

Chemia metaloorganiczna

Tomasz Ganicz, 2007.

1. Definicje i podstawowe pojęcia

1. Rodzaje wiązań C-M
2. Obliczanie elektronów, stopnia utlenienia, liczby koordynacyjnej
3. Podsumowanie

2. Przegląd klas związków metaloorganicznych

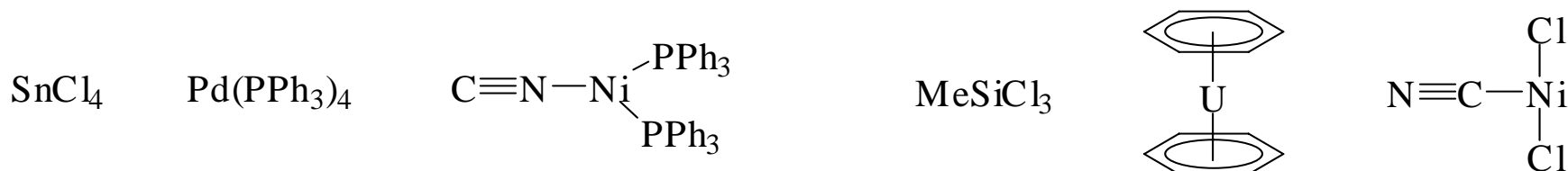
1. Karbonylki
2. Alkilowe, alkilidenowe i alkilidynowe
3. Alkenowe, Alkinowe
4. Cyklopentadienylowe
5. Arylowe

3. Kataliza metaloorganiczna

1. Podstawy
2. Mechanizm i akty elementarne
3. Hydrosililowanie – przykład uproszczenia
4. Hydroformylowanie – modyfikacja mechanizmu
5. Monsanto – efekt ligandów
6. Polimeryzacja olefin – efekty steryczne
7. Aktywacja C-H

Definicje :

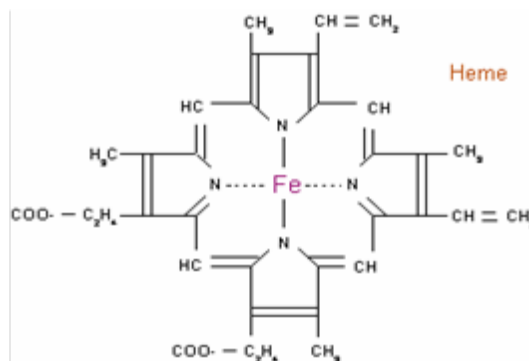
Definicje: **Chemia metaloorganiczna** zajmuje się połączeniami **węgiel-metal**.
Związek metaloorganiczny musi zawierać minimum jedno, bezpośrednie wiązanie **węgiel-metal**.



NIE - brak wiązań C-M

TAK - są wiązania C-M

Paradoks: Związki metaloorganiczne prawie nie występują w organizmach żywych !!!
Niemal wszystkie związki organiczne występujące w organizmach żywych, w strukturze których są atomy metali (barwniki, enzymy itp.), wiążą te atomy przez wiązania O-M, N-M, P-M, S-M, a nie **C-M**. Jeden z nielicznych wyjątków: witamina B-12.



To nie jest związek metaloorganiczny

Układ okresowy:

Chemia metaloorganiczna jest swoistym rozwinięciem chemii organicznej w której zaadaptowano osiągnięcia chemii nieorganicznej - zwłaszcza chemii koordynacyjnej.

1																	18		
1	H											He							
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo	
* Lantanowce			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
** Aktynowce			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
			57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71		
			89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103		
			Lantan	Cer	Prazeodym	Neodym	Promet	Samar	Europ	Gadolin	Terb	Dyspoz	Holm	Erb	Tul	Iterb	Lućet		
			Aktyln	Tor	Protaktyln	Uran	Neptun	Pluton	Ameryk	Kiur	Bekerel	Kaliforn	Einstein	Ferm	Mendelew	Nobel	Lorens		
			metale	półmetale	niemetal	niemetal: gazy szlachetne						pierwiastki jeszcze nie otrzymane							

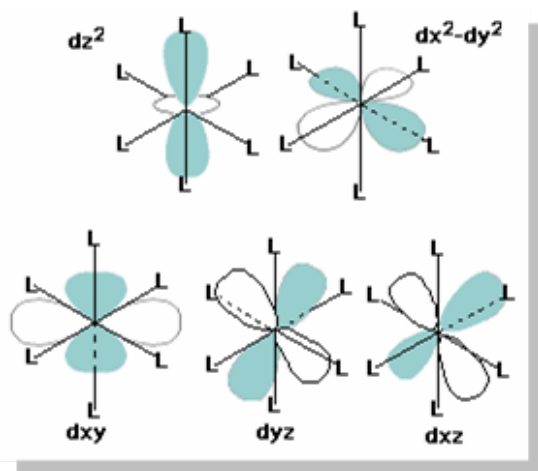
Tradycyjna chemia organiczna ogranicza się do połączeń węgiel - węgiel i węgiel inny niemetal, podczas gdy na 116 pierwiastków aż **99** to **metale** lub **metaloidy** !
Istnieją kontrowersje, czy związki z połączeniami węgiel-metaloid zaliczać do chemii metaloorganicznej, ale na ogół tak się przyjmuje (np.: w redakcji Organometallics).

Dlaczego to wszystko jest takie dziwne ?

Stykając się pierwszy raz z chemią metaloorganiczną przeżywa się zazwyczaj szok, gdyż wiele związków metaloorganicznych ma bardzo „dziwne” struktury przestrzenne, łamie znane ze szkoły zasady ustalania wartościowości i stopni utleniania atomów, oraz występują tu masowo nietypowe wiązania chemiczne, które trudno jednoznacznie zaliczyć do określonego ich rodzaju.

Dlaczego to wszystko jest możliwe?

Metale przejściowe (a także lantanowce i aktynowce), mają cały zestaw orbitali d i f które mogą być zapełniane przez elektrony pochodzące z ligandów.



Orbitale d: - 5 różnych rodzajów - łącznie mieści się na nich do 10 elektronów. To ile i w jakiej konfiguracji uczestniczy w tworzeniu wiązań decyduje o złożonych geometriach związków metaloorganicznych.

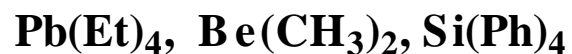
Tradycyjna chemia organiczna to właściwie tylko połączenie orbitali s i p.

Rodzaje wiązań C-M : 1

Jonowe - I i II grupa układu, a także niektóre lantanowce (np.: Yb):

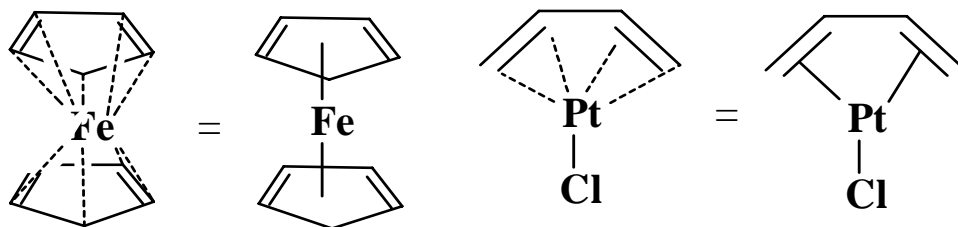


Kowalencyjne i koordynacyjne „tradycyjne” - metale z grup II-V oraz liczne metale przejściowe:



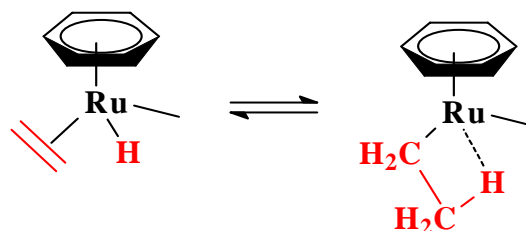
typowe ligandy - R (alkilowe), CO, CN, czasami Ar.

Koordynacyjne typu π -d i π -f - metale przejściowe - lantanowce i aktynowce:



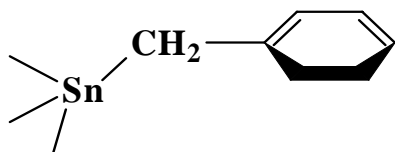
typowe ligandy - dieny, alkeny, alkiny, czasami Ar

Przekształcenie σ - π : spotykane w wielu mechanizmach reakcji:

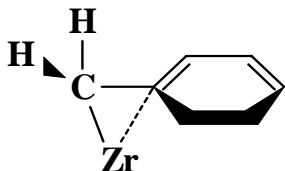


Rodzaje wiązań C-M : 2

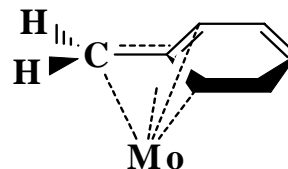
Oddziaływania słabe i szczątkowe - spotykane w wielu układach z obojętnymi ligandami zawierającymi wiązania wielokrotne i aromatyczne:



Zwykłe wiązanie σ
kąt Ph-C-Sn 112°

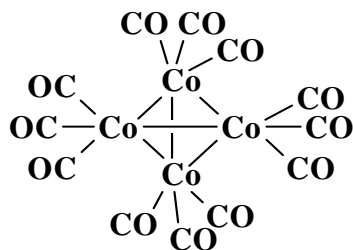


Słabe oddziaływanie π -d
Zr-Ph „z czubkiem” (*agostic*)
układu aromatycznego,
kąt Zr-C-Ph 92°

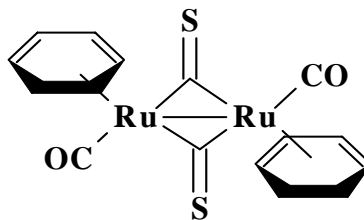


Pełne wiązanie π -d, powodujące
degenerację układu aromatycznego

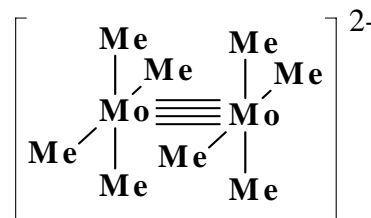
Wiązania metal-metal - kompleksy wielocentrowe, klastery metaliczne:



Klaster Co_4



„ekstra” wiązanie Ru-Ru,
które wyjaśnia
trwałość związku



Udokumentowane
wiązanie poczwórne !

