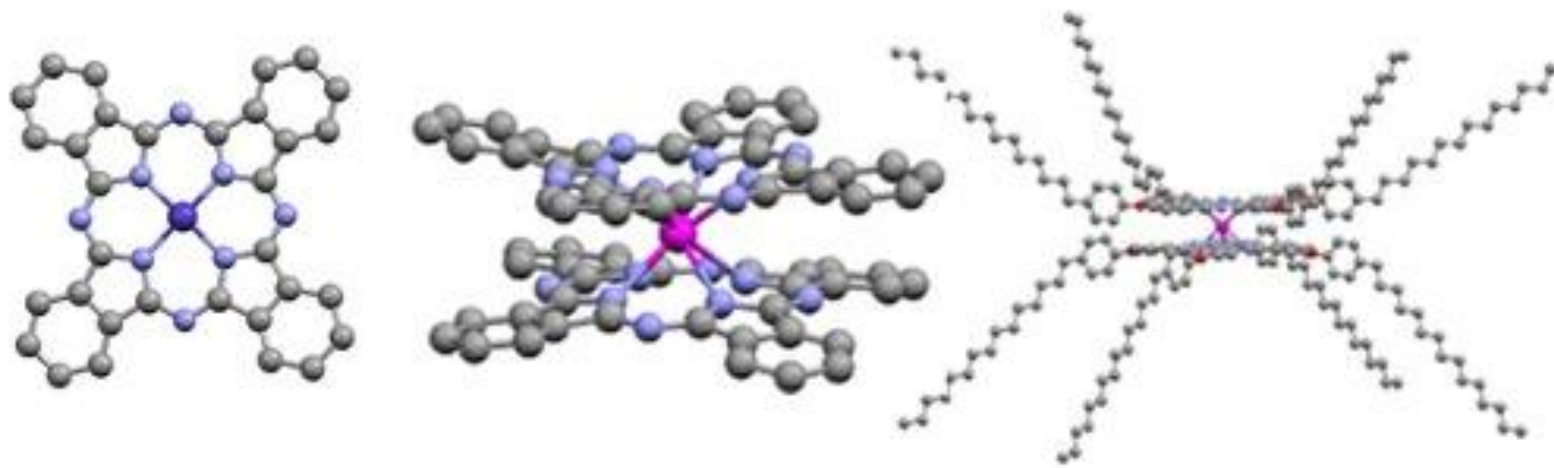


O niektórych sposobach udoskonalania procesów katalizowanych metalami i ich związkami

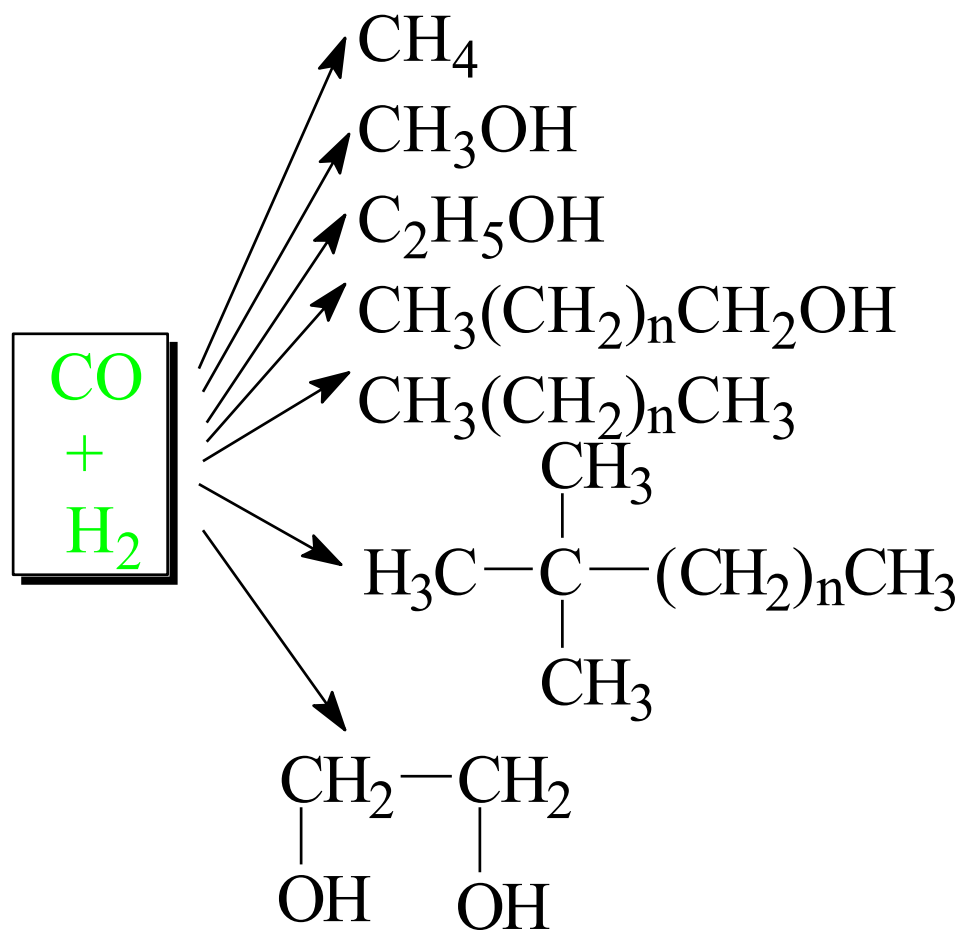


Procesy katalizowane kompleksami metali

Wybrane przykłady

Hydroodsiarczanie ropy naftowej	Re, Mo		
Hydroformylacja alkenów	Rh, Co		
Synteza kwasu octowego	Rh, Ir	Metateza alkenów i winylosilanów	Mo, W
Polimeryzacja monomerów winylowych	Ti + Al	Hydrosililowanie alkenów	Pt, Rh
Utlenianie węglowodorów	Co, Mn	ROMP, RCM	Rh, Ru
Synteza aldehydu octowego	Pd	Izomeryzacja alkenów	Ru, Rh
Synteza metakrylanu metylu	Pd	Aktywacja CO, N ₂ , CH ₄	Mo, Fe
Epoksydacja alkenów	W, V		
Asymetryczna epoksydacja alkoholi allilowych	Ti		
Asymetryczne uwodornienie	Rh, Ru		
Asymetryczna redukcja ketonów	Ru		
Asymetryczne dihydroksylowanie alkenów	Ti, Os		

