

KISELO BAZNA- HOMOGENA KATALIZA

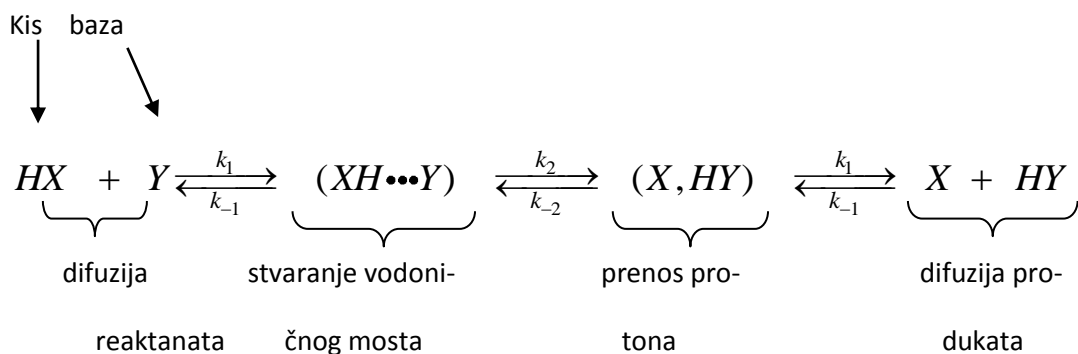
prenos protona

Najrasprostranjeniji proces u homogenoj katalizi je kiselobazna kataliza kod koje je prvi stupanj prenos protona H^+ (ili hidroksi anjona OH^-).

Specifičnosti protona kao katjona:

- 1) nema elektronski omotač pa je 10^5 puta manji od drugih katjona (lako se ugrađuje u molekulske strukture)
- 2) vrlo je mobilan
- 3) Jak polarišući reagens (zbog malog radijusa pravi jako električno polje)
- 4) U vodi je uvek solvatisan i prisutan kao H_3O^+ .

Mehanizam prenos protona sa kiseline HX na bazu Y:



Efikasnost prenosa protona zavisi od vrednosti kiselinskih konstanti K_{HX} i K_{HY} :

$$pK_{HX} = -\log \frac{[H^+][X^-]}{[HX]}; \quad pK_{HY} = -\log \frac{[H^+][Y^-]}{[HY]}$$

Kao merilo efikasnosti prenosa H^+ uvodi se:

$$\Delta pK = pK_{HY} - pK_{HX}$$

$\Delta pK > 0$ reakcija je spontana i obično brza

$\Delta pK < 0$ spora reakcija prenosa

Kiselo bazna Kataliza

U opštem slučaju reakcije mogu da se katalizuju i H^+ i OH^- , nedisosovanom kelinom HA i odgovarajućom bazom A^-

$$v = (k_0 + k_{H^+}[H^+] + k_{OH^-}[OH^-] + k_{HA}[HA] + k_{A^-}[A^-])[S]$$

Ukoliko je kataliza moguća samo H^+ , OH^- jonima - Specifična kataliza.

-Na niskim pH, $v = (k_{H^+}[H^+])[S]$

-Na visokim pH $v = (k_{OH^-}[OH^-])[S]$

- U određenoj oblasti pH može nastati kataliza i H^+ i OH^- jonima

$$v = (k_0 + k_{H^+}[H^+] + k_{OH^-}[OH^-])[S]$$

Kataliza se opisuje konstantom **pseudo** prvog reda:

$$k_{\Psi} = \frac{v}{S_T} = k_0 + k_{H^+}[H^+] + k_{OH^-}[OH^-] , \quad [S]_T \text{ - ukupna koncentracija supstrata}$$