Reguła 8-18-22-32 elektronów:

Reguła ta wywodzi się od tradycyjnej reguły 8 elektronów dla atomów grup głównych:

Stabilny kompleks tworzy się, gdy suma elektronów dostarczonych do układu przez ligandy i centralny metal wystarcza do całkowitego wypełnienia wszystkich orbitali (s,p,d, f) centralnego metalu.

- dla metali grup głównych - 8 elektronów (s²p⁶)
- dla metali grup bocznych - 18 elektronów (s²p⁶d¹⁰)
- dla lantanowców - 22 elektrony (s²p⁶d¹⁰f⁴)
- dla aktynowców - 32 elektrony (s²p⁶d¹⁰f¹⁴)

Praktyczne znaczenie tej reguły:

- pomaga ona zrozumieć strukturę elektronową kompleksów
- pomaga zrozumieć budowę przestrzenną i ustalić rodzaje wiązań w kompleksie
- pomaga ustalić czy dany kompleks jest jeszcze w stanie przyjąć dodatkowe ligandy
- pomaga oszacować stabilność kompleksu

Wyjątki od reguły:

- niektóre kompleksy 14 i 16e są bardzo stabilne (Rh(I), Ir(I), Ni(II), Pd(II)). Są to tzw. płaskie kompleksy d⁸ - jest to tłumaczone tym, że orbital d_{z²} ma zbyt dużą energię i jest „wyłączony” z tworzenia wiązań.
- wiele kompleksów solwatowanych (wodnych, THF, eterowych itp.) przekracza „magiczną” liczbę 18 bo tworzą się wiązania wodorowe, które „psują” formalny zapis elektronowy.

Rachunki elektronowe - zasady:

1. Liczba elektronów dostarczanych przez metal jest równa nr. grupy z układu okresowego, w której dany metal się znajduje. (np.: Mn - 7, Au - 11). W przypadku lantanowców i aktynowców należy rzucić okiem w tabelach na ich formalny opis zajętych orbitali walencyjnych.
2. W kompleksach wielocentrowych liczy się elektrony osobno dla każdego metalu.
3. Liczba elektronów, które dostarczają ligandy wynika z ich struktury - pomocne są tutaj tabele ligandów. Czasami jednak niektóre ligandy w zależności od sytuacji „potrafią” zmieniać liczbę elektronów które dostarczają do układu (np.: acetylen).
4. Należy wziąć pod uwagę fakt ładunku całkowitego całego kompleksu i odjąć odpowiednią liczbę elektronów dla kationów lub dodać dla anionów.
5. Każde pojedyncze wiązanie metal-metal dodaje 1 elektron do każdego z połączonych metali. Wiązania wielokrotne dodają tyle jaka jest ich krotność.
6. Ligandy mostkujące dzielą swoje elektrony po równo między każdy z mostkowanych metali.
7. Niektóre ligandy są jednak „niesymetryczne” gdyż tworzą z jednym metalem wiązanie kowalencyjne a z drugim koordynacyjne (np.: halogeny). W jednym wiązaniu koordynacyjnym ligand zawsze wnosi 2 elektrony.

Tabela ligandów:


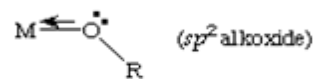
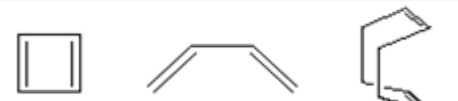
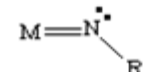
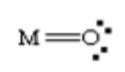
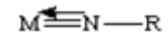
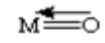
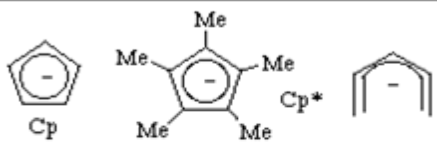
Tabela pochodzi ze strony:

<http://www.ilpi.com/organomet/electroncount.html>

Inne źródła tabel:

1. Forian Pruchnik Chemia metaloorganiczna metali przejściowych, Wyd. Uniw.Wroc., 1984 - str. 12-18
2. M.Bochmann, Organometallics 1, Oxford Science Publ., 1992, str. 5

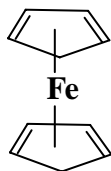
Ćwiczenie z obliczania elektronów będzie jednym z pytań na egzaminie

	Neutral/Covalent	Oxid State/Ionic
R (H, Me, Et, Pr, H) -CN, OH, Cl, OR (sp^3), acyl, NO (bent)	1	2
PR ₃ , amines, ethers, NH ₃ , R ₂ S, CO, RCN, RNC, olefins, acetylenes (sometimes), ketones	2	2
 (allyl)	3	4
 (sp^2 alkoxide)	3	2 (NO ⁺)
 (1,5-COD) Acetylenes (sometimes)	4	4
 (bent imido)  (oxo)	2	4
 (linear imido)  (oxo)	4	6
 (Indenyl)	5	6
Arenes (benzene etc.)	6	6
C ₇ H ₇	7	6 (as a cation) 8 (as an anion)
cyclooctatetraene (COT)	8 (max)	10 (as 2-)

Rachunki elektronowe - przykłady:

Każdy kompleks można traktować w celach obliczeniowych jako związek jonowy lub związek, w którym metal (i ligandy) mają ładunek 0 – niezależnie od tego jak jest faktycznie.

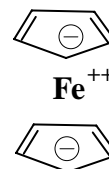
Związek



Liczba elektronów

Nazwa	Ile wnosi	razem
Fe ⁰	8e	8e
C ₅ H ₅	2 x 5e	10 e
Razem		<u>18 e</u>

Związek

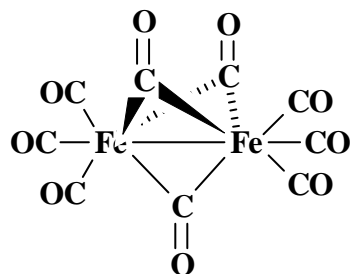


Liczba elektronów

Nazwa	Ile wnosi	razem
Fe ²⁺	6e (8-2)	6e
C ₅ H ₅ ⁻	2 x 6e (5+1)	12 e
Razem		<u>18 e</u>

Bardziej złożone przykłady z ligandami mostkującymi:

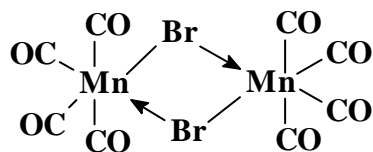
Związek



Liczba elektronów

Nazwa	Ile wnosi	razem
Fe ⁰	8e	8e
Fe-Fe	1e	1e
CO zwykłe	3 x 2e	6e
CO mostkujące	3 x 1e	3e
Razem		<u>18e</u>

Związek

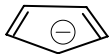
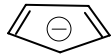


Liczba elektronów

Nazwa	Ile wnosi	razem
Mn ⁰	7e	7e
CO	4 x 2e	8e
Br - kowalencyjny	1e	1e
Br koordynacyjny	2e	2e
Razem		<u>18e</u>

Formalny stopień utlenienia i obliczanie liczby elektronów d i f:

Obliczanie liczby elektronów z uwzględnieniem pseudojonowości wiązań nie jest zbyt praktyczne, ale jest dobrym sposobem na ustalenie formalnego stopnia utlenienia metalu np:

Związek	Liczba elektronów			Formalny stopień utlenienia Fe(+II)
	Nazwa	Ile wnosi	razem	
	Fe ²⁺	6e (8-2)	6e	
Fe ⁺⁺	C ₅ H ₅ ⁻	2 x 6e (5+1)	12 e	
	Razem		<u>18 e</u>	

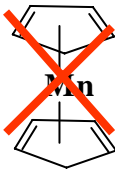
Reguła obliczania liczby elektronów na orbitalach d i f metalu (przydatna przy ustalaniu geometrii kompleksu):

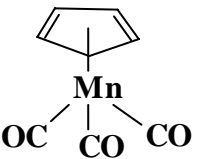
$$X = m - l - p$$

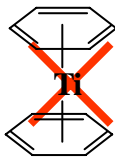
gdzie: m - liczba elektronów walencyjnych metalu
 l - liczba elektronów pochodzących od ligandów o nieparzystej liczbie elektronów
 p - całkowity ładunek kompleksu

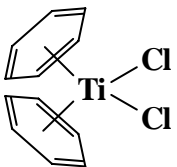
Związek	m	l	p	Elektrony d-f
[H ₂ Fe(CO) ₄]	8	2 (CO są parzyste, H są nieparzyste)	0	8-2=6
[MoNCI ₅] ²⁻	6	3 (od ≡N) + 5x1 (od Cl) = 8	-2	6-8-(-2) = 0

Przykłady zastosowań:

Związek	Liczba elektronów		
	Nazwa	Ile wnosi	razem
	Mn ⁰	7e	7e
	C ₅ H ₅	2 x 5e	10e
	Razem		17e

Związek	Liczba elektronów		
	Nazwa	Ile wnosi	razem
	Mn ⁰	7e	7e
	C ₆ H ₅	5e	5e
	CO	3 x 2e	6e
	Razem		18e

Związek	Liczba elektronów		
	Nazwa	Ile wnosi	razem
	Ti ⁰	4e	4e
	C ₆ H ₆	2 x 6e	12e
	Razem		16e

Związek	Liczba elektronów		
	Nazwa	Ile wnosi	razem
	Ti ⁰	4e	4e
	C ₆ H ₆	2 x 6e	12e
	Cl	2 x 1e	2e
	Razem		18e

Ćwiczenie domowe: Policzyc liczbę elektronów d oraz formalny stopień utlenienia metalu dla powyższych struktur.

Więcej przykładów rachunków elektronowych i ćwiczenia on-line na stronie:

<http://www.ilpi.com/organomet/electroncount.html>

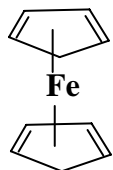
Rzeczywisty stopień utlenienia, liczba koordynacyjna :

Rzeczywisty stopień utlenienia metali w związkach metaloorganicznych jest zwykle inny od formalnego stopnia utlenienia, gdyż zależy to od prawdziwej natury występujących wiązań.