Katalizatory a selektywność procesu Kierunki reakcji Fischera-Tropscha



Ni

CuO/ZnO/Cr₂O₃

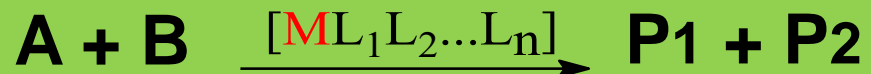
Rh + promotory

Co/Ru

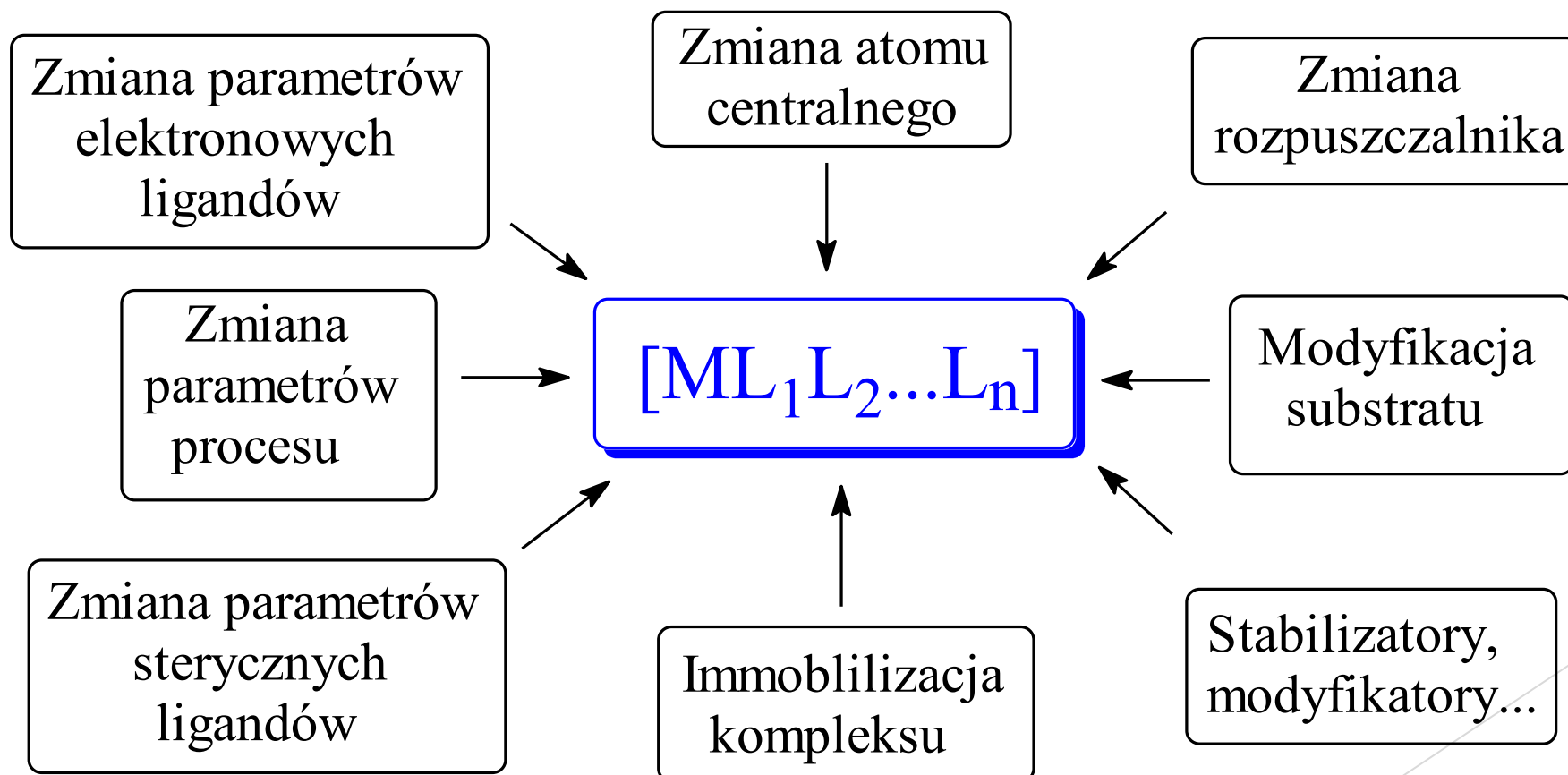
Fe + promotory

ThO₂

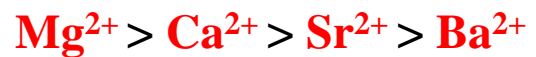
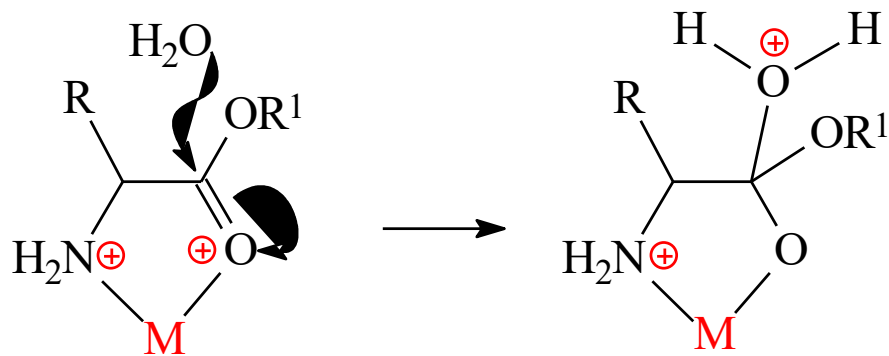
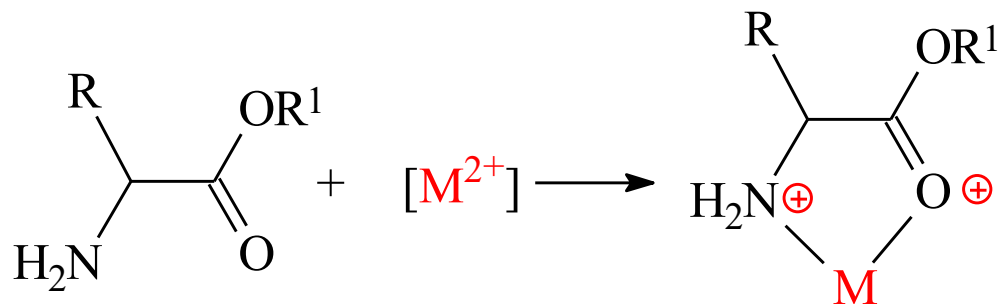
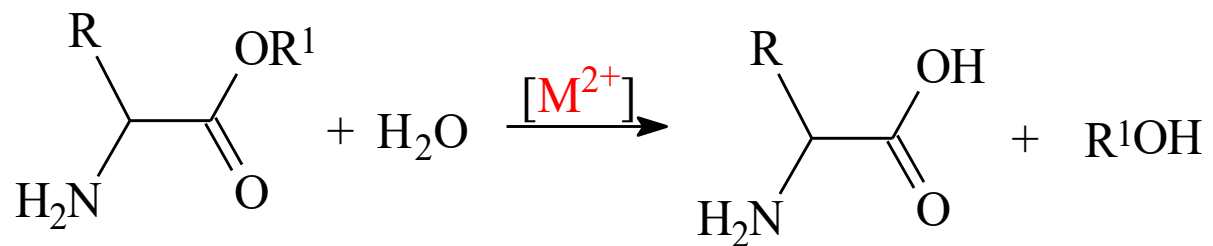
Rh/MgO



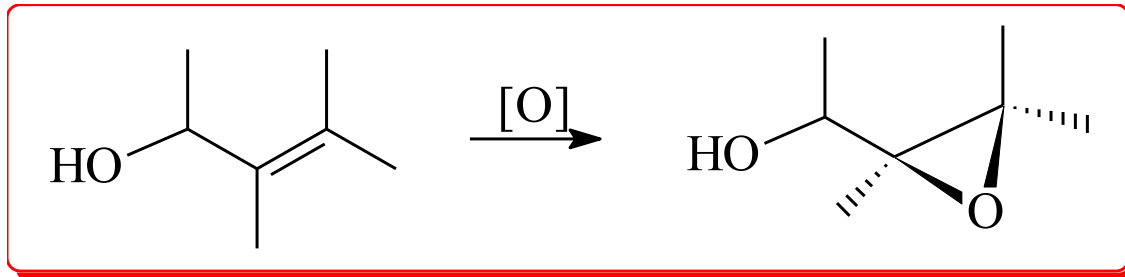
Co możemy zmienić w układzie substraty - katalizator
(kompleks metalu)?



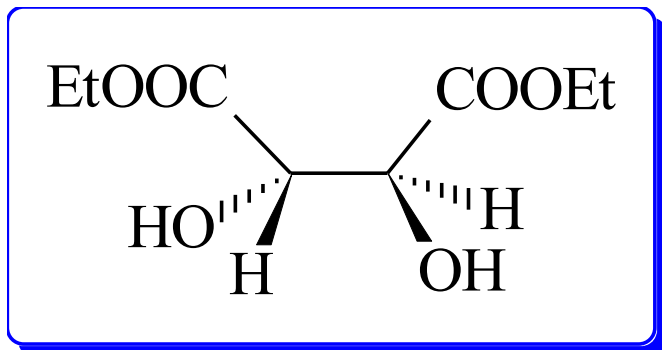
Zmiana atomu centralnego - wzrost szybkości reakcji



Zmiana atomu centralnego - spektakularny wzrost selektywności reakcji



[Ti], [Mo] lub [V] + *t*-BuOOH + winian dietylu

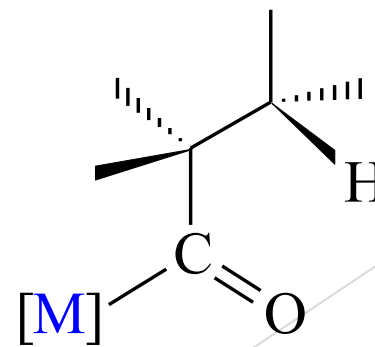
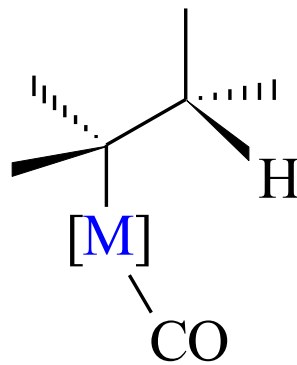
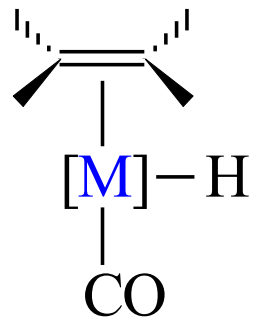
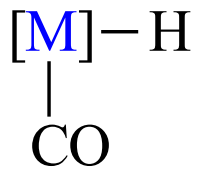
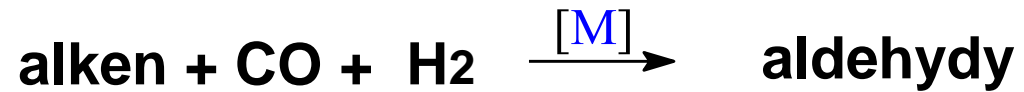


[Mo], [V] - e.e. (d.e.) < 10%

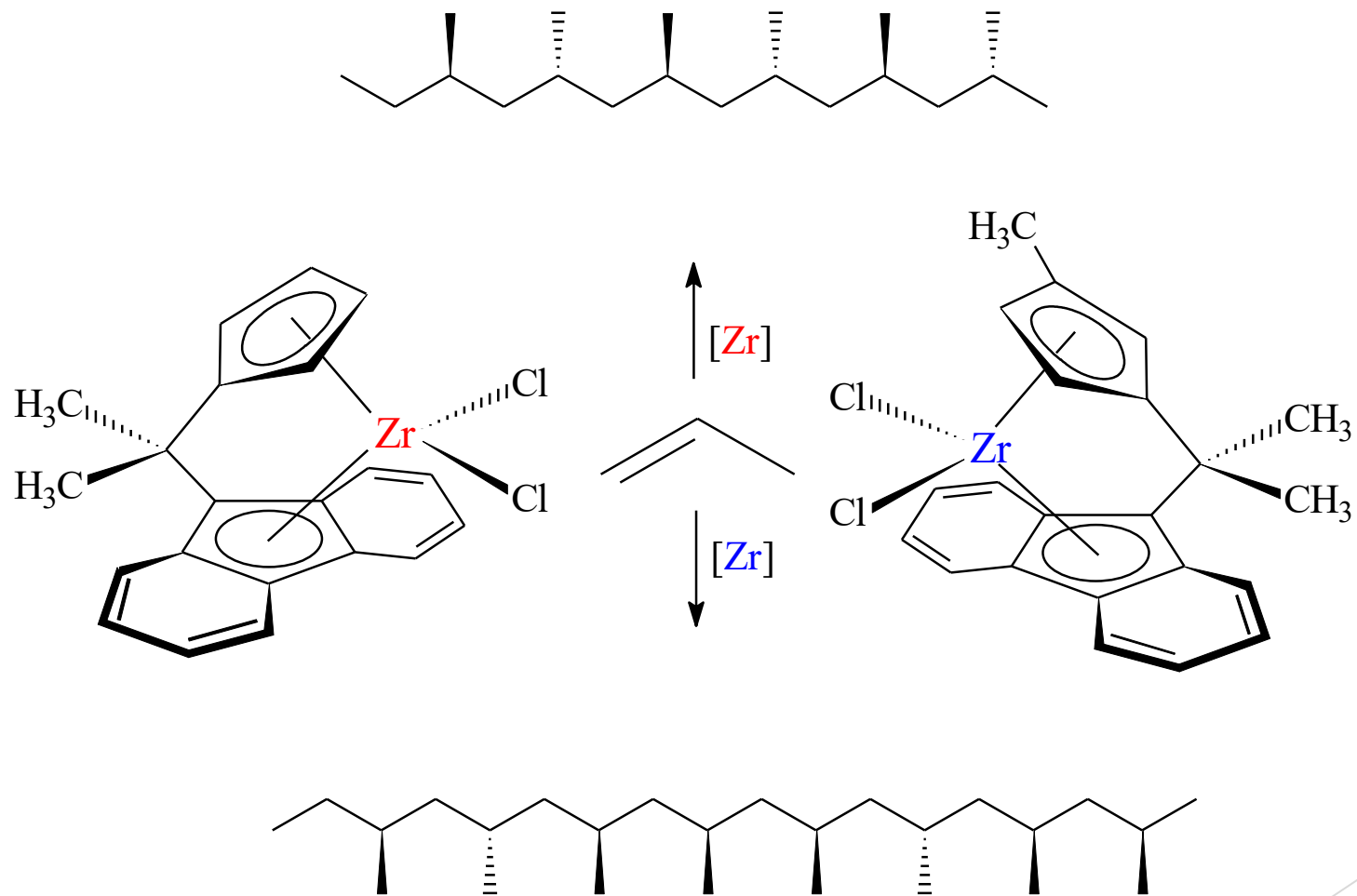
[Ti] - e.e. (d.e.) do 100% (90 -99)

