

# Tandemska kataliza

---

Jurišak, Domagoj

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

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:217:447423>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-01**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Domagoj Jurišak

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

# **Tandemska kataliza**

## **Završni rad**

Rad je izrađen u Zavodu za anorgansku i opću kemiju

Mentor rada: Doc.dr.sc Jana Pisk

Zagreb, 2022.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

4. kolovoza 2022.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

23. rujna 2022.

Mentor rada: doc. dr. sc. Jana Pisk

Potpis:



## Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VI
§ 1. UVOD .....	1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME.....	3
2.1. Taksonomija tandemske katalize .....	3
2.2. Katalize koje se ne smatraju tandemskim.....	4
2.2.1. Reakcijske smjese s izoliranim katalitičkim reakcijama .....	4
2.2.2. Domino reakcije i domino(kaskadna) kataliza .....	4
2.3. Tandemske katalize.....	4
2.3.1. Ortogonalna tandemska kataliza.....	5
2.3.2. Auto-tandemska kataliza .....	6
2.3.3. Potpomognuta tandemska kataliza .....	7
2.4. Primjene tandemske katalize u reakcijama metateze olefina .....	8
2.4.1. Tandemne katalize metateze-hidrogeniranja.....	8
2.5. Primjene tandemske katalize kod hidroformiliranja.....	11
2.5.1. Tandemske katalize koje sprežu hidroformiliranje s drugim reakcijama.....	11
2.5.2. Tandemske katalize hidroformiliranje-hidrogeniranje .....	13
§ 3. ZAKLJUČAK.....	16
§ 4. LITERATURNI IZVORI.....	XVII



## § Sažetak

Tandemska kataliza je metoda katalize u kojoj je nužno imati sve ishodne spojeve u početnoj reakcijskoj smjesi i reakcija je podložna više katalitičkih mehanizma. Zbog sličnosti s katalitičkim reakcijama koje se odvijaju u jednoj smjesi, a nisu tandemske, te zbog sinonimnog korištenja naziva za podvrste tandemske katalize proveden je taksonomski pregled i klasifikacija raznih tandemskih kataliza. Podvrste tandemske katalize su: ortogonalna tandemska kataliza, kod koje postoje dva katalizatora, auto-tandemska kataliza, koja pomoću jednog katalizatora provodi različite katalitičke mehanizme i potpomognuta tandemska kataliza koja se zasniva na dodatku reagensa u smjesu koji transformira katalizator i mijenja mu katalitički mehanizam.

Tandemska kataliza primjenu pronalazi u organskim sintezama. Tako razni katalizatori koji posjeduju Ru kataliziraju metateze olefina i njihovo hidrogeniranje. Ovisno o supstratu, produktu i katalizatoru koriste se različite tandemske katalize. Osim sinteze, tandemske katalize kod olefina, mogu poslužiti u recikliranju otpadne plastike kataliziranjem reakcije depolimerizacije polietilena preko olefinskog intermedijera.

Tandemska kataliza se koristi i kada se želi spregnuti hidroformiliranje i nastanak produkta hidrogeniranja. Tako se tandemske katalize mogu koristiti u sintezi alkohola i amina. Također mogu poslužiti u sintezi linearnih aldehida i njihovih ekvivalenata. Neporecivo je li tandemska kataliza neizostavna i korisna metoda katalize, od sinteze alkohola Shell-ovim postupkom do mogućnosti recikliranja otpadne plastike.





## § 1. UVOD

Katalizatori su tvari koje mijenjaju brzinu kemijske reakcije, a pritom se ne troše u toj reakciji. Reakcije kojima je brzina promijenjena zbog prisutnosti katalizatora nazivaju se katalize. Naziv kataliza je 1835. godine predložio Jöns Jakob Berzelius, iz starogrčkih riječi *kata* što znači dolje i *lyein* što znači opustiti. Ovim nazivom Berzelius je htio opisati „svojstvo utjecanja na druga tijela koje je drugačije od kemijskog afiniteta. Pomoću ovog svojstva oni izazivaju razgradnju tijela i stvaraju nove spojeve u čiji sastav ne ulaze.“<sup>1</sup>

Promjena brzine reakcije postiže se stvaranjem međuprodukata (aktiviranih kompleksa) čija stabilnost ovisi o katalizatoru. Kada je međuprodukt nestabilan, reakcija je ubrzana, te govorimo o pozitivnom katalizatoru i pozitivnoj katalizi. Sam naziv kataliza uobičajeno podrazumijeva pozitivnu katalizu. Ukoliko nastajanjem međuprodukta dolazi do usporavanja reakcije, tada govorimo o negativnom katalizatoru i negativnoj katalizi odnosno inhibiciji. Proces katalize naziva se i katalitičkim ciklusom zbog regeneriranja katalizatora.

Osim po djelovanju na brzinu kemijske reakcije katalize se dijele i prema tome jesu li reaktant i katalizator prisutni u istoj fazi. Ako su u različitim fazama govori se o heterogenoj katalizi, a ako su prisutni u istoj fazi tada se govori o homogenoj katalizi.

