Prolećni semestar školske 2024/2025. godine

Termin: 25. jun 2025, od 12:30 do 14 časova

Kiselo-bazna homogena kataliza

Ažurirano i dopunjeno predavanje prof. dr Dragomira Stanisavljeva

Dr Itana Nuša Bubanja

Kiselo-bazna homogena kataliza

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

Specifičnosti protona kao katjona:

- nema elektronski omotač pa je 10^5 puta manji od od drugih katjona (lako se ugradjuje u molekulske strukture)
- zahvaljujući malim dimenzijama lako se kreće kroz rastvor odnosno veoma je mobilan
- zbog malog radijusa pravi jako električno polje te je proton jak polarišući agens
- U vodi je uvek solvatisan i prisutan kao hidronijum jon H_3O^+ (oznaka H^+se koristi iz praktičnih razloga)

Kiselo-bazna homogena kataliza

Mehanizam prenosa protona sa kiseline HX na bazu Y, konceptualno se može predstaviti:

$$HX + Y \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} (HX \cdots Y) \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} (X, HY) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} X + HY$$

difuzija reaktanata — stvaranje sudarnog para — **prenos protona** — difuzija produkata

Podsetnik:

$$HX + H_2O \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} H_3O^+ + X^-$$

$$HX \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} H^+ + X^-$$

$$K_{HX} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[H^+] \cdot [X^-]}{[HX]}$$

$$\boxed{-\log K_{HX}} = -\log \frac{[H^+] \cdot [X^-]}{[HX]}$$

$\mathbf{pK_{HX}}$

Efikasnost prenosa protona zavisi od **jačine kiselina HX i HY**, odnosno vrednosti **kiselinskih konstanti, $\mathbf{pK_{HX}}$ i $\mathbf{pK_{HY}}$**

merilo efikasnosti prenosa protona

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

$\Delta \mathbf{pK} > \mathbf{0}$ reakcija je spontana i brza

$\Delta \mathbf{pK} < \mathbf{0}$ spora reakcija

Kiselo-bazna homogena kataliza

U opštem slučaju brzina kiselo-bazno katalisanih reakcija (katalisanih H^+i OH^- jonima, nedisosovanom kiselinom HA i odgovarajućom bazom, A^-) se može predstaviti izrazom:

Opšta ili generalna kataliza:

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

supstrat

prividna konstanta brzine

pored kinetičkih konstanti sadrži i koncentracije komponenata koje mogu ubrzati reakciju

Ukoliko je kataliza omogućena samo H^+i OH^- jonima to je specifična kataliaza:

Specifična kataliaza:

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

Na niskim pH vrednostima: $v = (k_0 + k_{H^+} \cdot [H^+]) \cdot [S]$

Na visokim pH vrednostima: $v = (k_0 + k_{OH^-} \cdot [OH^-]) \cdot [S]$

Specifična kiselo-bazna homogena kataliza

Ukoliko je kataliza omogućena samo H^+i OH^- jonima to je specifična kataliaza:

$$v = \underbrace{(k_0 + k_{H^+} \cdot [H^+] + k_{OH^-} \cdot [OH^-])}_{\text{prividna konstanta brzine u slučaju specifične kiselo-bazne katalize}} \cdot [S]$$

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

$$k_\psi = \frac{v}{[S]_T}$$ ukupna koncentracija supstrata

$$k_\psi = k_0 + k_{H^+} \cdot [H^+] + k_{OH^-} \cdot [OH^-]$$

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

Podsetnik:

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

$$K_c = \frac{[H_3O^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]^2}$$

$$K_w = K_c \cdot [H_2O]^2 = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$$

konstanta jonskog proizvoda vode $K_w = 10^{-14}$

Kako se može odrediti k_ψ u slučaju specifične kiselo-bazne homogene katalize?

Prividna konstanta, k_ψ:

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

se može odrediti pri:

- pH = const (reakcija se sprovodi u puferu)
- I = const (dodatak inertnog elektrolita)

Puferi se koriste da bi smanjili uticaj dodatka kiseline ili baze na pH vrednost rastvora i zbog moraju da sadrže komponentne koje mogu da se ponašaju i kao kiseline i kao baze. To konkretno znači da pufer sadrži kiselinu i njenu konjugovanu bazu ili obratno.

$$HA + H_2O \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} H_3O^+ + A^-$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

$$-\log K_a = -\log[H_3O^+] - \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$pK_a = pH - \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$\boxed{pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]}}$$

Henderson-Hasselbalch-ova jednačina

Kako se može odrediti k_ψ u slučaju specifične kiselo-bazne homogene katalize?

Prividna konstanta, k_ψ:

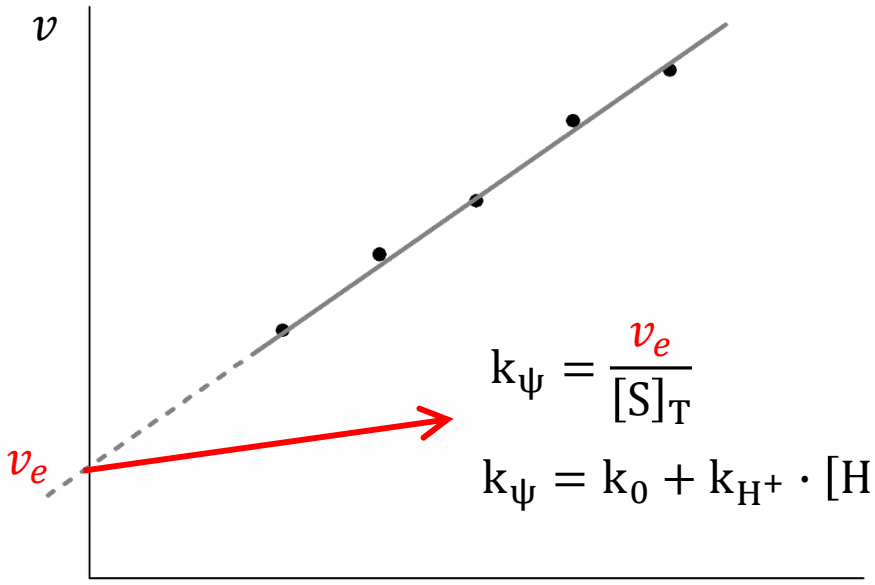
$$k_\psi = k_0 + k_{H^+} \cdot [H^+] + k_{OH^-} \cdot \frac{K_w}{[H^+]}$$

se može odrediti pri konstantnoj pH i jonskoj jačini.