[Ti(O-*i*Pr)₄] - *t*-BuOOH - winian dietylu

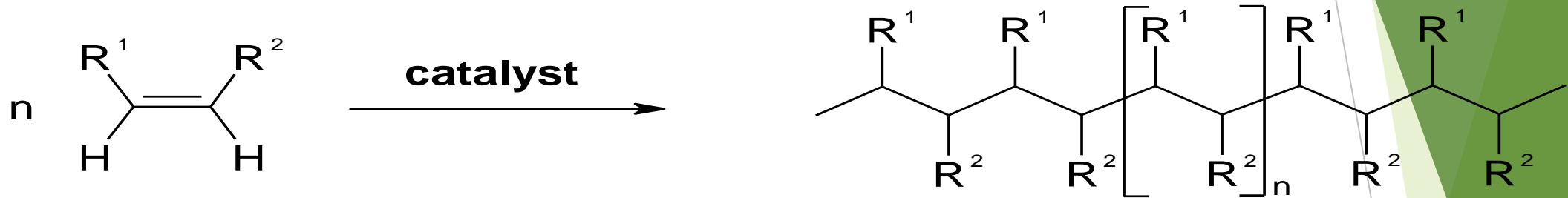
Zmiana atomu centralnego - wzrost szybkości i selektywności reakcji



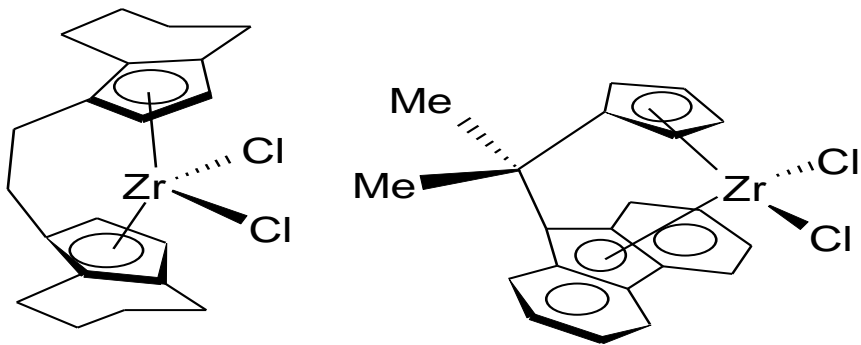
Zmiana parametru sterycznego liganda - zmiana kierunku reakcji



Catalytic Polymerization



Transition metal Catalysts for olefin polymerization

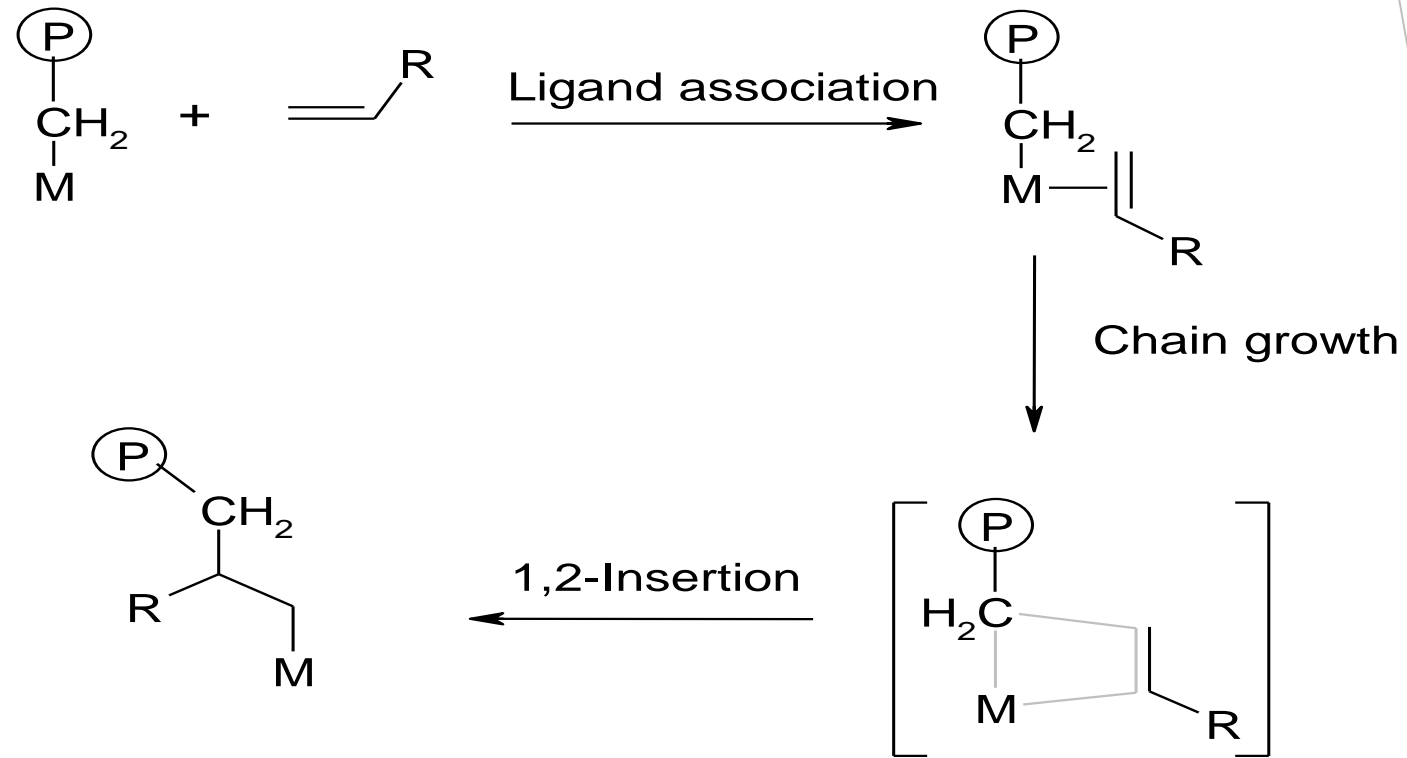


Metallocenes Catalyst
(Single-Site Catalyst)

$\text{CrO}_3/\text{silica}$
Phillips catalyst

$\text{TiCl}_4 + \text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3 = \beta\text{-TiCl}_3 + \text{AlCl}_3$
Zigler-Natta catalyst