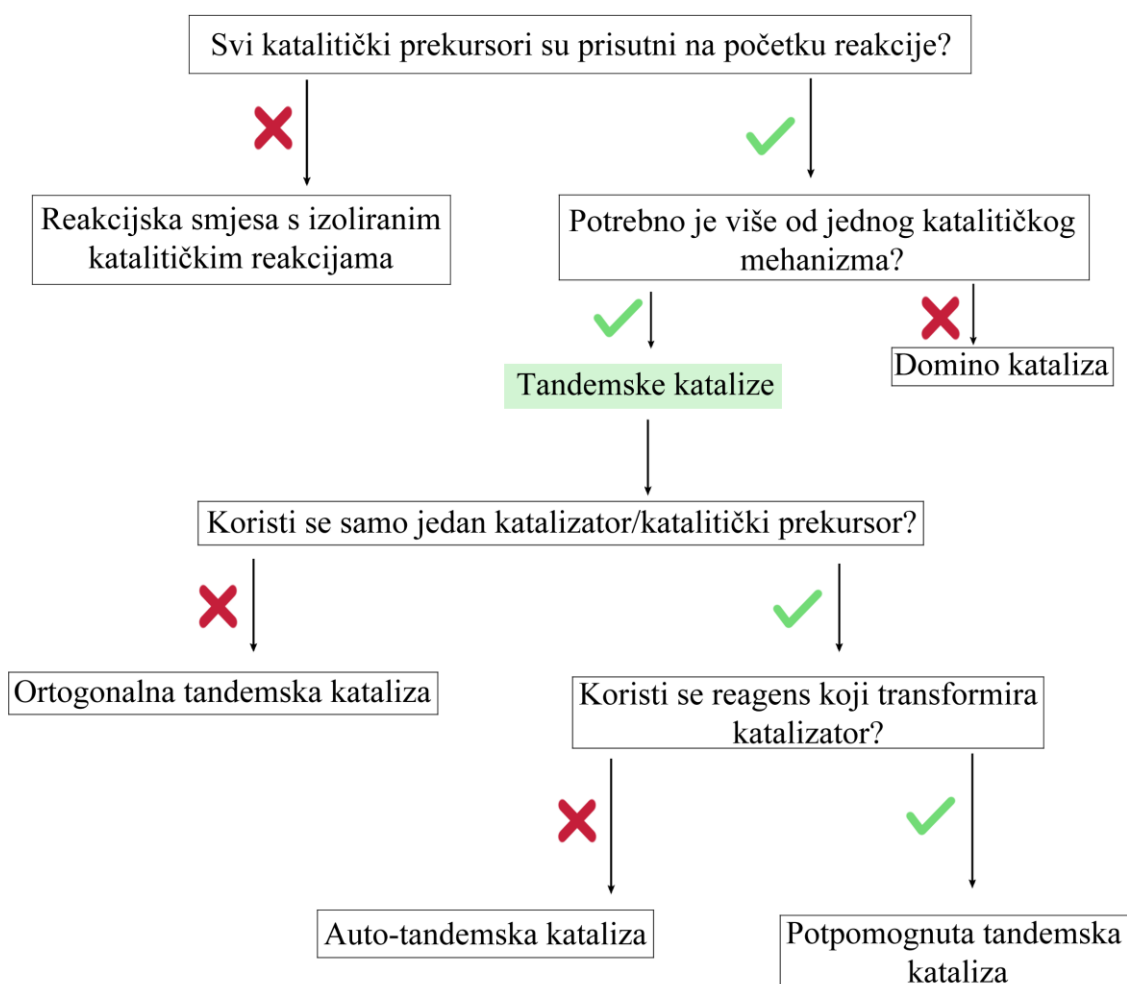
Polje katalize je u današnje vrijeme od izuzetne industrijske važnosti. Pomoću katalitičke oksidacije  $\text{SO}_2$  u  $\text{SO}_3$  uz prisutnost taline kalijevog vanadata dobiva se sumporna kiselina, jedna od industrijski najvažnijih kemikalija. Sumporna kiselina se koristi u proizvodnji gnojiva i kao elektrolit u olovno-kiselinskim baterijama. Osim toga korištenjem katalizatora moguće je ostvariti bolje iskorištenje reakcija zbog njihove selektivnosti, sukladno tome smanjenje nusprodukta i otpada, umanjeni trošak energije koja bi se potrošila provođenjem reakcije bez prisustva katalizatora i općenito bolje vladanje resursima koje posjedujemo. Ovakva važnost polja katalize posljedično je dovela do razvoja mnogih katalitičkih sustava u nadi optimizacije resursa kojima se raspolaže. Od velikog značaja su tandemske katalize, katalitički sustavi kod kojih se više katalitičkih reakcija spaja u jednu reakcijsku smjesu kod koje se ne mora provoditi pročišćavanje intermedijera reakcija. Ova metoda primjenu pronalazi u organskoj sintezi malih molekula i otkrivanju lijekova. U ovom radu bit će predstavljeni katalitički sustavi koji se smatraju tandemskom katalizom, njihove prednosti i primjenu u industriji.<sup>2,3</sup>



## § 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

### 2.1. Taksonomija tandemске katalize

Jedan od glavnih problema u mnogim radovima koji opisuju katalize koje koriste samo jednu reakcijsku smjesu je korištenje skoro sinonimnih naziva naizmjenično. Ovakvo korištenje raznih naziva otežava mehanističko razlikovanje različitih kataliza. Stoga je potrebno jednoznačno opisati taksonomiju relevantnih kataliza. Taksonomska podjela jednosmjernih kataliza prikazana je na slici 1.



Slika 1. Taksonomska podjela jednosmjernih kataliza

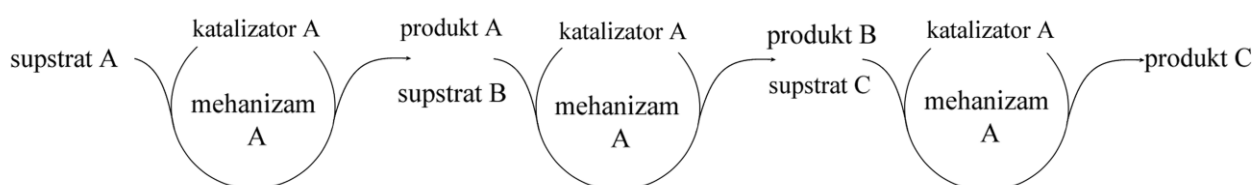
## 2.2. Katalize koje se ne smatraju tandemskim

### 2.2.1. Reakcijske smjese s izoliranim katalitičkim reakcijama

Katalitičke reakcije koje kao korak sadrže dodatak nekog katalitičkog reagensa u smjesu nakon što je prethodno neki drugi katalizator transformirao reaktant ne smatraju se tandemskim reakcijama već bikatalitičkim reakcijama reakcijske smjese. Također tandemskim reakcijama ne smatraju se katalitičke reakcije koje imaju neku stehiometrijsku modifikaciju nakon katalitičke transformacije. Glavna razlika između ovih katalitičkih reakcija i tandemskih kataliza je nedostatak svih ishodnih spojeva u reakcijskoj smjesi<sup>4</sup>