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

Duplim razblaženjem:

$$pH = pK_a + \log\frac{\frac{[A^-]}{2}}{\frac{[HA]}{2}}$$



$$k_\psi = \frac{v_e}{[S]_T}$$

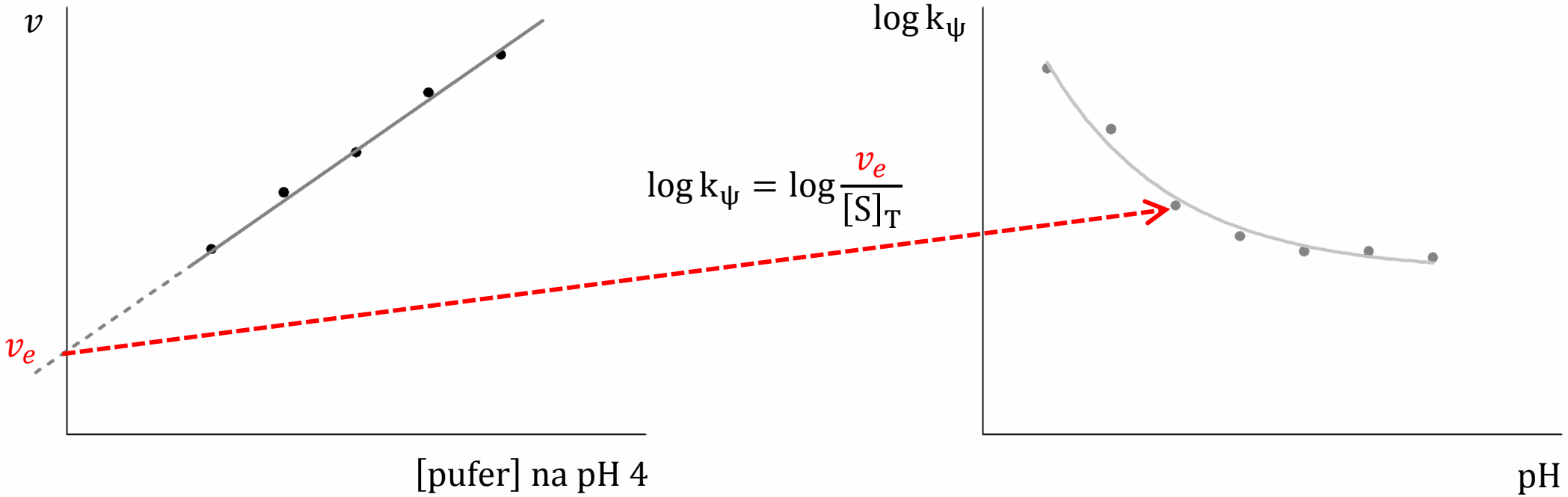
$$k_\psi = k_0 + k_{H^+} \cdot [H^+] + k_{OH^-} \cdot [OH^-] + \cancel{k_{HA} \cdot [HA] + k_A \cdot [A^-]}$$

Kako se može odrediti k_ψ u slučaju specifične kiselo-bazne homogene katalize?

Prividna konstanta, k_ψ:

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

se može odrediti pri konstantnoj pH i jonskoj jačini.



Zavisnost konstante k_ψ od pH

Prividna konstanta k_ψ određena je sa k_0, k_{H^+} i k_{OH^-}:

$$k_\psi = k_0 + k_{H^+} \cdot [H^+] + k_{OH^-} \cdot [OH^-]$$

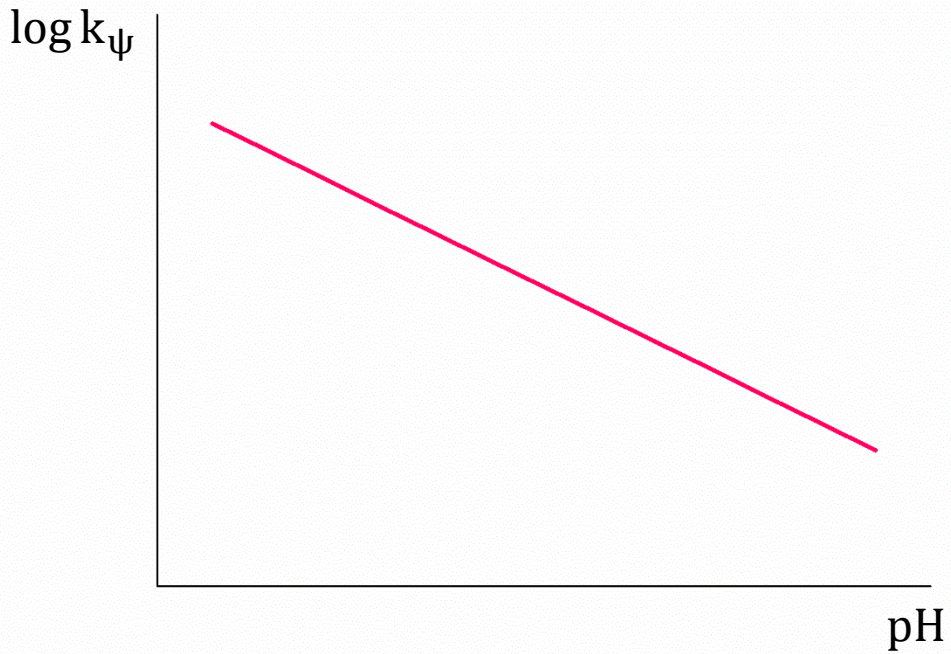
I slučaj:
Pri niskim pH vrednostima:

$$k_\psi = k_{H^+} \cdot [H^+]$$

$$\log k_\psi = \log k_{H^+} + \log[H^+]$$

$$\log k_\psi = \log k_{H^+} - pH$$

negativna pH zavisnost



Zavisnost konstante k_ψ od pH

Prividna konstanta k_ψ određena je sa k_0, k_{H^+} i k_{OH^-}:

$$k_\psi = k_0 + k_{H^+} \cdot [H^+] + k_{OH^-} \cdot [OH^-]$$

II slučaj:
Pri visokim pH vrednostima:

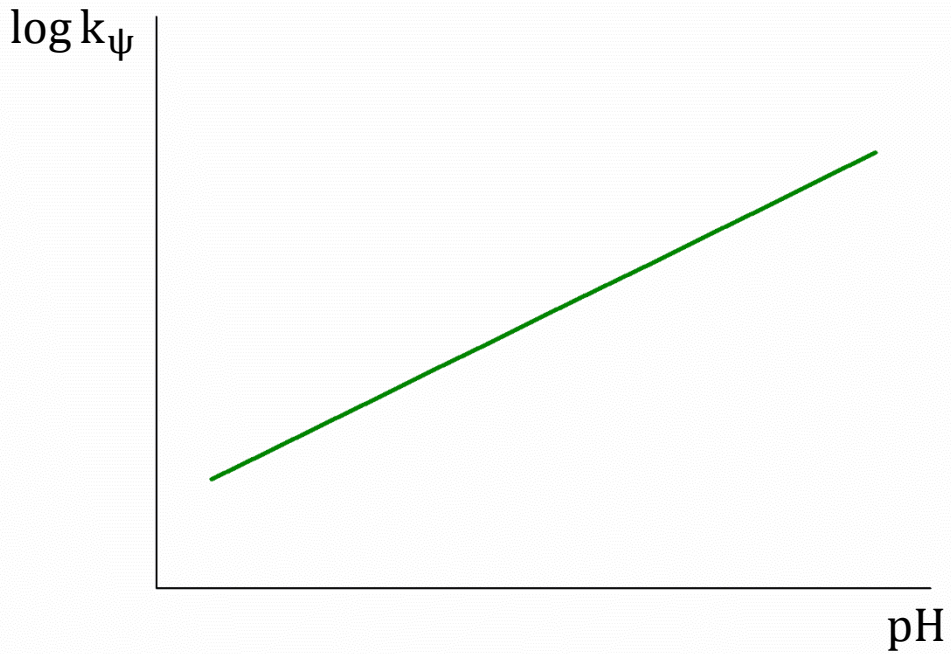
$$k_\psi = k_{OH^-} \cdot [OH^-]$$

$$k_\psi = k_{OH^-} \cdot \frac{K_w}{[H^+]}$$

$$\log k_\psi = \log k_{H^+} + \log K_w - \log[H^+]$$

$$\log k_\psi = \log k_{H^+} + \log K_w + pH$$

pozitivna pH zavisnost



Zavisnost konstante k_ψ od pH

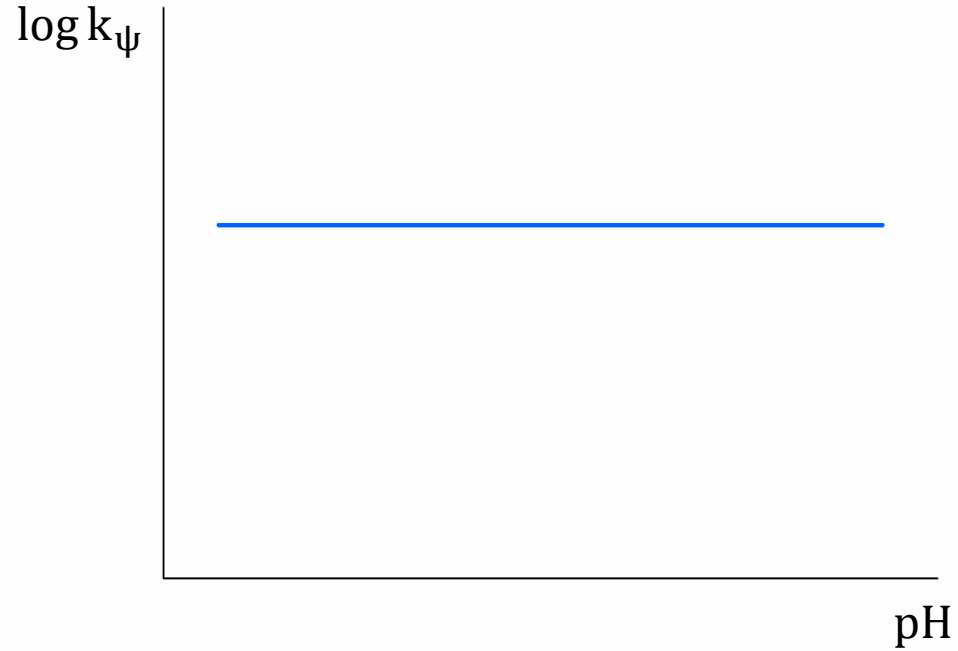
Prividna konstanta k_ψ određena je sa k_0, k_{H^+} i k_{OH^-}:

$$k_\psi = k_0 + k_{H^+} \cdot [H^+] + k_{OH^-} \cdot [OH]$$

III slučaj:
Brzina reakcije je nezavisna od pH:

