) relatív és abszolút koncentrációja, és ennek következtében egyre kevésbé érvényesül a sebességre gyakorolt hatása.

# Sajátinhibíció a szubsztrátum és a katalizátor kölcsönhatása miatt

Példa a benzaldehyd redukciója:  $C_6H_5CHO \rightarrow C_6H_5CH_2OH$



A redukciót mindkét esetben víz-toluol *kétfázisú folyadékelegyen* hajtották végre, a redukálószer a vizes fázisban oldott Na-formiát (HCOONa) volt.

1. Katalizátorként a vízben nem oldódó  $[RuCl_2(PPh_3)_3]$  komplexet használtak. Ekkor tehát a szubsztrátum (benzaldehyd) és a katalizátor ugyanabban a fázisban voltak. A reakciósebesség éles maximuma a szubsztrátumkoncentráció függvényében arra utal, hogy nagy koncentrációban a szubsztrátum katalitikusan inaktív komplexet képez a ruténiummal, ezért a reakciósebesség csaknem nullára csökken.

2. Katalizátorként a vízoldható  $[RuCl_2(mtppps)_2]_2$  szolgált, azaz a szubsztrátum és a katalizátor külön fázisban voltak. A benzaldehyd koncentrációja a vizes fázisban az oldékonyságának megfelelően akkor is kicsi volt, ha a két fázisra számított átlagos koncentrációja akár az 1,5 M-t is elérte, ezért a sajátinhibíció nem volt számottevő.