### 2.2.2. Domino reakcije i domino(kaskadna) kataliza

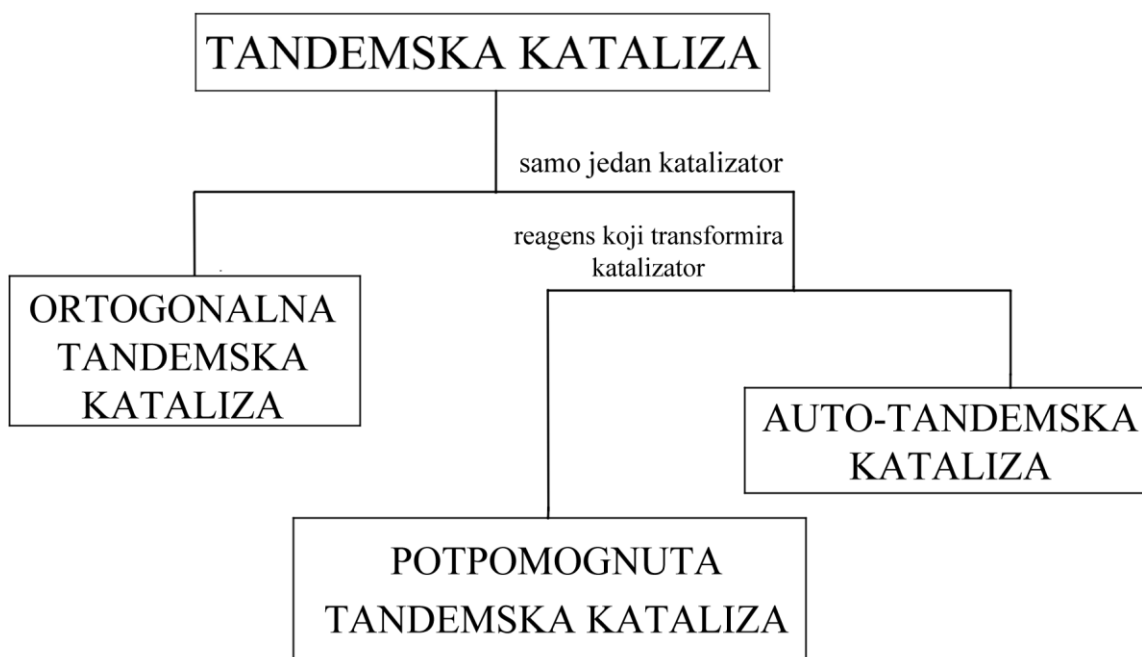
Domino reakcije su „reakcije koje imaju dvije ili više transformacije u kojima nastaju veze koje se odvijaju pri istim reakcijskim uvjetima, bez naknadnog dodavanja reagensa i katalizatora. Reakcije koje slijede jedna za drugom posljedica su prethodne reakcije“ (slika 2). Uz dodatak uvjeta da postoji samo jedan katalitički mehanizam dobivena je definicija domino kataliza. Kaskadne katalize su domino katalize koje imaju više od tri domino sekvenci.<sup>5</sup>



Slika 2. Prikaz tipične domino reakcije

## 2.3. Tandemske katalize

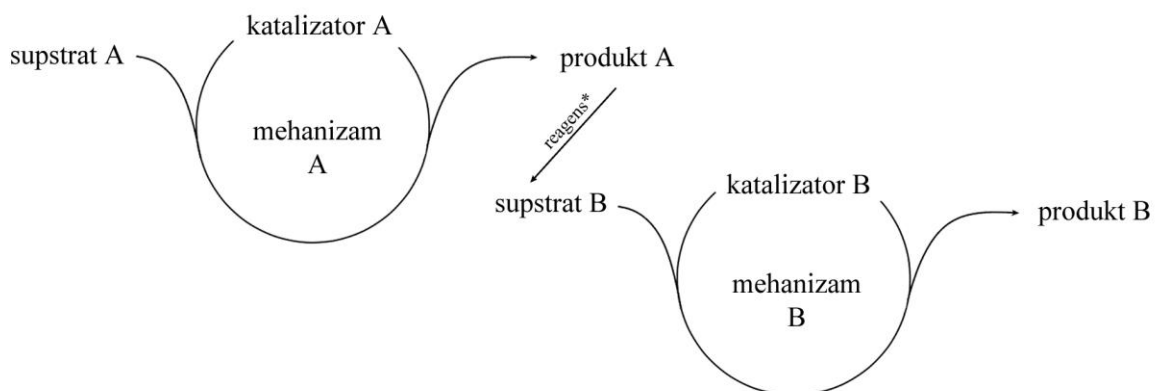
Riječ tandem definirana je kao „dvije osobe koje složno rade ili djeluju“.<sup>6</sup> Stoga se tandemske katalize mogu definirati kao spregnute katalitičke reakcije kod kojih se sekvencijalne transformacije supstrata odvijaju preko dva ili više mehanistički različita katalitička procesa. Vrste tandemskih kataliza i njihova podjela prikazana je na slici 3.



Slika 3. Podjela tandemskih kataliza

### 2.3.1. Ortogonalna tandemna kataliza

Ortogonalne reakcije su reakcije koje nisu ovisne jedna o drugoj, a ortogonalna tandemna kataliza je slijedno tome kataliza koja sadrži dva ili više funkcionalno različita katalizatora koji ne interagiraju međusobno i prisutni su od početka reakcije (slika 4).



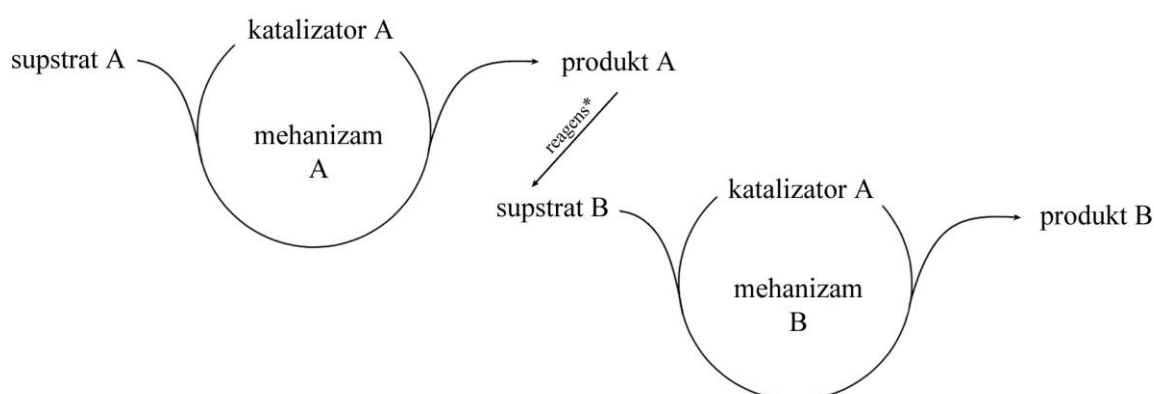
Slika 4. Tipična ortogonalna tandemna kataliza (\*dodatak reagensa ovisi o specifičnoj reakciji i mora biti prisutan od početka)

Vidljivo je kako mehanizmom A supstrat A uz pomoć katalizatora A prelazi u produkt A. Dobiveni produkt A je supstrat B koji mehanizmom B uz katalizator B daje produkt B. Dodatkom određenog reagensa ovisno o reakciji moguća je pretvorba produkta A u supstrat B. Katalitički ciklus A i katalitički ciklus B odvijaju se istovremeno kada se nakupi dovoljno supstrata B.

Glavni nedostaci ove metode su moguće negativne interakcije između katalizatora, otežano odvajanje komponenta koje sadrže plemenite metale i činjenica da reakcijski uvjeti mogu biti dobri za jedan, a loši za drugi katalitički proces. Prednosti su visoka učinkovitost procesa i učinkovitost dorade reakcijske smjese.<sup>4,7</sup>

### 2.3.2. Auto-tandemska kataliza

Auto-tandemskom kataliza je katalitički proces koji sadrži dvije ili više katalitičke reakcije kao rezultat jednog katalitičkog prekursora (slika 5). Kooperativnom interakcijom supstrata i katalizatora omogućeno je spontano odvijanje katalitičkih ciklusa te nije potrebno dodavanje dodatnih reagensa kako bi se promijenio katalitički mehanizam.