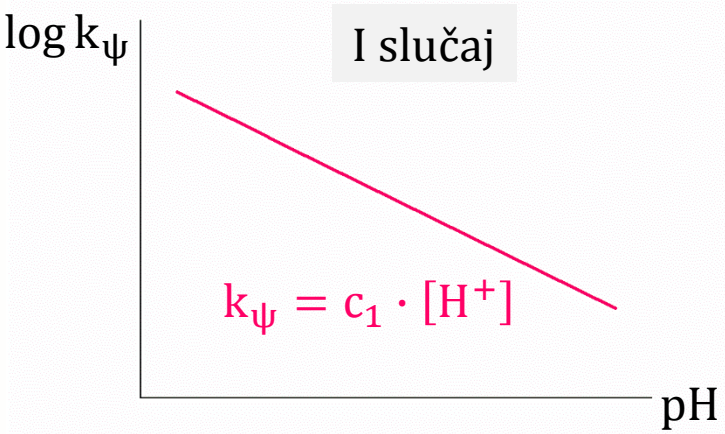
$$k_\psi = k_0$$

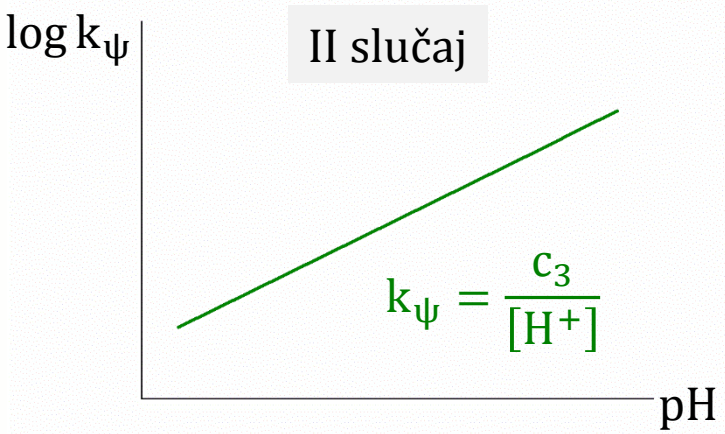
$$\log k_\psi = \log k_0$$

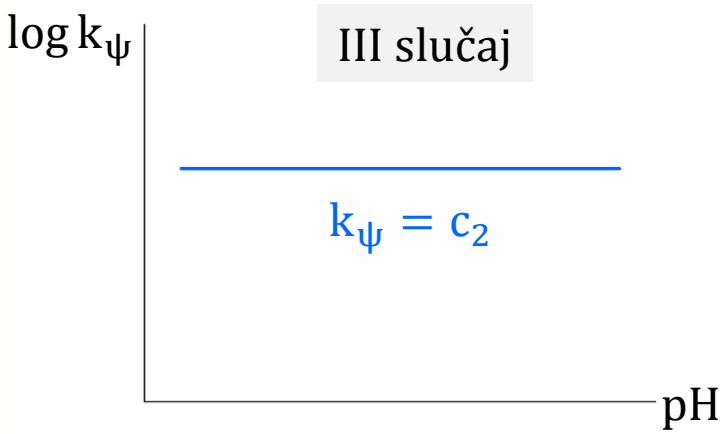


Zavisnost konstante k_ψ od pH

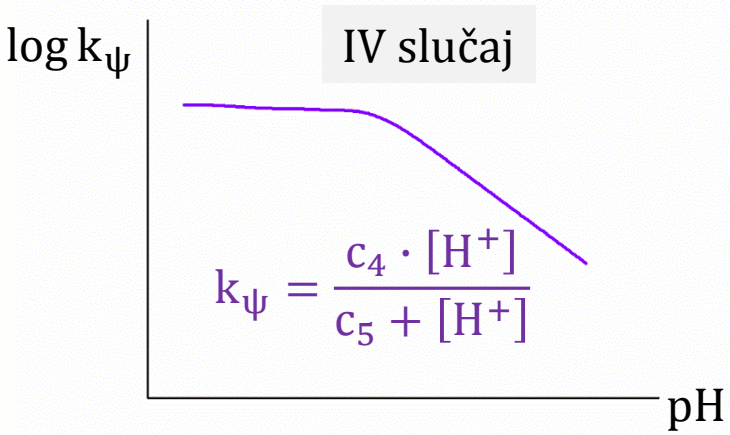
Pored navedenih jednostavnih funkcionalnih zavisnosti k_ψ od pH:

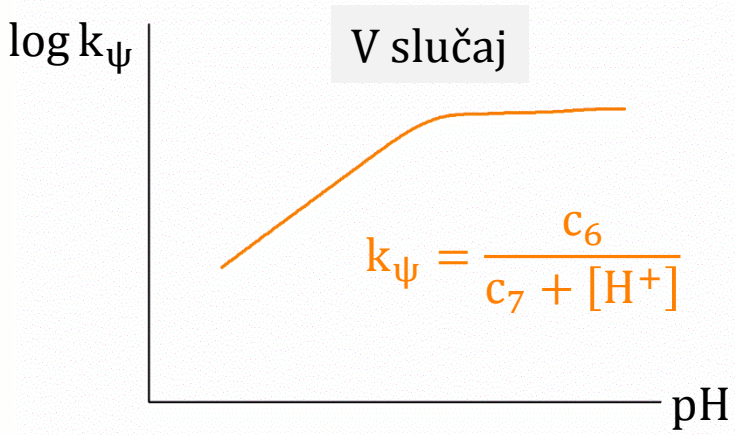






mogu se javiti i daleko kompleksnije:





IV slučaj: kisela kataliza gde se protonovani supstrat prevodi u produkat

Može se predstaviti sledećim mehanizmom:

$$S + H^+ \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} SH^+ \quad \text{brza ravnoteža}$$

$$SH^+ \xrightarrow{k_2} P + H^+ \quad \text{spor stupanj}$$

Brzina procesa je tada jednaka:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2 \cdot [SH^+] \qquad [SH^+] = f_{SH^+} \cdot [S]_T$$

Dok iz brze ravnoteže sledi:

$$k_1 \cdot [S] \cdot [H^+] = k_{-1} \cdot [SH^+]$$

$$\frac{k_{-1}}{k_1} = \frac{[S] \cdot [H^+]}{[SH^+]} = K_a \qquad \boxed{\frac{[S]}{[SH^+]} = \frac{K_a}{[H^+]}}$$

Ako se koncentracija SH^+ predstavi kao udeo u ukupnoj koncentraciji supstrata:

$$f_{SH^+} = \frac{[SH^+]}{[S]_T} = \frac{[SH^+]}{[S] + [SH^+]}$$

$$f_{SH^+} = \frac{\frac{[SH^+]}{[SH^+]}}{\boxed{\frac{[S]}{[SH^+]}} + \frac{[SH^+]}{[SH^+]}}$$

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

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

IV slučaj: kisela kataliza gde se protonovani supstrat prevodi u produkat

Može se predstaviti sledećim mehanizmom:

$$S + H^+ \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} SH^+ \quad \text{brza ravnoteža}$$

$$SH^+ \xrightarrow{k_2} P + H^+ \quad \text{spor stupanj}$$

Brzina procesa je tada jednaka:

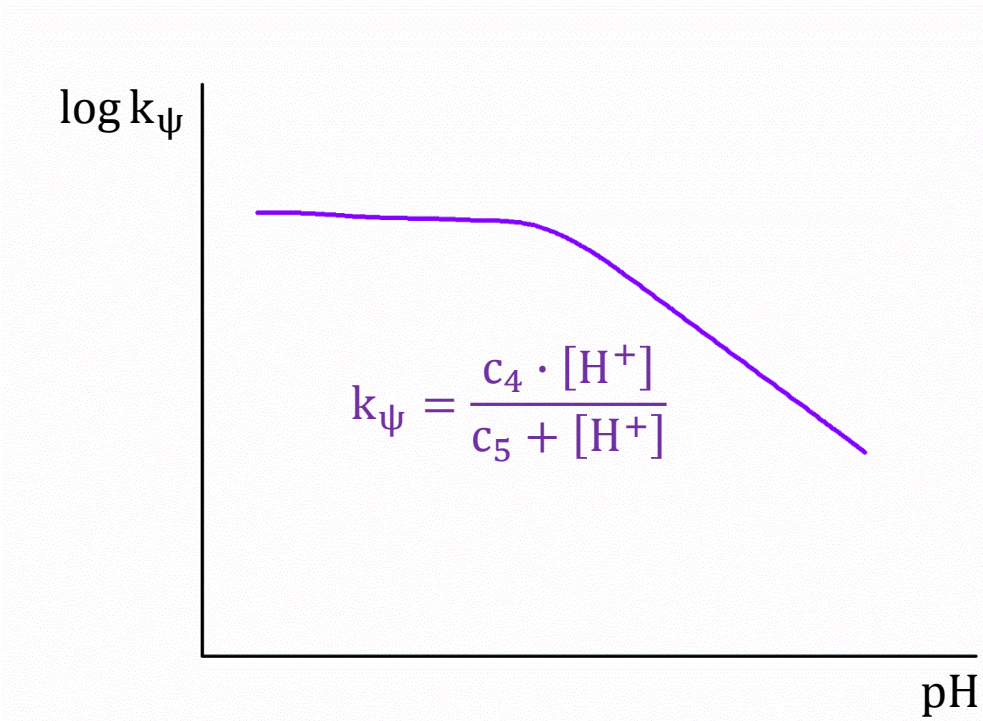
$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2 \cdot f_{SH^+} \cdot [S]_T$$