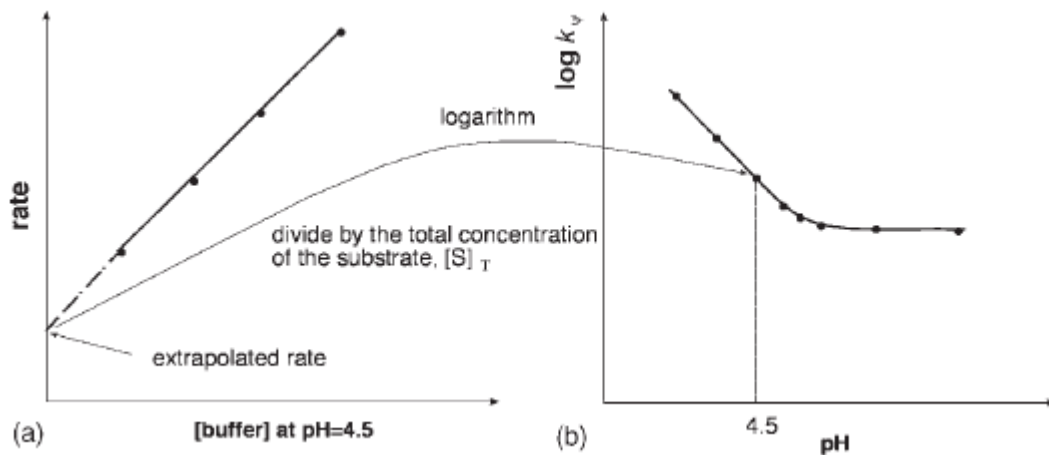
Uzimajući u obzir $[H^+][OH^-] = K_w = 10^{-14}$:

$$k_{\Psi} = k_0 + k_{H^+}[H^+] + k_{OH^-} \frac{K_w}{[H^+]}$$

Odredjivanje k_{Ψ}

- k_{Ψ} se mora odrediti pri konstantnom pH odnosno u pufferu. Pošto konstante zavise I od jonske jačine, puffer mora imati i konstantnu jonsku jačinu .

- Odredjivanja k_{Ψ} se vrše pri raznim koncentracijama pufera (pH=const, I=const dodatkom inertnog elektrolita) i ekstrapoliše na nultu koncentraciju pufera (i podešenu jonsku jačinu). Ovim postupkom se eliminišu k_{HA} i k_A od pufera.



a) određivanje k_{Ψ} pri jednom pH i jonskoj jačini

b) dijagram zavisnosti k_{Ψ} pri raznim pH

pH zavisnosti brzine reakcije reakcije

Reakcija (odnosno k_{Ψ} reakcije) može biti pretežno određena sa k_H, k_{OH} ili k_0

(SI1: a), c), b)

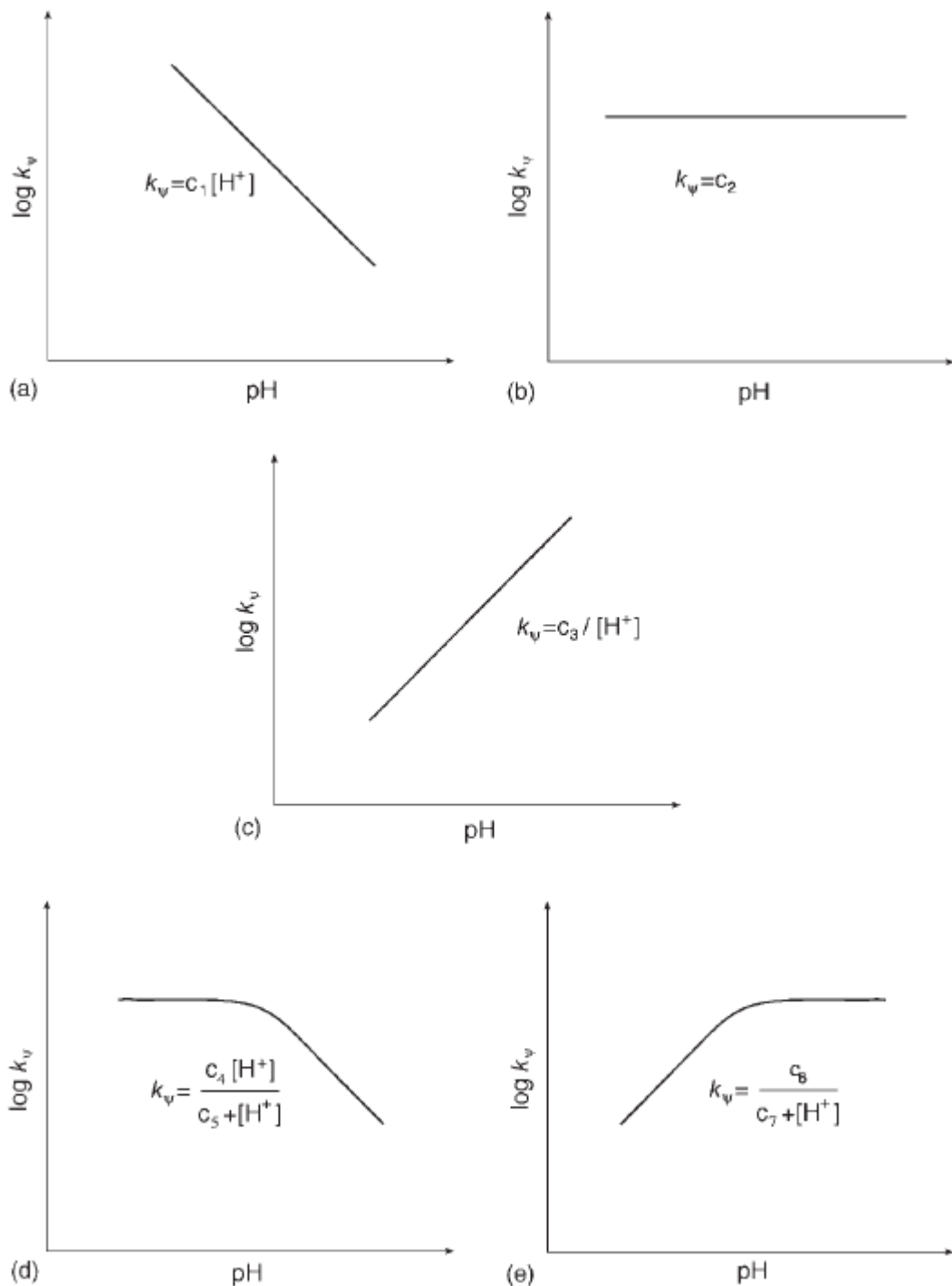
Na niskim pH (visoke kiselosti-dominira k_H)