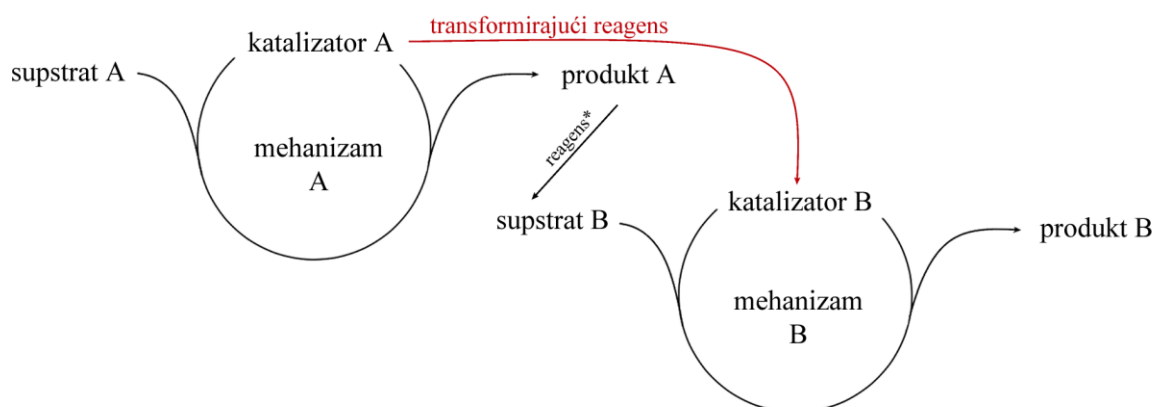
Slika 5. Tipična auto-tandemska kataliza (\*dodatak reagensa ovisi o specifičnoj reakciji i mora biti prisutan od početka)

Auto-tandemska kataliza odvija se tako da neki supstrat A pod utjecajem katalizatora A prelazi u produkt A. Kao i u ortogonalnoj tandemskoj katalizi produkt A je supstrat B, no ovdje katalizator A provodi katalitičku transformaciju različitu od one koju je provodio nad supstratom A i dobije se produkt B. Katalitički ciklusi se odvijaju istovremeno nakon što se generira produkt A.

Nedostaci auto-tandemske katalize su što ju je teško kontrolirati uzevši u obzir da se oba procesa događaju spontano. U slučaju kada supstrat A može ući u oba katalitička ciklusa dolazi do natjecanja procesa za supstrat. Kao i u ortogonalnoj katalizi postoji mogućnost da reakcijski uvjeti nisu optimalni za oba katalitička ciklusa, no ako su oni postignuti auto-tandemska kataliza pokazuje visoku učinkovitost. Interakcije između katalizatora su minimalne, no postoji mogućnost negativne interakcije. Kako se ne koristi više katalizatora odvajanje je olakšano za razliku od ortogonalne tandemske katalize.<sup>4,8</sup>

### 2.3.3. Potpomognuta tandemska kataliza

Potpomognuta tandemska kataliza je tandemska kataliza u kojoj se uz pomoć reagensa transformira katalizator (Slika 6.).



Slika 6. Tipična potpomognuta tandemska kataliza (\*dodatak reagensa ovisi o specifičnoj reakciji)

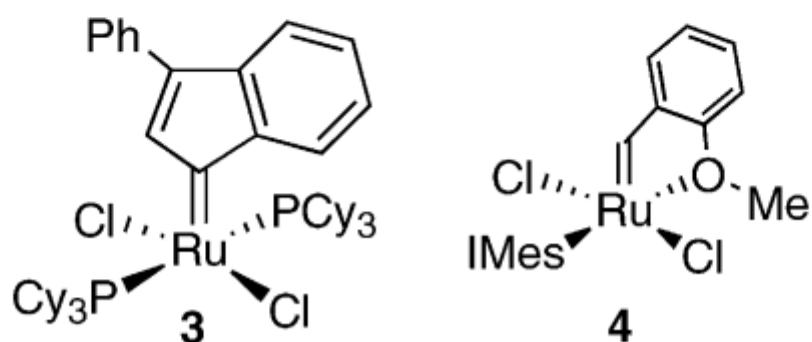
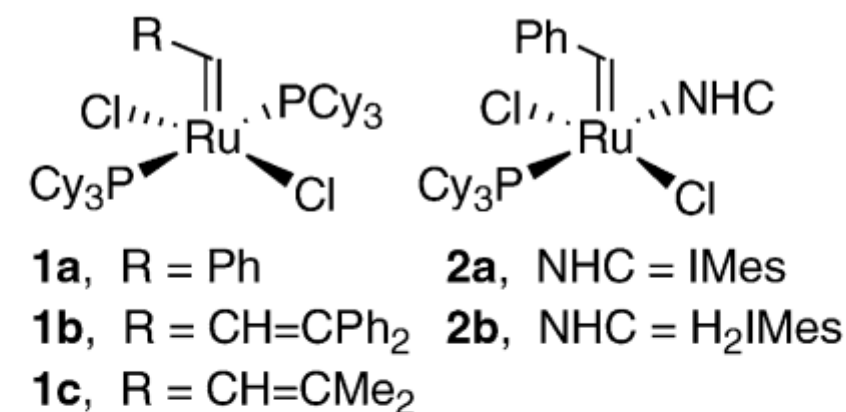
Transformirani katalizator provodi novi katalitički ciklus s produktom prethodnog katalitičkog ciklusa. Za razliku od ortogonalne i auto-tandemske katalize katalitički ciklusi se ne odvijaju istovremeno jer nastankom transformiranog katalizatora prestaje prvotni katalitički ciklus.

