

Kataliza metaloorganiczna w procesach o dużym znaczeniu przemysłowym

Olbrymia większość reakcji realizowanych w ramach tzw. „wielkiej chemii” jest katalizowana związkami metaloorganicznymi.

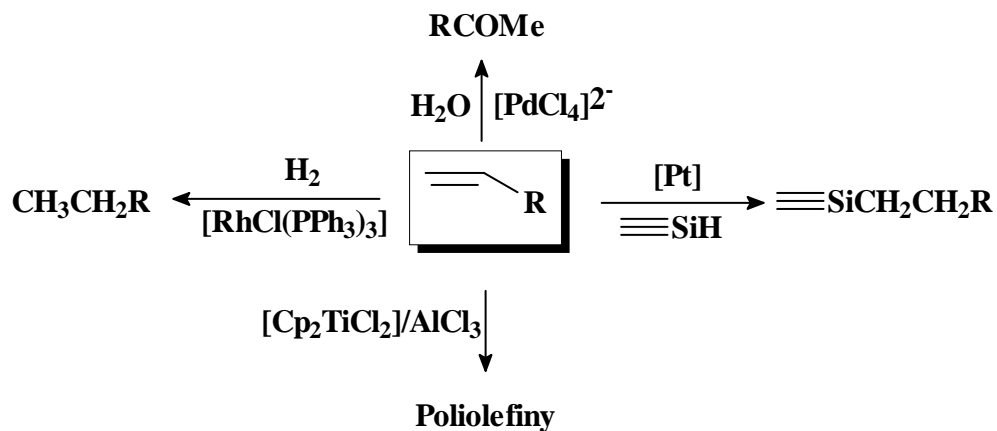
1. Reakcje z udziałem gazu koksowniczego ($\text{CO} + \text{H}_2$ - Reakcja Fishera-Tropscha, Monsanto, produkcja gazu wodnego)
2. Reakcje z udziałem produktów ropopochodnych, głównie alkenów i alkinów (polimeryzacja etylenu, polimeryzacja przez metatezę, uwadornianie i utlenianie alkenów, hydrosililowanie, hydrocyjanowanie)
3. Reakcje z udziałem alkenów i gazu syntezowego (hydroformylowanie, uwadornianie i utlenianie alkenów)

Co	Ile [tony/r]
Polipropylen	7 700 000
Produkty hydroformylowania	5 000 000
Acetaldehyd	2 200 000
Kwas octowy	1 000 000

Udzielam zgody na korzystanie z tego dokumentu na zasadach określonych w licencji GNU FDL (http://pl.wikipedia.org/wiki/GNU_FDL)

Kataliza metaloorganiczna - siła i znaczenie:

Co można zrobić wychodząc z jednego substratu, jeśli tylko ma się odpowiedni katalizator?



Prawie wszystko...

Katalizatory w przemyśle są stosowane w jak najmniejszych ilościach, to one jednak są „sercem” całego procesu:.

Miejsce, gdzie zużywa się ok. 5 kg kat. V gen. rocznie

Typowa fabryka polipropylenu:
(Petronas Petrochemicals, Malezja)
(ok. 50 000 ton PP rocznie)



Kataliza metaloorganiczna - które związki są dobrymi katalizatorami?

Podstawowy fakt:

Katalizator działa zawsze poprzez tworzenie przejściowych kompleksów z substratami.

Wnioski:

1. Katalizator musi posiadać wolne miejsca koordynacyjne, lub być zdolny do takiego przekształcenia swojej struktury, aby te wolne miejsca pojawiały się w trakcie reakcji.
2. Katalizator nie może jednak wiązać substratów zbyt trwale - bo wtedy reakcja zatrzyma się na etapie produktów przejściowych.

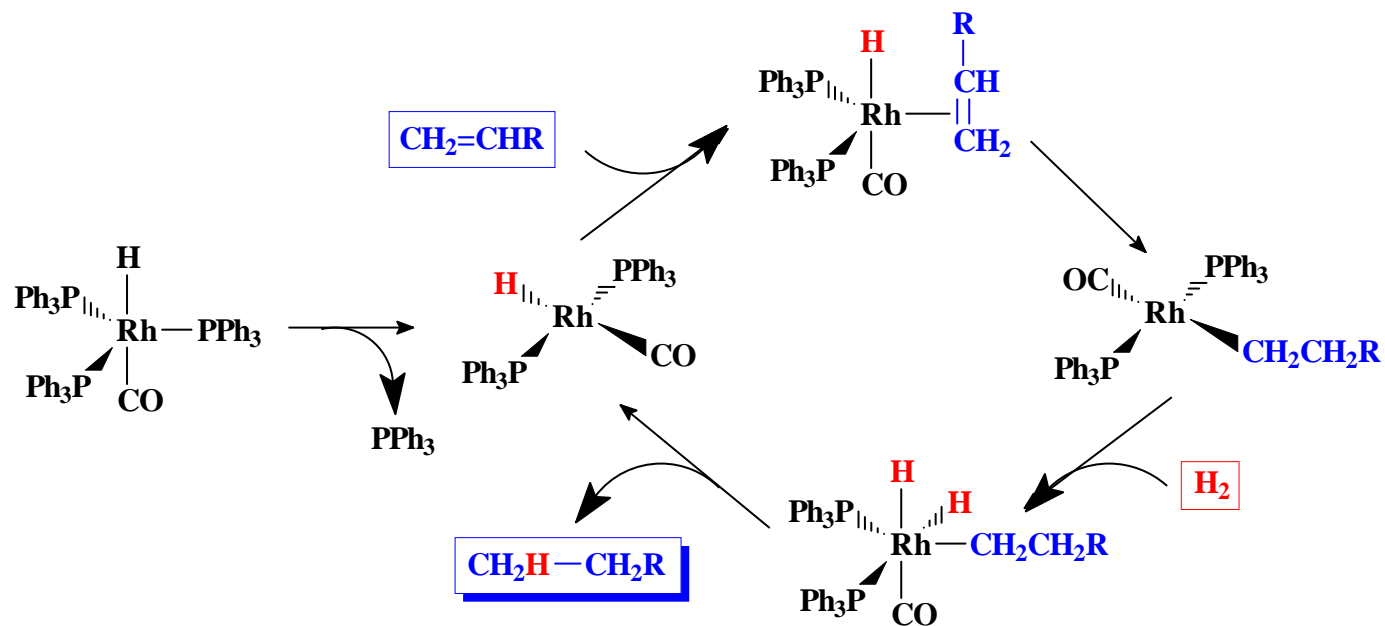
Z drugiej jednak strony: Zbyt niestabilne związki są trudne w praktycznym stosowaniu. W warunkach przemysłowych katalizator trzeba transportować, przechowywać i dozować do dużych reaktorów. Ponadto substraty są zwykle bardziej lub mniej zanieczyszczone i katalizator nie może zbyt łatwo być dezaktywowany przez te zanieczyszczenia.