$$\log k_{\Psi} = \log k_{H^+} + \log[H^+] = \log k_{H^+} - (-\log[H^+]) = \log k_{H^+} - pH \quad (\text{negativna pH zavisnost})$$

Na visokim pH (bazna sredina – dominira k_{OH})

$$\log k_{\Psi} = \log k_{OH^-} + \log K_w + pH \quad (\text{pozitivna pH zavisnost})$$

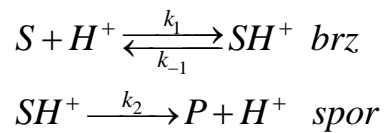
$$\log k_{\Psi} = \log k_0 \quad (\text{nezavisna od pH})$$



Sl.1 c_i su uopštene konstante (sastavljene od konstanti brzina) koje određuju tip funkcionalne zavisnosti

Slučajevi d) i e) mogu odgovarati brznoj predravnoteži:

Slučaj d): kiselakataliza gde se protonovani supstrat prevodi u produkt



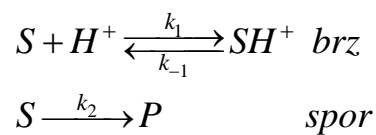
Brzina procesa $v = k_2[SH^+]$

a $[SH^+]$ se izražava kao udeo f_{SH} u ukupnoj koncentraciji $[S]_T$ preko kiseline konstante brzog procesa $K_a = k_{-1}/k_1 = \frac{[S][H^+]}{[SH^+]}$:

$$f_{SH} = \frac{[SH^+]}{[SH^+] + [S]} = \frac{1}{1 + [S]/[SH^+]} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a}$$

$$v = k_2[SH^+] = k_2 f_{SH} [S]_T \Rightarrow k_{\Psi} = k_2 f_{SH} = \frac{k_2 [H^+]}{[H^+] + K_a}$$

Slučaj e) : bazna kataliza deprotonovani supstrat se prevodi u produkt



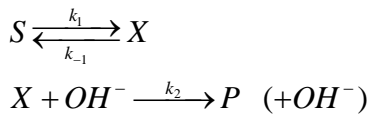
Brzina procesa $v = k_2[S]$

Uz $K_a = k_1/k_{-1} = \frac{[S][H^+]}{[SH^+]}$ i $f_S = \frac{[S]}{[SH^+] + [S]} = \frac{[S]/[SH^+]}{1 + [S]/[SH^+]} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a}$

$$v = k_2[S] = k_2 f_S [S]_T \Rightarrow k_{\Psi} = k_2 f_S = \frac{k_2 K_a}{[H^+] + K_a}$$

Slučajevi d i e mogu se javiti i sa alternativnim mehanizmima kod kojih dolazi do promene odlučujućeg stupnja u mehanizmu.