Nedostatak metode je ovisnost o dodatku transformirajućeg reagensa. Ova metoda nije spontana i zbog toga se na neki način mora pratiti doseg prve reakcije, kako se katalizator ne bi prerano transformirao. Prednost metode je velika selektivnost kao posljedica koraka dodavanja transformirajućeg reagensa jer postoji mogućnost optimizacije reakcijskih uvjeta za svaku

reakciju. Također nije prisutan problem interakcije katalizatora kao što je to slučaj u ortogonalnoj tandemskoj katalizi. Odvajanje katalizatora nije problem kao u ortogonalnoj tandemskoj katalizi zbog prisutnosti samo jednog katalizatora.<sup>4,8</sup>

## 2.4. Primjene tandemske katalize u reakcijama metateze olefina

Tandemska kataliza jednu od primjena pronalazi u reakcijama metateze olefina. Metateza olefina je organska reakcija koja obuhvaća kidanje i regeneraciju dvostrukih ugljikovih veza fragmenata olefina. U ovim reakcijama koristi se potpomognuta tandemska kataliza, a katalizatori u svojem sastavu imaju rutenij (Slika 7).<sup>9</sup>



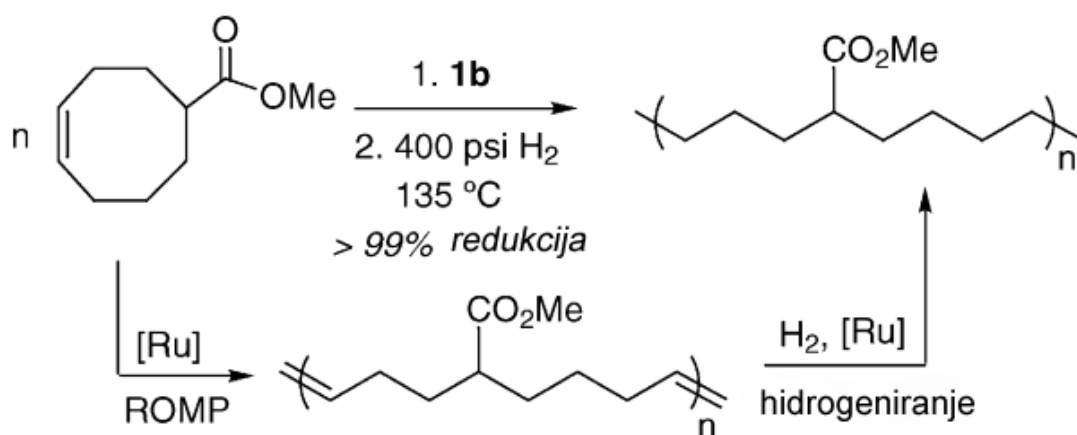
Slika 7. Prikaz odabranih katalizatora metateze olefina<sup>4</sup>

### 2.4.1. Tandemne katalize metateze-hidrogeniranja



Hidrogeniranje je važan korak u sintezi poliolefina jer štiti od oksidativne razgradnje, termalne razgradnje i mogućih reakcija spajanja. Kod hidrogeniranja koje slijedi prsteno-otvarajuću metateznu polimerizaciju (eng. ring-opening metathesis polymerization, ROMP) korišteni su katalizatori **1** (slika 7) i ove katalize su primjer potpomognute tandemске katalize. Rutenijski katalizatori kataliziraju ROMP i nakon toga su transformirani dodatkom molekularnog vodika u katalizatore hidrogeniranja. Kao primjer uzeta je reakcija koju je 1997. objavio S. J. McLain (slika 8). Kao katalizator korišten je spoj **1b** (slika 7) koji je dodatkom 400 psi molekularnog vodika pri 135 °C promijenio svoju katalitičku funkciju iz reakcije ROMP u hidrogeniranje.<sup>10</sup>

Katalizator **1a** praćen je mehanistički i utvrđene su njegove transformacije do rutenijeva hidrida. Daljnjim proučavanjem navedenog katalizatora utvrđeno je da dodatkom baze transformacijom nastaje reaktivnija hidridokloro vrsta, što vrijedi za sve katalizatore **1**, a dodatkom NEt<sub>3</sub> ROMP polimeri mogu biti reducirani pri 30-100 psi H<sub>2</sub>. Daljnjim eksperimentima ustanovljena je povećana reaktivnost ako se kao otapalo koristi metanol. Također, primarni alkoholi imaju mogućnost stvaranja ovakvih reaktivnih vrsta katalizatora **1** bez prisustva H<sub>2</sub>.<sup>4,11</sup>

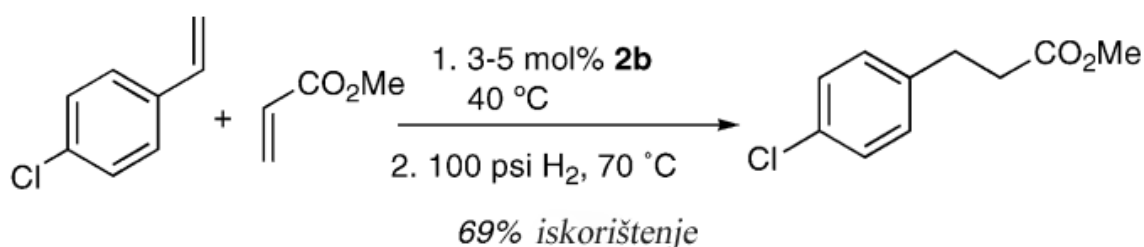


Slika 8. Sinteza polietilena potpomognutom tandemskom katalizom ROMP-hidrogeniranja ciklooktenskih monomera<sup>4</sup>

Ovakve potpomognute tandemске reakcije moguće su i kod metateze acikličkih diena (eng. acyclic diene metathesis, ADMET). Transformacija katalizatora **1a** odvija se dodatkom silika-

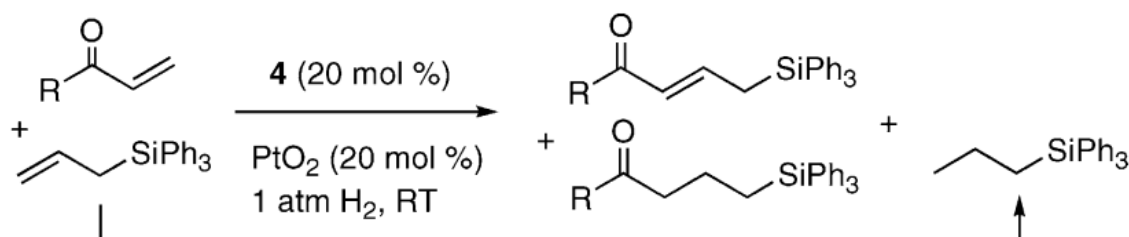
gela i 120 psi H<sub>2</sub> pri 90°C. Ova reakcija nije primjenjiva za sintezu polimera koji nakon redukcije krutine zbog prisutnosti silika-gela koji onemogućuje odvajanje čvrstih polimera.

