

Katalitičko hidrogeniranje

Bećir, Ivana

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:793471>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-07**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Ivana Bećir

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Katalitičko hidrogeniranje

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za organsku kemiju

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Vesna Petrović Peroković

Zagreb, 2021.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

15. srpnja 2021.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

24. rujna 2021.

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Vesna Petrović Peroković

Potpis:

Sadržaj

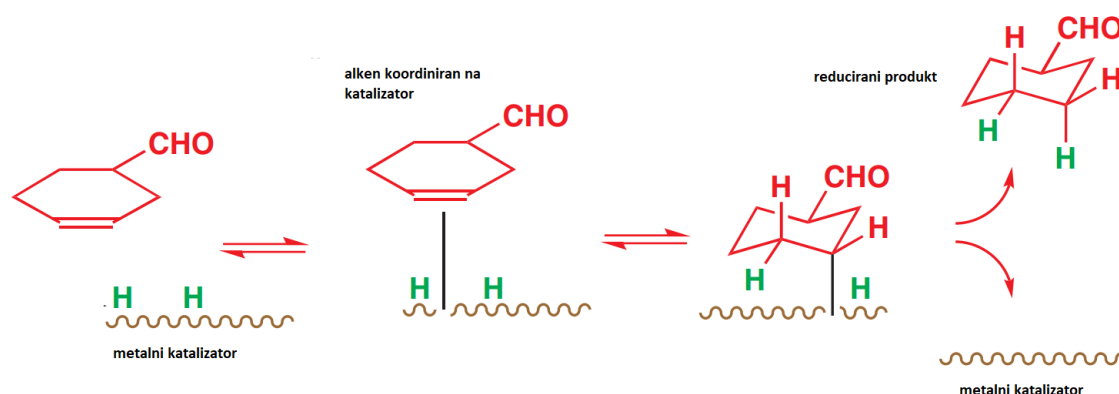
§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. KATALITIČKO HIDROGENIRANJE	3
2.1. π-veza.....	3
2.2. Katalizatori.....	6
2.3. Katalitičko hidrogeniranje alkena.....	7
2.3.1. <i>Strukturne osobitosti i primjena alkena</i>	<i>7</i>
2.3.2. <i>Heterogeno katalitičko hidrogeniranje alkena</i>	<i>7</i>
2.3.3. <i>Homogeno katalitičko hidrogeniranje alkena.....</i>	<i>11</i>
2.3.4. <i>Primjena katalitičkog hidrogeniranja alkena</i>	<i>12</i>
2.4. Alkini.....	14
2.4.1. <i>Strukturne osobitosti i primjena alkina.....</i>	<i>14</i>
2.4.2. <i>Katalitičko hidrogeniranje alkina</i>	<i>15</i>
2.4.3. <i>Sinteza cis-alkena reakcijom katalitičkog hidrogeniranja.....</i>	<i>16</i>
2.4.4. <i>Sinteza trans-alkena reakcijom katalitičkog hidrogeniranja</i>	<i>17</i>
2.5. α,β-nezasićeni karbonilni spojevi.....	18
2.5.1. <i>Strukturne osobitosti i reaktivnost α,β-nezasićenih karbonilnih spojeva.....</i>	<i>18</i>
2.5.2. <i>Katalitičko hidrogeniranje α,β-nezasićenih karbonilnih spojeva</i>	<i>19</i>
2.6. Aldehidi i ketoni	20
2.6.1. <i>Strukturne osobitosti i primjena aldehida i ketona</i>	<i>20</i>
2.6.2. <i>Katalitičko hidrogeniranje aldehida i ketona</i>	<i>21</i>
2.7. Aromatski spojevi – benzen i njegovi derivati.....	21
2.7.1. <i>Strukturne osobitosti aromatskih spojeva</i>	<i>21</i>
2.7.2. <i>Katalitičko hidrogeniranje benzena i njegovih derivata.....</i>	<i>22</i>
2.8. Usporedba reakcija hidrogenolize i hidrogeniranja	24
§ 3. ZAKLJUČAK	26
§ 4. LITERATURNI IZVORI.....	XXVII

§ Sažetak

Katalitičko hidrogeniranje je reakcija organskih spojeva, čije molekule sadrže dvostruku ili trostruku ugljik-ugljik ili ugljik-heteroatom vezu, s vodikom u prisutnosti katalizatora. U reakciji se vodik adira na nezasićenu vezu ili više njih prisutnih u nekoj molekuli, pa zapravo govorimo o reakciji redukcije. Pri adiciji vodika na nezasićenu vezu cijepaju se π -komponente iste te nastaje zasićeni spoj. Reakcija se može odvijati pri različitim tlakovima vodika čime se može utjecati na njezinu selektivnost. Tako se primjerice dvostruka C=C veza reducira pri nižem tlaku od C=O veze za čiju će redukciju biti potrebni viši tlakovi. U reakciji se uobičajno koriste metalni katalizatori poput Pt, Ru, Pd, Ni, Pt i slično. Najčešće je kataliza heterogena, tj. metalni katalizator je u čvrstom stanju suspendiran u otopini reaktanta, a reakcija se odvija na površini metala. Hidrogenoliza je reakcija koja se može dogoditi tijekom katalitičkog hidrogeniranja na mjestu u strukturi molekule gdje je heteroatom (najčešće O ili N) vezan za atom ugljika koji je vezan za benzenski prsten. Za razliku od hidrogeniranja, u ovoj reakciji cijepa se σ -veza između atoma ugljika i heteroatoma.

§ 1. UVOD

Vodik, H_2 , najjednostavnije je reducirajuće sredstvo koje se može koristiti za redukciju dvostrukih i trostrukih veza, kao što su $C=C$, $C=N$, $C\equiv C$ i $C\equiv N$.¹ U tim reakcijama potreban je metalni katalizator po čemu su takvi postupci i dobili ime – katalitičko hidrogeniranje. Vodik se u reakcijsku smjesu uobičajno uvodi iz boca punjenih vodikom, a može se pripraviti primjerice elektrolizom vode. Katalizatori koji se koriste su prijelazni metali, najčešće paladij i platina, ali i nikal, rodij te rutenij. Katalitičko hidrogeniranje obično je primjer heterogene katalize pri čemu je katalizator u čvrstom stanju suspendiran u otopini reaktanta. Katalitičko hidrogeniranje odvija se na površini metala pri čemu metal mora biti fino raspršen na površini inertnog nosača. Prvi korak mehanizma ove reakcije jest apsorpcija vodika na površinu metala pri čemu se cijepa H-H veza te se atomi vodika raspodijele tako da mogu reagirati sa supstratom (Slika 1.). Zbog boljeg razumijevanja mehanizma potrebno je poznavanje prirode π -veze koja se u ovoj reakciji cijepa.

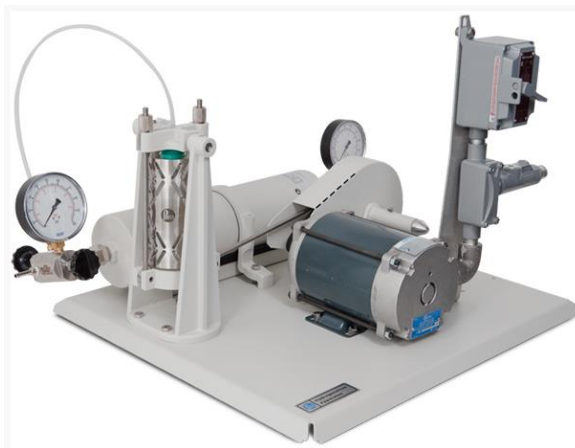


Slika 1. Shematski prikaz mehanizma katalitičkog hidrogeniranja (preuzeto iz literaturnog izvora 1.)

Uz heterogeno katalitičko hidrogeniranje, koje je raširenije, poznato je i homogeno katalitičko hidrogeniranje koje uključuje katalizator koji je u istom agregacijskom stanju kao i supstrat.