Slučaj e) alternativni mehanizam:



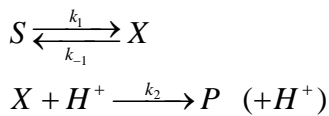
Prvi stupanj je nezavisan od pH i pri niskim pH brzina procesa je određena sporim drugim stupnjem. Porastom pH (tj [OH⁻]) drugi proces postaje brz i intermedijer postaje Vant-Hoff-ovog tipa.

Primenom stacionarnosti na intermedijer X:

$$k_{\Psi} \frac{k_1 k_2 [OH^-]}{k_{-1} + k_2 [OH^-]} = \frac{k_1 k_2 K_w / [H^+]}{k_{-1} + k_2 K_w / [H^+]} = \frac{k_1 k_2 K_w / k_{-1}}{[H^+] + k_2 K_w / k_{-1}}$$

Isti oblik funkcije kao u slučaju e)

Slučaj d) alternativni mehanizam:



Na niskim pH (visokim [H⁺]) brzina drugog stupnja postaje velika. Primena stacionarnosti na X daje

$$k_{\Psi} \frac{k_1 k_2 [H^+]}{k_{-1} + k_2 [H^+]}$$

Isti tip zavisnosti kao u slučaju d)

Slika 1 daje generalno ponašanje brzine reakcije sa pH. Odredjivanje konkretnog mehanizma povezano je sa izučavanjem izotopskih efekata ili ispitivanjem efekata hemijski modifikovanih molekula sa drugačijim kiselinskim konstantama.

Pri koncentracijama pufera koje odgovaraju konačnim vrednostima ($\neq 0$), odgovarajuće k_{Ψ} se moraju proširiti i sa

$$k_{AH}, k_{A^-}$$

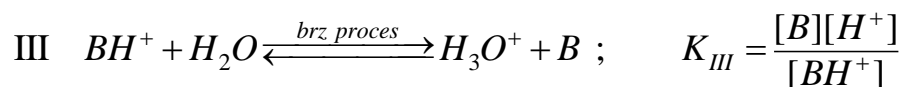
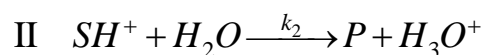
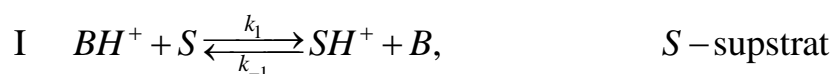
GENERALNI MEHANIZMI KISELE KATALIZE

U okviru ovog poglavlja razmotriće se dva mehanizma kisele katalize:

- 1) protonizovani supstrat SH^+ daje proton rastvaraču
- 2) protonizovani supstrat SH^+ daje proton bazi

U okviru svakog mehanizma mogu se razlikovati dva podslučaja koji zavise od odgovarajućih konstanti brzina i mogu se opisati kao mehanizmi sa [Arenijusovim](#) i [Vant Hoff-ovim](#) intermedijerom.

1) PROTONIZOVANI SUPSTRAT SH^+ DAJE PROTON RASTVARAČU (VODI)



Treći stupanj predstavlja regeneraciju katalizatora BH^+ ali zbog povratnog karaktera nije bitan smer u kome je napisan. Smer je napisan tako da odgovara konstanti disocijacije BH^+ . (takodje, umesto H_3O^+ pisaće se H^+ da bi se smanjio broj oznaka)

- a) **mehanizam sa Arenijusovim intermedijerom SH^+** Javlja se ukoliko je zadovoljeno:

$$k_2[SH^+] \ll k_{-1}[B][SH^+] \Rightarrow \text{prvi stupanj je uravnoteži (druga reakcija ne stiže da je pokvari)}$$

$$\frac{[SH^+][B]}{[BH^+][S]} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_I \quad (1)$$