Osim polimera, tandemske katalize metateze-hidrogeniranja koriste pronalaze i u sintezi malih molekula. Križajuće metateze (eng. cross metathesis, CM) i prsteno-zatvarajuće metateze (eng. ring-closing metathesis, RCM) koriste katalizatore **2** (slika 7). Ovi katalizatori posjeduju veću metateznu aktivnost, no manju hidrogensku aktivnost u usporedbi s katalizatorima **1**. Zbog toga se koriste veće količine katalizatora **2** i korak hidrogeniranja se provodi pri višim temperaturama naspram ROMP-hidrogeniranja kataliza. Prva sinteza koja je koristila tandemsku katalizu ovog tipa provedena je 2001., a proveo ju je R. H. Grubbs (slika 9).<sup>4,12</sup>



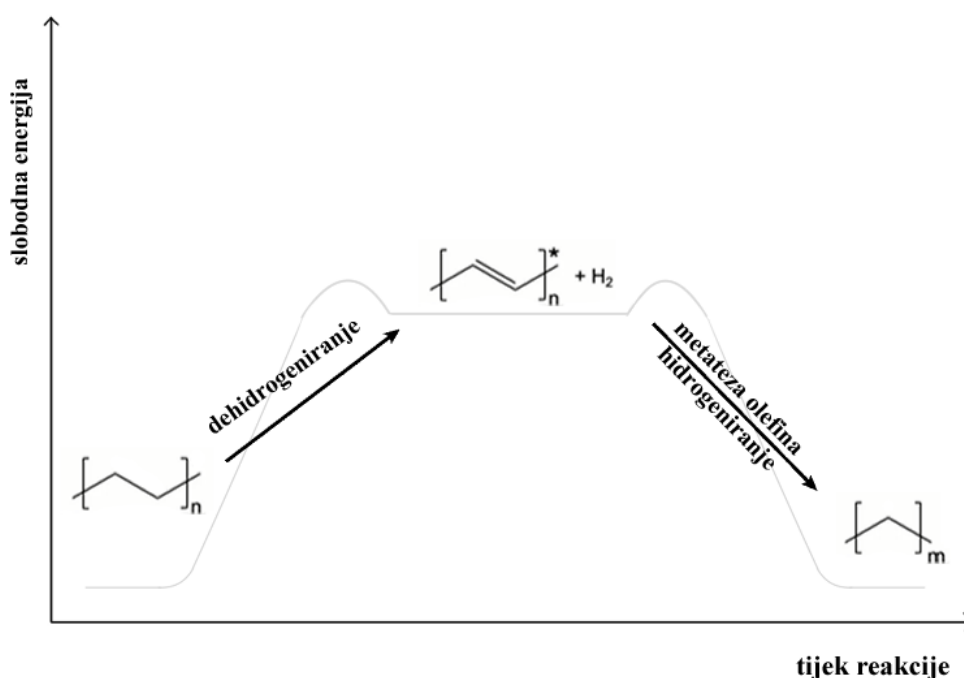
Slika 9. Potpomognuta tandemska kataliza CM-hidrogeniranja u sintezi aril klorida<sup>4</sup>

Osim potpomognute tandemske katalize za spregu CM-hidrogeniranja javlja se i ortogonalna tandemska kataliza. Reakcija se provodi u atmosferi dušika i zahtjeva katalizator otporan na hidrogenolizu. Korišten je katalizator **4** (slika 7) koji omogućuje CM alil trifenilsilana uz prisutnost  $\alpha,\beta$ -nezasićenih spojeva, karboksilnih kiselina ili etera. PtO<sub>2</sub> je korišten kao katalizator hidrogenacije i dobiveno je iskorištenje do 75% (slika 10). Praćenjem metodologije i korištenjem katalizatora **3** moguće je sintetizirati laktone i laktole iz akrilne kiseline i nezasićenih alkohola.<sup>4,13</sup>



Slika 10. Ortogonalna tandemska kataliza CM-dehidrogeniranja<sup>4</sup>

Zanimljiva primjena tandemske katalize u kemiji olefina je dizajniranje katalitičkog sustava za depolimerizaciju polietilena, to jest recikliranje otpadne plastike. Sustav se temelji na reakcijama dehidrogenacije i metateze. U eksperimentu je korišten heterogeni katalizator koji je po sastavu mješavina  $\text{SnPt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Reakcija je provedena u otopini *n*-pentana i nakon 15 sati pri 200 °C primijećen je gubitak mase polietilenskog supstrata od 73 %. Reakcija se sastoji od dehidrogenacije polietilena do olefinskog intermedijera koji je reaktivnija vrsta i tandemske katalize metateze-hidrogeniranja (slika 11). Ovakav proces depolimerizacije nudi alternativu tradicionalnom načinu pirolize polietilena.<sup>14</sup>



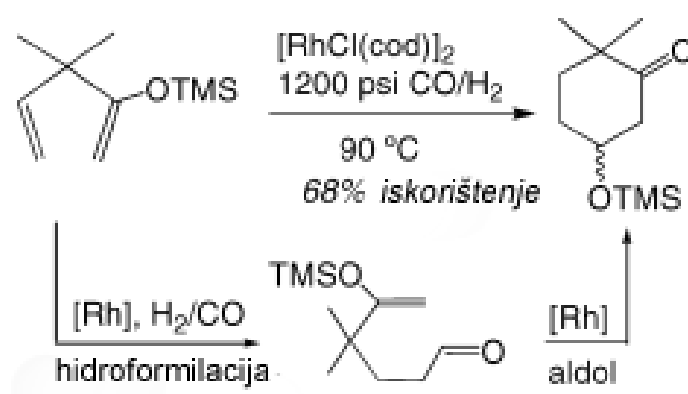
Slika 11. Depolimerizacija polietilena preko olefinskog intermedijera

## 2.5. Primjene tandemske katalize kod hidroformiliranja

Hidroformiliranje je proces pretvorbe olefina u aldehide. Dobiveni aldehidi se dalje prevode u alkohole, karboksilne kiseline, amine ili aminokiseline. Tandemskom katalizom moguće je povezati ove procese i elegantnije dobiti željene produkte.