W sumie: Idealny katalizator powinien być stabilny w warunkach „pokojowych”, ale reaktywny w warunkach reakcji. Powinien być zdolny łączyć się z substratami, ale nie reagować z innymi związkami obecnymi w środowisku reakcji. Powinien łączyć się z substratami w miarę mocnymi wiązaniami ale **nie za mocnymi**.

Jak to się osiąga: Poprzez dobór takich metali centralnych i ligandów aby „wyadjustować” moc powstających wiązań między substratem i katalizatorem. Często ważna jest też geometria całego układu katalitycznego.

Zazwyczaj mamy do czynienia z cyklem katalitycznym, w ramach którego następuje seria reakcji elementarnych tworzących pętlę:

Np.: Reakcja uwodorniania alkenów:



Typowe etapy cyklu:

1. Reduktywna eliminacja - przejście z trwałego kompleksu 18e (d10) do mniej trwałego 16e (d8)
2. Utleniająca addycja - przyłączenie substratu przez słabe wiązanie π -d - kompleks 18e
3. Przemiana π - σ z ponownym przejściem do płaskiego kompleksu 16e
4. Przyłączenie drugiego substratu - powrót do układu 18e
5. Oderwanie produktu (kolejna reduktywna eliminacja) z odtworzeniem reaktywnego układu 16e.

Klasyfikacja reakcji elementarnych wg. Tolmana (1972):

Nazwa	Δe	$\Delta s.u.$	$\Delta l.k.$	Przykład
Asocjacja-dysocjacja kw. Lewisa	0	0	1	$CpRh(C_2H_4)_2SO_2 \leftrightarrow CpRh(C_2H_4)_2 + SO_2$
Asocjacja-dysocjacja zas. Lewisa	2	0	1	$NiL_4 \leftrightarrow NiL_3 + L$
Reduktywna eliminacja, utleniająca addycja	2	2	2	$H_2Ir^{III}Cl(CO)L_2 \leftrightarrow H_2 + Ir^I Cl(CO)L_2$
Wewnętrzna insercja-oderwanie	2	0	1	$MeMn(CO)_5 \leftrightarrow MeCOMn(CO)_4$
Utleniające sprzężenie – reduktywne odsprężenie	2	2	0	$\text{---}Fe^0(CO)_3 \rightleftharpoons \text{>}Fe^II(CO)_3$

Ogólna zasada Tolmana: Każdy etap jest związany ze zmianą stopnia utlenienia, zmianą liczby elektronów, lub zmianą liczby koordynacyjnej, przy czym produkty przejściowe tworzą albo układ 18 albo 16e. – Obecnie jednak reguła 18/16 e jest uważana za zbyt sztywną, gdyż wiele mechanizmów daje się wytłumaczyć tylko przy założeniu istnienia struktur 17 a nawet 19 e.

Tak czy owak, dobrymi katalizatorami są związki posiadające kilka różnych ligandów umożliwiających dobrą kontrolę gęstości elektronowej na centrum metalicznym i jednocześnie wciąż posiadające wolne miejsca koordynacyjne: Są to więc tzw. „późne metale przejściowe (Cu, Ru, Co, Ni, Rh, Pd, Pt) oraz późne lantanoidy (Yb, Lu)

Podejście tradycyjne:

Pierwszy etap szukania katalizatorów polega zazwyczaj na selekcji potencjalnych związków w oparciu o generalny mechanizm reakcji i opisy ich aktywności w reakcjach w których występują analogicznie etapy kluczowe.

Następnie bada się aktywność katalityczną wybranych związków wykonując dziesiątki reakcji w powtarzalnych warunkach, w skali laboratoryjnej na układach modelowych, porównując aktywność testowanych związków z dotychczas stosowanymi katalizatorami.

Najbardziej aktywne poddaje się testom na układach rzeczywistych z użyciem substratów o takiej samej czystości jak substraty w przemyśle, dopracowując przy okazji warunki reakcji. Dla kilku-kilkunastu wybranych katalizatorów wykonuje się dziesiątki reakcji zmieniając np. temperaturę co 1 stopień albo stężenie katalizatora co 0.05 ppm.

Na koniec, dla kilku wybranych układów katalizator-warunki, przeprowadza się rzeczywiste testy w warunkach przemysłowych. Często „walczy się” o wzrost wydajności o 1% albo wyeliminowanie produktów reakcji ubocznej z poziomu 10 ppm do 5 ppm.

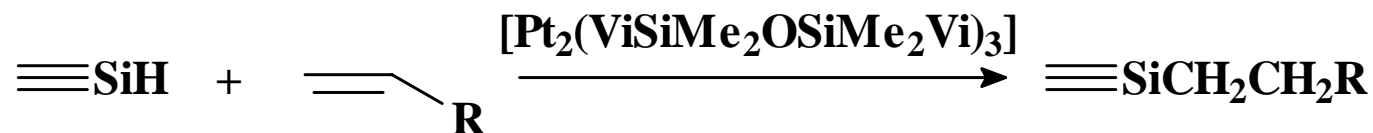
Wreszcie, gdy nowy katalizator jest już wdrażany, pojawia się doniesienie w literaturze, że ktoś, zupełnie przypadkiem odkrył nowy katalizator, którego aktywność jest znacznie wyższa niż dawniejszych, co przeczy wcześniej przyjętemu mechanizmowi reakcji, na czym opierały się dotychczasowe badania...

Podejście współczesne:

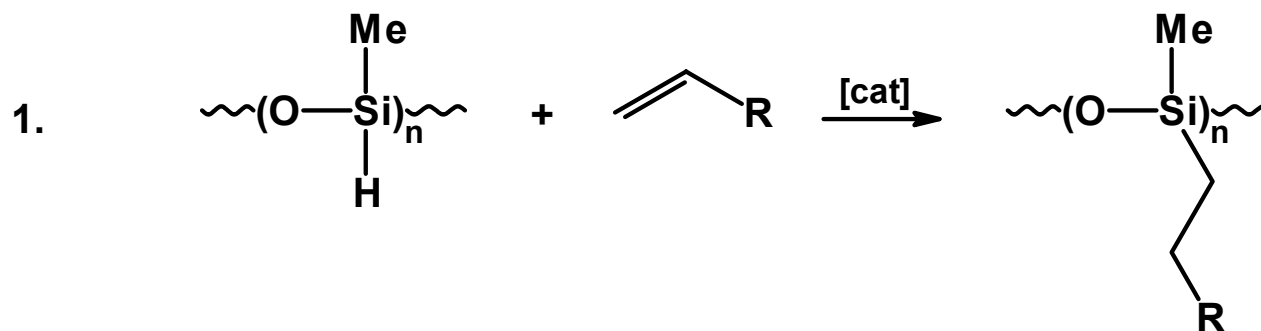
Dogłębne testowanie i analiza mechanizmu reakcji mające na celu:

- Dokładne zbadanie kluczowych etapów reakcji – często poprzez wyodrębnianie związków pośrednich z użyciem modelowych związków, które nie mają w zasadzie własności katalitycznych, ale tworzą podobne do produktów pośrednich lecz trwałe struktury, które można dokładnie zbadać
- Badania z użyciem zaawansowanych technik takich jak np. WAXS umożliwiających „obejrzenie centrum aktywnego w działaniu” – często prowadzące do dużych zmian w opisie mechanizmu
- Wieloaspektowa analiza kluczowych zjawisk zachodzących w czasie katalizy np.: generalne zrozumienie procesu aktywacji wiązania C-H lub dokładne zrozumienie procesu przekształcania ligandów σ w ligandy π
- Synteza stabilnych ale aktywnych katalitycznie związków o strukturze jak najbardziej zbliżonej do związków pośrednich, co radykalnie zmniejsza liczbę etapów katalizy

Reakcja hydrosililowania – przykład uproszczenia mechanizmu:



Masowo stosowana w przemyśle silikonowym do modyfikowania polimerów i żywic:



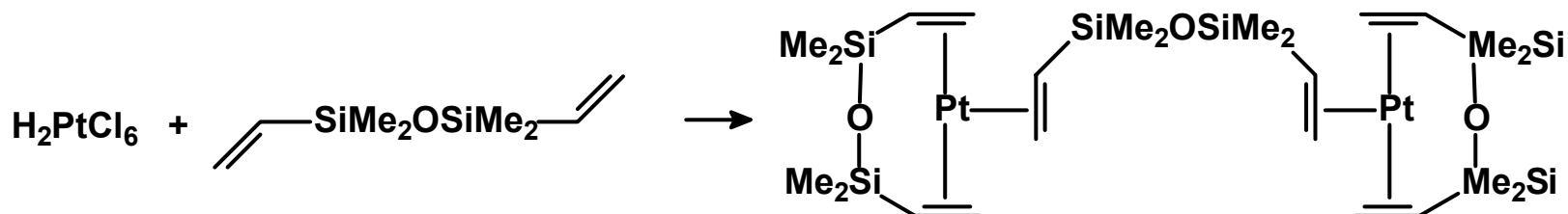
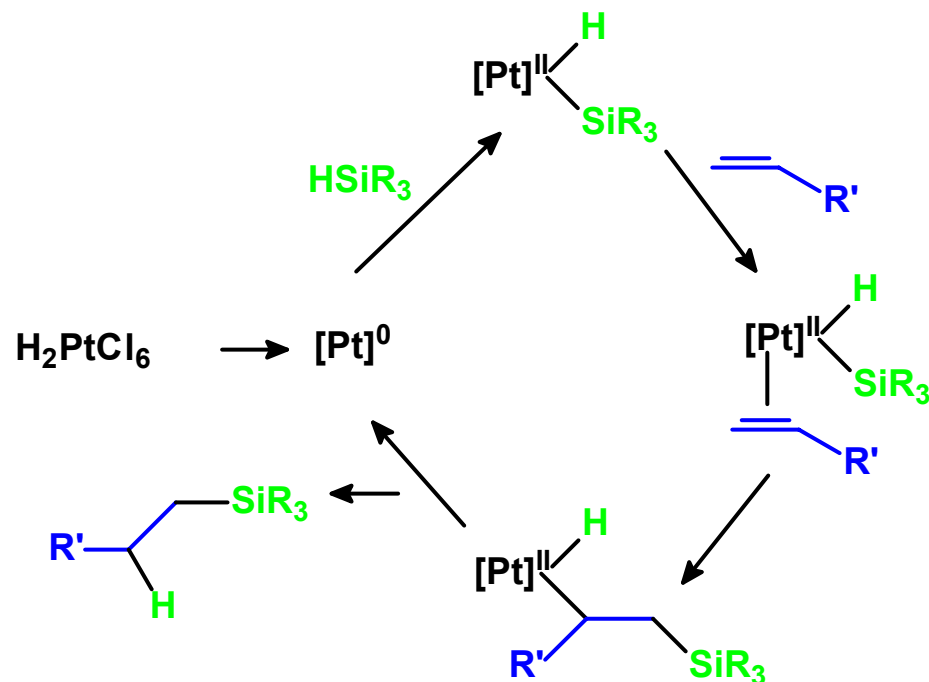
M.in. do otrzymywania środków powierzchniowo czynnych (nabłyszczaczy, dodatków smarujących, dodatków zapobiegających parowaniu się szyb), ciekłych kryształów, olejów hydraulicznych, itd. itp.

Reakcja hydrosililowania – przykład uproszczenia mechanizmu:

Bardzo długo stosowano tzw. katalizator Speiera (H_2PtCl_6) który został odkryty dość przypadkowo, przez testowanie setek różnych związków.

Dopiero w połowie lat '80 odkryto, że katalizator ten ulega redukcji do kompleksu Pt(0), przy czym kluczowym etapem reakcji jest utleniająca addycja silanu do Pt(0):

A zatem użycie kompleksu Pt(0) zamiast Pt(IV) znacznie przyspiesza cały proces. Kompleksy takie otrzymał Karstedt już w latach '70 ale przed zbadaniem mechanizmu reakcji nikomu nie przyszło do głowy użyć ich jako katalizatorów:

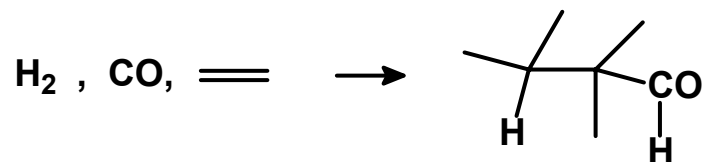


Reakcja hydroformylowania – przykład efektów dobrego zrozumienia mechanizmu:

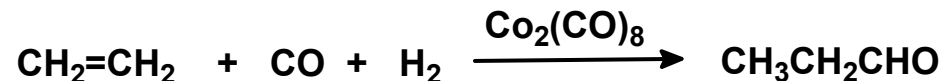
Reakcja ta polega na przyłączeniu do olefiny gazu syntezowego, w wyniku czego powstają aldehydy C3-C5, które następnie można łatwo przekształcić w aminy, alkohole i kwasy hydroksylowe:



Jest to obecnie największy tonażowo proces katalizowany metaloorganicznie. Jego nazwa pochodzi od formalnego przyłączenia wodoru i HCO do wiązania podwójnego:



Początkowo jako katalizator stosowano dość stabilny $\text{Co}_2(\text{CO})_8$:

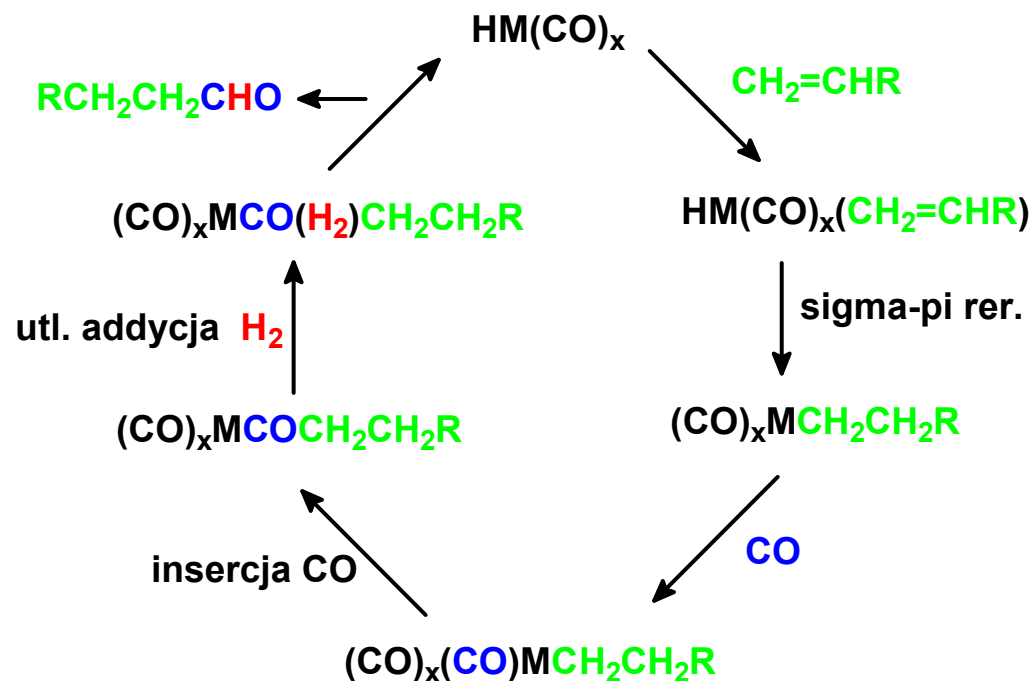


Aby w latach '60 odkryć dość przypadkowo, że znacznie bardziej reaktywny jest $\text{HCo}(\text{CO})_4$

Reakcja hydroformylowania – przykład efektów dobrego zrozumienia mechanizmu:

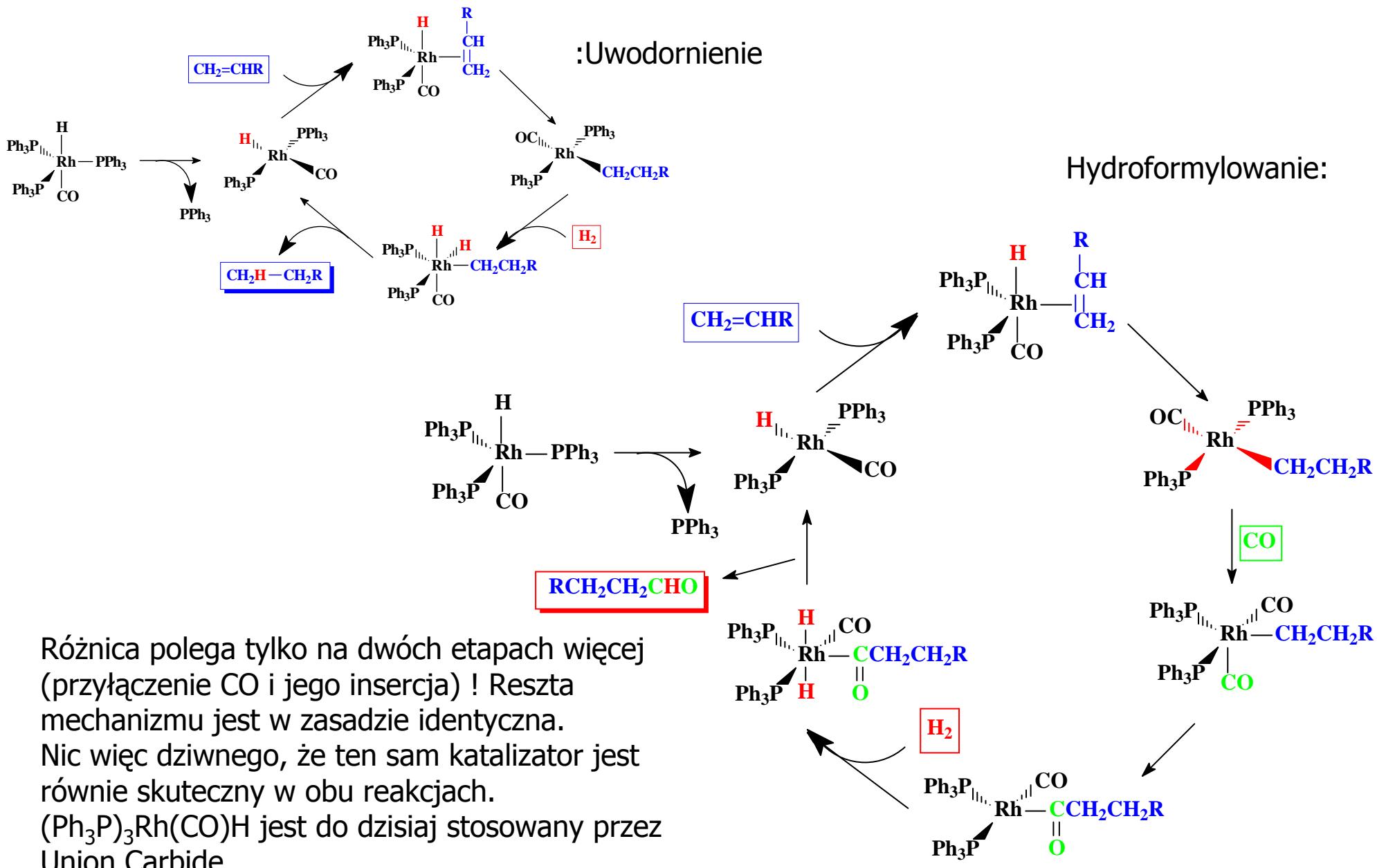
Na podstawie badań kinetyki procesu z udziałem rozmaitych wodorków karbonylowych zaproponowano w połowie lat '70 następujący mechanizm reakcji:

Mechanizm ten na skutek wysokiej niestabilności wszystkich produktów przejściowych jest niemożliwy do pełnej weryfikacji. Najprawdopodobniej kluczowym etapem jest proces utleniającej addycji wodoru.