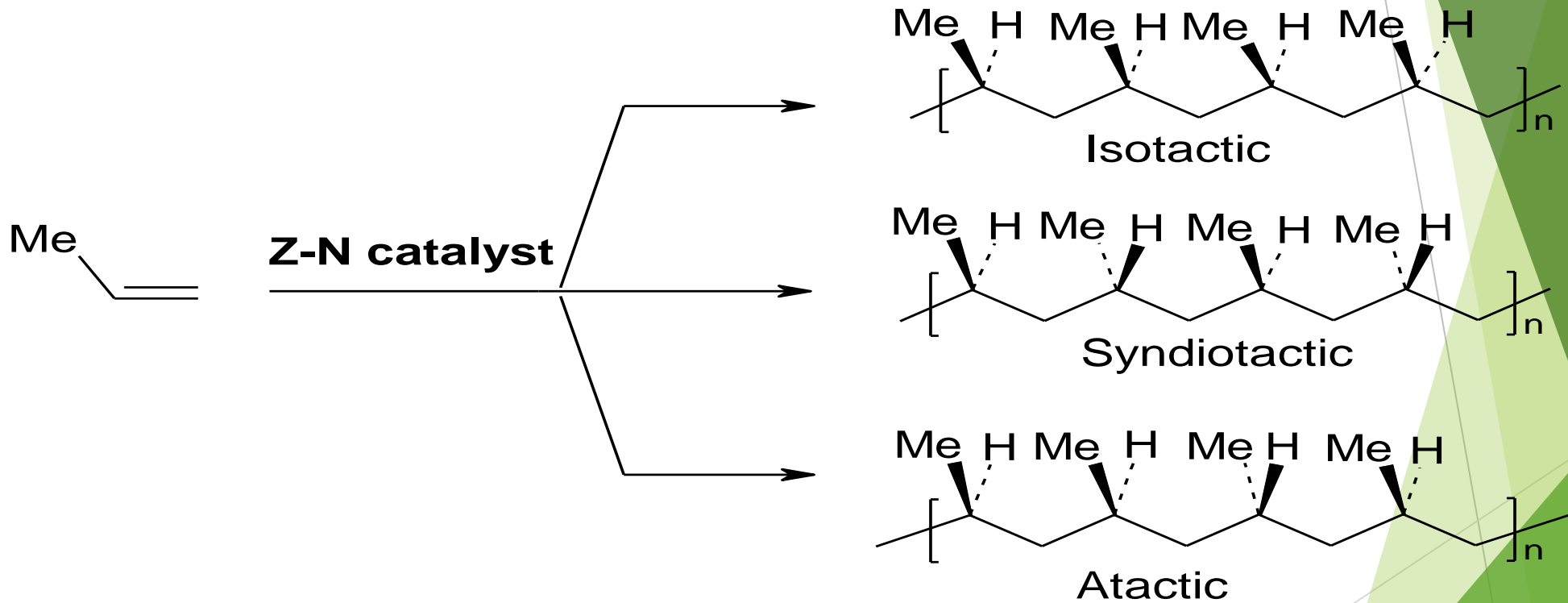
Polymerization Mechanism



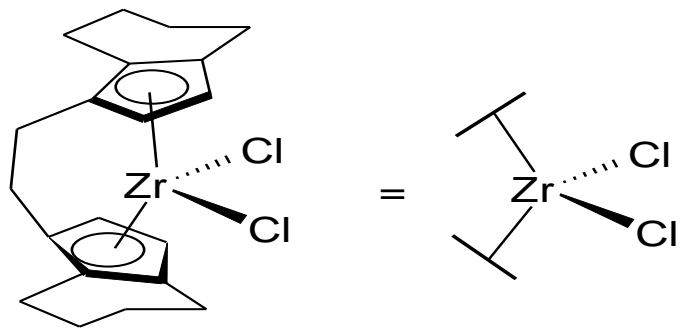
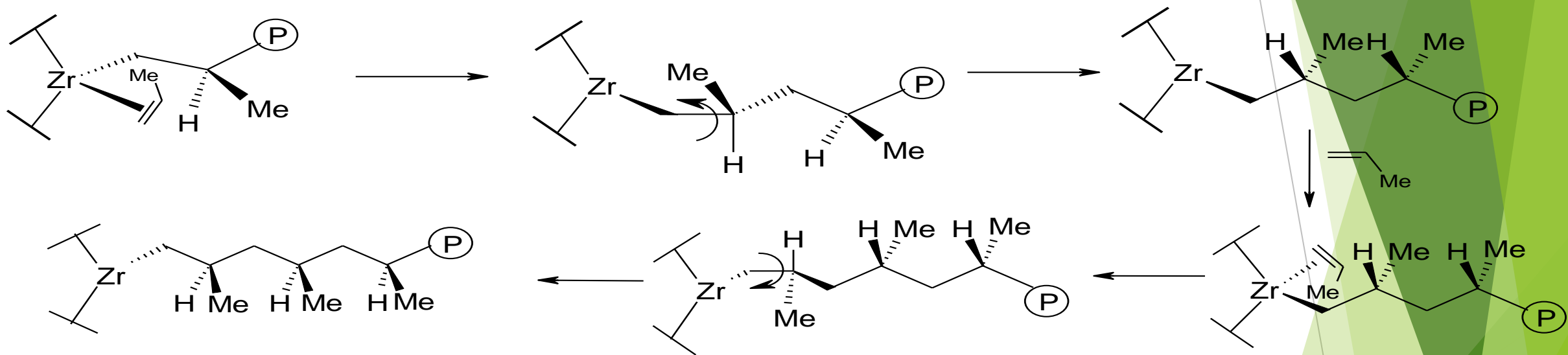
Propagation of polymer chain

What is the role of the metal (M)?

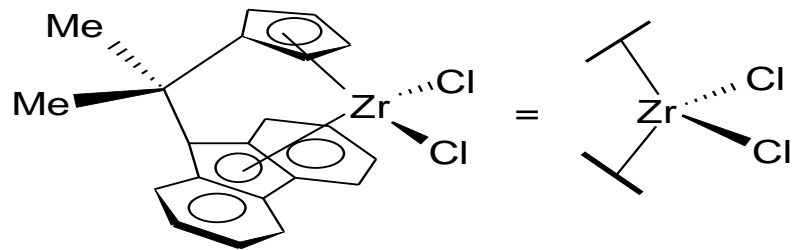
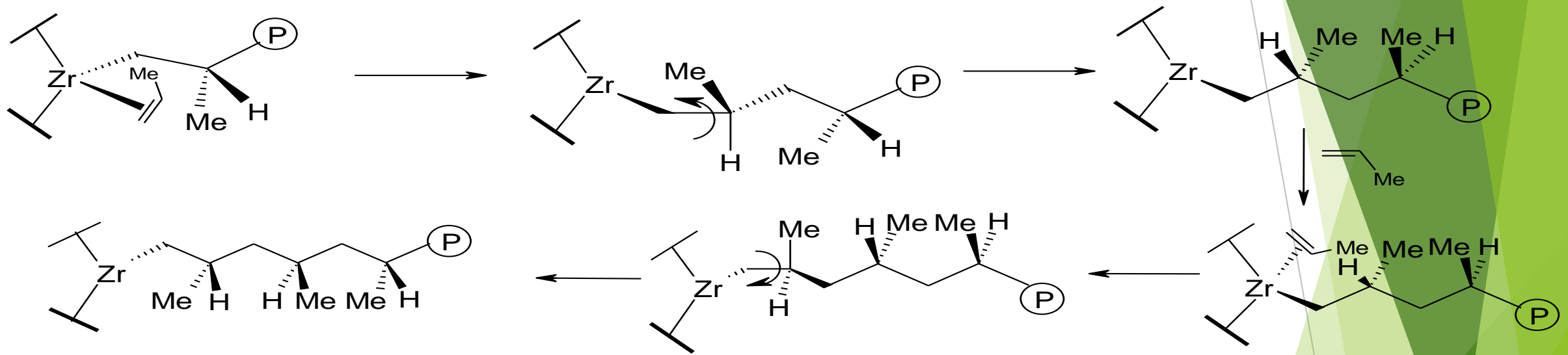
Stereochemistry of polypropylene (PP)