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

$$v = \boxed{k_2 \cdot \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]}} \cdot [S]_T$$

k_ψ

$$\boxed{k_\psi = k_2 \cdot \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]}}$$



V slučaj: bazna kataliza deprotonovani supstrat se prevodi u produkat

Može se predstaviti sledećim mehanizmom:

$$S + H^+ \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} SH^+ \qquad \text{brza ravnoteža}$$

$$S \xrightarrow{k_2} P \qquad \text{spor stupanj}$$

Brzina procesa je tada jednaka:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2 \cdot [S] \qquad [S] = f_S \cdot [S]_T$$

Dok iz brze ravnoteže sledi:

$$k_1 \cdot [S] \cdot [H^+] = k_{-1} \cdot [SH^+]$$

$$\frac{k_{-1}}{k_1} = \frac{[S] \cdot [H^+]}{[SH^+]} = K_a \qquad \boxed{\frac{[S]}{[SH^+]} = \frac{K_a}{[H^+]}}$$

Ako se koncentracija S predstavi kao udeo u ukupnoj koncentraciji supstrata:

$$f_S = \frac{[S]}{[S]_T} = \frac{[S]}{[S] + [SH^+]} = \frac{\frac{[S]}{[SH^+]}}{\frac{[S]}{[SH^+]} + \frac{[SH^+]}{[SH^+]}}$$

$$f_S = \frac{\frac{K_a}{[H^+]}}{\frac{K_a}{[H^+]} + 1}$$

$$f_S = \frac{K_a}{K_a + [H^+]}$$

V slučaj: bazna kataliza deprotonovani supstrat se prevodi u produkat

Može se predstaviti sljedećim mehanizmom:

$$S + H^+ \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} SH^+ \qquad \text{brza ravnoteža}$$

$$S \xrightarrow{k_2} P \qquad \text{spor stupanj}$$

Brzina procesa je tada jednaka:

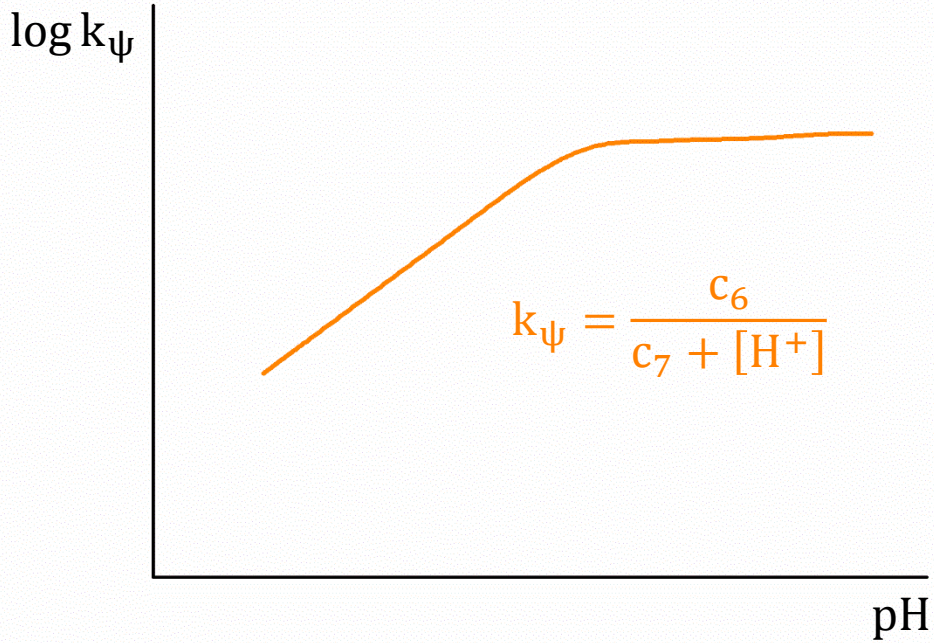
$$v = k_2 \cdot f_S \cdot [S]_T$$

$$f_S = \frac{K_a}{K_a + [H^+]}$$

$$v = \boxed{k_2 \cdot \frac{K_a}{K_a + [H^+]}} \cdot [S]_T$$

k_ψ

$$k_\psi = k_2 \cdot \frac{K_a}{K_a + [H^+]}$$



Alternativni mehanizam za IV slučaj kod koga dolazi do promene odlučujućeg stupnja u mehanizmu

Može se predstaviti sledećim mehanizmom:

$$S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \boxed{X}$$ ne zavisi od pH

Van't Hoff-ov intermedijer

$$\boxed{X} + H^+ \xrightarrow{k_2} P(+H^+)$$

Brzina procesa je tada jednaka:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2 \cdot [X] \cdot [H^+]$$

Nakon smene izraz za brzinu dobija oblik:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1} + k_2 \cdot [H^+]} \cdot [S] \cdot [H^+]$$

Za Van't Hoff-ov intermedijer važi:

$$\frac{d[X]}{dt} = 0$$

$$k_1 \cdot [S] - k_{-1} \cdot [X] - k_2 \cdot [X] \cdot [H^+] = 0$$

$$k_1 \cdot [S] = k_{-1} \cdot [X] + k_2 \cdot [X] \cdot [H^+]$$

$$k_1 \cdot [S] = (k_{-1} + k_2 \cdot [H^+]) \cdot [X]$$

$$[X] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2 \cdot [H^+]} \cdot [S]$$

Alternativni mehanizam za IV slučaj kod koga dolazi do promene odlučujućeg stupnja u mehanizmu

Odnosno:

$$v = \boxed{\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [H^+]}{k_{-1} + k_2 \cdot [H^{+-}]}} \cdot [S]$$