Brak możliwości weryfikacji mechanizmu utrudniał optymalizację procesu. $\text{HCo}(\text{CO})_4$ jest bardzo niewygodny w użyciu, gdyż jest nietrwały i lotny. Dodatkowo jest też mało selektywny i oprócz produktów hydroformylowania powstają też produkty uwodorniania olefin. Ten ostatni fakt nasunął pomysł aby spróbować zbadać mechanizm z użyciem fosfinowych kompleksów rodu, które są stosowane przy uwodornianiu olefin, gdzie kluczowym etapem jest również addycja wodoru, a oba mechanizmy są ogólnie bardzo do siebie podobne:

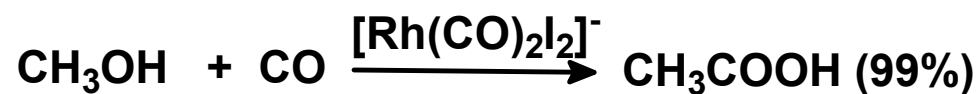
Kataliza metaloorganiczna - udoskonalanie:



Różnica polega tylko na dwóch etapach więcej (przyłączenie CO i jego insercja) ! Reszta mechanizmu jest w zasadzie identyczna. Nic więc dziwnego, że ten sam katalizator jest równie skuteczny w obu reakcjach. $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}(\text{CO})\text{H}$ jest do dzisiaj stosowany przez Union Carbide

Reakcja Monsanto – przykład umiejętnej zmiany struktury katalizatora:

Proces polega na reakcji katalizowanego homogenicznie karbonylowania metanolu (sam metanol jest wcześniej bezpośrednio produkowany z gazu syntezowego):

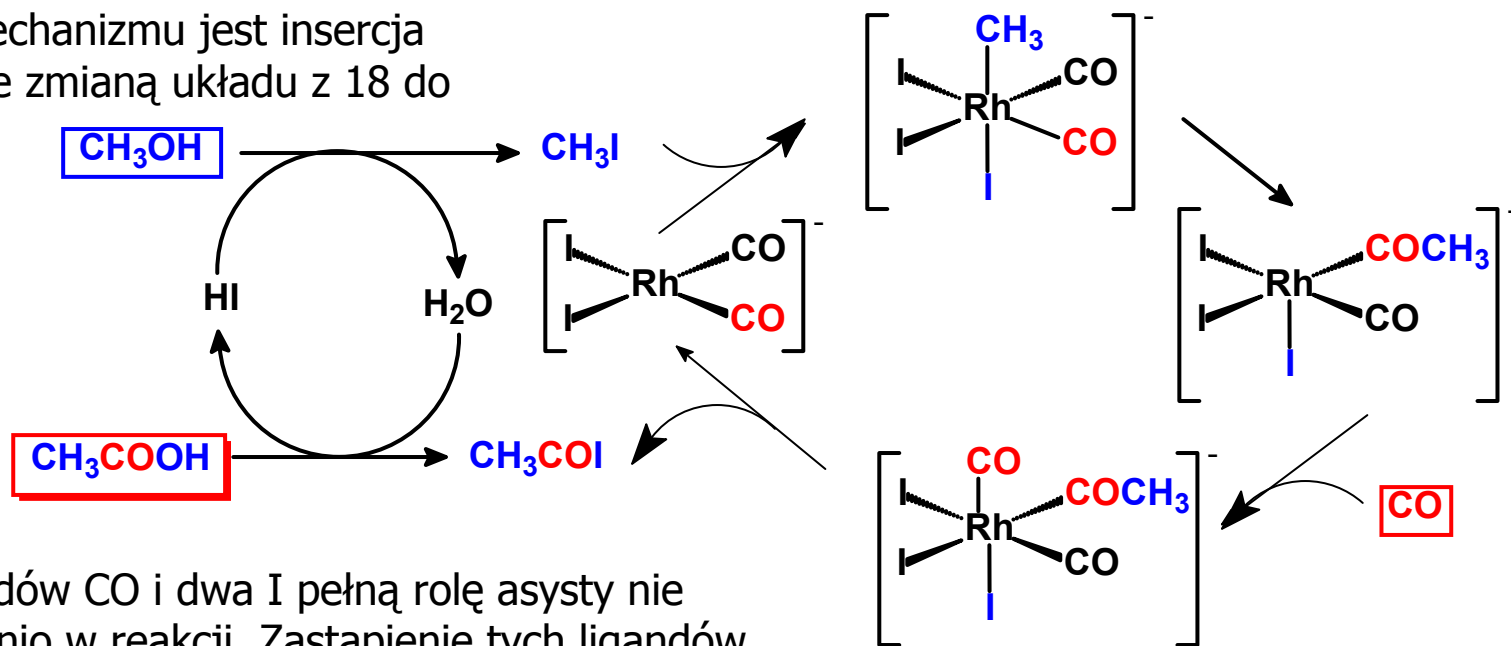


Ogromną zaletą tego procesu jest możliwość otrzymywania octu w zasadzie bezpośrednio z procesu zgazowywania koksu lub ropy naftowej bez użycia żadnych dodatkowych reagentów. W etapie otrzymywania metanolu stosuje się inny katalizator.

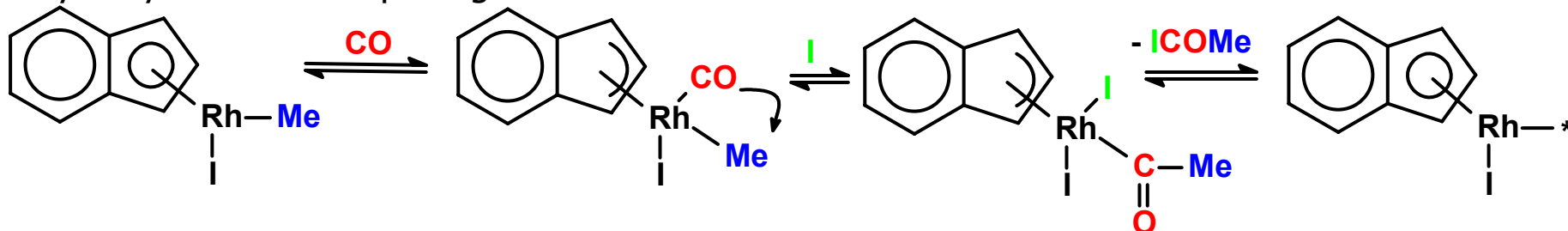
W oryginalnym procesie opracowanym w latach '70 stosowano sól, w której rolę anionu pełni $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$

Reakcja Monsanto – przykład umiejętnej zmiany struktury katalizatora:

Kluczowym etapem mechanizmu jest insercja grupy karbonylowej, ze zmianą układu z 18 do 16 e.