Katalitičko hidrogeniranje je reakcija koja se može provoditi u manjim laboratorijima, ali ima i svoju industrijsku primjenu. U laboratoriju se uobičajno provodi u tzv. Paarovom uređaju (Slika 2.). Kao primjer industrijske primjene ove reakcije može poslužiti priprava margarina iz odgovarajućih biljnih ulja. Upotreba vodika zahtijeva poseban oprez u radu jer je

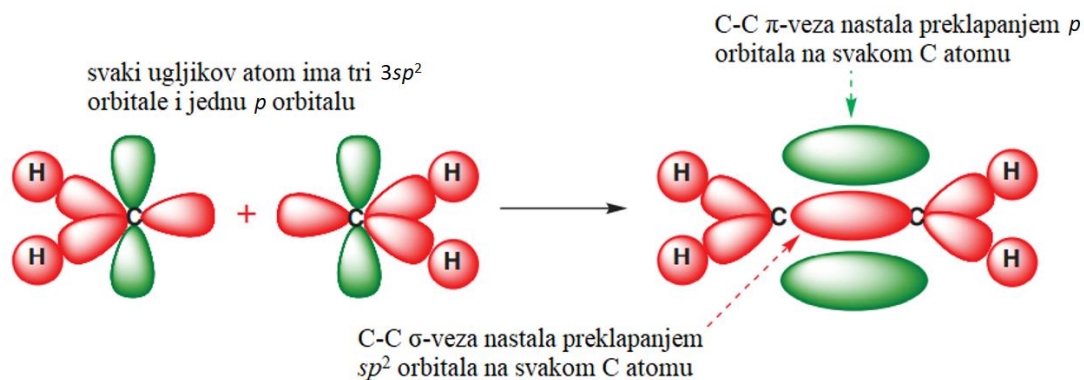
ovaj plin u smjesi sa zrakom eksplozivan (*vodikov praskavac*). Svaka aparatura u koju se uvodi vodik mora biti vakuumirana, a hidrirnice – prostorije u kojima se provodi katalitičko hidrogeniranje, primjerice u farmaceutskoj industriji, s razlogom se nalaze na gornjim katovima.



Slika 2. Paarov uređaj za katalitičko hidrogeniranje

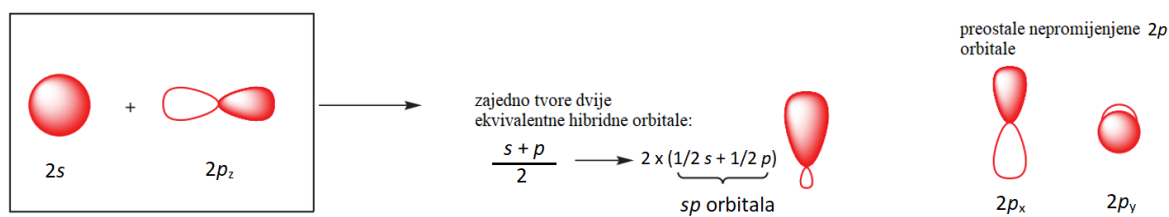
Cilj ovog rada jest detaljnije proučiti i opisati mehanizam reakcije katalitičkog hidrogeniranja te primjenu ove reakcije za redukciju različitih funkcijskih skupina prisutnih u molekulama organskih spojeva, kako u laboratoriju tako i na industrijskoj skali. Razmotrit će se uporaba različitih katalizatora te objasniti razlika između reakcija katalitičkog hidrogeniranja i katalitičke hidrogenolize.

ugljikovog atoma) tvoreći tri σ molekulske orbitale. Dvije preostale nehibridizirane $2p_x$ orbitale sa svakog ugljikovog atoma bočno se preklapaju tvoreći π molekulske orbitale. Dakle, molekula etena sadrži pet σ -veza (jedna C-C i četiri C-H) u ravnini, a središnju π -vezu tvore dvije $2p_x$ atomske orbitale. Na Slici 4. shematski je prikazano nastajanja π -veze i σ -veza molekule etena.



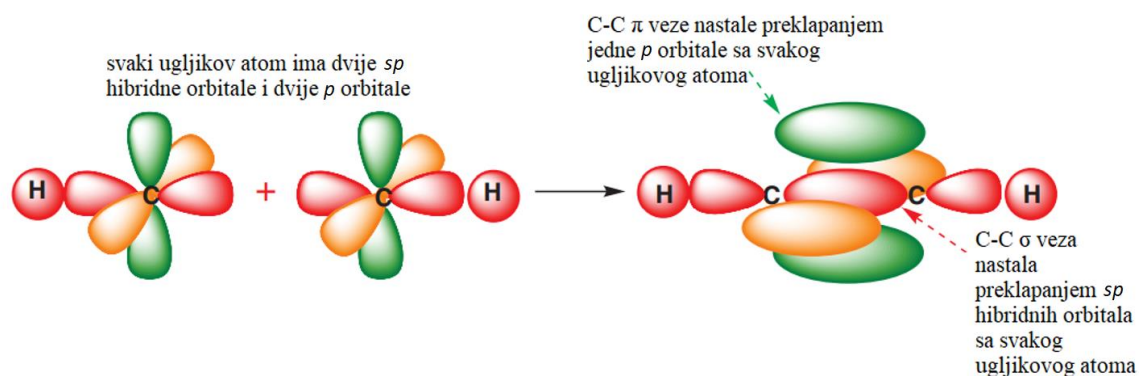
Slika 4. Shematski prikaz nastajanja π -veze i σ -veza molekule etena (preuzeto iz literaturnog izvora 1.)

Etin (acetylen) sadrži trostruku $C\equiv C$ vezu. Svaki od ugljikovih atoma veže se s po jednim atomom vodika kako bi nastao linearni kostur. Ovakav prostorni razmještaj postiže se linearnom kombinacijom $2s$ i $2p_z$ atomskih orbitala svakog ugljikovog atoma pri čemu nastaju dvije sp hibridne atomske orbitale (Slika 5.). Na svakom ugljikovom atomu dvije p orbitale, $2p_x$ i $2p_y$, nisu hibridizirane.



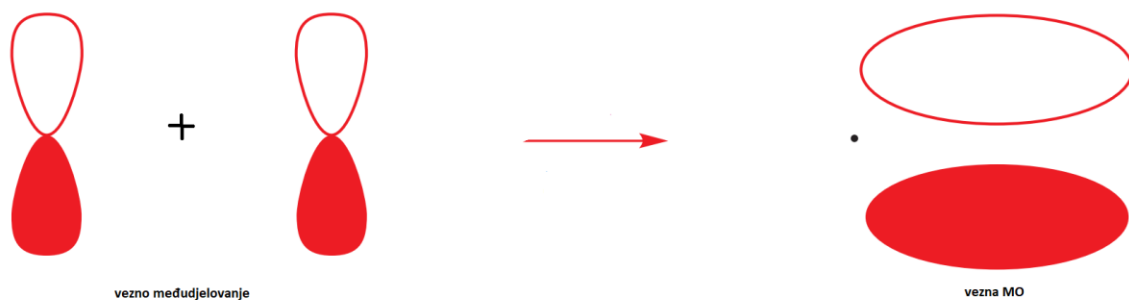
Slika 5. Shematski prikaz nastajanja dvije ekvivalentne sp hibridne orbitale (preuzeto iz literaturnog izvora 1.)

Svaka sp hibridna orbitala preklapa se ili s vodikovom $1s$ atomskom orbitalom ili sa sp hibridnom orbitalom drugog ugljikovog atoma pri čemu nastaju dvije σ -veze. Bočnim preklapanjem dviju nehibridiziranih p orbitala, $2p_x$ i $2p_y$, nastaju dvije međusobno okomite π molekulske orbitale (Slika 6.).

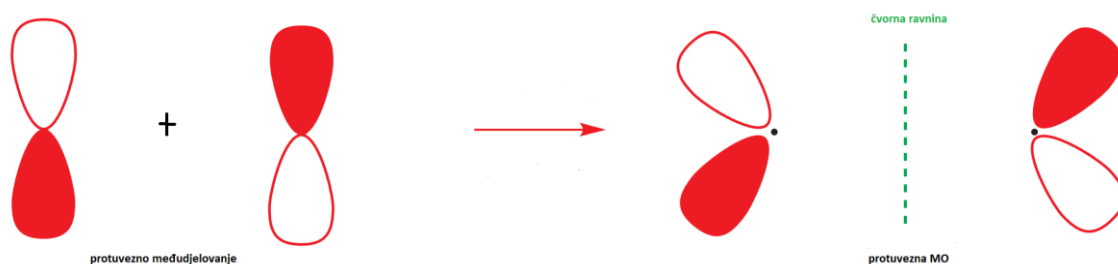


Slika 6. Shematski prikaz nastajanja π - i σ -veza molekule etina (preuzeto iz literaturnog izvora 1.)

Dakle, π -veza nastaje preklapanjem dviju nehibridiziranih p orbitala na susjednim atomima ugljika. To prekrivanje nije linearno ni cilindrično simetrično, kao kod σ -veze, zbog čega je π -veza slabija od σ -veze. σ -veza može nastati i preklapanjem s i p orbitala te je cilindrično simetrična, što znači da je moguća rotacija između dvaju atoma povezanih σ -vezom za bilo koji iznos kuta pri čemu se ne mijenja karakter veze. Za nastanak dvostruke C=C veze potrebna su četiri elektrona, od kojih jedan par elektrona ulazi u σ -veznu MO, drugi se par smješta u π -veznu MO (najveća elektronska gustoća je iznad i ispod σ -veze). Nastala σ - i π -veza zajedno čine dvostruku vezu. Preklapanje nehibridiziranih $2p$ orbitala može biti konstruktivno (Slika 7.) i destruktivno (Slika 8.).