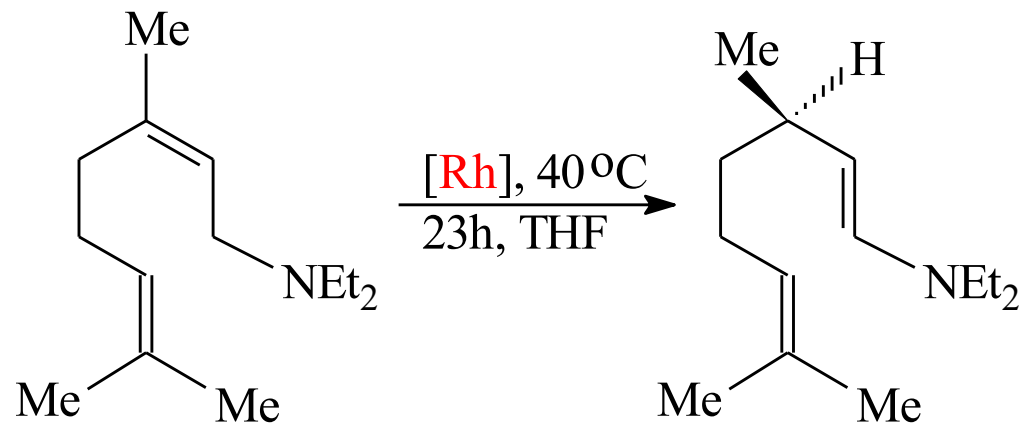
Mechanism for Isotactic Polymerization



Mechanism for Syndiotactic Polymerization

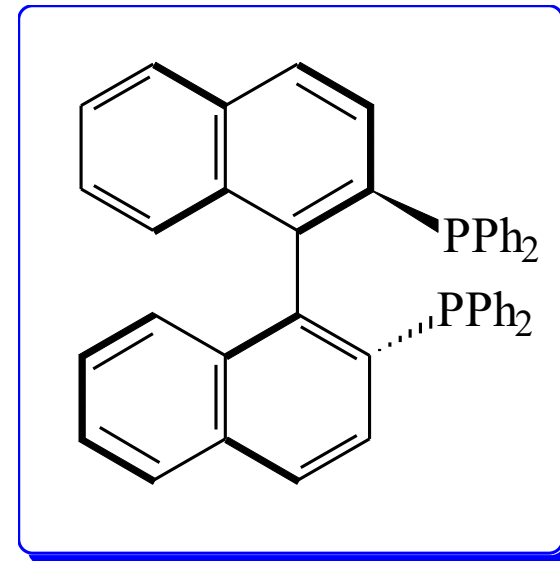


Zmiana parametru sterycznego liganda - spektakularna selektywność reakcji

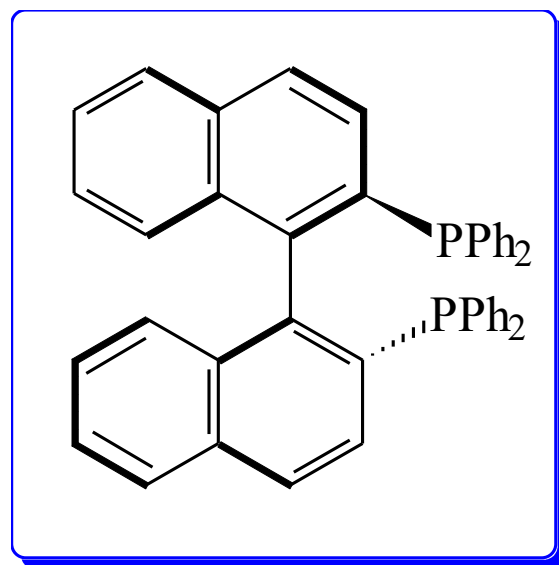
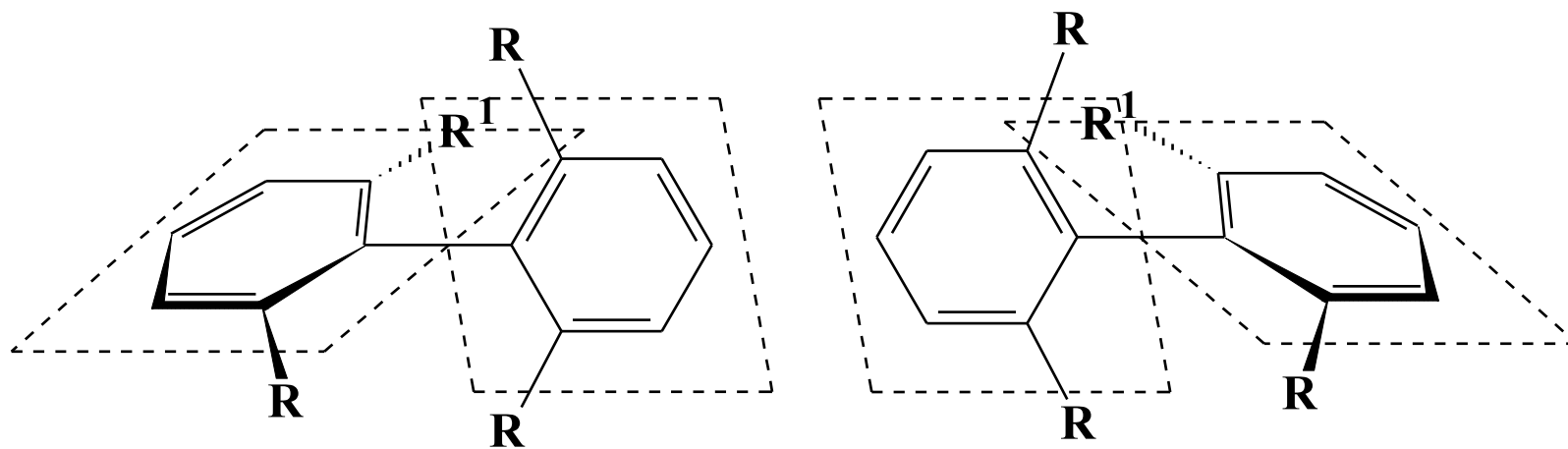


e.e. = 98%

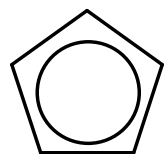
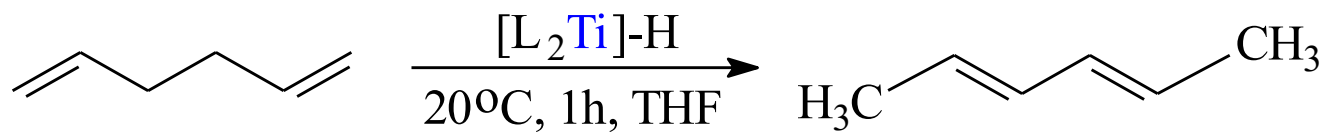
$[\text{Rh}] = [\text{Rh}((+)\text{-BINAP})(1,5\text{-COD})]\text{ClO}_4$



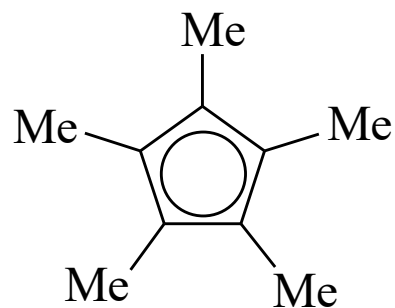
Ligandy o chiralności osiowej - pochodne bifenylu i binaftyłu



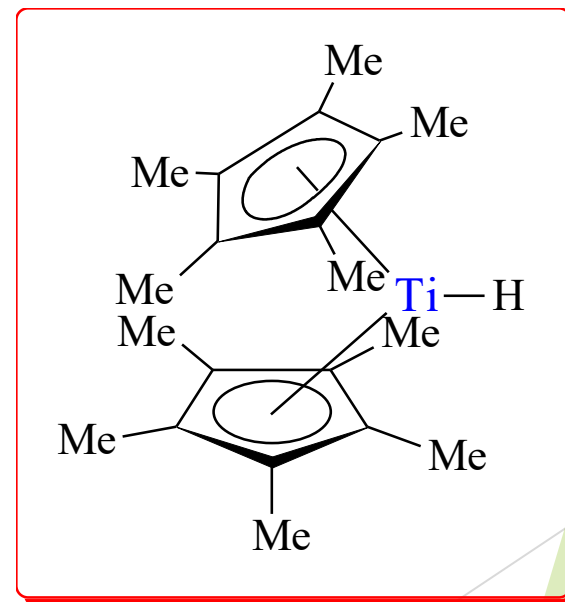
Zmiana parametru sterycznego liganda - niezwykła selektywność reakcji



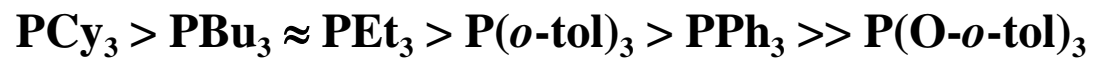
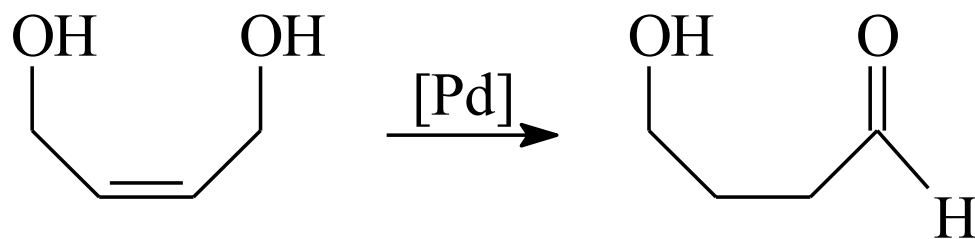
20%



99%



Zmiana parametrów elektronowych ligandów - wzrost szybkości i selektywności reakcji



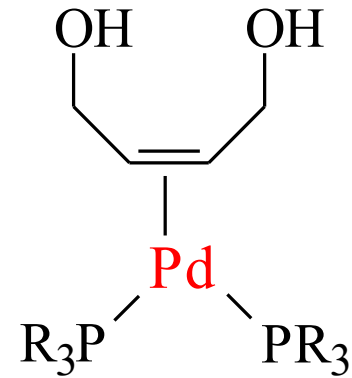
χ (parametr elektronowy)

0,3 4,2 5,6 10,5 12,9 28

Θ (parametr steryczny)

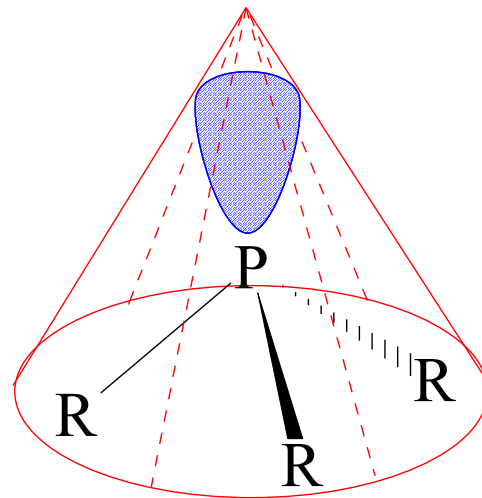
170 139 132 194 145 141

Wpływ liganda (χ) - stabilizacja związku pośredniego

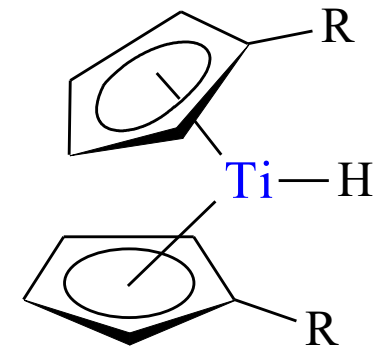
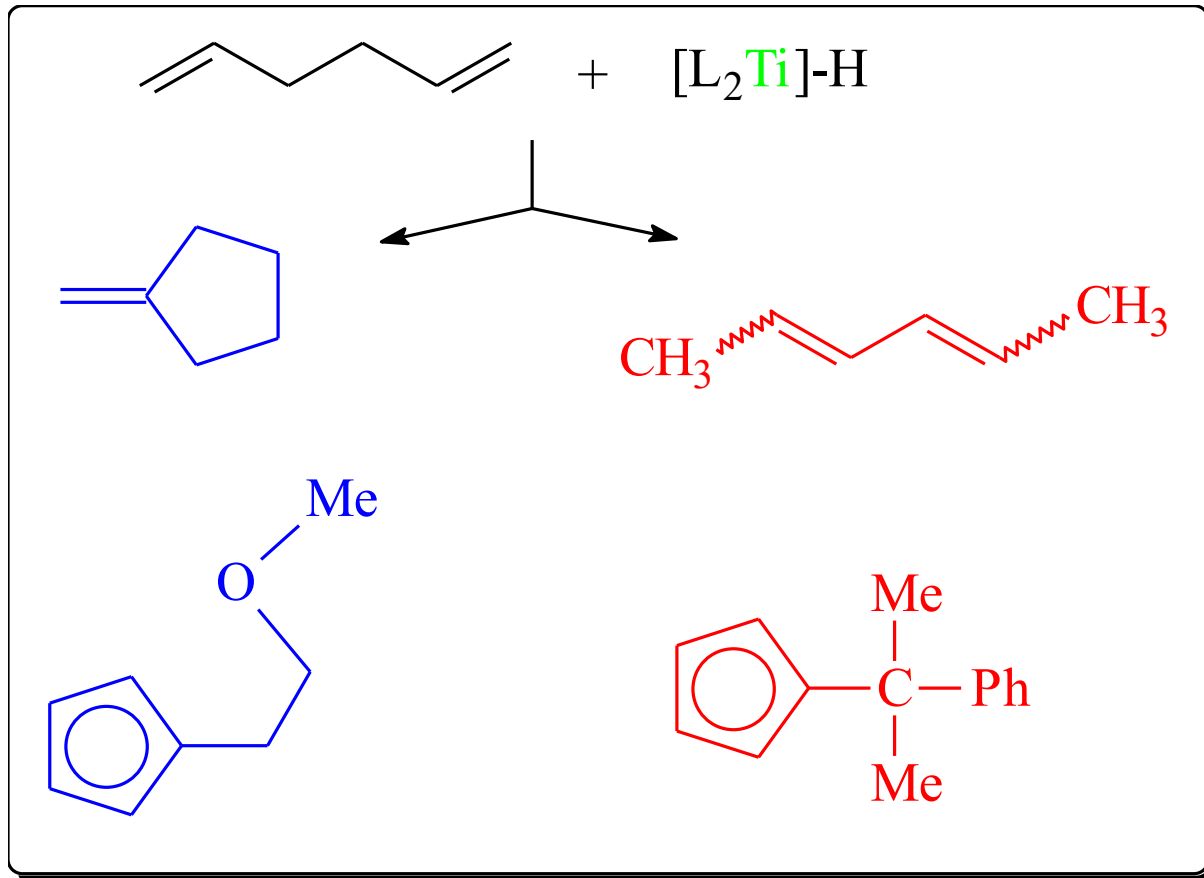