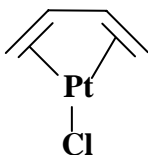
Liczba koordynacyjna: jest definiowana na trzy sposoby:

1. Liczba pojedynczych ligandów, przyłączonych do metalu (ligandy chelatujące liczy się podwójnie)
2. Liczba pojedynczych atomów ligandów, przyłączonych do metali
3. Liczba par elektronowych, współdzielonych między ligandami i metalem (ustalona na podstawie „rachunku elektronów”)

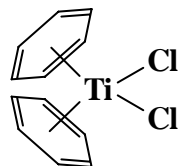
Dla związków metaloorganicznych wszystkie definicje prowadzą jednak do niejasności.



St.utl.: Formalny: +2
St..utl: Rzeczywisty: 0 !!!
I def: L.K: 2 (???)
II def:L.K: 10 (???)
III def. 6



St.utl: Formalny: +2
St.utl: Rzeczywisty: +1 lub +2 (zależnie od sytuacji)
I def:L.K: 3
II def:L.K: 5
III def:L.K: 5



St.Utl: Formalny: +4
St.Utl: Rzeczywisty: +2
I def: L.K.: 4
II def:L.K.: 14 (???)
III def: 8 (??)

Zwykle przyjmuje się jednak 4 !!!

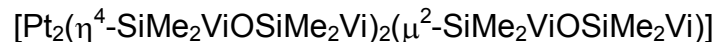
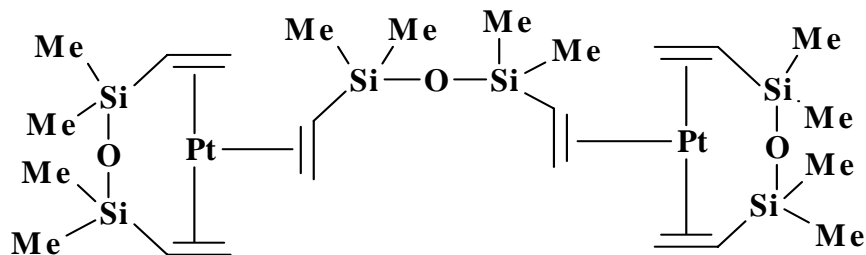
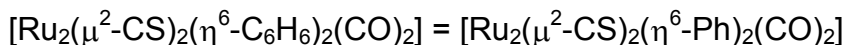
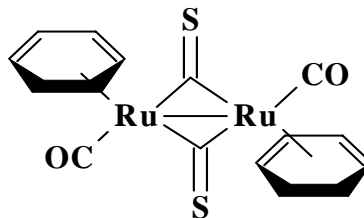
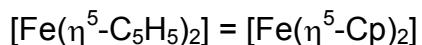
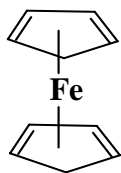
Często, rzeczywisty stopień utlenienia oraz liczba koordynacyjna jest sprawą mocno dyskusyjną, która jest ulubionym tematem profesorskich dywagacji na konferencjach...

Wzory klamrowe umożliwiają zapis struktury w formie jednej linii tekstu i są powszechnie stosowane. Poprawny wzór klamrowy umożliwia odtworzenie pełnej struktury związku.

Zasady tworzenia:

1. Zawsze w nawiasach kwadratowych - nawet jak nie ma ładunku - nawiasów kwadratowych nie wolno używać wewnątrz wzoru.
2. Metal (metale) centralne zawsze na początku wzoru.
3. Kolejne sfery koordynacyjne oddziela się nawiasami klamrowymi, a ligandy nawiasami okrągłymi.
4. Ligandy mostkujące oznacza się literą μ i w górnym indeksie podaje się liczbę atomów metali, które mostkuje dany ligand.
5. Ligandy tworzące wiązania π -d oznacza się literą η (czytana eta lub hapto) a w indeksie podaje się liczbę atomów węgla związanych z metalem.
6. Ligandy pisze się w formie wzoru sumarycznego lub powszechnie stosowanego skrótu (Np.: Cp dla cyklopentadienu, Ph - dla fenyłu, py - dla pirydyny itd..).

Przykłady:



Terminologia - nazwy związków:

Nazwy związków to kombinacja terminologii organicznej i związków kompleksowych + kilka specyficznych reguł:

1. Ligandy w kolejności alfabetycznej, nazwa metalu, + ew stopień utlenienia
2. Przedrostki di, tri, tetra, lub gdy ligandy złożone bis, tris, tetrakis itd.
3. Nazewnictwo ligandów organicznych dokładnie takie samo jak w chemii organicznej
4. Stosowanie μ i η dokładnie tak samo jak we wzorach klamrowych
5. Nazewnictwo soli (jonów) tak samo jak w chemii nieorganicznej
6. Dla wielordzeniowych - tak jak dla jednordzeniowych, tylko:
 - a) za metal główny uznaje się ten który występuje w dalszej grupie układu okresowego
 - b) pozostałe metale traktuje się jak ligandy dodając do nich końcówkę -io
 - c) jeśli występują wiązania metal-metal za nazwą w nawiasie podaje się jakie np.: (Co-Co)

Struktura	Wzór klamrowy	Nazwa
	$[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{CO})_4]$	di- μ -chloro-tetrakarbonylodirod
	$[\text{Re}(\text{CO})_6][\text{BF}_4]$	Tetrafluoroboran heksakarbonylorenu
	$[\text{CoMn}(\text{CO})_9]$	Pentakarbonylo(tetrakarbonylokobaltio)mangan (Co-Mn)

Podsumowanie :

Definicja: **Chemia metaloorganiczna** zajmuje się połączeniami **węgiel-metal**.
Związek metaloorganiczny musi zawierać minimum jedno, bezpośrednie wiązanie **węgiel-metal**.

Metale przejściowe (a także lantanowce i aktynowce), mają cały zestaw orbitali d i f które mogą być zapełniane przez elektrony pochodzące z ligandów, co powoduje powstawanie niespotykanych w innych działach chemii układów wiązań chemicznych.

Stabilny kompleks tworzy się, gdy suma elektronów dostarczonych do układu przez ligandy i centralny metal wystarcza do całkowitego zapełnienia wszystkich orbitali (s,p,d, f) centralnego metalu.

Wzory klamrowe stosowane w chemii metaloorganicznej umożliwiają zapis struktury w formie jednej linii tekstu i są powszechnie stosowane. Poprawny wzór klamrowy umożliwia odtworzenie pełnej struktury związku.

Nazwy związków to kombinacja terminologii organicznej i związków kompleksowych + kilka specyficznych reguł.

Przegląd klas związków metaloorganicznych :

Przeglądu klas związków metaloorganicznych można dokonywać poprzez omawianie najbardziej charakterystycznych kompleksów danych metali, albo poprzez omówienie połączeń dla najbardziej charakterystycznych i najczęściej spotykanych ligandów. Ze względu na to, że tych drugich jest mniej, to drugie podejście wydaje się sensowniejsze.

Podział ligandów:

1. σ -elektronowe:

- karbonylkowe i podobne (CSe, CTe, CS oraz izocyjanianowe)
- alkilowe
- alkilidenowe i alkilidynowe

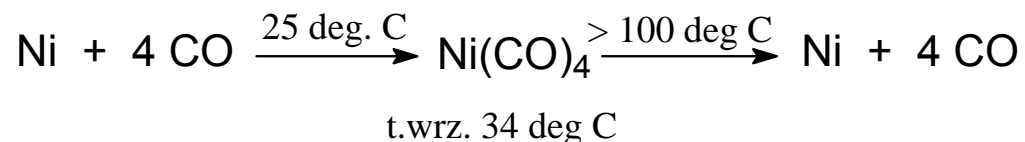
2. π -elektronowe:

- alkenowe
- alkinowe
- cyklopentadienylowe (cp)
- aryłowe

Ligandy σ -elektronowe – karbonylek (:CO) synteza:

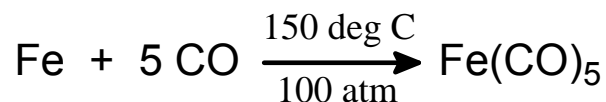
Od ligandu karbonylkowego w dużym stopniu zaczęła się chemia metaloorganiczna. Do dziś jest to jeden z najważniejszych i najczęściej stosowanych ligandów.

Po raz pierwszy zastosował go w 1888 Ludwig Mond, który zauważył że tlenek węgla reaguje z niklem tworząc związek o zadziwiająco niskiej temperaturze wrzenia (34°C), który po podgrzaniu do 100 °C rozkłada się ponownie do niklu i tlenku węgla:

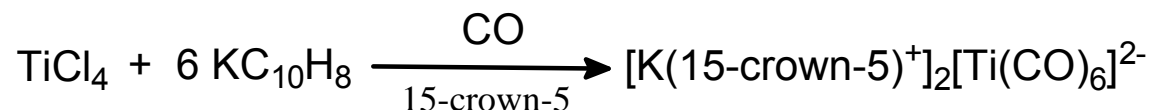


Mond wpadł na pomysł, że to bardzo prosty sposób otrzymania bardzo czystego niklu i zbudował w Walii fabrykę wykorzystującą ten proces, która zamieniał go szybko w milionera.

Synteza karbonylków wielu innych metali jest równie prosta, choć czasem wymaga nieco drastyczniejszych warunków:



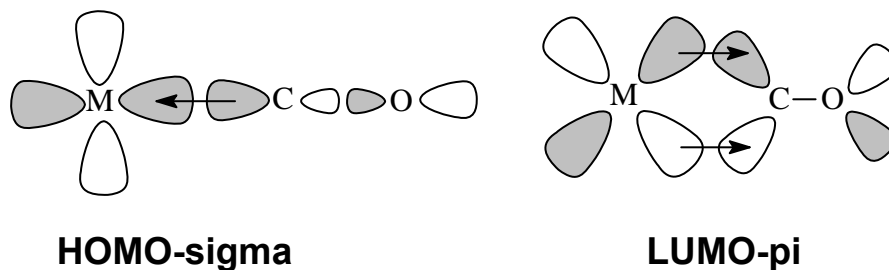
lub stosowania dodatkowych „tricków” syntetycznych:



Karbonylek (:CO) natura wiązania M-CO :

Tlenek węgla, jako posiadający dwa nie sparowane elektrony jest słabą zasadą Lewisa. Słabe zasady Lewisa zwykle nie reagują z metalami na zerowym stopniu utlenienia i reagują dopiero z kationami metali, które są kwasami Lewisa.