Slika 7. Shematski prikaz nastajanja π -vezne MO – konstruktivno preklapanje (preuzeto iz literaturnog izvora 1.)

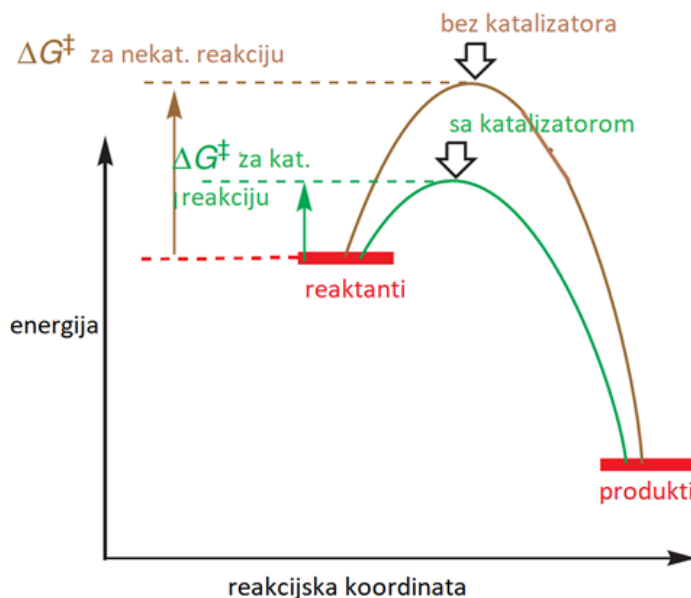


Slika 8. Shematski prikaz nastajanja π^* -protuvezne MO – destruktivno preklapanje (preuzeto iz literarnog izvora 1.)

Reakcijom katalitičkog hidrogeniranja cijepa se π -komponenta C=C veze pri čemu na svakom od atoma ugljika nastaje jedna nova σ -veza prema atomima vodika.

2.2. Katalizatori

Katalizatori ubrzavaju kemijsku reakciju, ali u njoj ne sudjeluju. Katalizatori ne utječu na stanje kemijske ravnoteže, već snižavaju energiju aktivacije, odnosno omogućavaju većem broju molekula da prijeđu energijsku barijeru čime se ubrzava kemijska reakcija (Slika 9.).



Slika 9. Dijagram slobodne energije za reakciju hidrogeniranja u prisutnosti katalizatora te bez njega (preuzeto iz literarnog izvora 1.)

Postoje dvije vrste katalize, homogena i heterogena. Kod homogene katalize katalizatori su u istoj fazi kao i reaktanti, obično prisutni u homogenoj otopini. S druge strane, kod

heterogene katalize katalizator i reaktant su u različitim fazama, primjerice metalni katalizator dispergirani u otopini reaktanta. Jedan od poznatijih heterogenih katalizatora je Raney-nikal koji se priprema iz nikal-aluminij legure. Aluminij se otopi u koncentriranoj vodenoj otopini natrijeva hidroksida, pri čemu nikal zaostaje kao fini prah. Procesom otapanja aluminija oslobađa se vodik te dio molekula vodika ostaje na površini nikla. Jedan od najpoznatijih homogenih katalizatora je Wilkinson-ov katalizator, tris(trifenilfosfin)klororodij(I) ($[\text{RhCl}(\text{Ph}_3\text{P})_3]$). Jedna od prednosti ovog katalizatora jest da selektivno katalizira hidrogeniranje alkenilnih skupina bez da reducira skupine poput COOR, NO_2 , CN ili COR koje se nalaze u istoj molekuli.

2.3. Katalitičko hidrogeniranje alkena

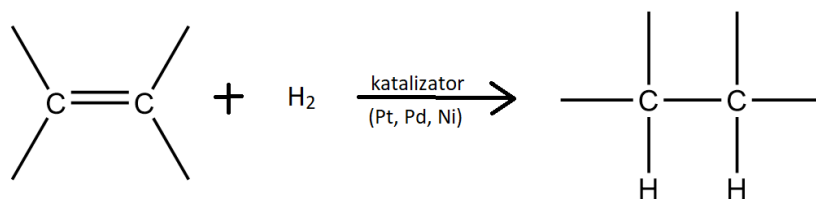
2.3.1. Strukturne osobitosti i primjena alkena

Alkeni su ugljikovodici čije molekule sadrže najmanje jednu dvostruku vezu ugljik-ugljik.² Nazivaju se i olefinima, što je izvedeno iz sintagme „plin koji tvori ulje“. Dvostruka veza ugljik-ugljik vrlo je reaktivna te se smatra funkcijskom skupinom podložnoj brojnim reakcijama. Lako se pretvara u druge funkcijske skupine, zbog čega su alkeni važni međuprodukti u sintezi polimera, lijekova te ostalih korisnih spojeva. Eten, najjednostavniji alken, vrlo je zastupljen industrijski organski spoj čija godišnja proizvodnja iznosi 80 milijuna tona, od čega se dio etena koristi za reakcije polimerizacije, a drugi se dio koristi za sintezu etanola, octene kiseline, etilen-glikola i slično. Propen se proizvodi u količini od 45 milijuna tona godišnje, od čega se također najveći dio koristi za polimerizaciju, a dio za sintezu acetona, propilen-glikola te drugih organskih spojeva.

Uz alkine, alkeni se smatraju nezasićenim ugljikovodicima. Za razliku od alkana, alkeni (i alkini) mogu adirati vodik u prisutnosti katalizatora (reducirati se) pri čemu je nastali produkt, alkan, zasićen jer više ne može reagirati s vodikom.

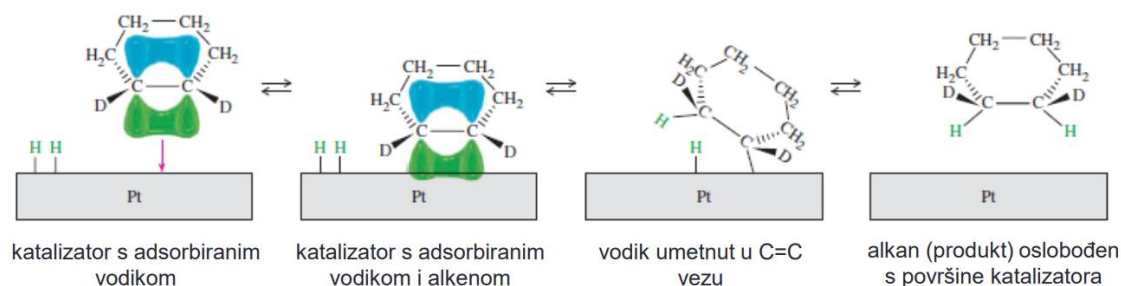
2.3.2. Heterogeno katalitičko hidrogeniranje alkena

Heterogeno katalitičko hidrogeniranje podrazumijeva različite faze katalizatora i reaktanata u reakcijskoj smjesi. Kod hidrogeniranja alkena najčešće se koriste katalizatori koji sadrže paladij, platinu ili nikal. Produkt adicije vodika na dvostruku vezu alkena je alkan (Slika 10.).



Slika 10. Shematski prikaz katalitičkog hidrogeniranja alkena

Katalitičko hidrogeniranje alkena općenito se odvija pri sobnoj temperaturi te pri atmosferskom tlaku, upotrebom plinovitog vodika. Sama reakcija odvija se na površini metala gdje alken dolazi u doticaj s vodikom i katalizatorom. U većini slučajeva, metal je fino raspršen na površini inertnog nosača, uobičajno aktivnog ugljena. Kao što je već spomenuto, radi se o heterogenoj katalizi pri kojoj se vodikovi atoma adiraju na površinu čvrstog katalizatora *syn*-stereokemijom. Prvi korak je adsorpcija vodika na metalnu površinu pri kojoj se cijepa H-H veza nakon čega slijedi vezanje alkena za metal te prijenos vodika s metala na alken (Slika 11.).



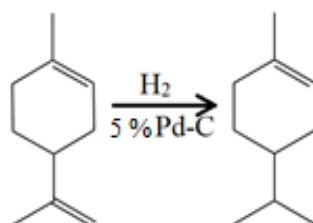
Slika 11. Shematski prikaz heterogenog katalitičkog hidrogeniranja alkena (preuzeto iz literaturnog izvora 2.)

Kao primjer uzet ćemo reakciju katalitičkog hidrogeniranja 1,2-dimetilcikloheks-1-ena (Slika 12.). Kao katalizator koristi se platina(IV) oksid (PtO₂), poznat kao Adamov katalizator. Stvarni katalizator nije oksid, već platina nastala redukcijom oksida tijekom same reakcije hidrogeniranja (dolazi do redukcije platina(IV) oksida do platine vodikom). Kao što je već spomenuto, *sp*² hibridizacija razlog je planarnosti alkena. Alken se veže na metal na čijoj je površini adsorbiran vodik koji se adira na C=C vezu pri čemu se cijepa njena π -komponenta. Na taj se način oba vodikova atoma adiraju s iste strane dvostruke veze, odnosno riječ je o *syn*-adiciji.