Jak widać jeden z ligandów CO i dwa I pełną rolę asysty nie uczestnicząc bezpośrednio w reakcji. Zastąpienie tych ligandów specjalnie zaprojektowanym ligandem – pochodną cyklopentadienylu umożliwiło stabilizację struktury kompleksu i jednocześnie obniżenie bariery energetycznej kluczowego etapu poprzez wykorzystanie efektu poślizgu:

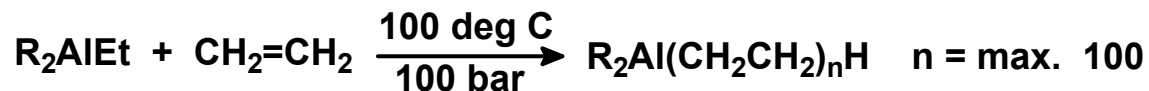


Reakcja polimeryzacja olefin – przykład znaczenia struktury geometrycznej:

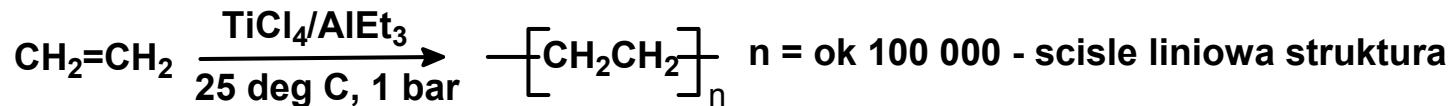
Polimeryzacja dwóch najważniejszych olefin – etylenu i propylenu prowadzona jest w fazie gazowej z użyciem katalizatorów metaloorganicznych, dzięki którym produkowane polimery mają regularną, liniową budowę i są otrzymywane we względnie łagodnych warunkach. Proces ma charakter ciągły, przy czym tylko część gazowego monomeru ulega konwersji do polimeru, a reszta jest oczyszczana i ponownie zwracana do obiegu.

Dąży się do uzyskania jak najbardziej łagodnych warunków reakcji przy jak największym stopniu konwersji monomerów. Bardzo istotna na własności jest też regularna budowa stereochemiczna, która ma decydujący wpływ na własności mechaniczne tworzyw.

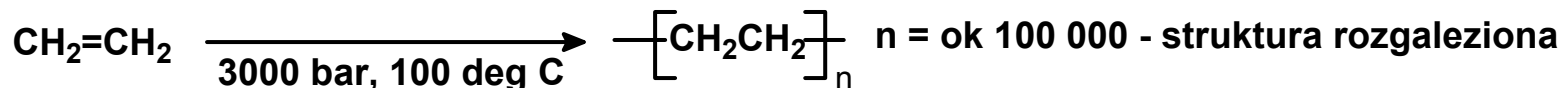
Początek historii: przypadkowe odkrycie Zieglera w 1951 r:



Badania mechanistyczne nad tą reakcją, połączone z zapotrzebowaniem przemysłu na katalizator na podłożu stałym doprowadziły do opracowania wydajnego katalizatora polimeryzacji polietylenu (1955):

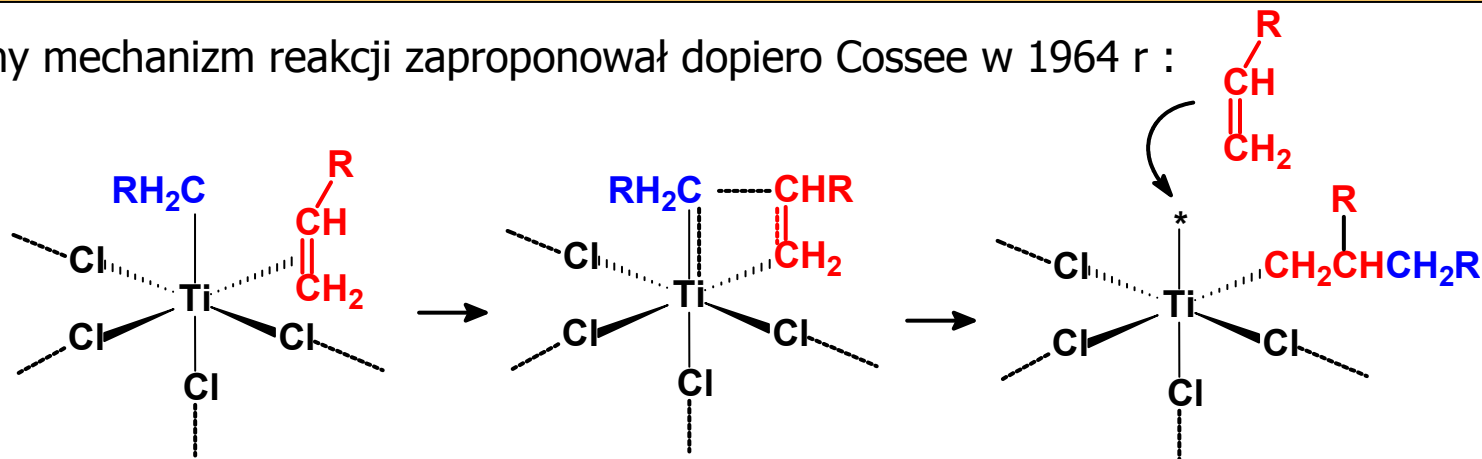


W porównaniu ze starym procesem ICL:

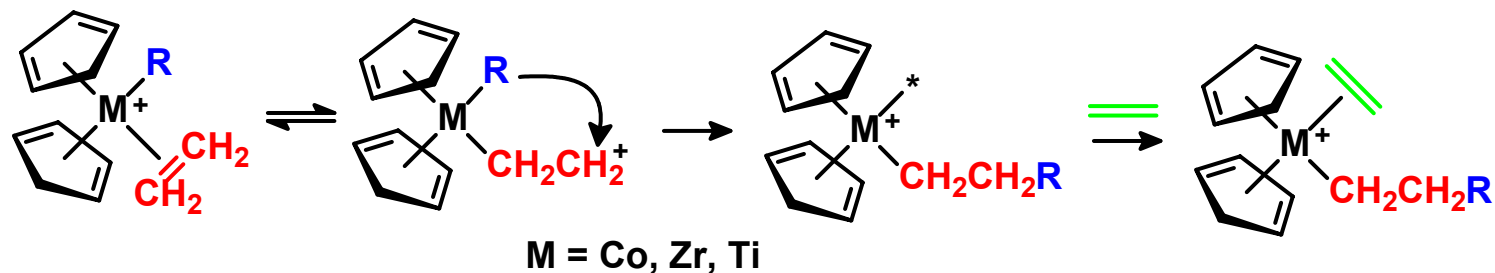


Reakcja polimeryzacja olefin – przykład znaczenia struktury geometrycznej:

Poprawny mechanizm reakcji zaproponował dopiero Cossee w 1964 r :



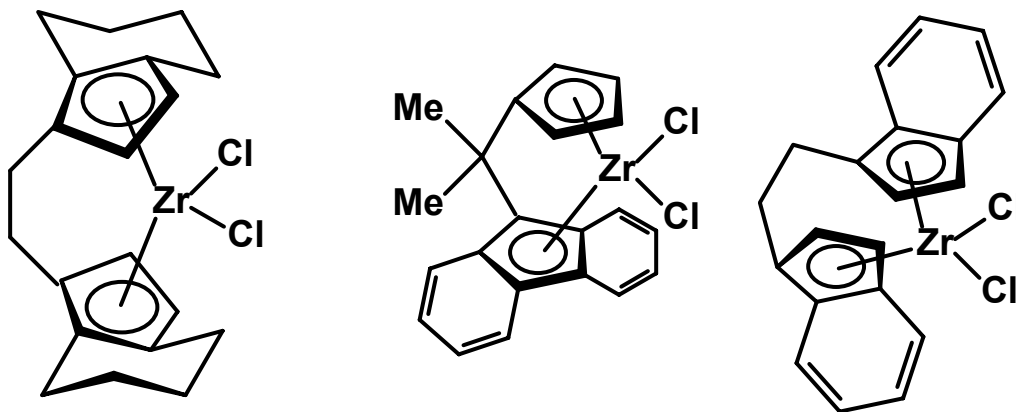
Tłumacząc, że kluczowy wpływ na stereoregularność reakcji ma nie AlEt_3 , który prawdopodobnie jest tylko źródłem pierwszej grupy etylowej na centrum metalicznym, lecz regularna budowa krystaliczna TiCl_4 , na powierzchni którego rozgrywa się cały mechanizm reakcji. Dało to asumpt do kolejnej generacji katalizatorów, uwzględniających fakt znaczenia geometrii centrum metalicznego (lata '70):



Reakcja polimeryzacja olefin – przykład znaczenia struktury geometrycznej:

Ligandy Cp pełnią tu rolę asysty wymuszającej określony kąt wiązań Cl-M-Cl i możliwość ataku na centrum metaliczne z jednej określonej strony, co w systemie Zieglera-Natty spełniała siatka krystaliczna TiCl_4 .

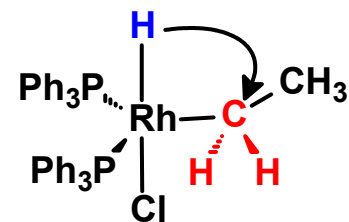
Kolejna generacja katalizatorów (Kaminsky 1985) miała już specjalnie zaprojektowane ligandy, tak aby stworzyć idealne warunki steryczne dla przebiegu reakcji:



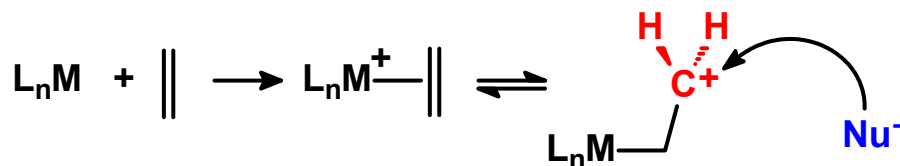
Obecna generacja katalizatorów bazuje na układach z ligandami będącymi pochodnymi cp i z lantanoidami jako metalami centralnymi.

Wnioski praktyczne z podstawowych zagadnień teoretyczny – aktywacja C-H:

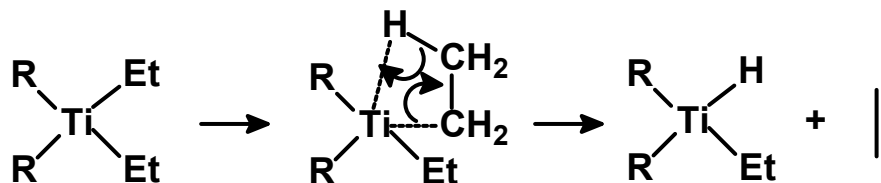
W wielu cyklach katalitycznych kluczowym etapem jest ten w którym dochodzi do aktywacji wiązania C-H umożliwiającego atak nukleofilowy na to wiązanie: Np.: przy uwodornianiu olefin w kluczowym momencie następuje wewnątrzcząsteczkowy atak wodoru na elektrofilowy atom węgla:



Jednak we wszystkich tych reakcjach kompleks alkilowy powstaje jako chwilowy produkt przejściowy po przekształceniu π - σ ligandu alkenowego:

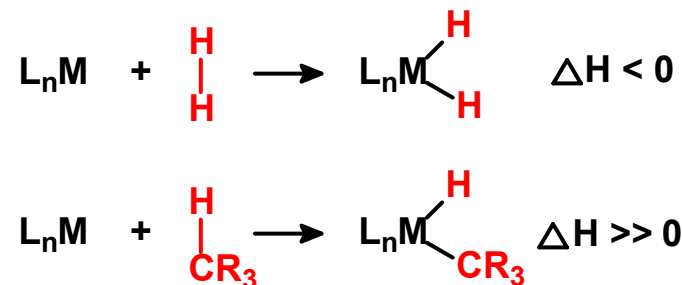


Kompleksy alikowe posiadające atomy wodoru zbyt blisko centrum metalicznego są nietrwałe ze względu na interakcje między wolnymi orbitalami d metalu z orbitalami s wodoru:

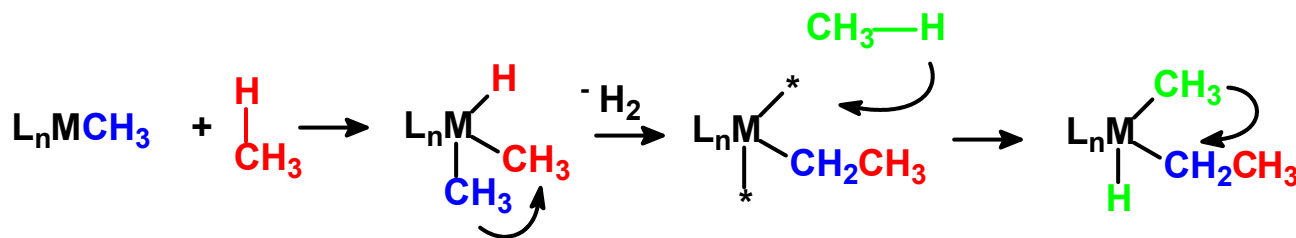


Wnioski praktyczne z podstawowych zagadnień teoretyczny – aktywacja C-H:

Co więcej bezpośrednia addycja węglowodorów nasyconych do metalu, choć pozornie podobna do często spotykanej utleniającej addycji wodoru, jest energetycznie niekorzystna:



Możliwość bezpośredniej, odwracalnej addycji utleniającej węglowodorów nasyconych jest jednak potencjalnie bardzo atrakcyjna, jako kluczowy etap katalizy reakcji które nie są możliwe do przeprowadzenia w rozsądnych przemysłowo warunkach. Np.: można by w ten sposób otrzymywać polietylen z metanu a nie etylenu:

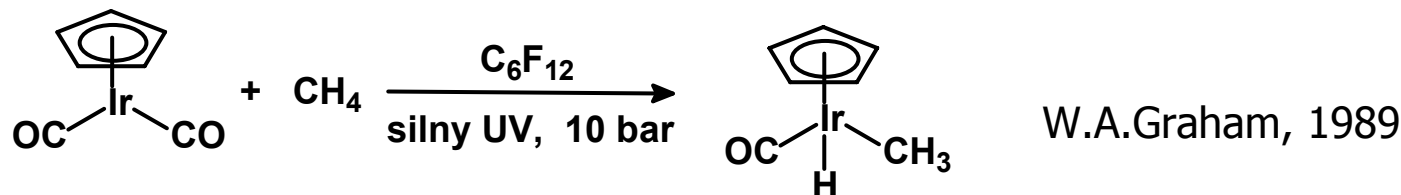


Uwaga: to jest fantastyka naukowa – nikt tego obecnie nie potrafi zrobić

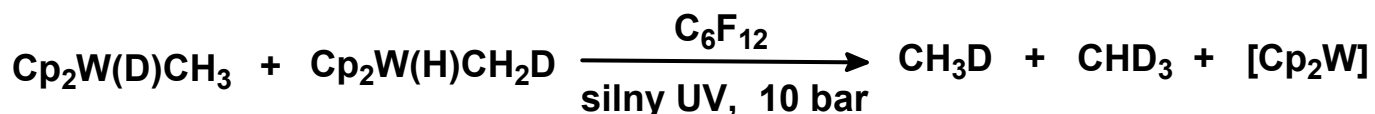
lub bezpośrednio produkować metanol i aldehyd mrówkowy z powietrza i gazu ziemnego ...

Wnioski praktyczne z podstawowych zagadnień teoretyczny – aktywacja C-H:

Obecnie znane są już nieliczne przypadki bezpośrednich reakcji metal – węglowodór nienasycony, zachodzą one jednak w skrajnych warunkach z kompleksami o niskiej liczbie koordynacyjnej i dużej gęstości elektronów na centrum metalicznym:



Znane są też dowody na możliwość zachodzenia wymiany poprzez bezpośrednią reduktywną eliminację – utleniającą addycję ligandów metylowych:



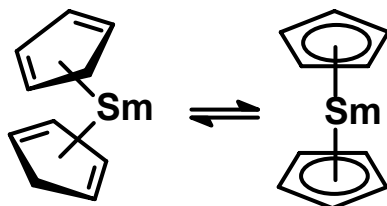
da się wyjaśnić wyłącznie poprzez istnienie równowagi:



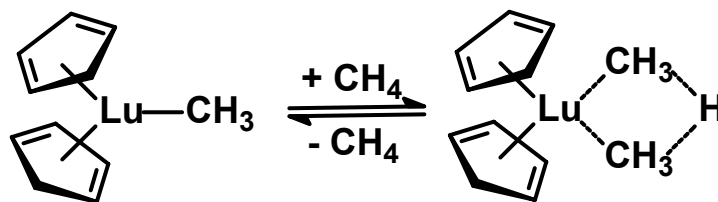
wymagającej aktów odrywania zarówno ligandów metylowych jak i deuterowych.

Wnioski praktyczne z podstawowych zagadnień teoretyczny – aktywacja C-H:

W latach '90 zwrócono szczególną uwagę na kompleksy Cp^*_2M ($M =$ późne lantanoidy, Sm, Yb, Lu). Posiadają one szczególną cechę tworzenia kompleksów typu „bent” ze zmiennym „kątem nachylenia” ligandów cp^* , które posiadają szczególnie bogate w elektrony centrum metaliczne:



W wariancie „bent” którego udział w mieszaninie równowagowej wzrasta ze wzrostem polarności środowiska, od strony „otwartej” na metalu centralnym powstaje bardzo duża gęstość elektronowa nadająca mu bardzo silne nukleofilowe. Dzięki temu możliwa jest np.: reakcja:



Mimo, że od tego jest droga daleka do polimeryzacji metanu, pochodne cp_2LuMe znalazły zastosowanie pod koniec lat '90 jako kolejna generacja katalizatorów polimeryzacji etylenu.

W marcu 2005, w [Nature](#) ukazała się publikacja autorstwa [Laury Gagliardi](#) i [Bjorna O. Roosa](#), w której autorzy udowadniają możliwość istnienia stabilnego wiązania pięciokrotnego między dwoma atomami [uranu](#), na drodze teoretycznych obliczeń kwantowo-mechanicznych (*Gagliardi, L.; Roos, B.O.; Nature, 433, 848-851, 2005*).

Możliwość istnienia tego rodzaju wiązania jest uzasadniona faktem szczególnej konfiguracji elektronowej tego pierwiastka, w której elektrony, które formalnie powinny znajdować się na orbitalach f powłoki szóstej, znajdują się na orbitalach s powłoki siódmej, a z kolei część elektronów z orbitali f powłoki piątej ma na tyle małą energię, że jest w stanie uczestniczyć w tworzeniu wiązań chemicznych, w których jest wykorzystywana [hybrydyzacja](#) tych orbitali z wolnymi orbitalami f powłoki szóstej.

Jakkolwiek nie ma obecnie absolutnie przekonującego dowodu na istnienie tego rodzaju wiązania w postaci danych z [rentgenografii strukturalnej](#) otrzymano już dwa związki chemiczne: $\text{H}_2\text{U}_2\text{H}_2$ i OU_2O - których względna trwałość może być wyjaśniona wyłącznie przy założeniu istnienia wiązania sześciokrotnego między atomami uranu.

<http://physicsweb.org/articles/news/9/2/13>