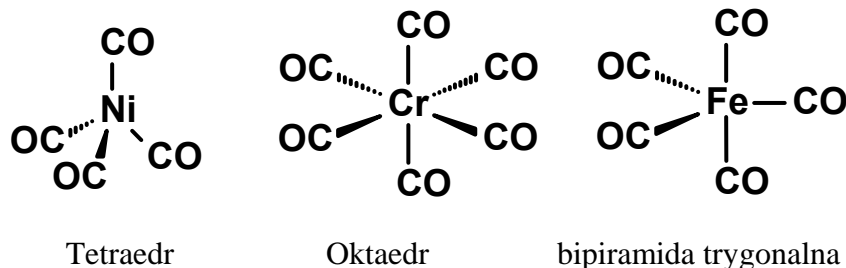
Jednak wiązanie M-CO jest stabilizowane przez szczególny układ wiązań HOMO-LUMO:



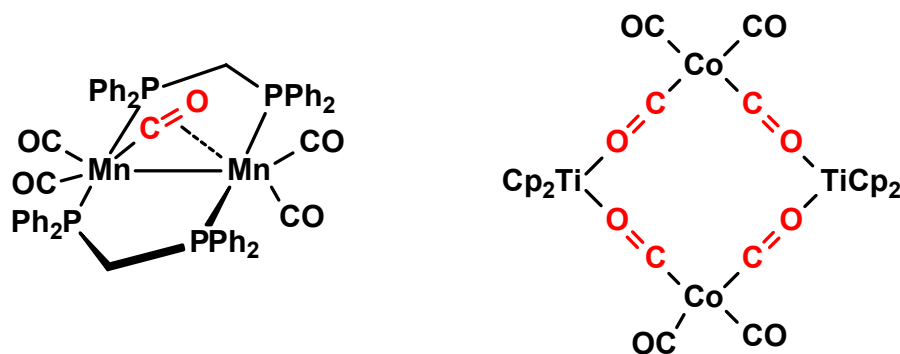
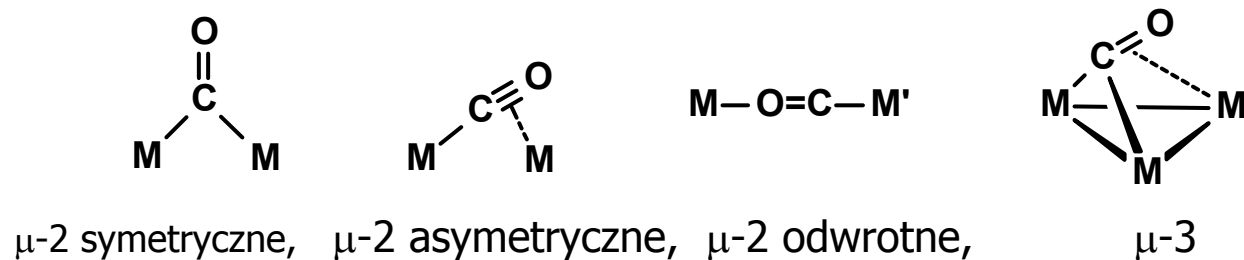
Wiązanie HOMO-sigma jest tym czego można by tu normalnie oczekiwać – koordynacyjnym wiązaniem, w którym funkcję donora pełni karbonyl – samo w sobie jest ono jednak energetycznie niekorzystne – jest ono właściwie lekko antywiążące ! Cały układ jest dopiero stabilizowany przez wiązania LUMO-pi między orbitalami sp i d, przy czym rolę donora odgrywa tu metal a nie karbonyl. To co więc oznaczamy jedną kreską, jest w istocie dość złożonym układem wiązań, które się wzajemnie stabilizują.

Własności ligandu :CO:

Ligand CO w pozycji nie mostkującej ma minimalny wpływ na geometrię kompleksu, która wynika raczej z natury centrum metalicznego i innych ligandów. Stąd geometria czysto karbonylkowych kompleksów jest dobrym wzorcem „typowej” geometrii dla danego metalu. Ligand CO nazwa się często „neutralnym”.



Ligand CO w pozycji mostkującej może natomiast mieć bardzo silny wpływ na geometrię. Rodzaje mostkowań:

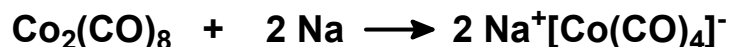
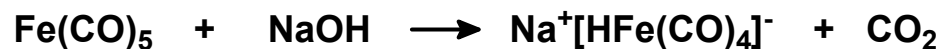


Własności ligandu :CO II :

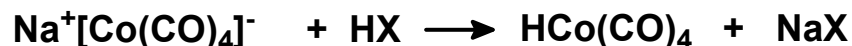
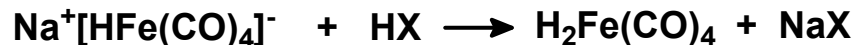
Karbonylek jest zazwyczaj dość labilny i bardzo łatwo można go oderwać od metalu – dzięki czemu łatwo wymienia się go na inny ligand:



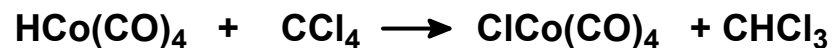
Dość łatwo można też wyeliminować jeden lub więcej ligandów karbonylkowych i otrzymać bardzo stabilne aniony o wysokiej zasadowości:



Z kolei aniony te są bardzo dobrymi odczynnikami nukleofilowymi, z których bardzo łatwo można otrzymać wodorki:

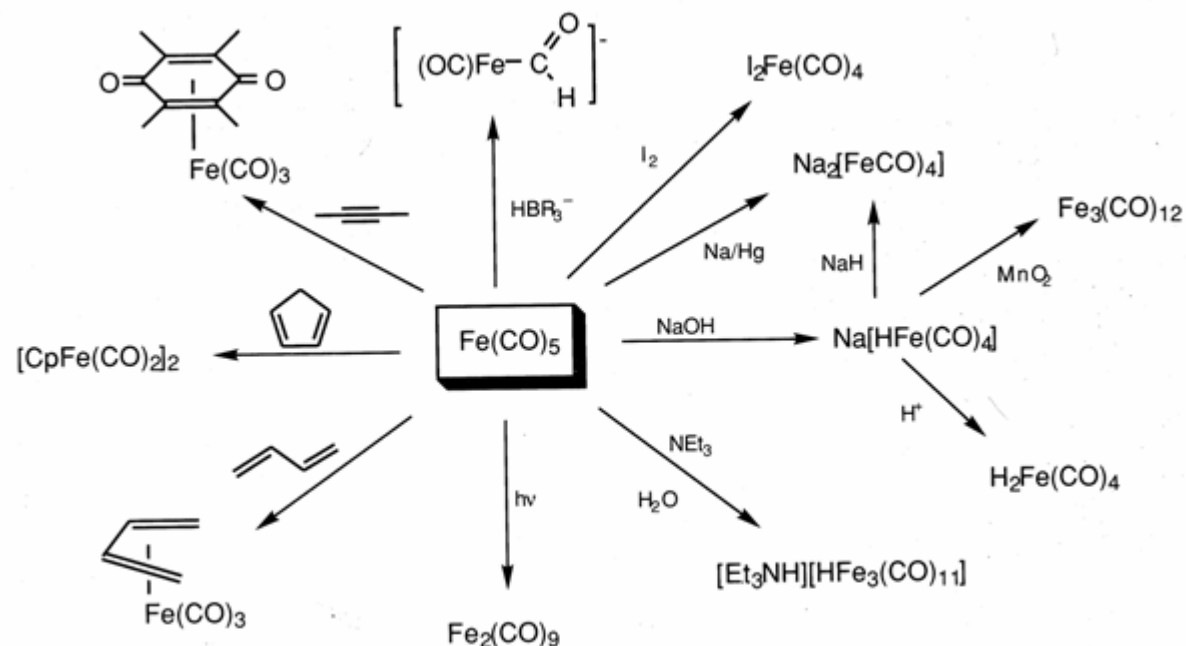


które są z kolei bardzo silnymi kwasami (np: $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ma $\text{pK}_a=1$, tyle samo co HCl), mogą więc reagować z wieloma, nawet słabymi zasadami:



Zastosowania ligandu :CO :

Labilne własności karbonylków + łatwość ich syntezy powodują, że są one bardzo często podstawowym, wyjściowym odczynnikiem w chemii metaloorganicznej:



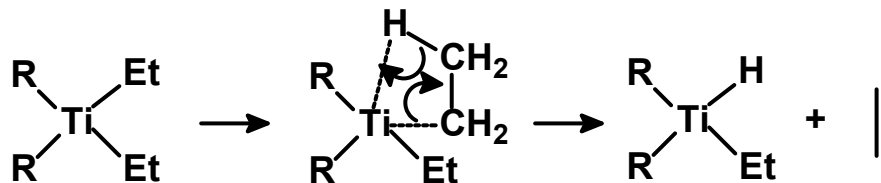
Łatwość zrywania i tworzenia wiązań M-CO jest bardzo przydatna w katalizie i dlatego ogromna większość katalizatorów metaloorganicznych zawiera zwykle przynajmniej jeden ligand tego rodzaju – kompleksy czysto-karbonylkowe są jednak zbyt reaktywne aby same pełnić tę rolę.

Ligandy σ -elektronowe - alkilowe M-CR :

Pierwszy związek metaloalkilowy otrzymano już w 1848 r (E. Frankland, ZnEt_2), a PbEt_4 został w 1922 zastosowany na masową skalę jako dodatek antystukowy, ale prawdziwy rozwój tego rodzaju połączeń nastąpił dopiero w latach '60. Do tego czasu długo sądzono, że wiązania M-alkil z metalami przejściowymi są nietrwałe, na skutek zupełnie błędnych obliczeń teoretycznych mocy tych wiązań.