Tablica 1. Praćenje brzina reakcija, entalpija te retencijskog faktora za reakcije katalitičkog hidrogeniranja različitih cikličkih alkena (preuzeto iz literaturnog izvora 3.)

	Brzina reakcije; 10^{-2} (cm ³ /min/mg katalizator)	1/R _F	-ΔH (kcal/mol)
Biciklo[2,2,1]hepta-2,5-dien	20,9	1,05	35
Cikloheksen	10,8	1,3	27,1
Ciklohepten	9,7	1,4	25,9
Ciklopenten	8,1	1,5	25,6
Ciklookta-1,5-dien	5,7	1,7	25,0
Ciklookten	1,6	2,2	23,0

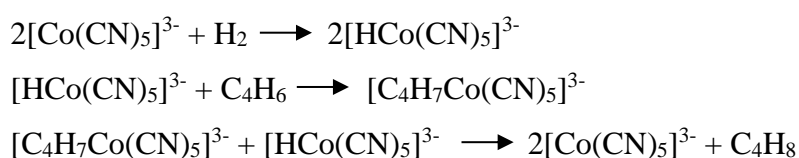
Nadalje, isti znanstvenici provodili su istraživanja sa smjesama ovih cikličkih alkena. Prva je smjesa bila smjesa ciklooktena i cikloheksena. Dokazali su da je ciklookten inhibitor hidrogeniranja cikloheksena, odnosno ciklookten se jače adsorbira, ali sporije hidrogenira od cikloheksena. Smjesa ciklooktena i bicikloheptadiena pokazala je sličan, ali manje izražen efekt. Iz eksperimenata, znanstvenici su zaključili da se ciklookten najjače adsorbira, nakon njega cikloheksen pa bicikloheptadien. Međutim, brzine hidrogeniranja bile su obrnutog slijeda. Na brzinu hidrogeniranja utječe konfiguracija alkena, pa je tako hidrogeniranje *cis* izomera brže zbog njihove snažnije adsorpcije. Ako promatramo alkene s više dvostrukih veza, veza koja može bolje prići katalizatoru bit će podložnija hidrogeniranju. Kao primjer poslužit će limonen. Limonen ima dvije dvostruke veze u strukturi: izopropenilnu skupinu te dvostruku vezu unutar prstena. Dvostruka veza iz izopropenilne skupine može bolje prići katalizatoru, stoga će ona biti podložna hidrogeniranju (Slika 14.).



Slika 14. Shematski prikaz katalitičkog hidrogeniranja limonene

2.3.3. Homogeno katalitičko hidrogeniranje alkena

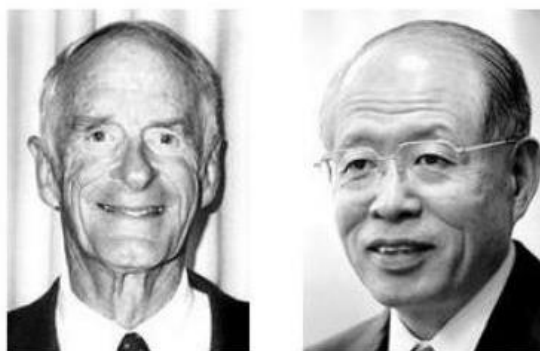
Kao što je već spomenuto, homogeno katalitičko hidrogeniranje uključuje katalizator koji je u istom agregacijskom stanju kao i supstrat. Mehanizam homogenog katalitičkog hidrogeniranja može se podijeliti u tri koraka: (1) aktivacija vodika, (2) aktivacija supstrata, (3) prijenos vodika.³ I ovdje katalizatori uključuju metale, ali ione metala u kompleksnim spojevima. Najčešći ioni metala su Cu(II), Cu(I), Co(II), Co(I), Pd(II), Pt(II), Rh(III), Rh(I), Ru(III) i Ir(I). Primjerice, rutenijev(III) klorid (RuCl₃) služi kao homogeni katalizator za reakcije hidrogeniranja maleinske kiseline, akrilne kiseline i slično, ali ne i za jednostavne alkene. Pentacijanokobaltat(II) ([Co(CN)₅]³⁻) katalizira hidrogeniranje konjugiranih alkena, kao što su buta-1,3-dien i izopren, do alkena s jednom dvostrukom vezom pri atmosferskom tlaku. Eksperimentima je utvrđeno da pentacijanokobaltat nije katalizator za hidrogeniranje alkena s jednom dvostrukom vezom, kao ni onih alkena koji nisu konjugirani. Pentacijanokobaltat reverzibilno reagira s vodikom tvoreći hidridni kompleks, koji nastaje homolitičkim cijepanjem molekule vodika. Struktura međuproducta koji nastaje reakcijom tog hidridnog kompleksa s buta-1,3-dienom potvrđena je NMR spektroskopijom te je ustanovljeno da se radi o σ -vezanom buta-1,3-dienilnom kompleksu. Ako je koncentracija CN⁻ niska, prijenosom vodika s hidridnog kompleksa na σ -vezani kompleks predominantno će nastati *trans*-but-2-en, a ako je koncentracija CN⁻ visoka predominantno će nastati but-1-en.



Tris(trifenilfosfin)klororodij(I) ([RhCl(PPh₃)₃]), Wilkinsonov katalizator, vrlo je učinkovit katalizator za hidrogeniranje alkena poput cikloheksena i heptena, uz atmosferski tlak i sobnu temperaturu. Priprema se reakcijom trifenilfosfina (PPh₃) s rodijevim(III) kloridom (RhCl₃) u etanolu. Pokazalo se da je brzina hidrogeniranja cikloheksena s ovim katalizatorom u smjesi benzen-etanol brža od one s Adamovim katalizatorom. Postoje mnoge prednosti primjene tris(trifenilfosfin)klororodij(I) katalizatora: funkcijske skupine poput keto- i nitro-skupine te esteri se ne reduciraju, alkeni u kojima je dvostruka veza unutar molekule reduciraju se sporije od onih gdje je dvostruka veza na krajevima molekule (heks-1-en > heks-2-en), *cis*-izomeri se

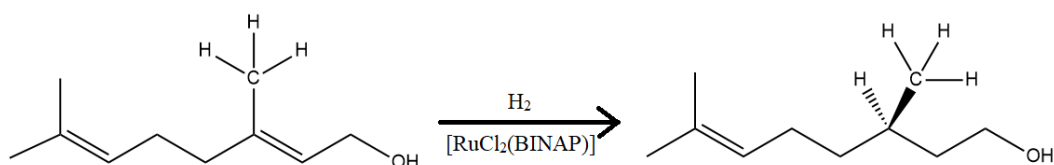
reduciraju brže od *trans*-izomera, konjugirani alkeni reduciraju se pri višim tlakovima, etilen se ne može reducirati, dok se propen, buten te viši alkeni mogu reducirati pri sobnoj temperaturi.

Wilkinsonov katalizator nije kiralan, ali se trifenilfosfin može zamijeniti kiralnim ligandima. Na taj način dobiva se kiralni katalizator koji može prevesti optički inaktivnu molekulu u optički aktivne produkte, što se naziva asimetrična indukcija ili enantioselektivna sinteza. Znanstvenici Ryoji Noyori i William Knowles² dobili su Nobelovu nagradu za kemiju 2001. za rad na području kiralno-kataliziranih reakcija hidrogeniranja (Slika 15.).



Slika 15. William Knowles (lijevo) i Ryoji Noyori (desno)

Primjer kiralnog katalizatora je rutenijev kompleks ($[\text{RuCl}_2(\text{BINAP})]$), pri čemu je BINAP 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-dinaftil. Prijelazna stanje vode nastajanju dvaju enantiomernih produkata.² Energijski je povoljnije prijelazno stanje koje vodi nastajanju (*R*)-enantiomera (Slika 16.).