χ (parametr elektronowy);

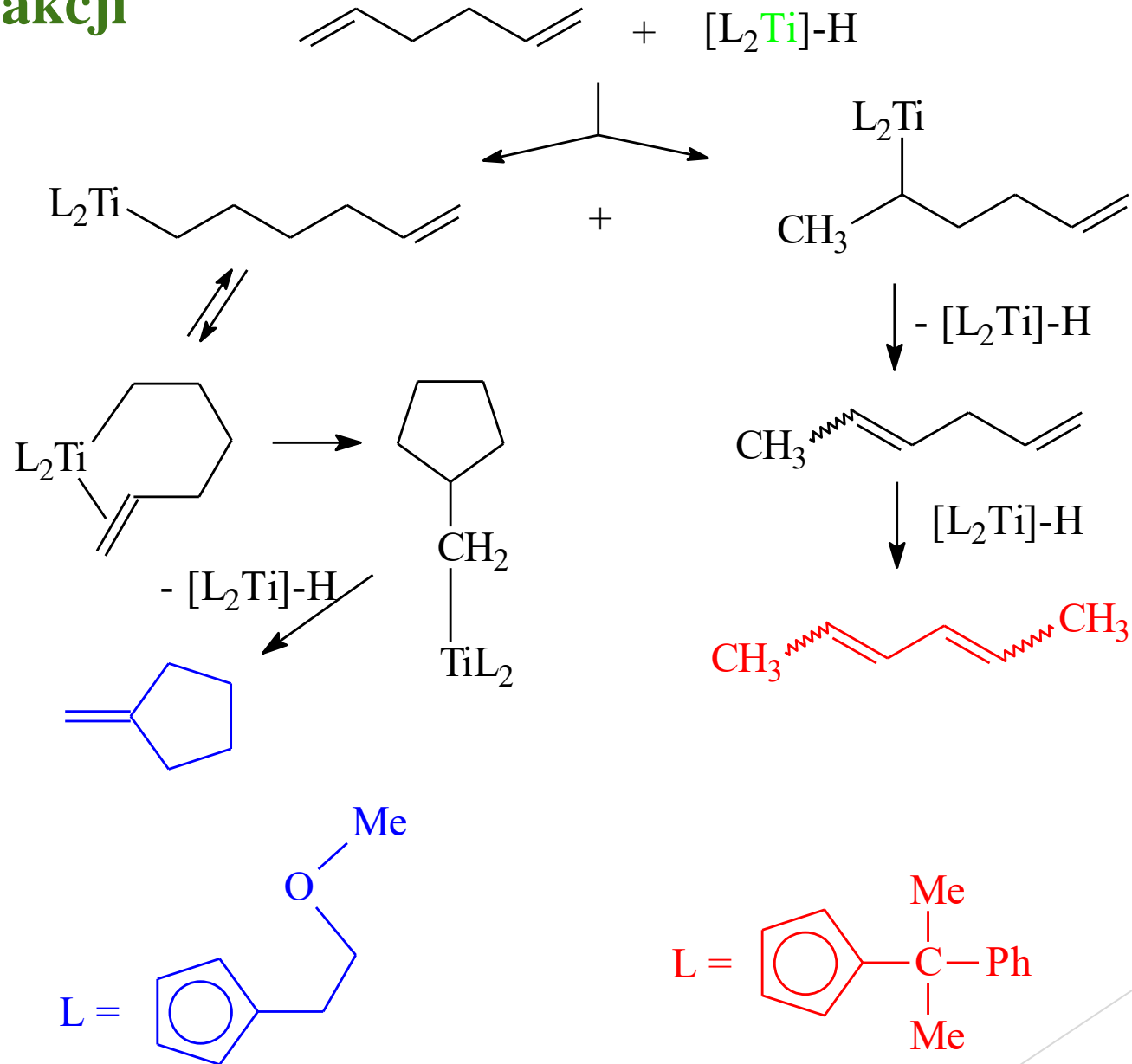
Θ (parametr steryczny)



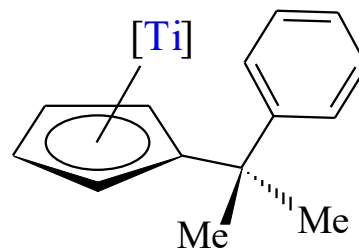
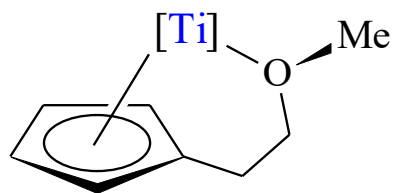
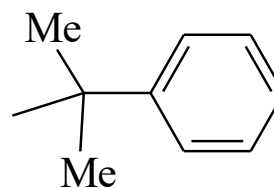
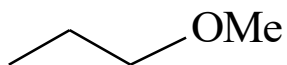
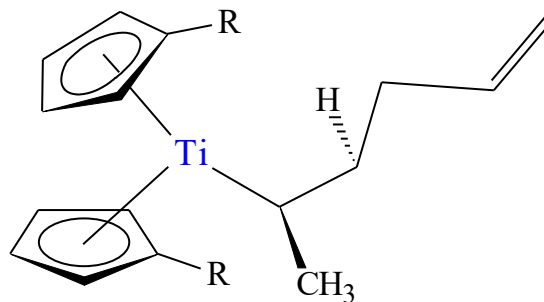
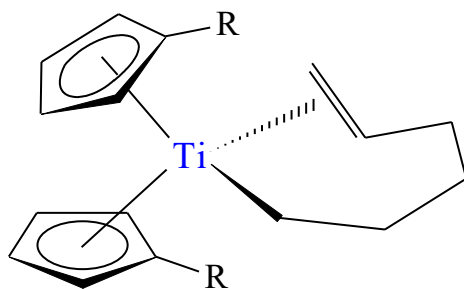
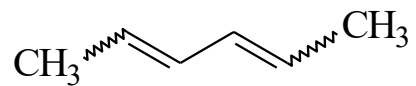
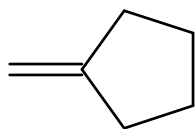
Zmiana parametrów sterycznych i elektronowych ligandów - zmiana kierunku reakcji