	R—Li	R—Pb	R—Ti	R—I
	45 kJ/mol	150 kJ/mol	190 kJ/mol	210 kJ/mol
R=Me:	35 C	> 200 C	- 50 C	> 150 C

W rzeczywistości jednak wiązanie M-R z wieloma metalami przejściowymi jest silniejsze od wiązań z metalami grup głównych, jednak ulega ono zerwaniu na skutek β -wodoroeliminacji, ze względu na interakcje między wolnymi orbitalami d metalu z orbitalami s wodoru:



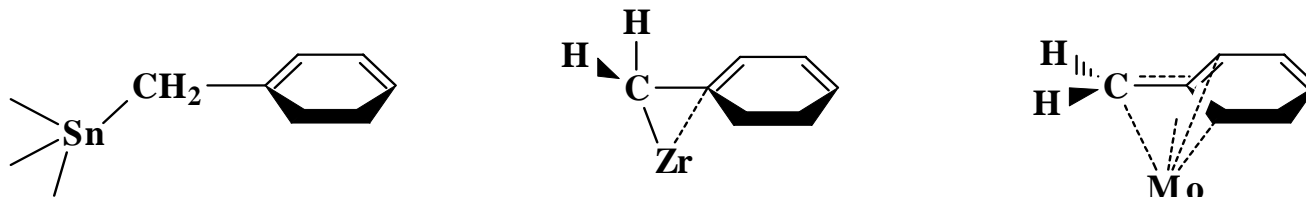
Podczas gdy atomy metali grup głównych nie mają takiej możliwości i termiczne zerwanie wiązania M-C zachodzi wg. zwykłego mechanizmu wolnorodnikowego:



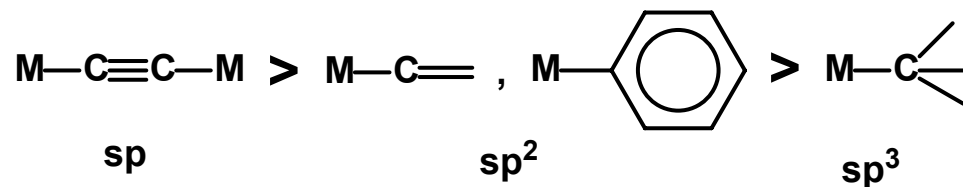
Powoduje to, że uzyskanie stabilnych związków alkilowych z metalami przejściowymi wymaga, albo całkowitego wypełnienia wszystkich ich orbitali d dodatkowymi ligandami – albo użycia ligandów alkilowych o bardzo dużej zawadzie przetrziennej utrudniającej β -wodoroeliminację.

Ligandy alkilowe 2 :

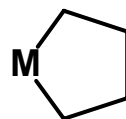
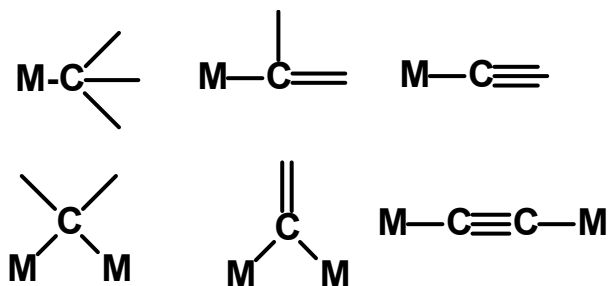
Przez ligandy alkilowe w chemii metaloorganicznej rozumie się zwykle nie tylko grupy alkilowe, ale też wszelkie grupy węglowodorowe (nawet aromatyczne), które łączą się z metalami wiązaniami σ -pojedynczymi. Nie zawsze można do końca ustalić czy dany ligand jest jeszcze „alkilowy” czy może już raczej π -elektronowy:



Moc wiązania σ M-C wzrasta generalnie wraz ze stopniem jego „s” charakteru



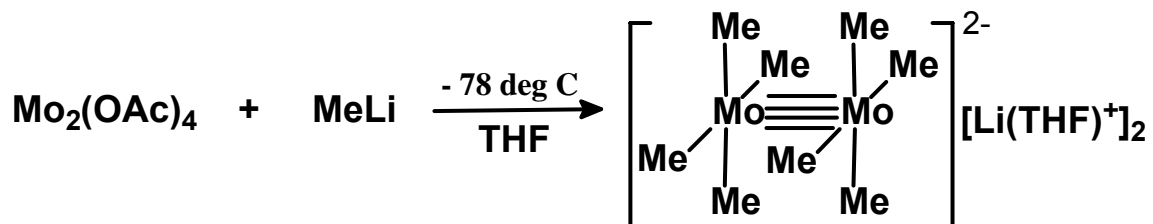
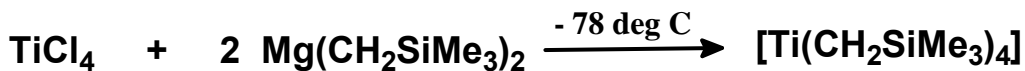
Podobnie jak w przypadku karbonylu ligandy alkilowe mogą pełnić rolę terminalną i mostkującą, mogą one jednak być także ligandami chelatującymi:



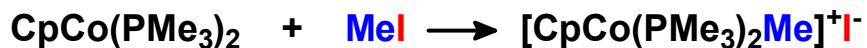
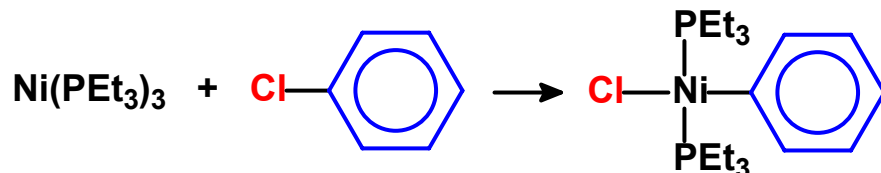
Są to tzw. metalocykle.

Ligandy alkilowe 3 – otrzymywanie:

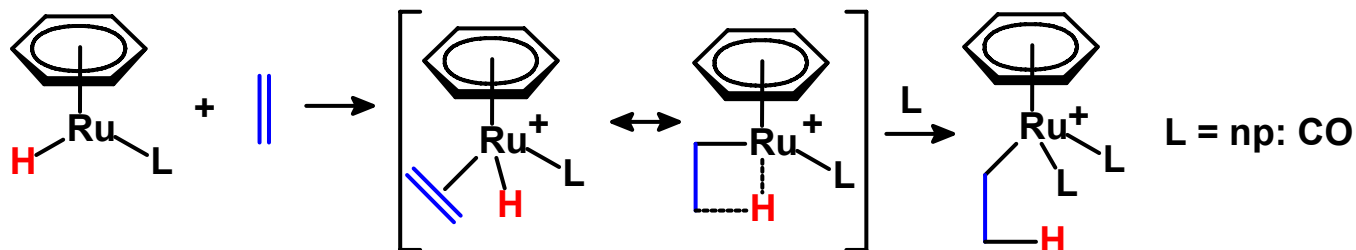
Alkylowanie chlorków metali – zachodzi bez zmiany stopnia utlenienia metalu – trudne warunki reakcji:



Utleniająca addycja halogenków alkilowych – zachodzi spontanicznie ale wymaga użycia kosztownych substratów:



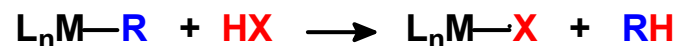
Addycja do wodorków metali – zachodzi zwykle przez etap przekształcenia π - σ :



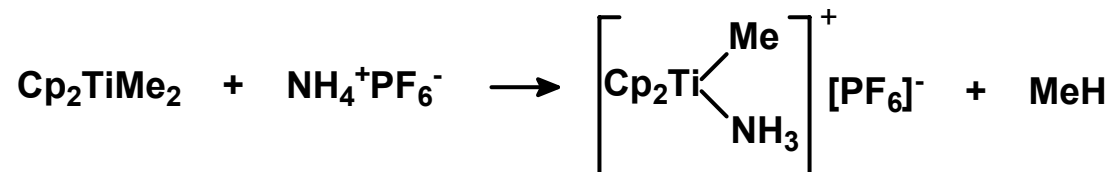
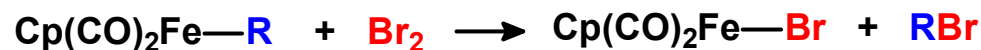
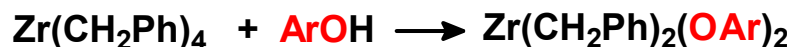
Ligandy alkilowe 4 – własności chemiczne:

Jeśli o karbonylku powiedzieliśmy, że jest on „modelowym ligandem neutralnym”, to o ligandach alkilowych, można powiedzieć, że są one „klasycznymi” ligandami metaloorganicznymi. Związki zawierające te ligandy zachowują się już jak „rasowe” molekuly metaloorganiczne, zdolne do większości reakcji charakterystycznych dla wiązania C-M.

Pękanie wiązań C-M – zachodzące pod wpływem ataku elektrofilowego:

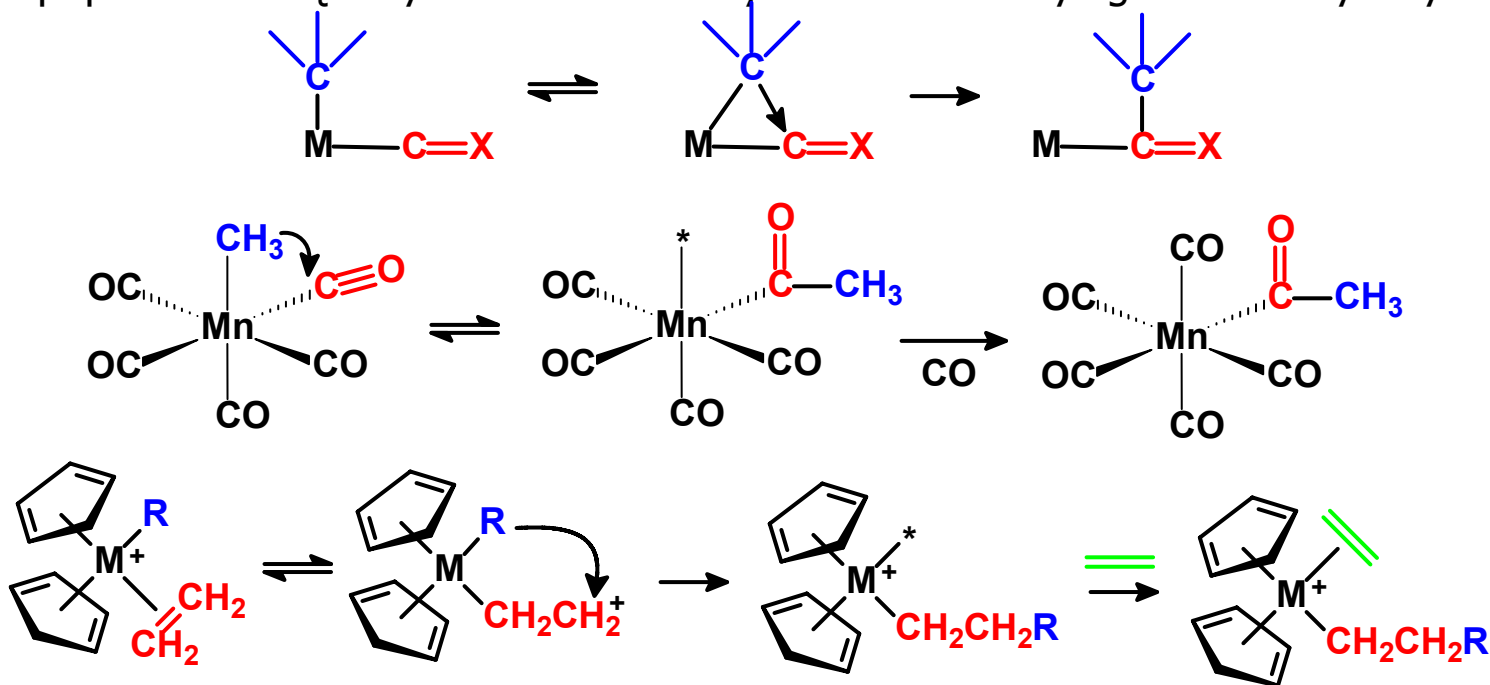


M = metale alkaliczne i wczesne przejściowe - gwałtowny przebieg
= metale bardziej bogate w elektrony - przebieg łagodny