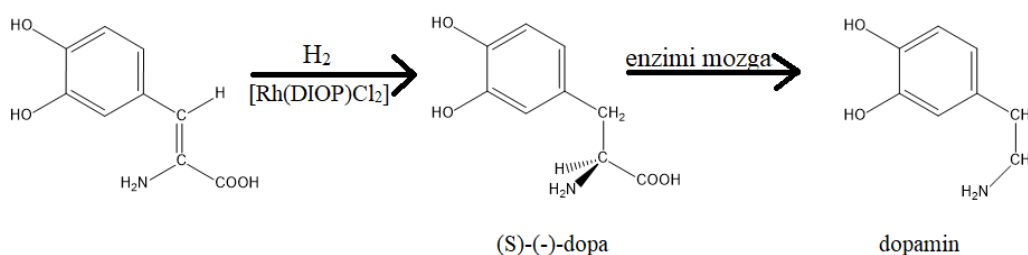


Slika 16. Shematski prikaz kiralnog katalitičkog hidrogeniranja

2.3.4. Primjena katalitičkog hidrogeniranja alkena

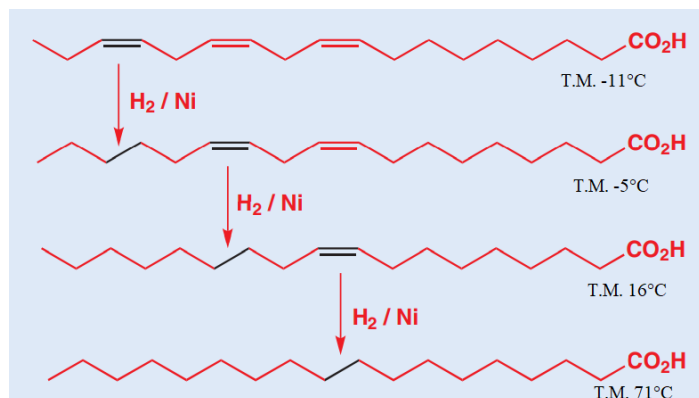
Za farmaceutsku industriju važna je već spomenuta enantioselektivna sinteza, zbog toga što u mnogo slučajeva samo jedan enantiomer kiralnog lijeka ima učinak. Lijek levodopa [(-)-dopa] primjenjuje se kod osoba koje boluju od Parkinsonove bolesti kako bi se povećala koncentracija dopamina (neurotransmitera u mozgu), kojeg u organizmu nedostaje kod te bolesti. Dopamin

ne može proći krvno-moždanu barijeru te ne može ući iz krvotoka u cerebrospinalnu tekućinu, dok je (-)-dopa aminokiselina slična tirozinu te s lakoćom ulazi u cerebrospinalnu tekućinu gdje se pomoću enzima pretvara u dopamin (Slika 17.). Drugi enantiomer, (+)-dopa, je toksičan te se ne pretvara u dopamin, stoga se željeni enantiomer sintetizira iz akiralnog spoja katalitičkim hidrogeniranjem, odnosno enantioselektivnom sintezom. Kao katalizator koristi se kompleks rodija s kiralnim ligandom poznatim pod kraticom DIOP (2,3-*O*-izopropiliden-2,3-dihidroksi-1,4-bis(difenilfosfino)butan).



Slika 17. Shematski prikaz enantioselektivne sinteze dopamina

Također, katalitičko hidrogeniranje važno je i u prehrambenoj industriji za prevođenje tekućih biljnih ulja u polučvrste masti, kao što su margarin te čvrste masti za kuhanje. Masti i ulja su triacilgliceridi, esteri alkohola glicerola i triju molekula karboksilnih kiselina s dugačkim ugljikovodičnim lancem poznatih i kao masne kiseline. Biljke poput soje, repice te sjemena suncokreta korisne su kao izvori jestivih ulja. Nedostatak je što se ne mogu koristiti kao zamjena za maslac zbog niske točke mekšanja. Razlog niskim točkama mekšanja su uglavnom *cis* konfiguracije dvostrukih veza u molekulama masnih kiselina što utječe na pakiranje alkilnih lanaca. Kako bi se smanjio udio dvostrukih veza, sirova biljna ulja obrađuju se katalitičkim hidrogeniranjem, što povećava zasićenost i povisuje točku mekšanja (Slika 18.).



Slika 18. Strukturne formule i točke mekšanja masnih kiselina iste duljine ugljikovodičnog lanca (preuzeto iz literaturnog izvora 1.)

Na mnogim obrađenim namirnicama mogu se pronaći etikete na kojima piše „djelomično hidrogenirana biljna ulja“. Jedan od glavnih razloga zašto hrana sadrži djelomično hidrogenirana biljna ulja, a ne u potpunosti hidrogenirana, jest taj što takva ulja imaju dulji rok trajanja. Naš organizam nema sposobnost proizvoditi polunезasićene masti, stoga one moraju biti unesene prehranom zbog održavanja zdravlja. Polunезasićene masne kiseline su omega-3 i omega-6 masne kiseline, a namirnice bogate njima su ribe, jaja, lanene sjemenke, orasi, suncokretove sjemenke i slično. S druge strane, zasićene masti mogu biti proizvedene u stanicama organizma iz ugljikohidrata i ostalih spojeva. Iz tog razloga, zasićene masti nisu nužne u prehrani te previše zasićenih masti može dovesti do kardiovaskularnih bolesti. Međutim, postoje i potencijalni problemi kod proizvodnje djelomično zasićenih biljnih ulja katalitičkim hidrogeniranjem, a jedan od njih je izomerizacija dvostrukih veza. U većini masti i ulja dvostruke veze su *cis* konfiguracije, a neki katalizatori koji se koriste za hidrogeniranje uzrokuju izomerizaciju *cis* dvostruke veze u *trans* dvostruku vezu. Posljedice djelovanja masti i ulja građenih od triglicerida koji sadrže *trans* dvostruke veze na zdravlje još su nepoznate, ali eksperimenti ukazuju da povećavaju rizik od kardiovaskularnih bolesti.

2.4. Alkini

2.4.1. Strukturne osobitosti i primjena alkina

Alkini ili acetileni su ugljikovodici u strukturi čijih molekula je najmanje jedna trostruka veza ugljik-ugljik. Kemija alkina vrlo je slična kemiji alkena, odnosno alkini sudjeluju u sličnim reakcijama kao alkeni, posebno adicije i oksidacije. π -veze alkina također su bogate elektronima, zbog čega lako podliježu reakcijama elektrofilne adicije. U Tablici 2. prikazane

su energije jednostruke, dvostruke i trostruke veze ugljik-ugljik koje se mogu iskoristiti za procjenu energije cijepanja određene veze.

Tablica 2. Energije različitih veza ugljik-ugljik (preuzeto iz literaturnog izvora 2.)

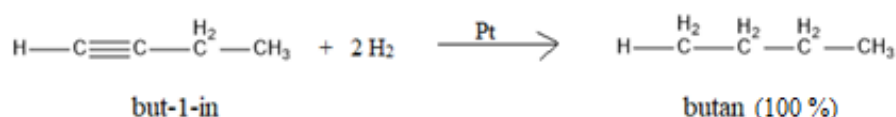
Veza	Ukupna energija	Vrsta veze	Približna energija
C-C	347 kJ	σ -veza alkana	347 kJ
C=C	611 kJ	π -veza alkena	264 kJ
C \equiv C	837 kJ	druga π -veza alkina	226 kJ

Usporedbom energija dvostruke veze alkena i trostruke veze alkina dobije se podatak da je energija trostruke veze alkina za 226 kJ veća od energije dvostruke veze alkena. Ta je energija potrebna da bi se pocijepala π -veza alkina.

Međutim, zastupljenost alkina u prirodi mnogo je manja od zastupljenosti alkena. Mnoge biljke koriste alkine za zaštitu od bolesti i nametnika, na primjer spoj kapilin štiti biljku od gljivičnih bolesti. Nadalje, neki se alkini koriste i kao lijekovi, primjerice spoj parsalimid koji se koristi se kao analgetik. Koncem prošlog stoljeća (1980-ih godina) otkrivena je klasa spojeva koja sadrži trostruku vezu ugljik-ugljik te pokazuju antitumorski učinak. Jedan od tih spojeva je kaliheamicin, čija je kombinacija funkcijskih skupina vrlo reaktivna što mu omogućuje da napadne molekulu DNA te onemogući diobu tumorskih stanica. Komercijalno najvažniji alkin, acetilen, koristi se ponajviše kao gorivo u postupku autogenog zavarivanja. Acetilen je bezbojni plin koji gori žutim čađavim plamenom, a kada je plamen izložen čistom kisiku, boja postaje svijetlo plava. Metilacetilen bolje izgara na zraku od acetilena, odnosno nije potreban čisti kisik za proces gorenja te je vrlo pogodan za kućna lemljenja.

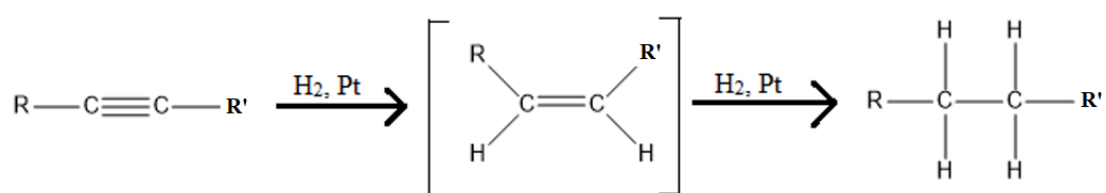
2.4.2. Katalitičko hidrogeniranje alkina

Adicija na trostruku vezu alkina provodi se na isti način kao adicija na dvostruku vezu alkena. Reakcija je egzotermna zbog činjenice da je σ -veza jača od π -veze. Produkt katalitičkog hidrogeniranja alkina najčešće je alkan. Na primjer, reakcijom bilo kojeg izomera butina s vodikom uz platinu kao katalizator, nastat će butan (Slika 19.).