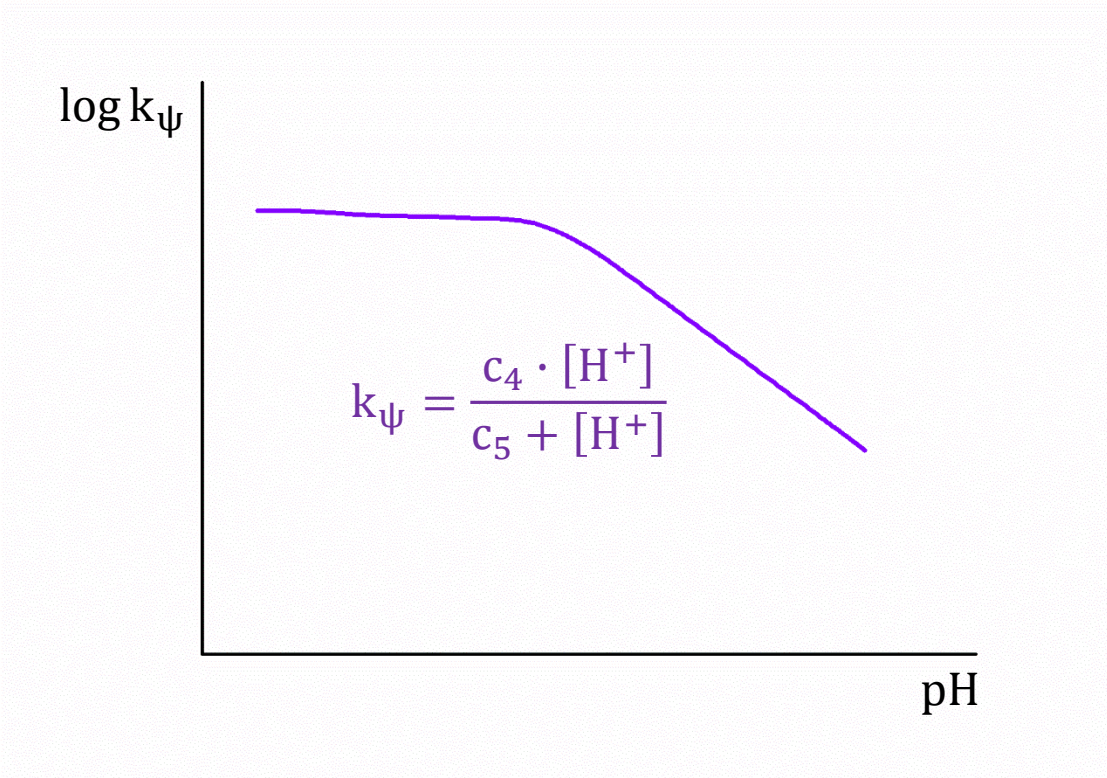
k_ψ

Sledi da je prividna konstanta brzine:

$$k_\psi = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [H^+]}{k_{-1} + k_2 \cdot [H^{+-}]}$$

$$k_\psi = \frac{\frac{k_1 \cdot k_2}{k_2} \cdot [H^+]}{\frac{k_{-1}}{k_2} + [H^{+-}]}$$

$$\boxed{k_\psi = \frac{k_1 \cdot [H^+]}{\frac{k_{-1}}{k_2} + [H^{+-}]}}$$



Alternativni mehanizam za V slučaj kod koga dolazi do promene odlučujućeg stupnja u mehanizmu

Može se predstaviti sledećim mehanizmom:

$$S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \boxed{X}$$ ne zavisi od pH

Van't Hoff-ov intermedijer

$$\boxed{X} + OH^- \xrightarrow{k_2} P(+OH^-)$$

Brzina procesa je tada jednaka:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2 \cdot [X] \cdot [OH^-]$$

Nakon smene izraz za brzinu dobija oblik:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1} + k_2 \cdot [OH^-]} \cdot [S] \cdot [OH^-]$$

Za Van't Hoff-ov intermedijer važi:

$$\frac{d[X]}{dt} = 0$$

$$k_1 \cdot [S] - k_{-1} \cdot [X] - k_2 \cdot [X] \cdot [OH^-] = 0$$

$$k_1 \cdot [S] = k_{-1} \cdot [X] + k_2 \cdot [X] \cdot [OH^-]$$

$$k_1 \cdot [S] = (k_{-1} + k_2 \cdot [OH^-]) \cdot [X]$$

$$[X] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2 \cdot [OH^-]} \cdot [S]$$

Alternativni mehanizam za V slučaj kod koga dolazi do promene odlučujućeg stupnja u mehanizmu

Odnosno:

$$v = \underbrace{\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [OH^-]}{k_{-1} + k_2 \cdot [OH^-]}}_{k_\psi} \cdot [S]$$

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$$

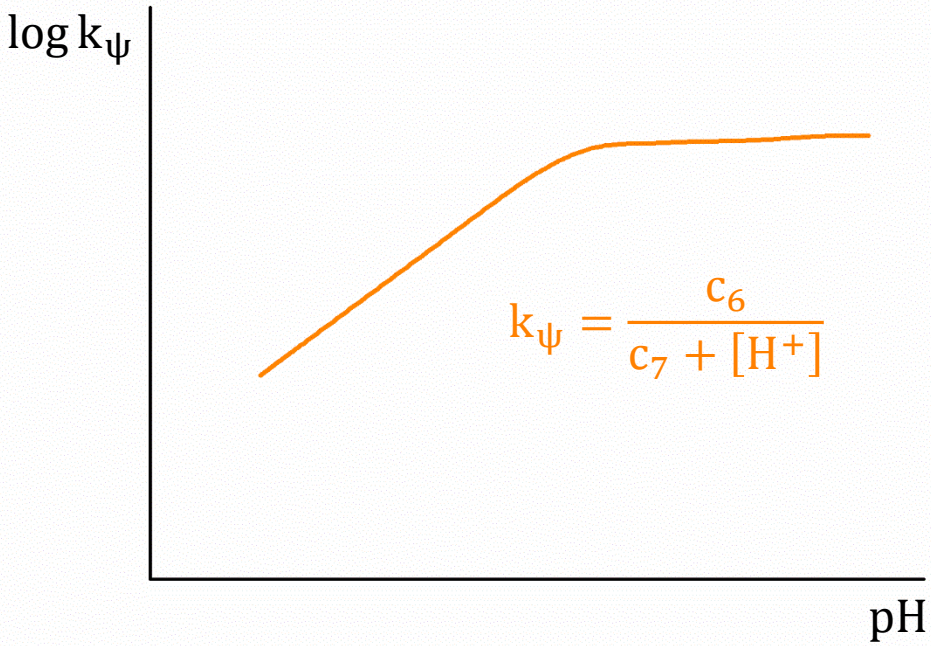
$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$$

Sledi da je prividna konstanta brzine:

$$k_\psi = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot \frac{K_w}{[H^+]}}{k_{-1} + k_2 \cdot \frac{K_w}{[H^+]}}$$

$$k_\psi = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot K_w}{k_{-1} \cdot [H^+] + k_2 \cdot K_w}$$

$$k_\psi = \frac{\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot K_w}{k_{-1}}}{[H^+] + \frac{k_2 \cdot K_w}{k_{-1}}}$$



Generalni i specifični mehanizmi kisele katalize

Detaljnije razmatranje mehanizama generalne i specifične katalize:

1. PROTONOVANI SUPSTRAT DAJE PROTON RASTVARAČU

2. PROTONOVANI SUPSTRAT DAJE PROTON BAZI

U okviru svakog mehanizma, a na osnovu vrednosti konstanti brzina, mogu se razlikovati dva podslučaja u kojima se protonovani supstrat javlja kao:

- *Arrhenius*-ov intermedijer

ili

- *Van't Hoff*-ov intermedijer

1. PROTONOVANI SUPSTRAT DAJE PROTON RASTVARAČU

Mehanizam ovog procesa može se predstaviti na sledeći način:

$$BH^+ + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} SH^+ + B$$

$$SH^+ + H_2O \xrightarrow{k_2} P + H_3O^+$$

$$BH^+ + H_2O \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} H_3O^+ + B$$

1. (a) ***Arrhenius*-ov** ⟵ Intermedijer SH^+ ⟶ **1. (b)** ***Van't Hoff*-ov**

1. (a) SH^+ (*Arrhenius* intermedijer) daje proton rastvaraču

Mehanizam procesa:

$$BH^+ + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} SH^+ + B$$

$$SH^+ + H_2O \overset{k_2}{\rightarrow} P + H_3O^+$$

$$BH^+ + H_2O \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} H_3O^+ + B$$

SH^+ je intermedijer *Arrhenius*-ovog tipa ako je:

$$k_{-1} \cdot [SH^+] \cdot [B] \gg k_2 \cdot [SH^+]$$

Tako da za prvi stupanj mehanizma važi:

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

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

$$K_I = \frac{[SH^+] \cdot [B]}{[BH^+] \cdot [S]}$$

Potrebno je uvesti sledeće aproksimacije:

$$[BH^+]_0 = [BH^+] + [SH^+]$$

$$[S]_0 = [S] + [SH^+]$$

$[BH^+] \gg [S]$

Za trenutne koncentracije BH^+ i S važi:

$$[BH^+] = [BH^+]_0 - [SH^+] \approx [BH^+]_0$$

$$[S] = [S]_0 - [SH^+]$$

1. (a) SH^+ (*Arrhenius* intermedijer) daje proton rastvaraču

Mehanizam procesa:

$$BH^+ + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} SH^+ + B$$

$$SH^+ + H_2O \overset{k_2}{\rightarrow} P + H_3O^+$$

$$BH^+ + H_2O \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} H_3O^+ + B$$

Brzina procesa:

$$v = k_2 \cdot [SH^+]$$

Zamenom u izraz za K_I dobija se:

$$K_I = \frac{[SH^+] \cdot [B]}{[BH^+]_0 \cdot ([S]_0 - [SH^+])}$$

Iz gore navedenog izraza možemo izraziti koncentraciju protonovanog supstrata:

$$K_I \cdot [BH^+]_0 \cdot ([S]_0 - [SH^+]) = [SH^+] \cdot [B]$$

$$K_I \cdot [BH^+]_0 \cdot [S]_0 - K_I \cdot [BH^+]_0 \cdot [SH^+] = [SH^+] \cdot [B]$$

$$K_I \cdot [BH^+]_0 \cdot [S]_0 = (K_I \cdot [BH^+]_0 + [B]) \cdot [SH^+]$$

$$[SH^+] = \frac{K_I \cdot [BH^+]_0 \cdot [S]_0}{K_I \cdot [BH^+]_0 + [B]}$$

1. (a) SH^+ (*Arrhenius* intermedijer) daje proton rastvaraču

Mehanizam procesa:

$$BH^+ + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} SH^+ + B$$

$$SH^+ + H_2O \overset{k_2}{\rightarrow} P + H_3O^+$$

$$BH^+ + H_2O \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} H_3O^+ + B$$

Brzina procesa:

$$v = k_2 \cdot [SH^+]$$

$$[SH^+] = \frac{K_I \cdot [BH^+]_0 \cdot [S]_0}{K_I \cdot [BH^+]_0 + [B]}$$

Iz trećeg stupnja:

$$k_3 \cdot [BH^+] = k_{-3} \cdot [H^+] \cdot [B]$$

$$\frac{k_3}{k_{-3}} = \frac{[H^+] \cdot [B]}{[BH^+]}$$

$$K_{III} = \frac{[H^+] \cdot [B]}{[BH^+]}$$

$$[B] = K_{III} \cdot \frac{[BH^+]}{[H^+]} = K_{III} \cdot \frac{[BH^+]_0}{[H^+]}$$

Nakon zamene:

$$[SH^+] = \frac{K_I \cdot [BH^+]_0 \cdot [S]_0}{K_I \cdot [BH^+]_0 + K_{III} \cdot \frac{[BH^+]_0}{[H^+]}}$$

1. (a) SH^+ (*Arrhenius* intermedijer) daje proton rastvaraču

Mehanizam procesa:

$$BH^+ + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} SH^+ + B$$

$$SH^+ + H_2O \overset{k_2}{\rightarrow} P + H_3O^+$$

$$BH^+ + H_2O \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} H_3O^+ + B$$

Brzina procesa:

$$v = k_2 \cdot [SH^+]$$

$[H^+] \uparrow$
Brzina raste do:
$v_{max} = k_2 \cdot [S]_0$

$$[SH^+] = \frac{K_I \cdot [S]_0}{K_I + \frac{K_{III}}{[H^+]}}$$

$$[SH^+] = \frac{K_I \cdot [S]_0 \cdot [H^+]}{K_I \cdot [H^+] + K_{III}}$$

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

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

$$v = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [S]_0 \cdot [H^+]}{k_1 \cdot [H^+] + K_{III} \cdot k_{-1}}$$

Primer **specifične katalize**
Brzina zavisi samo od koncentracije H^+ jona

1. (b) SH^+ (*Van't Hoff* intermedijer) daje proton rastvaraču

Mehanizam procesa:

$$BH^+ + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} SH^+ + B$$

$$SH^+ + H_2O \xrightarrow{k_2} P + H_3O^+$$

$$BH^+ + H_2O \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} H_3O^+ + B$$

SH^+ je intermedijer *Van't Hoff*-ovog tipa ako je:

$$k_2 \cdot [SH^+] \gg k_{-1} \cdot [SH^+] \cdot [B]$$

Sledi da je:

$$\frac{d[SH^+]}{dt} = 0$$

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

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

Potrebno je uvesti sledeće aproksimacije:

$$[BH^+]_0 = [BH^+] + [SH^+]$$
$$[S]_0 = [S] + [SH^+]$$

$$[BH^+] \gg [S]$$

Trenutne koncentracije BH^+ i S su:

$$[BH^+] = [BH^+]_0 - [SH^+] \approx [BH^+]_0$$
$$[S] = [S]_0 - [SH^+]$$

1. (b) SH^+ (*Van't Hoff* intermedijer) daje proton rastvaraču

Mehanizam procesa:

$$BH^+ + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} SH^+ + B$$

$$SH^+ + H_2O \xrightarrow{k_2} P + H_3O^+$$

$$BH^+ + H_2O \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} H_3O^+ + B$$

