

A.A.Vlček:

Homogenní katalýza

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

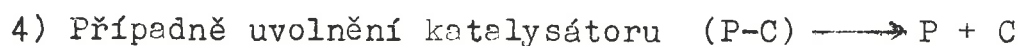
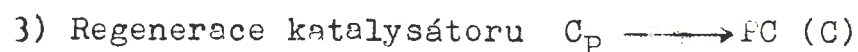
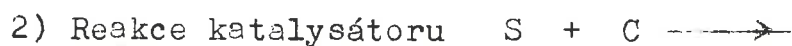
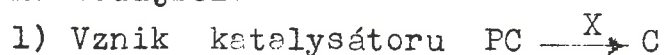
I když principy homogenní katalýzy jsou známy již dlouhou dobu, zvýšená pozornost homogenní katalýze je věnována zhruba od čtyřicátých let, kdy se objevují první práce, na jejichž podkladě bylo možno realizovat průmyslové výrobky (jsou to zvláště práce Reppeho o využití roztoků karbonylátů kovů, které vyústily mimo jiné v tzv. oxosyntézu). V poválečných letech se zájem o homogenní katalýzu 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 katalýzy. Dnes je známo mnoho reakcí homogenně katalyzovaných komplexy přechodných kovů. Jejich průmyslová realizace však často naráží 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 katalýza komplexy kovů stále intenzivněji studována. Důvodem k tomu je zvláště skutečnost, že mnohé homogenně katalyzované reakce je možno popsat podstatně podrobněji, než reakce heterogenně katalyzované a je tak možno přesněji vést reakci k žádanému cíli. Řada homogenně katalyzovaných reakcí se ukazuje být do značné míry modelem nebo analogem reakcí heterogenně katalyzovaných a jejich studium pak zpětně přispívá k pochopení procesů na hete-

- 2) Reakcí s katalysátorem dojde ke změně v reaktivitě (aktivace vazbou). Uplatňuje se zvláště u adičních, redox a substitučních reakcí a u těch procesů, kde významnou roli hrají acidobasické vlastnosti.
- 3) Prostorová lokalizace 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, redukcí nebo oxidací S nebo X apod.).

Aby reakce byla skutečně homogenně katalysována, 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 meziprojektu. Tento typ procesu (kam je možno zařadit i procesy typu $S + C \rightarrow SC$, $SC + X \rightarrow P + C_p$) je pro homogenní cykly nejvýhodnější 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 meziprojekt rozložit tak, aby byl generován jak katalysátor tak i žádaný produkt.

Reakce podílející se na homogenně katalysovaném cyklu jsou následující:



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 sekvence, tj. reakci $S + C$ a vyšetřovat vliv strukturních faktorů i reakčních podmínek na rychlost 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 katalyze oxidačně-redukčních procesů, ať již s chemickou nebo elektrochemickou regenerací katalysátoru. Ze studovaných reakcí je třeba se zmínit o katalyze redukci aromatických nitrolátek borohydridem sodným s $Co(dipy)_3^+$ jako katalysátorem, o hydrogenačních reakcích založených na účinku hydridů přechodných kovů, o řešení mechanismu tzv. redox addice, o studiu účinku systému $Co^{2+} + CN^- + H_2$ 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.