Slika 19. Shematski prikaz katalitičkog hidrogeniranja but-1-ina

Reakcija katalitičkog hidrogeniranja alkina odvija se u dva stupnja uz nastajanje alkena kao međuprodukta (Slika 20.). Kao katalizatori najčešće se primjenjuju platina, paladij i nikal te u velikom broju slučajeva nije moguće zaustaviti reakciju na stupnju nastajanja alkena.



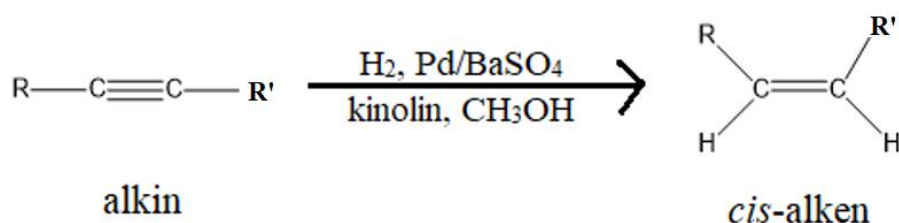
Slika 20. Shematski prikaz katalitičkog hidrogeniranja alkina do alkana uz nastanak alenskog međuprodukta

Međutim, katalitičko hidrogeniranje može se provesti do alkena upotrebom posebnih katalizatora ili reaktanata pri čemu mogu nastati *cis*- ili *trans*-alkeni.

2.4.3. Sinteza *cis*-alkena reakcijom katalitičkog hidrogeniranja

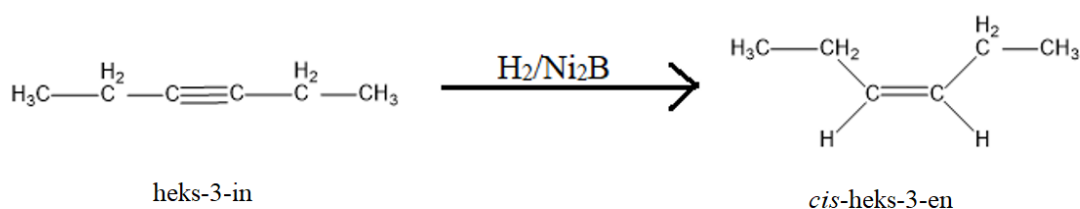
Katalitičkim hidrogeniranjem π -veza dolazi u doticaj s čvrstom fazom katalizatora² pri čemu ta veza slabi što omogućuje adiciju dvaju vodikovih atoma. Vodikovi atomi adiraju se gotovo istodobno s iste strane trostruke veze, pa govorimo o reakciji *syn*-stereokemije (Slika 21.).

Za sintezu *cis*-alkena koriste se djelomično deaktivirani katalizatori, dobiveni dodatkom nekog spoja uobičajenom katalizatoru koji ga čini manje učinkovitim. Jedan od takvih katalizatora je Lindlarov katalizator. Originalni Lindlarov katalizator zapravo je paladij na kalcijevom karbonatu (CaCO_3) deaktiviran dodatkom olovo(II) acetata ($\text{Pb}(\text{OAc})_2$), dok su Cram i Allinger² modificirali postupak te upotrijebili deaktivirani paladijev katalizator sastavljen od praškastog barijeva sulfata obložena paladijem, a deaktiviran je kinolinom.



Slika 21. Shematski prikaz hidrogeniranja alkina uz Lindlarov katalizator

Novija inačica Lindlarovog katalizatora je niklov borid (Ni_2B) (Slika 22.), a može se dobiti redukcijom niklovog acetata s natrijevim tetrahidroboratom. Niklov borid priprema se lakše i s boljim prinosom od Lindlarovog katalizatora.



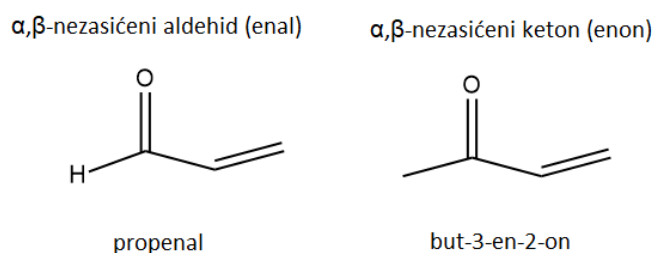
Slika 22. Shematski prikaz hidrogeniranja heks-3-ina u cis-heks-3-en

2.4.4. Sinteza trans-alkena reakcijom katalitičkog hidrogeniranja

Kako bi nastao *trans*-alken, dva se vodikova atoma moraju adirati *anti*-stereokemijom na molekulu alkina. Za tu se reakciju koristi metalni natrij u tekućem amonijaku (NH_3). Amonijak je pri sobnoj temperaturi plin, ali se može ukapljiti i čuvati kao tekućina u posudi hladenoj suhim ledom. Otapanjem natrija u tekućem amonijaku otpuštaju se elektroni te nastaje tamnoplava otopina.



Nastali solvatirani elektroni zapravo reduciraju alkin. Pri toj se redukciji na alkin adira elektron te nastaje radikal-anion koji se protonira te nastaje vinil-radikal. Proton se dobiva iz molekule amonijaka. Vinil-radikal je stabilniji u *trans*-konfiguraciji, u kojoj su alkilne skupine udaljenije. Zatim se elektron adira na *trans*-radikal te nastaje *trans*-vinilni anion koji se brzo protonira te nastaje *trans*-alken. Redukcija alkina s natrijem u tekućem amonijaku rezultira nastankom produkta *anti*-stereokemije zbog veće stabilnosti vinilnog radikala *trans*-konfiguracije (Slika 23. i Slika 24.).

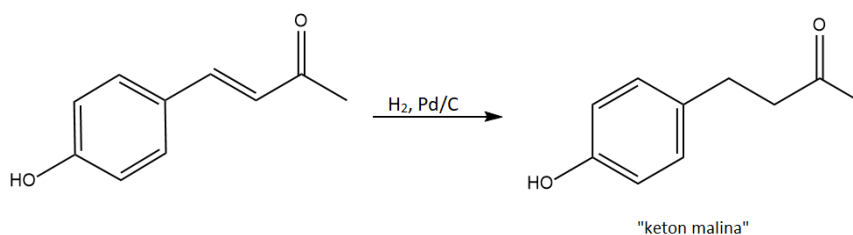


Slika 25. Strukturne formule najjednostavnijih α,β-nezasićenih karbonilnih spojeva

Razlog zbog kojeg ti spojevi uobičajno reagiraju različito od jednostavnih aldehida i ketona i alkena jest konjugacija. Dva π-elektronska sustava koji se nalaze blizu jedan drugome dovode do stabilizirajućih interakcija, pa se ovakvi sustavi ne ponašaju kao neovisne funkcijske skupine, već kao jedinstveni, konjugirani sustav. Ovakvi sustavi tipično reagiraju s nukleofilima u reakciji Michaelove adicije poznatoj i kao 1,4-konjugirana adicija. Iznimku predstavlja reakcija katalitičkog hidrogeniranja u kojoj funkcijske skupine koje su u konjugaciji mogu reagirati zasebno.

2.5.2. Katalitičko hidrogeniranje α,β-nezasićenih karbonilnih spojeva

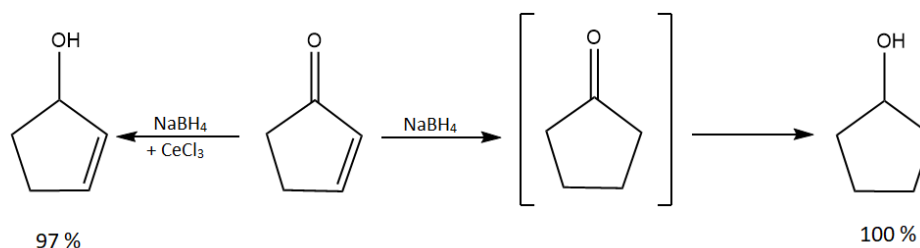
Katalitičkim hidrogeniranjem α,β-nezasićenih karbonilnih spojeva moguće je kemoselektivno reducirati dvostruku vezu ugljik-ugljik u prisutnosti karbonilne skupine. Razlog tome je činjenica da je C=C veza podložnija hidrogeniranju od C=O veze. Ovom se metodom dobiva spoj karakterističnog okusa maline, po čemu je i dobio ime "keton malina" (Slika 26.).



