

A.A.Vlček:

Homogenní katalýsa

(stručné these referátu, předneseného dne 7. ledna 1969 na poradě o homogenní katalýse, svolané z pověření kolegia chemie a chemické techniky).

I když principy homogenní katalýsy jsou známy již dlouhou dobu, zvýšená pozornost homogenní katalýse je věnována zhruba od čtyřicátých let, kdy se objevují první práce, na jejichž podkladě bylo možno realisovat průmyslové výrobky (jsou to zvláště práce Reppe-ho o využití roztoků karbonylátů kovů, které vyústily mimo jiné v tzv. oxosynthésu). V poválečných letech se zájem o homogenní katalýsu dále zvětšuje a koncentruje se převážně na takové reakce, kde jako katalysátory působí komplexní sloučeniny přechodných kovů. Rozvoj teorie koordinační chemie i experimentálních poznatků o koordinačních sloučeninách stejně jako objev celé řady nových typů komplexů znamenají další hybnou sílu pro rozvoj studia homogenní katalýsy. Dnes je známo mnoho reakcí homogenně katalysovaných komplexů přechodných kovů. Jejich průmyslová realisace však často narází na závažné problémy technologické povahy (např. separace produktů od katalysátoru a z reakční směsi, častá nestálost katalysátorů, nutnost použití náročných reakčních podmínek).

Přes tyto problémy je homogenní katalýsa komplexy kovů stále intenzivněji studována. Důvodem k tomu je zvláště skutečnost, že mnohé heterogenně katalysované reakce je možno popsat podstatně podrobněji, než reakce heterogenně katalysované a je tak možno přesněji vést reakci k žádanému cíli. Řada homogenně katalysovaných reakcí se ukazuje být do značné míry modelem nebo analogem reakcí heterogenně katalysovaných a jejich studium pak zpětně přispívá k pochopení procesů na hete-

rogenních katalysátorech. Homogenní katalýsa v zásadě dovoluje přesněji definovat a ovlivňovat aktivní polohu katalysátoru než je tomu v případě heterogenních procesů a tím i selektivněji ovlivňovat průběh procesu. Cílem studia homogenně katalyzovaných procesů je nalezení korelací mezi strukturou substrátu i katalysátoru a mechanismem reakce, které by pak umožňovaly návrhy takových katalytických cyklů, které by zcela specificky vedly reakci žádaným směrem. Je nutno ovšem zdůraznit, že ne každý proces je vhodný pro "homogenní cestu". Studium homogenní a heterogenní katalýsy je nutno chápát jako vzájemně se doplňující a ovlivňující oblasti.

Hlavními dosud studovanými homogenními procesy jsou oxidačně-redukční reakce (zvláštní pozornost je zde věnována aktivaci kyslíku a vodíku), hydrolytické reakce, kondensace, karboxylace, polymerace, transaminace, hydratace, oxo-reakce, fixace dusíku a v neposlední řadě i analogie a modely procesů probíhajících v živé hmotě.

Účinnost katalysátoru je založena buď na jeho vlivu na thermodynamickou bilanci jednotlivých stupňů procesu nebo na ovlivnění kinetických parametrů, ať již snížením hodnoty aktivační energie nebo navozením nové reakční cesty. Přitom katalysátor může obecně zasáhnout v kterémkoliv stupni reakční sekvence.

Jako primární kroky účinku katalysátoru lze rozlišit následující typy reakcí:

- 1) Katalysátor působí jako mediátor (S-substrát, PC-prekursor katalysátoru, C katalysátor, C_p -produkt katalysátoru, P-produkt substrátu):



- 2) Reakcí s katalysátorem dojde ke změně v reaktivitě (aktivace vazbou). Uplatňuje se zvláště u addičních, redox a substitučních reakcí a u těch procesů, kde významnou roli hrají acidobasické vlastnosti.
- 3) Prostorová lokalisace reakčních komponent na katalysátor. Uplatňuje se u reakcí kondensačních (fixací 2 nebo více komponent) případně u reakcí vyžadujících součinnost reaktivního a koordinačního centra (pravděpodobně model řady biologických procesů).
- 4) Reakcí s katalysátorem dochází ke stabilizaci velmi nestálých reaktantů (vůči vlivu prostředí nebo bočních reakcí).
- 5) Reakce S nebo i X s katalysátorem vede ke vzniku reaktivnější formy (změnou v prostorovém uspořádání, částečným odbouráním S nebo X, redukční nebo oxidací S nebo X apod.).

Aby reakce byla skutečně homogenně katalyzována, musí v reakční směsi existovat takové podmínky, aby z produktů katalysátoru vznikal opět buď prekursor katalysátoru nebo katalysátor sám (není-li možno toho dosáhnout, degeneruje reakce na prostý stechiometrický proces mezi S, C a X). Z tohoto hlediska má proto "osud" molekuly katalysátoru v průběhu reakce mimořádný význam. V zásadě může částice katalysátoru reagovat s S (nebo X) aniž mezi nimi dochází, ke vzniku více či méně stálého meziproduktu. Tento typ procesu (kam je možno zařadit i procesy typu $S + C \rightleftharpoons SC$, $SC + X \rightleftharpoons P + C_P$) je pro homogenní cykly nejvhodnější a nejsnáze realizovatelný. V opačném případě, kdy dojde ke vzniku sloučeniny (P-C) nebo i (XCS) je často reakce na tomto stupni zastavena a je nutno další komponentou reakčního systému tento meziprodukt rozložit tak, aby byl generován jak katalysátor tak i žádáný produkt.

Reakce podílející se na homogenně katalysovaném cyklu jsou následující:

- 1) Vznik katalysátoru $PC \xrightarrow{X} C$
- 2) Reakce katalysátoru $S + C \longrightarrow$
- 3) Regenerace katalysátoru $C_P \longrightarrow PC (C)$
- 4) Případně uvolnění katalysátoru $(P-C) \longrightarrow P + C$

Pro řešení homogenních reakčních cyklů je tedy především nezbytné znát vztahy mezi strukturou látek a jejich reaktivitou, zvláště pak mechanismem jejich vzájemného působení. V současném stadiu znalostí se zdá být nejdůležitější koncentrovat pozornost na hlavní stupeň reakční řetězce, tj. reakci $S + C$ a vyšetřovat vliv strukturních faktorů i reakčních podmínek na rychlosť a průběh reakce i na povahu vznikajících produktů. Dalším krokem, nezbytným pro uzavření reakčního cyklu je vyšetřování procesu regenerace katalysátoru.

V PÚ-JH je věnována pozornost katalýse oxidačně-redukčních procesů, ať již s chemickou nebo elektrochemickou regenerací katalysátoru. Ze studovaných reakcí je třeba se zmínit o katalýse redukcí aromatických nitrolátek borohydridem sodným s $\text{Co}(\text{dipy})_3^+$ jako katalysátorem, o hydrogeneračních reakcích založených na účinku hydridů přechodných kovů, o řešení mechanismu tzv. redox addice, o studiu účinku systému $\text{Co}^{2+} + \text{CN}^- + \text{H}_2$ a konečně o oxidacích organických látek s pomocí sloučenin osmia nebo ferrikyanidu, kde katalysátor je generován elektrochemickou reakcí. Současné výsledky ukazují, že elektrochemická generace katalysátoru je jedním z "nejčistších" procesů a dávají naději na její širší uplatnění.