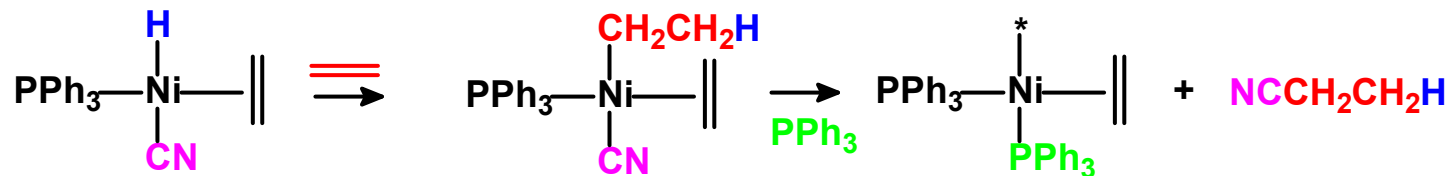


Ligandy alkilowe 5 – własności 2:

Insercja związków nienasyconych między alkilem i metalem – zachodzi zawsze przez migrację ligandu alkilowego poprzez wewnętrzny atak nukleofilowy na elektrofilowy ligand nienasycony:



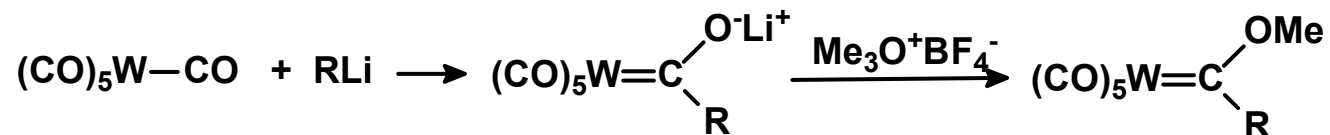
Reduktywne sprzężenie – inicjowane przez nukleofil – często jest etapem domykającym mechanizm wielu cykli katalitycznych:



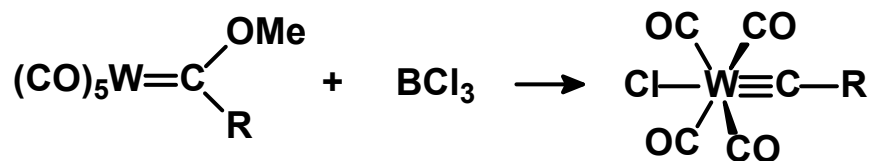
Ligandy σ -elektronowe - alkilidenowe i alkilidynowe:

Są to ligandy łączące się z metalami wiązaniami podwójnymi lub potrójnymi. Nie mają one większego praktycznego znaczenia, bo są trudne do otrzymania i nietrwałe, ale ich odkrycie wyjaśniło przebieg wielu reakcji katalitycznych, które zachodzą poprzez etapy pośrednie z tworzeniem wiązań wielokrotnych metal-węgiel.

Pierwsze tego rodzaju układy zostały otrzymane w 1964 r przez E.O.Fishera:



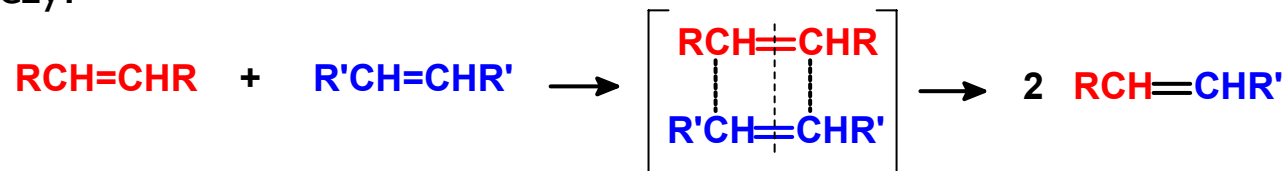
Pierwotnie nazywano je układami karbenowymi, natomiast obecnie ich „oficjalna nazwa” to układy alkilidenowe. Kilka lat później otrzymano też układy alkilidynowe:



Układy alkilidenowe są trwalsze z atomami metali na najwyższych stopniach utlenienia, natomiast jedyne znane układy alkilidynowe zawsze opierają się na metalach na najwyższych stopniach utlenienia, przy czym musi to być co najmniej V.

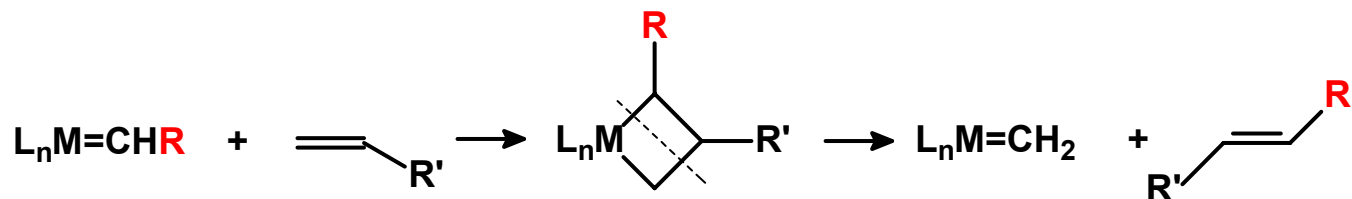
Metateza olefin – a kompleksy alkilidenowe:

Reakcja metatezy:

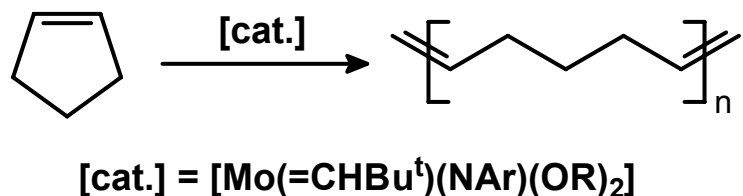


Jakkolwiek w typowych reakcjach metatezy, ze względów praktycznych nie stosuje się katalizatorów alkilidenowych, to jednak układy alkilidenowe są tworzone in-situ.

Mechanizm z użyciem katalizatorów alkilidenowych – zachodzi przez układy metalacykliczne:



Dobre zrozumienie tego mechanizmu w latach '70 umożliwiło opracowanie katalizatorów alkilidenowych do syntezy poliolefin metodą polimeryzacji z otwarciem pierścienia:

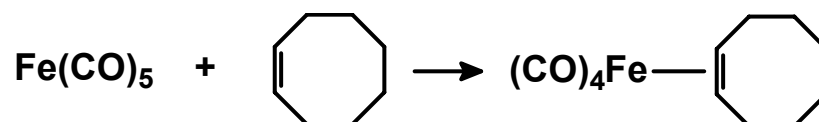


π -kompleksy: Ligandy alkenowe :

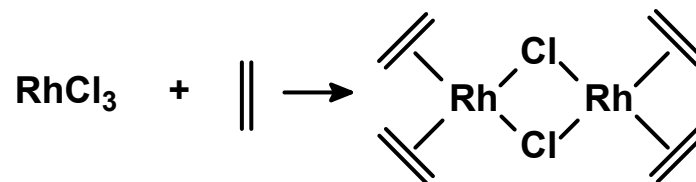
Ligandy te są najprostszymi π -układami. Zalicza się do nich alkeny oraz dieny. Po raz pierwszy zostały otrzymane przez W.C.Zeisa w 1827 r. ale aż do lat '60 XX w nikt się nimi specjalnie nie interesował.

Sposoby otrzymywania:

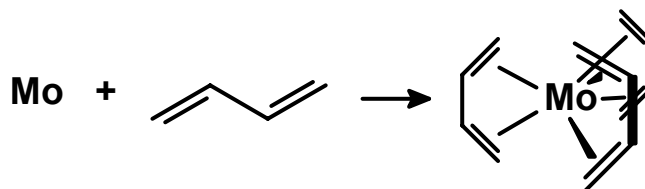
Substytucja ligandów labilnych (ligandy nielabilne (np.: PPh_3) nie ulegają zwykle podstawieniu):



Redukcja halogenków metali:

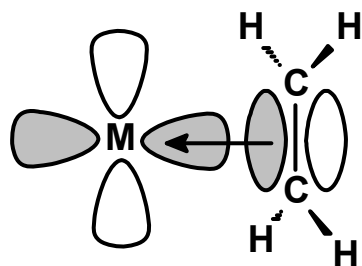


Synteza wprost z metali:

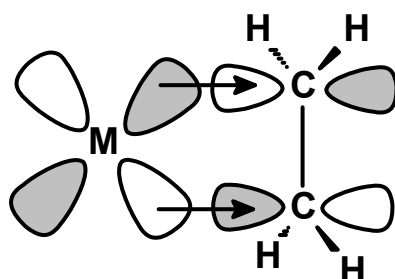


Natura wiązań π -d w ligandach alkenowych:

Wiązanie to przypomina w gruncie rzeczy układ karbonylkowy:

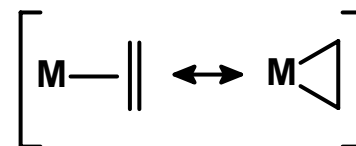


HOMO π -d

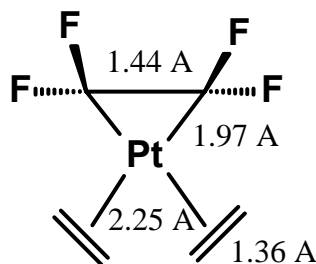
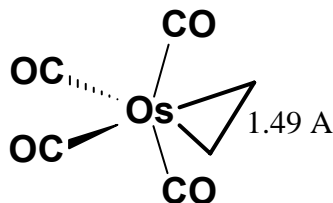
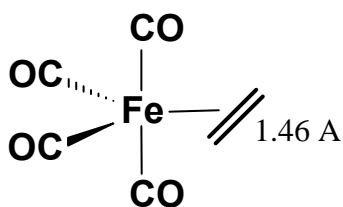


LUMO π -d

Co można zapisać w formie dwóch struktur rezonansowych z których w różnych układach większy udział ma jedna albo druga:



Przykłady:



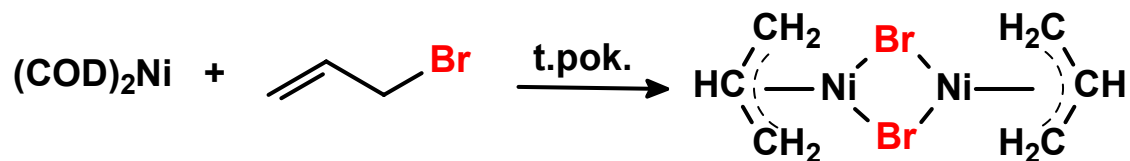
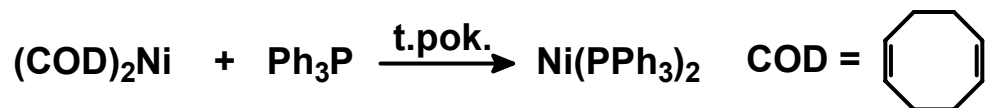
Udział struktury metalocyklopropanowej wzrasta ze wzrostem rozmiarów chmury elektronowej metalu i liczbą elektrofilowych podstawników, przy alkenie

Efekt „oddziaływania zwrotnego metalu” powoduje:

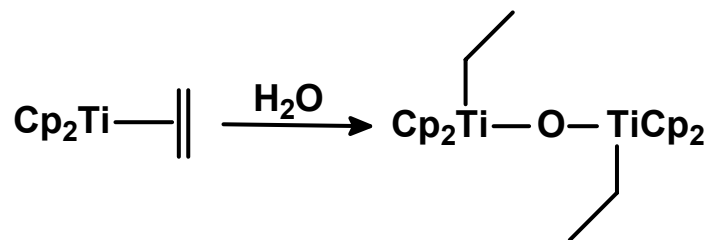
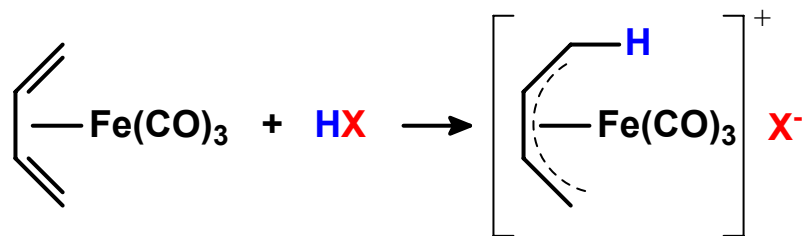
- wydłużenie wiązania C=C
- skrócenie wiązań C-M
- zmianę kątów wiązań C-M i C-H oraz czasami także zmianę geometrii całego kompleksu

Własności kompleksów alkenowych:

Substytucja ligandów alkenowych odbywa się niemal tak samo łatwo jak karbonylkowych - wystarczy aby związek atakujący miał własności elektro- lub nukleofilowe - choć trochę silniejsze od alkenów:

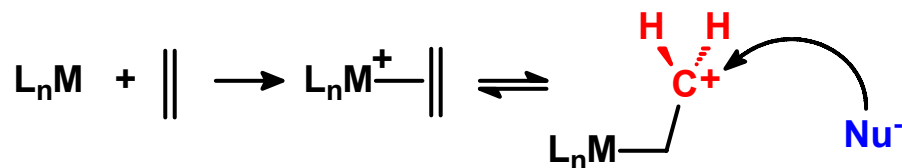


Czasami jednak reakcja z elektrofilem prowadzi do jego addycji:

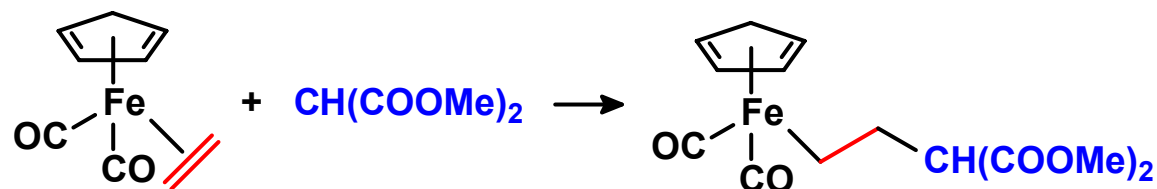
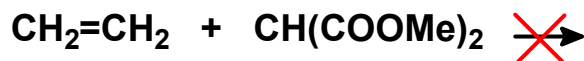


Własności kompleksów alkenowych 2:

Z praktycznego punktu widzenia najważniejsza jest jednak reakcja z nukleofilami. Przyłączenie alkenu przez wiązanie π -d do metalu rozpoczyna cykl katalityczny powodujący aktywację wiązania =C-H w wyniku przekształcenia π - σ :



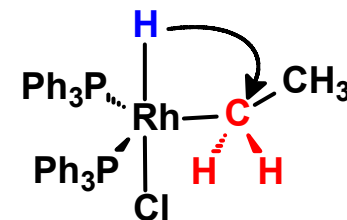
Np:



Normalnie jednak w wielu reakcjach katalitycznych zarówno nukleofil jak i olefina są przyłączone do centrum metalicznego i atak nukleofilowy następuje wewnątrzcząsteczkowo. Np.: kluczowy etap uwodorniania olefin:

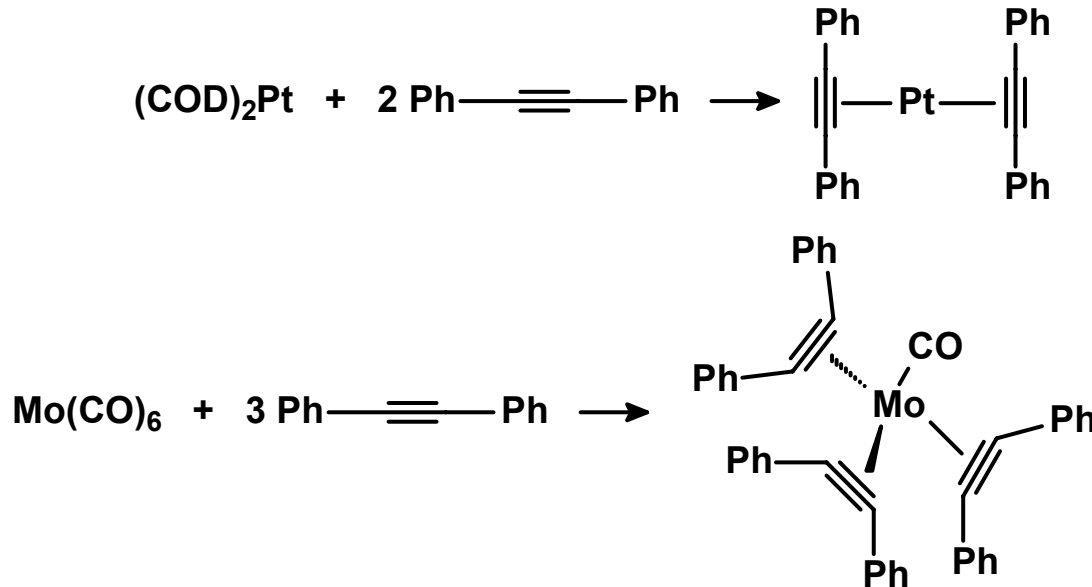
Inne reakcje w których występuje atak nukleofilowy na związaną olefinę:

- hydrosilowanie
- proces Wackera
- proces Monsanto



π -kompleksy: ligandy alkinowe :

Ligandy alkinowe (acetylenowe) łączą się z metalami przez wiązanie π -d „potrójne”. Na ogół otrzymuje się je przez substytucję mniej elektrofilowych ligandów:



Ile elektronów dostarcza ligand alkinowy - 2 czy 4 ?

Dla Mo: gdy przyjmiemy 2:

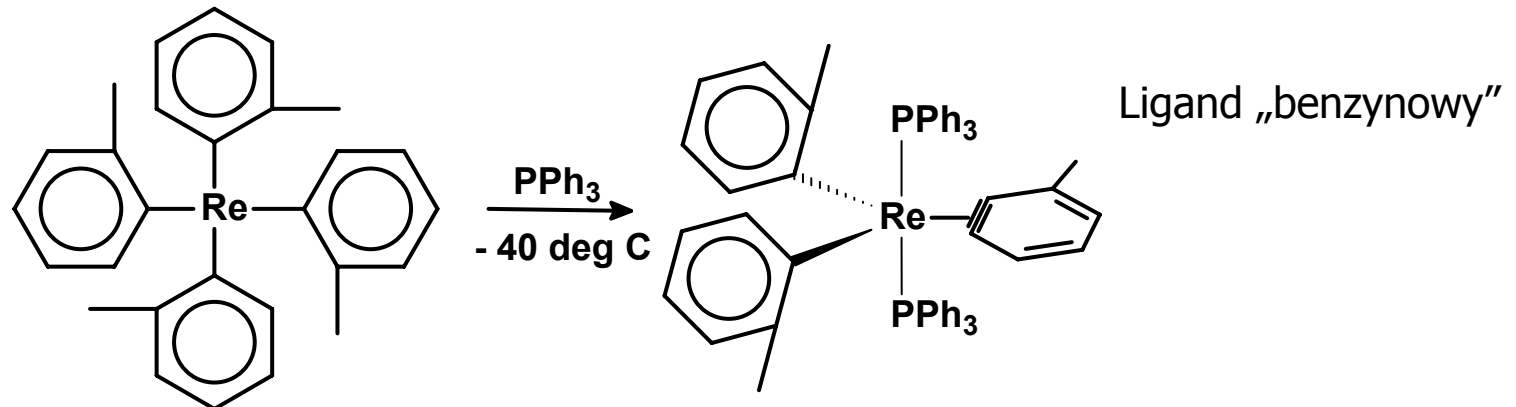
$$6(\text{Mo}) + 2(\text{CO}) + 3 \times 2 = 14$$

Gdy przyjmiemy 4:

$$6(\text{Mo}) + 2(\text{CO}) + 3 \times 4 = 20$$

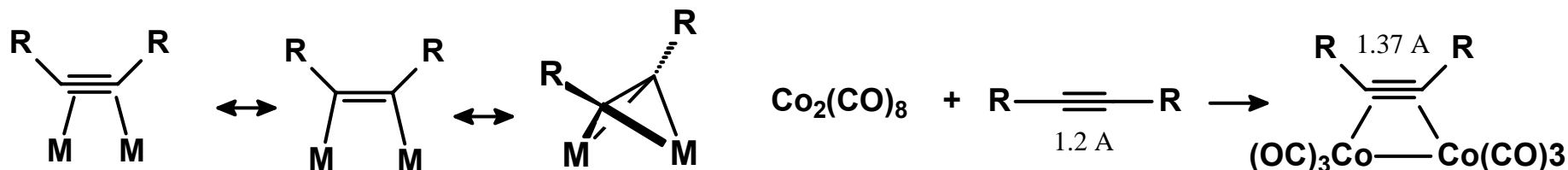
Wniosek: muszą dostarczać zmienną liczbę elektronów !