Slika 26. Shematski prikaz reakcije dobivanja ketona poznatog kao "keton malina"

Međutim, moguća je i neselektivna redukcija obiju nezasićenih veza za što je potrebno upotrijebiti natrijev tetrahidroborat (NaBH₄) (Slika 27.). U tom će se slučaju prvo reducirati C=C veza uz nastanak zasićenog karbonilnog spoja, a nakon toga će se reducirati C=O veza pri

čemu nastaje alkohol. Ako se želi kemoselektivno reducirati samo C=O veza u prisutnosti C=C veze, potrebno je uz natrijev tetrahidroborat (NaBH_4) dodati i jaku Lewisovu kiselinu, poput cezijeva klorida (CeCl_3). Ova reakcija poznata je kao Luche redukcija.



Slika 27. Shematski prikaz redukcije α,β -nezasićenog karbonilnog spoja s natrijevim tetrahidroboratom

2.6. Aldehidi i ketoni

2.6.1. Strukturne osobitosti i primjena aldehida i ketona

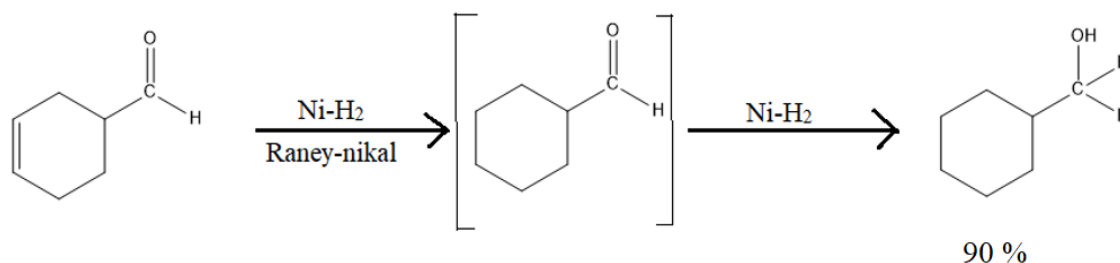
Aldehidi i ketoni su najjednostavniji spojevi koji sadrže karbonilnu skupinu. Aldehidi su spojevi koji za karbonilnu skupinu imaju vezan jedan vodikov atom i jednu alkilnu (ili arilnu) skupinu, dok su kod ketona za karbonilnu skupinu vezane dvije alkilne (ili arilne) skupine. Aldehidi i ketoni slične su strukture te imaju slična kemijska svojstva. Međutim, postoje neke razlike u reakcijama s oksidacijskim sredstvima i nukleofilima te će u većini slučajeva aldehidi biti reaktivniji od ketona.

Aldehidi i ketoni imaju širok raspon upotrebe i veliku važnost u mnogim granama kemije, kao i u biologiji. Upotrebljavaju se kao reagensi i otapala, a mogu se naći i u tkaninama, mirisima, plastici te lijekovima. Karbonilni su spojevi prisutni u svim biljkama i životinjama u strukturama molekula proteina, ugljikohidrata i nukleinskih kiselina. Od aldehida najznačajniji su metanal (formaldehid) i etanal (acetaldehid). Acetaldehid koristi se kao polazni materijal u proizvodnji octene kiseline, polimera i lijekova. Većina godišnje proizvedenog formaldehida upotrebljava se za proizvodnju Bakelita[®], urea-formaldehidnih ljepila te ostalih polimernih produkata. Najvažniji komercijalni keton je aceton, godišnje ga se potroši oko 3 milijuna tona. Također, ketoni i aldehidi koriste se kao dodatci hrani, lijekovima i drugim produktima.

2.6.2. Katalitičko hidrogeniranje aldehida i ketona

Karbonilna se dvostruka veza može reducirati katalitičkim hidrogeniranjem, slično kao dvostruka veza u alkenima, samo znatno sporije te pri višem tlaku. Katalitičko hidrogeniranje primjenjivalo se za redukciju ketona i aldehida prije nego što je bio dostupan natrijev tetrahidroborat, no pri tome su se reducirale i olefinske dvostruke veze ako su bile prisutne u molekuli spoja (Slika 28.). Za redukciju ketona i aldehida u laboratoriju bolje se koristiti natrijevim tetrahidroboratom jer ih on brže reducira nego alkene. Međutim, zbog činjenice da je H_2 mnogo jeftiniji od $NaBH_4$, katalitičko se hidrogeniranje primjenjuje u industriji.

Najčešće korišteni katalizator pri hidrogeniranju aldehida i ketona je Raney-nikal. Osim Raney-nikla, za hidrogeniranje aldehida i ketona koriste se i Pt te Rh-katalizatori.



Slika 28. Shematski prikaz hidrogeniranja aldehida uz Raney-nikal kao katalizator

2.7. Aromatski spojevi – benzen i njegovi derivati

2.7.1. Strukturne osobitosti aromatskih spojeva

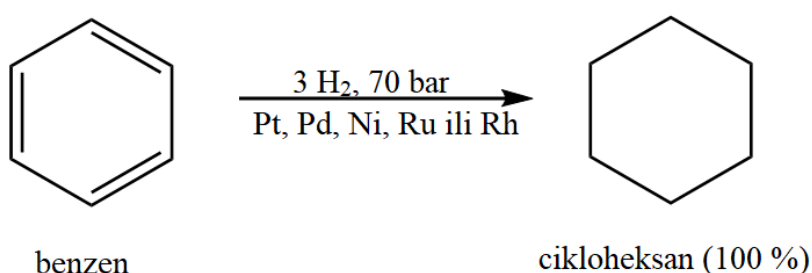
Aromatski spojevi su ciklički spojevi te sadržavaju određeni broj konjugiranih π -veza. Svaki atom u prstenu mora imati nehibridiziranu p orbitalu koje se moraju prekrivati i tvoriti kontinuirani π elektronski sustav. Kako bi prekrivanje bilo učinkovito, struktura mora biti planarna. Da bi spoj bio aromatski, delokalizacija π -elektrona u prstenu mora smanjiti elektronsku energiju.

Aromatski ugljikovodik benzen najpoznatiji je aromatski spoj. Njegovi su derivati izolirani te se upotrebljavaju kao industrijski reagensi već više od stotinu godina. Derivati benzena imaju viša tališta te su podložniji tvorbi kristala u usporedbi sa sličnim alifatskim spojevima. Tako, primjerice, benzen ima talište pri $6\text{ }^\circ\text{C}$, dok heksan ima talište pri $-95\text{ }^\circ\text{C}$. Gustoće benzena i njegovih derivata manje su od gustoće vode, ali malo veće od gustoće

nearomatskih analoga. Aromatski ugljikovodici netopljivi su u vodi osim derivata benzena koji sadrže polarne funkcijske skupine i umjereno se otapaju u vodi.

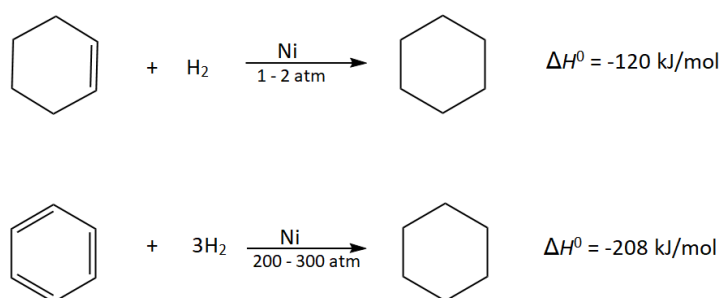
2.7.2. Katalitičko hidrogeniranje benzena i njegovih derivata

Katalitičko hidrogeniranje benzena u cikloheksan odvija se pri povišenoj temperaturi i visokome tlaku te se kao katalizatori često koriste rutenijev ili rodijev bazični katalizator (Slika 29.). Aromatski prsten odlikuje se visokom stabilnošću, pa su uvjeti za katalitičko hidrogeniranje benzena (temperatura, tlak) puno drastičniji od onih kod nearomatskih sustava.