Brzina procesa:

$$v = k_2 \cdot [SH^+]$$

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

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

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

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

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

$$v = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [BH^+]_0 \cdot [S]_0}{k_1 \cdot [BH^+]_0 + k_2}$$

Primer **opšte katalize**
Brzina zavisi od $[BH^+]_0$

2. PROTONOVANI SUPSTRAT DAJE PROTON BAZI

Mehanizam ovog procesa može se predstaviti na sledeći način:

$$BH^+ + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} SH^+ + B$$

$$SH^+ + B \xrightarrow{k_2} P + BH^+$$

$$BH^+ + H_2O \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} H_3O^+ + B$$

1. (a) *Arrhenius*-ov — Intermedijer SH^+ — **1. (b) *Van't Hoff*-ov**

2. (a) SH^+ (*Arrhenius* intermedijer) daje proton bazi

Mehanizam procesa:

$$BH^+ + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} SH^+ + B$$

$$SH^+ + B \xrightarrow{k_2} P + BH^+$$

$$BH^+ + H_2O \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} H_3O^+ + B$$

Brzina procesa:

$$v = k_2 \cdot [SH^+] \cdot [B]$$

SH^+ je intermedijer *Arrhenius*-ovog tipa ako je:

$$k_{-1} \gg k_2$$

Tako da za prvi stupanj mehanizma važi:

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

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

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

Trenutne koncentracije BH^+ i S su:

$$[BH^+] = [BH^+]_0 - [SH^+] \approx [BH^+]_0$$

$$[S] = [S]_0 - [SH^+]$$

2. (a) SH^+ (*Arrhenius* intermedijer) daje proton bazi

Mehanizam procesa:

$$BH^+ + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} SH^+ + B$$

$$SH^+ + B \xrightarrow{k_2} P + BH^+$$

$$BH^+ + H_2O \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} H_3O^+ + B$$

Brzina procesa:

$$v = k_2 \cdot [SH^+] \cdot [B]$$

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

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

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

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

$$k_1 \cdot [S]_0 = \left(k_1 + k_{-1} \cdot \frac{[B]}{[BH^+]_0} \right) \cdot [SH^+]$$

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

2. (a) SH^+ (*Arrhenius* intermedijer) daje proton bazi

Mehanizam procesa:

$$BH^+ + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} SH^+ + B$$

$$SH^+ + B \xrightarrow{k_2} P + BH^+$$

$$BH^+ + H_2O \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} H_3O^+ + B$$

Brzina procesa:

$$v = k_2 \cdot [SH^+] \cdot [B]$$

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

$$[B] = K_{III} \cdot \frac{[BH^+]_0}{[H^+]}$$

$$v = k_2 \cdot \frac{k_1 \cdot [S]_0 \cdot K_{III} \cdot \frac{[BH^+]_0}{[H^+]}}{k_1 + k_{-1} \cdot \frac{K_{III}}{[H^+]}}$$

$$v = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [S]_0 \cdot [BH^+]_0}{k_1 \cdot \frac{[H^+]}{K_{III}} + k_{-1}}$$

Primer **opšte katalize** jer brzina zavisi i od $[H^+]$ i od $[BH^+]_0$

2. (b) SH^+ (*Van't Hoff* intermedijer) daje proton bazi

Mehanizam procesa:

$$BH^+ + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} SH^+ + B$$

$$SH^+ + B \xrightarrow{k_2} P + BH^+$$

$$BH^+ + H_2O \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} H_3O^+ + B$$

SH^+ je intermedijer *Van't Hoff*-ovog tipa ako je:

$$k_2 \gg k_{-1}$$

Sledi da je:

$$\frac{d[SH^+]}{dt} = 0$$

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

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

Trenutne koncentracije BH^+ i S su:

$$[BH^+] = [BH^+]_0 - [SH^+] \approx [BH^+]_0$$

$$[S] = [S]_0 - [SH^+]$$

2. (b) SH^+ (*Van't Hoff* intermedijer) daje proton bazi

Mehanizam procesa:

$$BH^+ + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} SH^+ + B$$

$$SH^+ + B \xrightarrow{k_2} P + BH^+$$

$$BH^+ + H_2O \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} H_3O^+ + B$$

Brzina procesa:

$$v = k_2 \cdot [SH^+] \cdot [B]$$

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

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

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

$$[SH^+] = \frac{k_1 \cdot [BH^+]_0 \cdot [S]_0}{k_1 \cdot [BH^+]_0 + \underbrace{(k_{-1} + k_2) \cdot [B]}_{\mathbf{k_2 \gg k_{-1}}}}$$

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

2. (b) SH^+ (*Van't Hoff* intermedijer) daje proton bazi

Mehanizam procesa:

$$BH^+ + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} SH^+ + B$$

$$SH^+ + B \xrightarrow{k_2} P + BH^+$$

$$BH^+ + H_2O \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} H_3O^+ + B$$

Brzina procesa:

$$v = k_2 \cdot [SH^+] \cdot [B]$$

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

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

$$[B] = K_{III} \cdot \frac{[BH^+]_0}{[H^+]}$$

$$v = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [BH^+]_0 \cdot [S]_0}{k_1 \cdot \frac{[H^+]}{K_{III}} + k_2}$$

Primer **opšte katalize** jer brzina zavisi i od $[H^+]$ i od $[BH^+]_0$

Mehanizmi kisele katalize

	Mehanizam	Intermedijer	Tip katalize
PROTONOVANI SUPSTRAT DAJE PROTON RASTVARAČU	$BH^+ + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} SH^+ + B$ $SH^+ + H_2O \xrightarrow{k_2} P + H_3O^+$ $BH^+ + H_2O \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} H_3O^+ + B$	*Arrhenius*	specifična
		Van't Hoff	opšta
PROTONOVANI SUPSTRAT DAJE PROTON BAZI	$BH^+ + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} SH^+ + B$ $SH^+ + B \xrightarrow{k_2} P + BH^+$ $BH^+ + H_2O \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} H_3O^+ + B$	*Arrhenius*	opšta
		Van't Hoff	opšta

Mehanizmi katalize bazama

	Mehanizam	Intermedijer	Tip katalize
SUPSTRAT UZIMA PROTON OD RASTVARAČA	$B + SH \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} S^- + BH^+$ $S^- + H_2O \overset{k_2}{\rightarrow} P + OH^-$ $B + H_2O \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} BH^+ + OH^-$	*Arrhenius*	specifična
		Van't Hoff	opšta
SUPSTRAT UZIMA PROTON OD KISELINE	$B + SH \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} S^- + BH^+$ $S^- + BH^+ \overset{k_2}{\rightarrow} P + B$ $B + H_2O \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} BH^+ + OH^-$	*Arrhenius*	opšta
		Van't Hoff	opšta