### 2.5.1. Tandemske katalize koje sprežu hidroformiliranje s drugim reakcijama

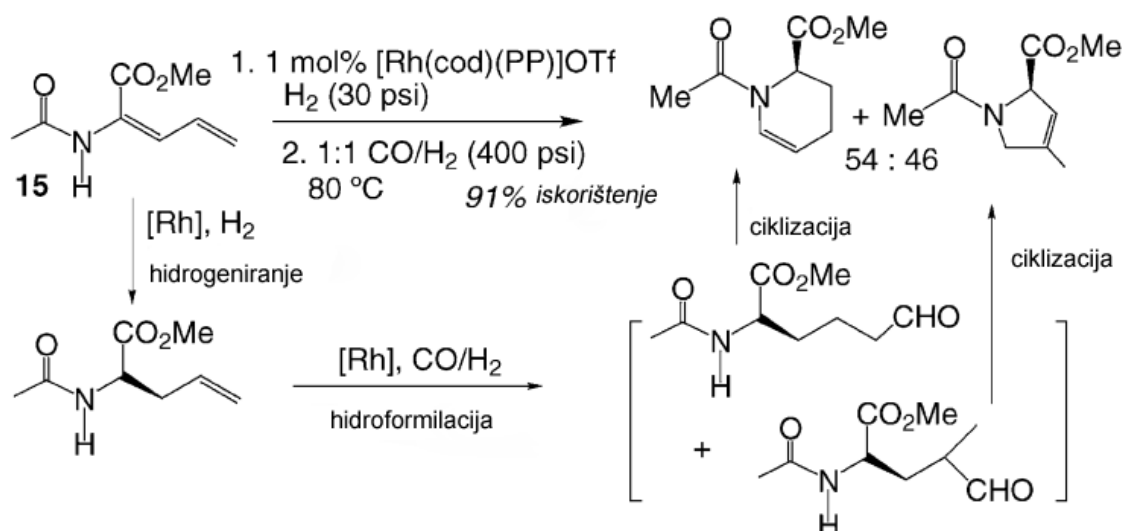
Tandemske katalize koje sprežu hidroformiliranje s nekom drugom željenom reakcijom su najčešće auto-tandemske katalize. Primjer ove sprege je hidroformiliranje-Mukaiyama ciklizacija. U ovoj auto-tandemskoj katalizi katalizator je  $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ , a supstrat je nezasićeni silil enol eter. U koraku hidroformilacije nastaju linearni aldehidi koji su tada ciklizirani intramolekularnom Mukaiyama aldolnom adicijom koju katalizira Rh (slika 12.). Ovom metodom moguće je sintetizirati bicikličke ketone iz cikličkih silil enol etera.<sup>4,15</sup>



Slika 12. Auto tandemska kataliza hidroformiliranje-Mukaiyama ciklizacija<sup>4</sup>

Osim auto-tandemske katalize korištena je i ortogonalna tandemska kataliza kod sinteze *N*-acil aminokiselina iz androstena i pregnena. Korišteni katalizatori su  $[\text{RhCl}(\text{nbd})]_2$  i  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ .  $[\text{RhCl}(\text{nbd})]_2$  katalizira pretvorbu u aldehide dok u prisutnosti  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  nastaju *N*-acil aminokiseline. Izostavljanjem  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  odvija se auto-tandemska kataliza gdje Rh katalizira hidrogeniranje.<sup>16</sup>

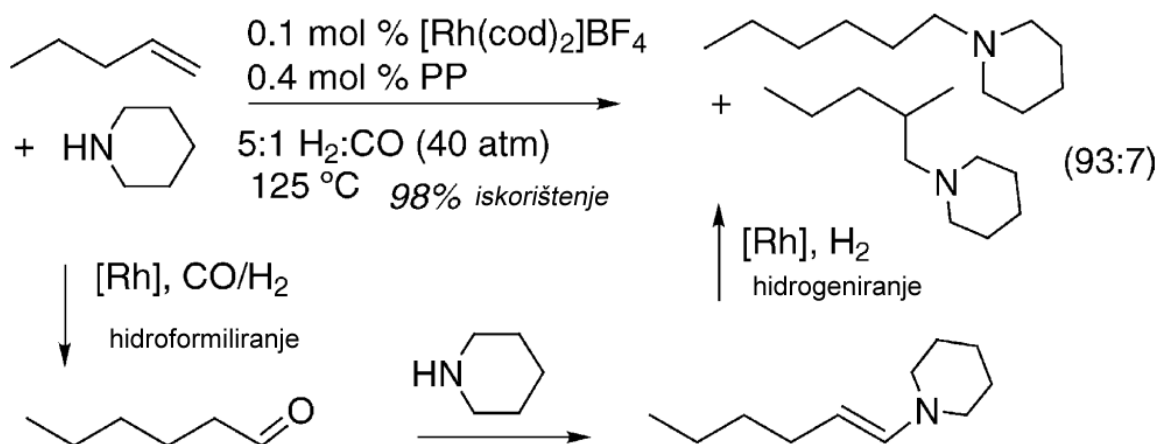
Potpomognuta tandemska kataliza koristi se i za sintezu cikličkih homokiralnih prekursora biološki važnih aminokiselina. Katalizator je  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PP})]\text{OTf}$  ( $\text{PP} = 2\text{R},5\text{R-Et-DuPHOS}$ ) i on katalizira hidrogeniranje diena. Uvođenjem  $\text{H}_2$  dolazi do kataliziranja reakcije hidroformilacije čiji produkti spontano cikliziraju (slika 13).<sup>17</sup>

Slika 13. Potpomognuta tandemska kataliza pretvore olefina u aminokiselinske prekursore<sup>4</sup>

### 2.5.2. Tandemske katalize hidroformiliranje-hidrogeniranje

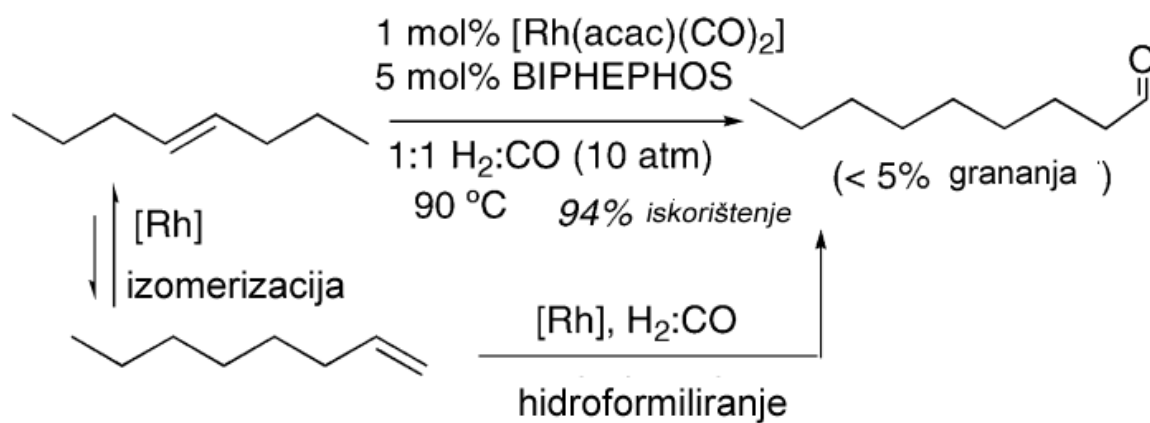
U kemiji hidroformilacije važne su auto-tandemske katalize koje sprežu hidroformilaciju s hidrogenacijom i kao produkt daju alkohole. Uzimajući u obzir da je moguće transformirati aldehide koji nastaju hidroformilacijom lako je za zaključiti da će vrste produkata ovih kataliza biti raznolikije. Kod dobivanja alkoholnih produkata kao katalizator koristi se kobaltov alkilfosfin, a ta reakcija se naziva Shell Oxo proces. Supstrati su C7-C14 olefini, reakcija se provodi pri 6 MPa i temperaturi između 150-190°C. Od velikog je industrijskog značaja zbog lake regeneracije katalizatora i selektivnosti prema linearnim produktima.<sup>18</sup>