Da bi se reakcija mogla matematički analizirati potrebo je uvesti pojednostavljenja. Na početku reakcije (kad nije puno S prevedeno u P) važi:

$$[BH^+]_0 = [BH^+] + [SH^+]; \quad [S]_0 = [S] + [SH^+] \quad (2)$$

Za izračunavanje K_{III} i K_I potrebno je odrediti trenutne $[BH^+]$ i $[S]$. Situacija se dalje pojednostavljuje ako je $[BH^+] \gg [S]$ jer tada vazi $[BH^+] \approx [BH^+]_0$:

$$K_{III} = \frac{[B][H^+]}{[BH^+]_0}; \quad K_I = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[SH^+][B]}{[BH^+]_0([S]_0 - [SH^+])} \quad (3)$$

Iz (3) se može izraziti $[SH^+]$ (koje je potrebno za izračunavanje brzine):

$$[SH^+] = \frac{k_1[BH^+]_0[S]_0}{k_1[BH^+]_0 + k_{-1}[B]} \times \frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{k_1[H^+][S]_0}{k_1[H^+] + k_{-1}K_{III}}$$

$$v_{\text{procesa}} = k_2'[SH^+][H_2O] = k_2[SH^+] = \frac{k_2 k_1 [H^+][S]_0}{k_1[H^+] + k_{-1}K_{III}}$$

slučaj d) Sl 1 . Opšti izraz bi se sveo na:

$$v = \left(k_0 + \frac{c_4[H^+]}{c_5 + [H^+]} + k_{OH^-}[OH^-] + k_{HA}[HA] + k_{A^-}[A^-] \right) [S]$$

Glavna karakteristika podslučaja a). Iako je reakcija započela nekom kiselinom BH^+ zapaža se da brzina stvaranja produkta (kataliza) zavisi samo od H^+ . Ovo predstavlja primer specifične katalize

Povećavanjem $[H^+]$ brzina raste samo do vrednosti $v_{\max} = k_2[S]_0$ (prodiskutovati)

b) Vant Hoff-ov intermedijer SH^+

Važi u slučaju: $k_2[SH^+] \gg k_{-1}[B][SH^+] \Rightarrow$ sav nagradjeni SH^+ se prevodi u P $\Rightarrow [SH^+]$ je jako mala i konstantna $\Rightarrow v_{SH^+} = 0$ odnosno na SH^+ se može primeniti metoda stacionarnog stanja.

$$k_1[BH^+][S] - k_{-1}[SH^+][B] - k_2[SH^+] = 0 \quad \text{što uz} \quad \begin{cases} [BH^+] \approx [BH^+]_0 \\ [S] = [S]_0 - [SH^+] \end{cases} \text{ daje}$$

$$k_1[BH^+]_0([S]_0 - [SH^+]) - k_{-1}[SH^+][B] - k_2[SH^+] = 0$$

$$[SH^+] = \frac{k_1[BH^+]_0[S]_0}{k_1[BH^+]_0 + k_{-1}[B] + k_2} = \frac{k_1[BH^+]_0[S]_0}{k_1[BH^+]_0 + k_2}$$

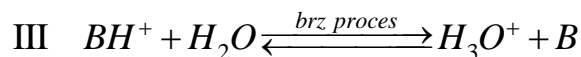
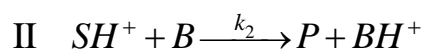
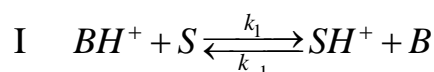
Pošto ujednačini nema [B] ne može se uvođenjem K_{III} eliminirati $[BH^+]_0$ [to ima za posledicu da brzina procesa zavisi kako od početne $[BH^+]$ tako i od svake prisutne kiseline. Ovo je primer ošte kisele katalize

$$v_{\text{procesa}} = k_2[SH^+] = \frac{k_2 k_1 [BH^+]_0 [S]_0}{k_1 [BH^+]_0 + k_2}$$

Sl1: b nezavisna od pH ali bi zavisila od svih prisutnih kiselina:

$$v = \left(k_0 + k_{H^+} [H^+] + k_{OH^-} [OH^-] + \frac{k_2 k_1 [BH^+]_0}{k_1 [BH^+]_0 + k_2} + k_{A^-} [B] \right) [S]$$