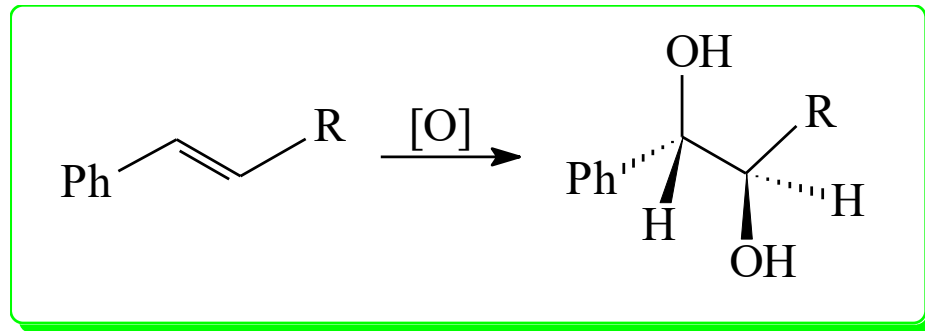
Mechanizm reakcji



Zmiana parametrów sterycznych i elektronowych ligandów - zmiana kierunku reakcji

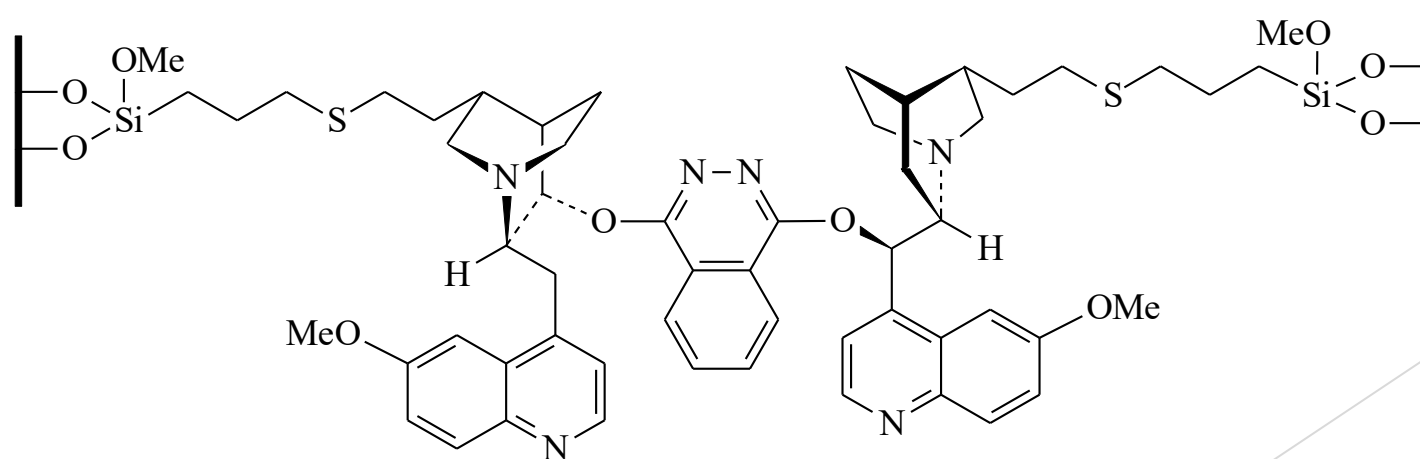


Immobilizacja - możliwość łatwego oddzielenia produktów od katalizatora

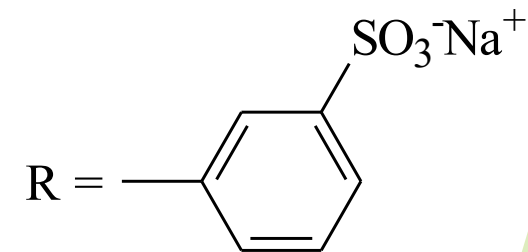
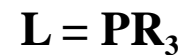
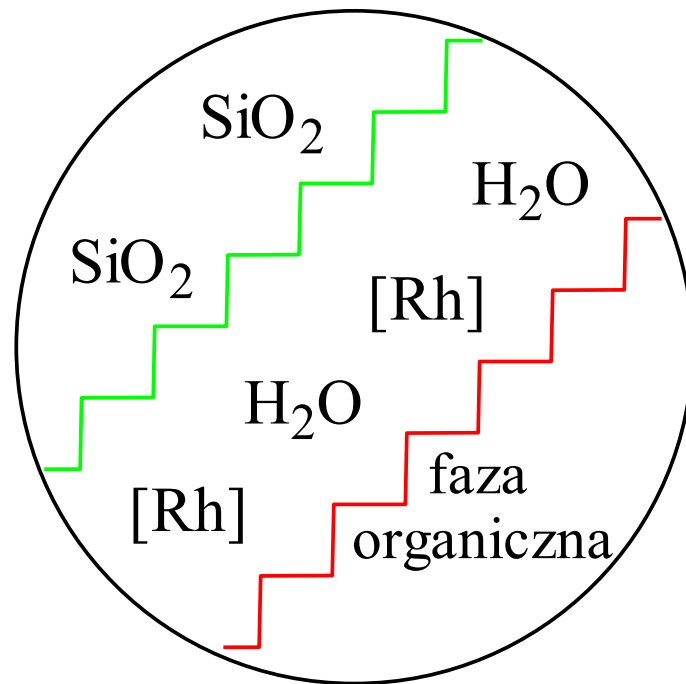
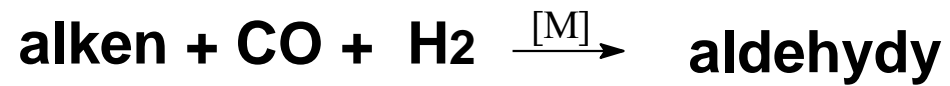


w = 88 - 93%; d.e. = 95,2 - >99%

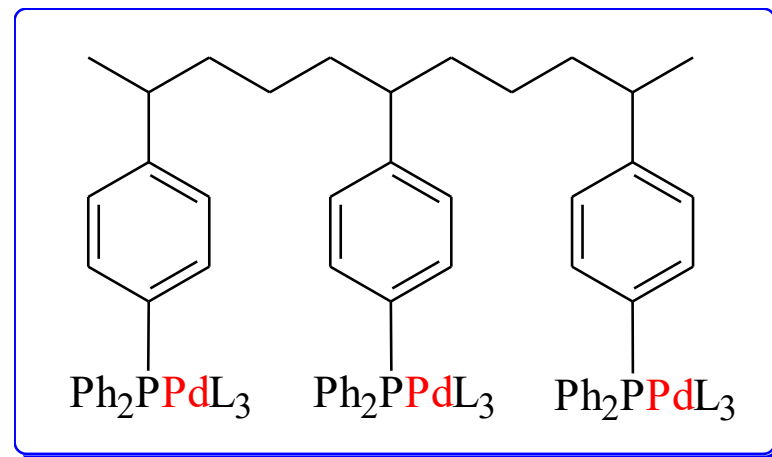
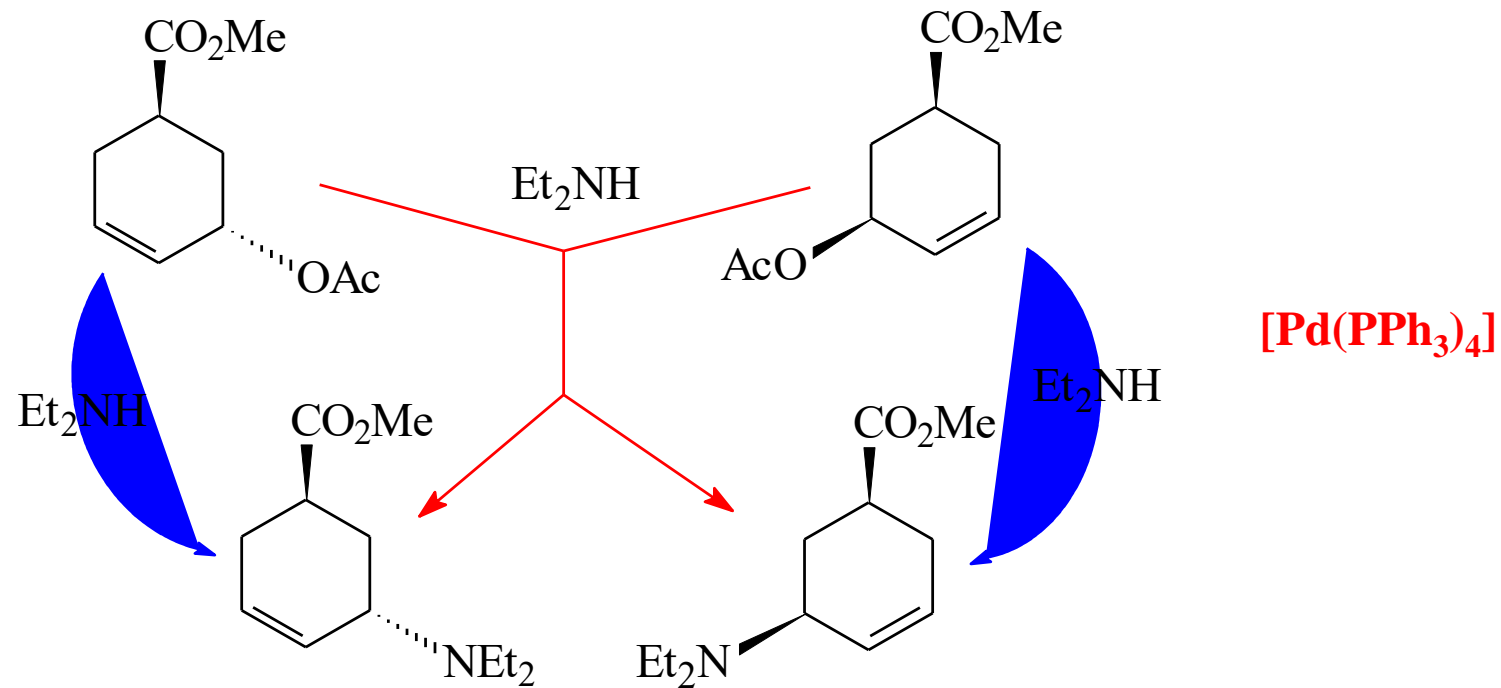
[O] = **OsO₄** + **K₃[Fe(CN)₆]** + **K₂CO₃** + *t*-BuOH + L