Transformacija olefina u amine provodi se dodatkom amonijaka u katalitičku smjesu. Katalitičkim formiliranjem i katalitičkom redukcijom nastaju amini (slika 14). Ovisno o tome koji je metal sastavni dio katalizatora postoji različita učinkovitost katalize. Kada je učinkovitost visoka ova metoda je odličan alternativan način za dobivanje amina. Katalizatori koji daju dobre rezultate su oni koji sadrže Rh, koji ima jako hidroformilacijsku aktivnost, no slabu C=N hidrogenacijsku aktivnost. Ru ima slabu hidroformilacijsku aktivnost pa se odvija i ortogonalna tandemska kataliza. Umjesto Ru spojeva u izvedbi ortogonalne tandemske katalize može se koristiti i Ir. Jedna od mana ove metode je mogućnost sporednih reakcija, primarno aldolne reakcije koju amini mogu katalizirati. Također može doći do nepotpune redukcije imina i enamina.<sup>4,19</sup>

Slika 14. Auto-tandemska kataliza dobivanja amina iz olefina<sup>3</sup>

Tandemskom katalizom uspješno su provedene reakcije proširenja C–C skeleta derivata 2-metil-2-propen-1-ola. Korišten je Rh katalizator koji je zaslužan za hidroformilaciju i hidrogenaciju C=C veze produkta nastalog Wittigovom olefinacijom. Korak Wittigove olefinacije može se zamijeniti Knoevenagelovom kondenzacijom malonatima,  $\beta$ -ketoesterima i  $\beta$ -diketonima. Ova zamjena za posljedicu ima vodu kao jedini nusprodukt što je preferirano.<sup>4</sup>

Konačan primjer važnosti ovih kataliza su spregnute reakcije izomerizacije. Linearni aldehidi i njihovi derivati su od veće industrijske važnost u usporedbi s njihovim razgranatim ekvivalentima, pa se  $\alpha$ -olefini nastoje izomerizirati prije koraka hidroformilacije kako bi se povećala učinkovitost procesa. U tu svrhu potrebno je dizajnirati katalizatore koji posjeduju visoku selektivnost prema linearnim produktima. Primjer takvih katalizatora su kelatni Rh kompleksi difosfita. Oni pokazuju veliku regioselektivnost prema linearnim aldehydima, te su termički stabilni. Primjer njihovog korištenja je u tandem izomerizaciji-hidroformiliranju internih oktana u C9 aldehide koji su industrijski važniji (slika 15).<sup>4,20</sup>



Slika 15. Tandemska kataliza izomerizacije-hidroformiliranja internog oktenu u C<sub>9</sub> aldehyd<sup>4</sup>

### § 3. ZAKLJUČAK

Razvitak tandemske katalize važan je korak za svaki katalitički sustav koji sadrži dvije ili više reakcije. Tandemske katalize omogućuju pretvorbu reaktanta u produkt nizom reakcija u jednoj smjesi, što eliminira potrebu odvajanja produkta jedne reakcije iz početne reakcijske smjese, stvaranja nove reakcijske smjese za sljedeću reakciju i moguće gubitke konačnog produkta.

Katalizatori koji u svom sastavu imaju prijelazne metale koriste se u tandemskim katalizama, a ovisno o metalu katalizatori pokazuju različite aktivnosti za iste katalitičke sustave. Mijenjanjem sastava katalizatora mijenja se njegova aktivnost, a time i povećava efikasnost u određenoj katalizi, što upućuje na važnost razvoja novih i efikasnijih katalizatora. Prednost je i smanjena količina katalizatori naspram klasičnih katalitičkih sustava. Kod dizajna novih katalizatora pažnja se treba posvetiti heterogenim katalizatorima zbog lakoće njihova recikliranja i ponovnog korištenja.

Tandemske katalize omogućuju stvaranje čistih, ekološki i ekonomski prihvatljivijih procesa. Moguću primjenu pronalaze u totalnim sintezama, poboljšanju sinteza industrijski važnih spojeva, recikliranju otpadne plastike i mnogim drugim sustavima gdje je moguće spregnuti i katalizirati reakcije.



## § 4. LITERATURNI IZVORI

1. J. Wisniak, *The History of Catalysis. From the Beginning to Nobel Prizes*, *Educ. Quim.* **21** (2010) 60-69.
2. Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021.  
<http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=30820> (Pristupljeno 25. 7. 2022.)
3. P. W. Atkins, *Inorganic Chemistry 5th Edition*, New York, 2010, str. 690-694, 721.
4. D.E. Fogg, E.N. dos Santos, *Coord. Chem. Rev.* **248** (2004), 2365–2379.
5. Lutz F. Tietze, *Chem. Rev.* **96** (1996) 115-136.
6. [https://hjp.znanje.hr/index.php?show=search\\_by\\_id&id=d1ZuURO%3D&keyword=tandem](https://hjp.znanje.hr/index.php?show=search_by_id&id=d1ZuURO%3D&keyword=tandem)  
(Pristupljeno 28.7.2022.)
7. T.L. Lohr, T.J. Marks, *Nat. Chem.* **7** (2015), 477–482.
8. S. Abou-Shehada, J.M.J. Williams, *Nat. Chem.* **6** (2014), str. 12–13.
9. B. Alcaide, P. Almendros, *Chem. Eur. J.* **9** (2003), 1258-1262.
10. S.J. McLain, E.F. McCord, S.D. Arthur, E. Hauptman, J. Feldman, W.A. Nugent, L.K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **76** (1997) 246-247.
11. S.D. Drouin, G.P.A. Yap, D.E. Fogg, *Inorg. Chem.* **39** (2000) 5412-5414.
12. J. Louie, C.W. Bielawski, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 11312-11313.
13. J. Cossy, F.C. Bargiggia, S. BouzBouz, *Tet. Lett.* **43** (2002) 6715.
14. L.D. Ellis, S.V. Orski, G.A. Kenlaw, A.G. Norman, K.L. Beers, Y. Román-Leshkov, G.T. Beckham, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **9** (2021) 623-628.
15. C. Hollmann, P. Eilbracht, *Tetrahedron* **56** (2000) 1685-1692.
16. E. Nagy, C. Benedek, B. Heil, S. Toros, *Appl. Organomet. Chem.* **16** (2002) 628-634.
17. E. Teoh, E.M. Campi, W.R. Jackson, A.J. Robinson, *New J. Chem.* **27** (2003) 387-394.
18. J. C. Mol, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **213** (2004) 39–45.
19. M. Ahmed, A.M. Seayad, R. Jackstell, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 10311-10318.
20. A. Behr, D. Obst, C. Schulte, T. Schosser, *J. Mol. Catal. A* **206** (2003) 179-184.