2) PROTONIZOVANI SUPSTRAT SH^+ DAJE PROTON BAZI



a) mehanizam sa Arenijsuovim intermedijerom SH^+ . Ukoliko je prvi stupanj u ravnoteži i ukoliko važe pretpostavke (1), (2), (3) Dobija se opšti slučaj kisele katalize (za razliku od prethodnog mehanizma gde se javila specifična kataliza samo sa H_3O^+) sa brzinom:

$$v_{\text{procesa}} = k_2' [SH^+] [B] = \frac{k_2 k_1 [BH^+]_0 [S]_0 [B]}{k_1 [BH^+]_0 + k_{-1} [B]} = \frac{k_2 k_1 [BH^+]_0 [S]_0}{\frac{k_1 [H^+]}{K_{III}} + k_{-1}}$$

Slika 1 e). Opšti izraz za katalizu bi se sveo na:

$$v = \left(k_0 + \frac{c_6 [BH^+]_0}{c_7 + [H^+]} + k_{OH^-} [OH^-] + k_{HA} [BH^+] + k_{A^-} [B] \right) [S]$$

Opšta kiselina kataliza važi jer v_{procesa} zavisi od svih prisutnih kiselina BH^+ i H^+ . Pri konstantnom pH brzina raste sa koncentracijom kiselina bezograničenja. Zbog ovoga se mora paziti pri pravljenju pufera koji iako imaju konstantan pH mogu sadržavati ostalih kiselina bitno uticati na brzinu procesa.

b) ako je $k_2 \gg k_{-1}$ imamo mehanizam sa Vant Hoffovim intermedijerom, odnosno na SH^+ se može primeniti metoda stacionarnog stanja

$$k_1[BH^+][S] - (k_{-1} + k_2)[SH^+][B] = 0$$

$$k_1[BH^+]_0([S]_0 - [SH^+]) - (k_{-1} + k_2)[SH^+][B] = 0$$

$$[SH^+] = \frac{k_1[BH^+]_0[S]_0}{k_1[BH^+]_0 + k_2[B]} \Rightarrow$$

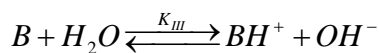
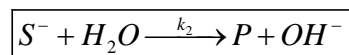
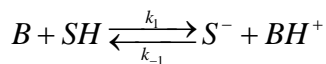
$$v_{\text{procesa}} = k_2[SH][B] = \frac{k_1 k_2 [BH^+]_0 [S]_0 [B]}{k_1 [BH^+]_0 + k_2 [B]} = \frac{k_1 k_2 [BH^+]_0 [S]_0}{k_1 [H^+] / K_{III} + k_2}$$

Opšta kataliza jer v_p raste sa porastom koncentracije svih kiselina.

Sl1. e) kao u prethodnom slučaju

MEHANIZAM KATALIZE BAZAMA

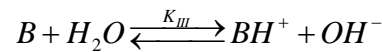
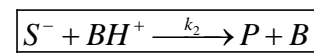
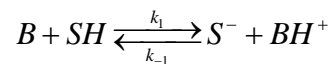
1) proton se uzima od vode



a) Arenijusov intermedijer. Prvi stupanj je u ravnoteži. Bez obzira na prisustvo drugih baza kataliza zavisi samo od $[OH^-]$ pa je u pitanju **specifična kataliza**

b) Vant Hofov intermedijer. S^- je u stacionarnom stanju i važi **opšta kataliza** jer brzina zavisi od svih prisutnih baza

1) proton se uzima od kiseline



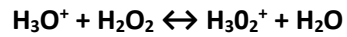
a) Arenijusov intermedijer. Prvi stupanj je u ravnoteži. Kao i kod katalize kiselinama u ovom slučaju se javlja samo **opšta kataliza**

b) Vant Hofov intermedijer. S^- je u stacionarnom stanju i važi **opšta kataliza**

primer:

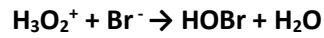
$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$ ukupna reakcija katalizovana Br^-

Brza predravnoteža



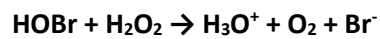
$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}_2^+]}{[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Odlučujući stupanj (najsporiji)



$$v = k[\text{H}_3\text{O}_2^+][\text{Br}^-]$$

Stvaranje produkta i regeneracija katalizatora Br^-



Vrlo brz stupanj

$$[\text{H}_3\text{O}_2^+] = K[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k[\text{H}_3\text{O}_2^+][\text{Br}^-]$$

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = kK[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}_3\text{O}^+][\text{Br}^-]$$