Immobilizacja - możliwość łatwego oddzielenia produktów od katalizatora

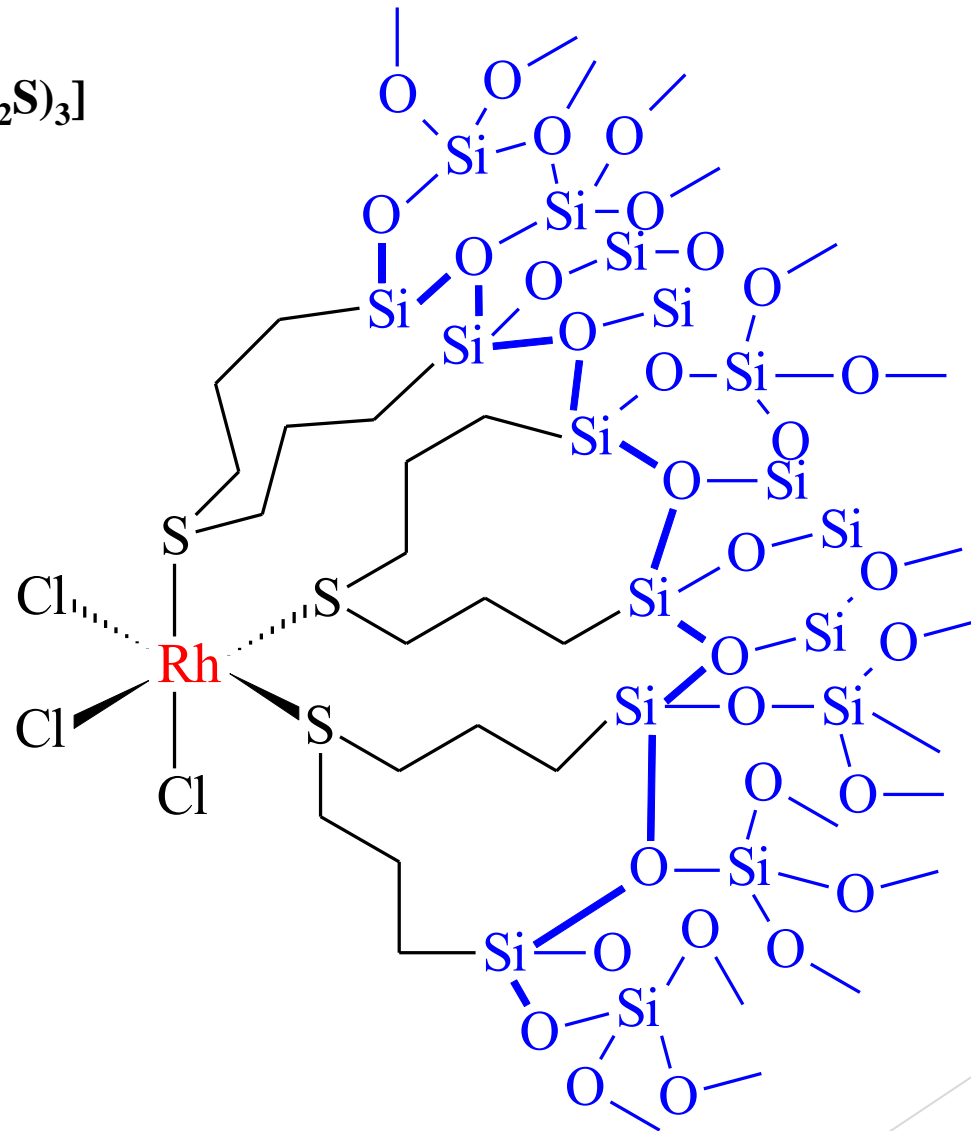


Immobilizacja katalizatora - wzrost selektywności



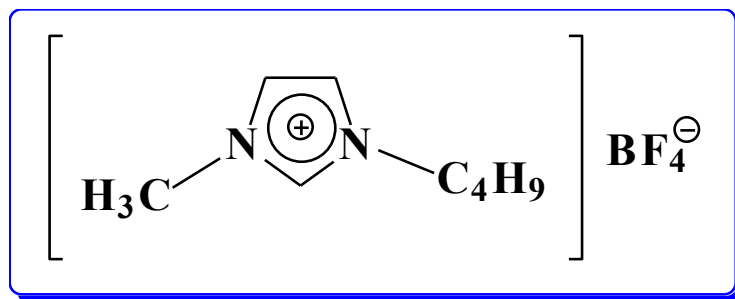
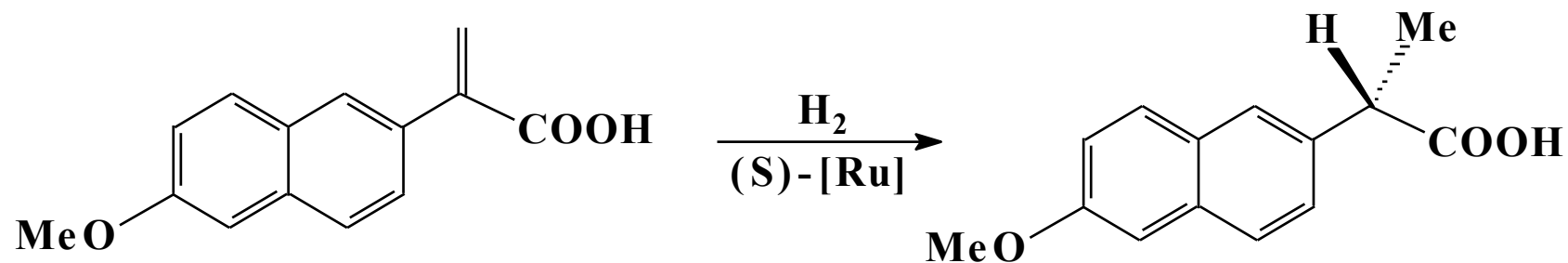
Immobilizacja katalizatora (wielokrotne związanie z matrycą) - wzrost trwałości katalizatora (uwodornienia, hydroformylacji)

homogeniczny - $[\text{RhCl}_3(\text{Et}_2\text{S})_3]$



Immobilizacja w polarnej fazie ciekłej - wzrost enancjoselektywności i łatwość oddzielenia katalizatora od produktu

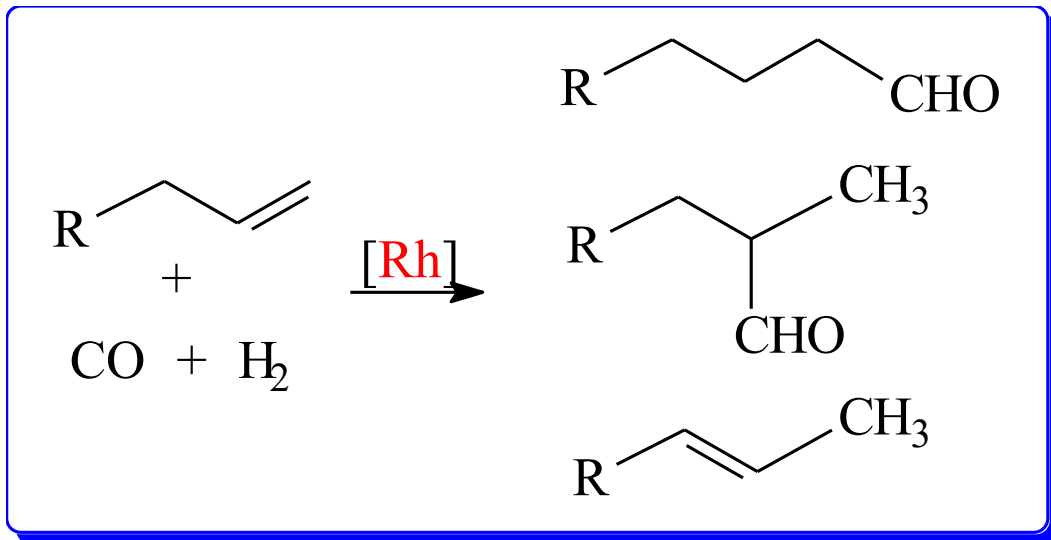
synteza (S)-Naproxenu



75atm H₂, 20h, [BMI]BF₄ + *i*-PrOH, w = 100%, 80% e.e.

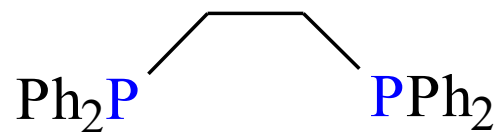
homogeniczny - 75% e.e.

Stabilizatory, modyfikatory - wzrost trwałości katalizatora, wzrost selektywności procesu

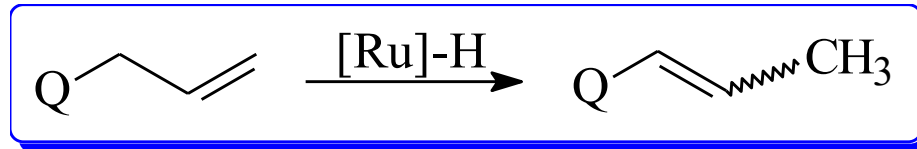


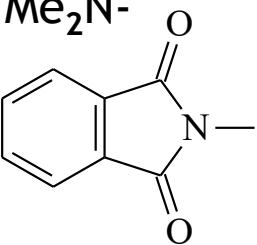
PPh ₃ /Rh	0	1	3	13
Aldehydy [%]	0-11	13-20	26-31	69-83
2-Alkeny [%]	70-90	68-73	51-63	7-14

Difosfiny

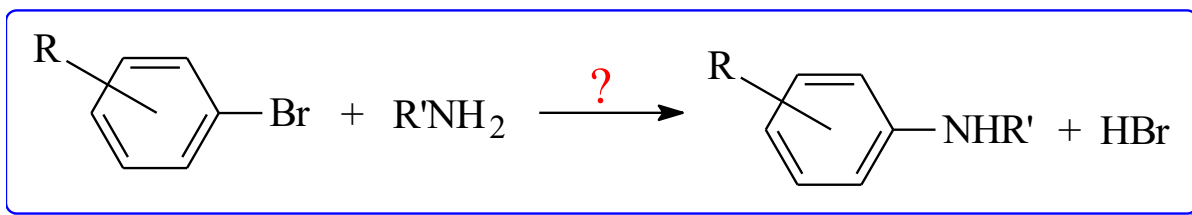


Modyfikacja grupy funkcyjnej substratu - zmiana kierunku reakcji



Q	Q-CH=CH-CH ₃
HO-	20
PhO-	100
Me ₃ SiO-	100
HS-	0
PhS-	0
Me ₃ CS-	99
H ₂ N-	0
Me ₂ N-	0
	100
(Me ₃ Si) ₂ N-	99

Projektowanie katalizatora do planowanej reakcji



Propozycje:

Atom centralny (formalny stopień utlenienia):

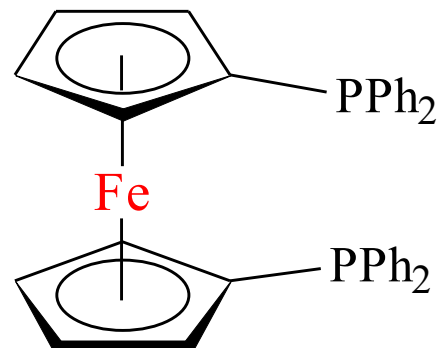
Pd(0), Ni(0), Pt(0), Rh(0 lub I), ...

Ligandy: fosfiny, aminy, CO, dieny, ...

Rozpuszczalnik: aminy, etery, benzen, ...

Realizacja:

Pd(0)
[PdL₂]



THF

Nowy paradygmat katalizy

Kataliza XX wieku

Poszukiwanie rozmaitych substancji chemicznych o działaniu katalitycznym.

Określanie i modyfikowanie ich właściwości.

Poznawanie mechanizmu działania katalizatorów na poziomie molekularnym.

Elementy projektowania niektórych katalizatorów.

Kataliza XXI wieku

Dalsze badania mechanizmów reakcji katalitycznych.

Zastosowanie metod obliczeniowych i nanotechnologii do projektowania układów katalitycznych w skali molekularnej.

Efekt: „inteligentny” katalizator zaprojektowany stosownie do potrzeb dowolnej możliwej do wyobrażenia i dopuszczalnej termodynamicznie reakcji chemicznej.