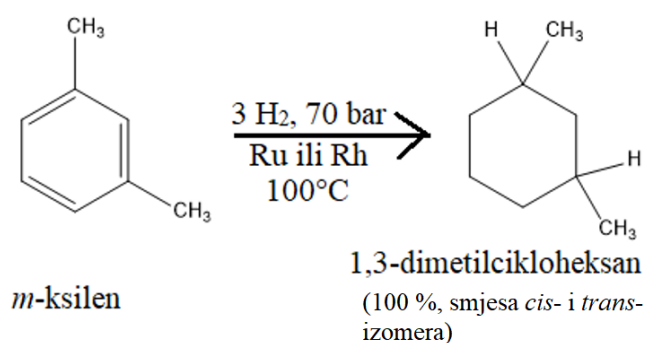
Slika 29. Shematski prikaz katalitičkog hidrogeniranja benzena

Aromatičnost predstavlja posebnu stabilnost sustava zasnovanih na strukturi benzena i sličnih mu spojeva. Stabilnost se može uočiti uspoređujući entalpije reakcija katalitičkog hidrogeniranja. Katalitičkim hidrogeniranjem *cis*-ciklooktena u ciklooktan oslobodi se 96 kJ mol⁻¹, a katalitičkim hidrogeniranjem ciklooktatetraena oslobodi se 410 kJ mol⁻¹ što otprilike odgovara četverostrukoj vrijednosti entalpije hidrogeniranja *cis*-ciklooktena. Nadalje, katalitičkim hidrogeniranjem cikloheksena oslobodi se 120 kJ mol⁻¹, dok se hidrogeniranjem benzena oslobodi 208 kJ mol⁻¹. Usporedbom entalpije hidrogeniranja benzena s trostrukom vrijednošću entalpije hidrogeniranja cikloheksena ($3 \times 120 \text{ kJ mol}^{-1} = 360 \text{ kJ mol}^{-1}$) dolazi se do razlike od 152 kJ mol⁻¹ što odgovara energiji rezonancije benzena (Slika 30.). 3 H₂, 70 bar



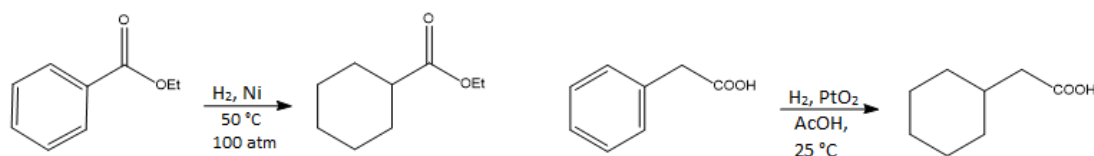
Slika 30. Shematski prikaz katalitičkog hidrogeniranja cikloheksena i benzena s pripadajućim vrijednostima entalpija

Hidrogeniranjem supstituiranih benzena nastaju supstituirani cikloheksani. Iz disupstituiranih benzena najčešće nastaje smjesa *cis*- i *trans*-izomera (Slika 31.).



Slika 31. Shematski prikaz katalitičkog hidrogeniranja *m*-ksilena

Katalitičko hidrogeniranje aromatskih prstenova ima prednost nad hidrogeniranjem karbonilne skupine. Na Slici 32. vidljivo je da prednost pri katalitičkom hidrogeniranju imaju aromatski prstenovi nad esterima te nad karboksilnom skupinom koja sadrži karbonilnu skupinu (C=O).

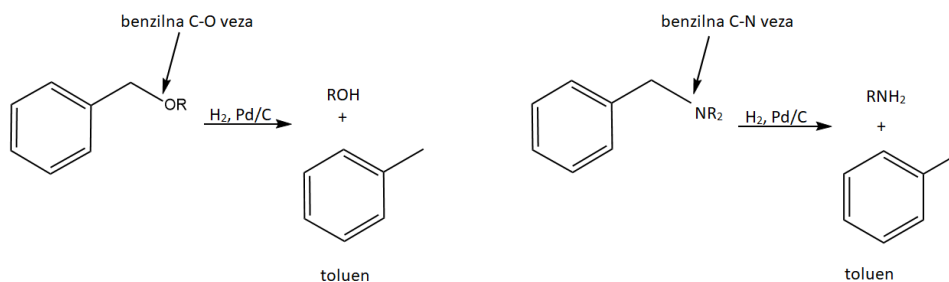


Slika 32. Shematski prikaza odabranih reakcija katalitičkog hidrogeniranja aromatskog prstena

Katalitičko hidrogeniranje benzena i derivata ndustrijski je postupak dobivanja cikloheksana te supstituiranih derivata cikloheksana. Redukcija se ne može zaustaviti na nastajanju djelomično reduciranih derivata jer se takvi alkeni reduciraju brže od samog benzena.

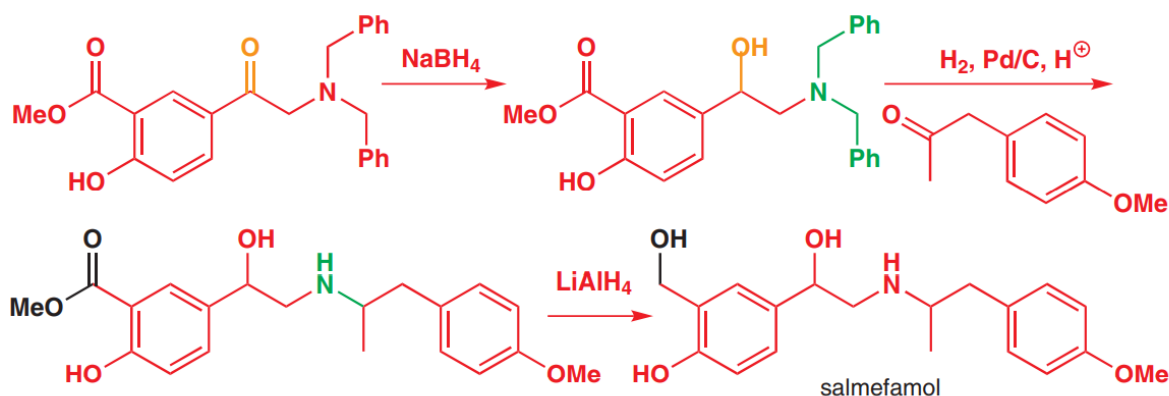
2.8. Usporedba reakcija hidrogenolize i hidrogeniranja

Hidrogenoliza je reakcija koja se može dogoditi tijekom katalitičkog hidrogeniranja na mjestu u strukturi molekule gdje je heteroatom (najčešće O ili N) vezan za atom ugljika koji je vezan za benzenski prsten. Drugim riječima, hidrogenoliza se događa kod benzilnih amina, alkohola i etera i uključuje cijepanje σ -veze C-O ili C-N (Slika 33.). Uvjeti za reakciju hidrogenolize slični su uvjetima u kojima se provodi katalitičko hidrogeniranje, no obično su potrebni viši tlakovi. Hidrogenoliza je kao reakcija posebno važna za uklanjanje zaštitnih benzilnih skupina.



Slika 33. Shematski prikaz odabranih primjera katalitičke hidrogenolize

Kemičari u Glaxu² pomoću niza reaktivnosti funkcijskih skupina sintetizirali su lijek protiv astme salmefamol (sestrinski spoj najprodavanijeg salbutamola). Koristili su tri redukcijska sredstva u nizu: natrijev tetrahidroborat, vodik uz Pd-C i litijev tetrahidroaluminat (Slika 34.).



Slika 34. Shematski prikaz sinteze salmefamola reduktivnom aminacijom (preuzeto iz literaturnog izvora 1.)

U drugom koraku, hidrogenolizom se uklanjaju dvije fenilne skupine pri čemu nastaje primarni amin koji u reakciji s ketonom daje imin (Schifovu bazu) čija se dvostruka $\text{C}=\text{N}$ veza hidrogenira u istim reakcijskim uvjetima. Prikazana sinteza salmefamola ujedno je izvrstan primjer različite kemoselektivnosti pojedinih redukcijskih sredstava. U prvome koraku keto-skupina se selektivno reducira u prisutnosti esterske skupine djelovanjem NaBH_4 dok za redukciju esterske funkcije treba koristiti jači reducens poput LiAlH_4 . S druge strane, uvjeti u kojima se katalitički hidrogenira $\text{C}=\text{N}$ veza također nisu dostatni za istodobnu redukciju esterske veze. Postojanje reducensa različite selektivnosti omogućuje nam selektivno manipuliranje u sintetskim transformacijama složenih polifunkcijskih molekula.

§ 3. ZAKLJUČAK

Katalitičko hidrogeniranje, osim laboratorijske primjene, ima i veliku primjenu u nekim granama industrije, prije svega farmaceutskoj i prehrambenoj. Reakcija je primjenjiva za organske spojeve s dvostrukom i/ili trostrukom ugljik-ugljik vezom kao i na one organske spojeve koji sadrže višestruke veze između atoma ugljika i nekih heteroatoma (O, N). U reakciji katalitičkog hidrogeniranja zapravo dolazi do redukcije organskih spojeva s vodikom kao reducensom uz određeni katalizator pri određenoj tlaku. Katalizatori su najčešće prijelazni metali, a katalitičko se hidrogeniranje u pravilu smatra heterogenom katalizom.

§ 4. LITERATURNI IZVORI

1. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organic Chemistry*, Oxford University Press Inc., New York, 2012.
2. L. G. Wade, *Organska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 2017.
3. J. Zabicky, *The Chemistry of alkenes*, John Wiley & Sons, New York, 1970.
4. M. B. Smith, J. March, *Advanced Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 2001.
5. T. W. G. Solomons, C. B. Fryhle, *Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Now York, 2002.
6. M. Cappelletti, M. Leccese, M. Cococcioni, D. M. Proserpio, R. Martinazzo, *The Different Story of π Bonds* **26** (2021)