Czasami ligandy alkinowe powstają też na skutek wewnątrzcząsteczkowego przegrupowania:

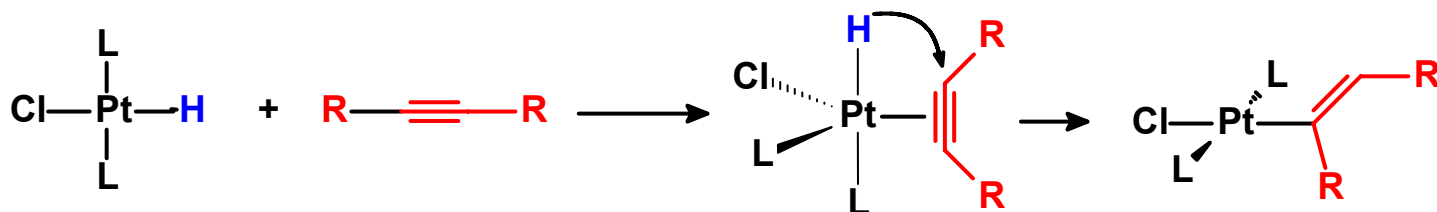


Ligandy alkinowe - własności:

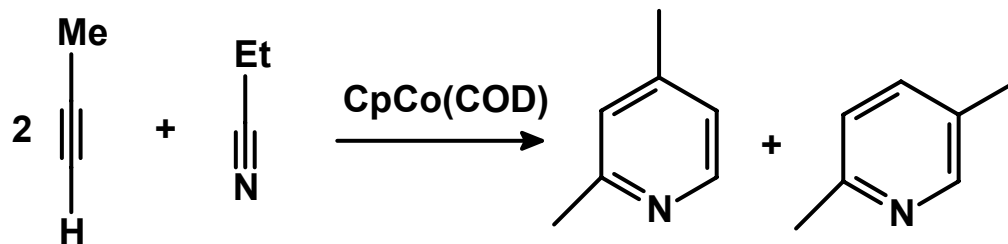
Własności alkinowych są bardzo zbliżone do alkenowych. Są one jednak bardziej reaktywne, posiadają zdolność do dostarczania zmiennej liczby elektronów oraz tworzenia mostków:



Najważniejsza z praktycznego powodu reakcja z udziałem ligandów alkinowych to insercja do wiązania M-H (Podstawa procesu selektywnego uwodornienia acetyleny do etylenu Reppego):

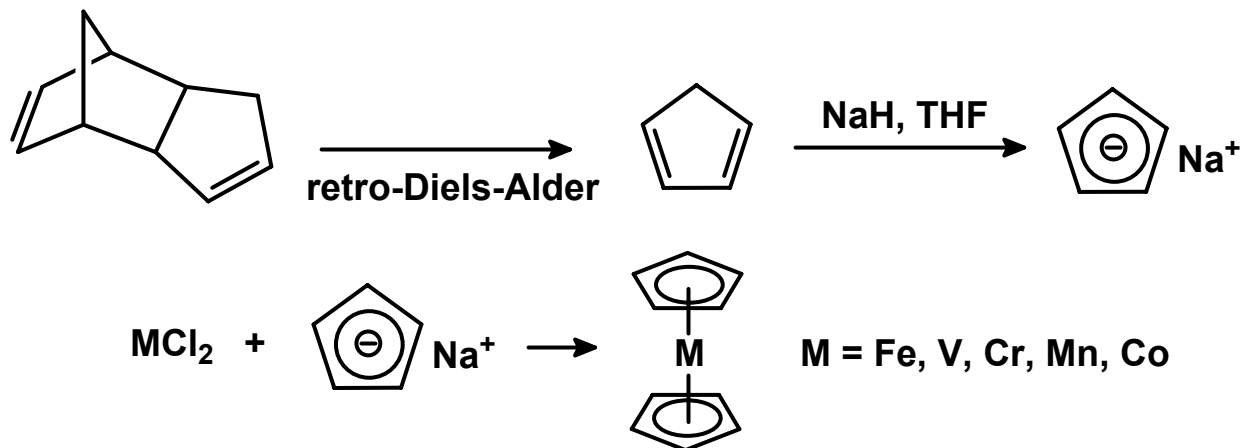


Wiele reakcji cykloaddycji alkinów jest katalizowana związkami kobaltu, przy czym ich mechanizm polega na powstawaniu pośrednich kompleksów alkinowych. Np: synteza pochodnych pirydyny:

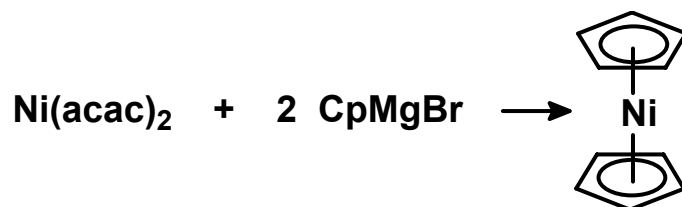


Π -kompleksy: cyklopentadienyl (Cp) :

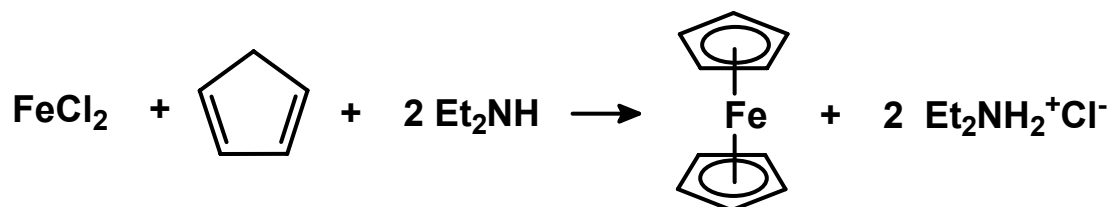
Cyklopentadienyl jest ligandem aromatycznym. Sam cyklopent-1,3-dien nie jest związkiem aromatycznym. Wystarczy jednak „dodać” mu jeden elektron aby spełniał on regułę Huckla. Stąd synteza kompleksów cyklopentadienylowych zawsze wiąże się redukcją:



Synteza niklocenu, który jest unikalnym kompleksem 20 e wymaga drastyczniejszych warunków:

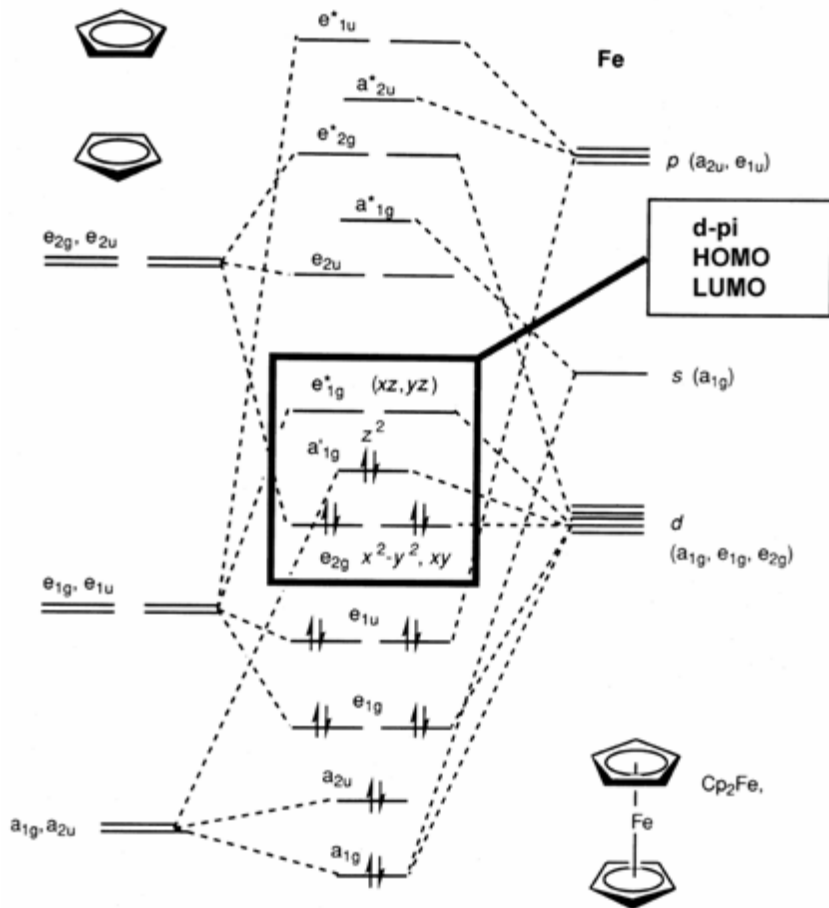


W przypadku ferrocenu możliwa jest natomiast synteza bezpośrednio z cyklopentadienu:



Kompleksy cyklopentadienylowe - własności:

Wiązanie cp-M jest bardzo trwałe, zaś cała cząsteczka metalocenu ma cechy arenu ale wyjątkowo bogatego w elektrony:

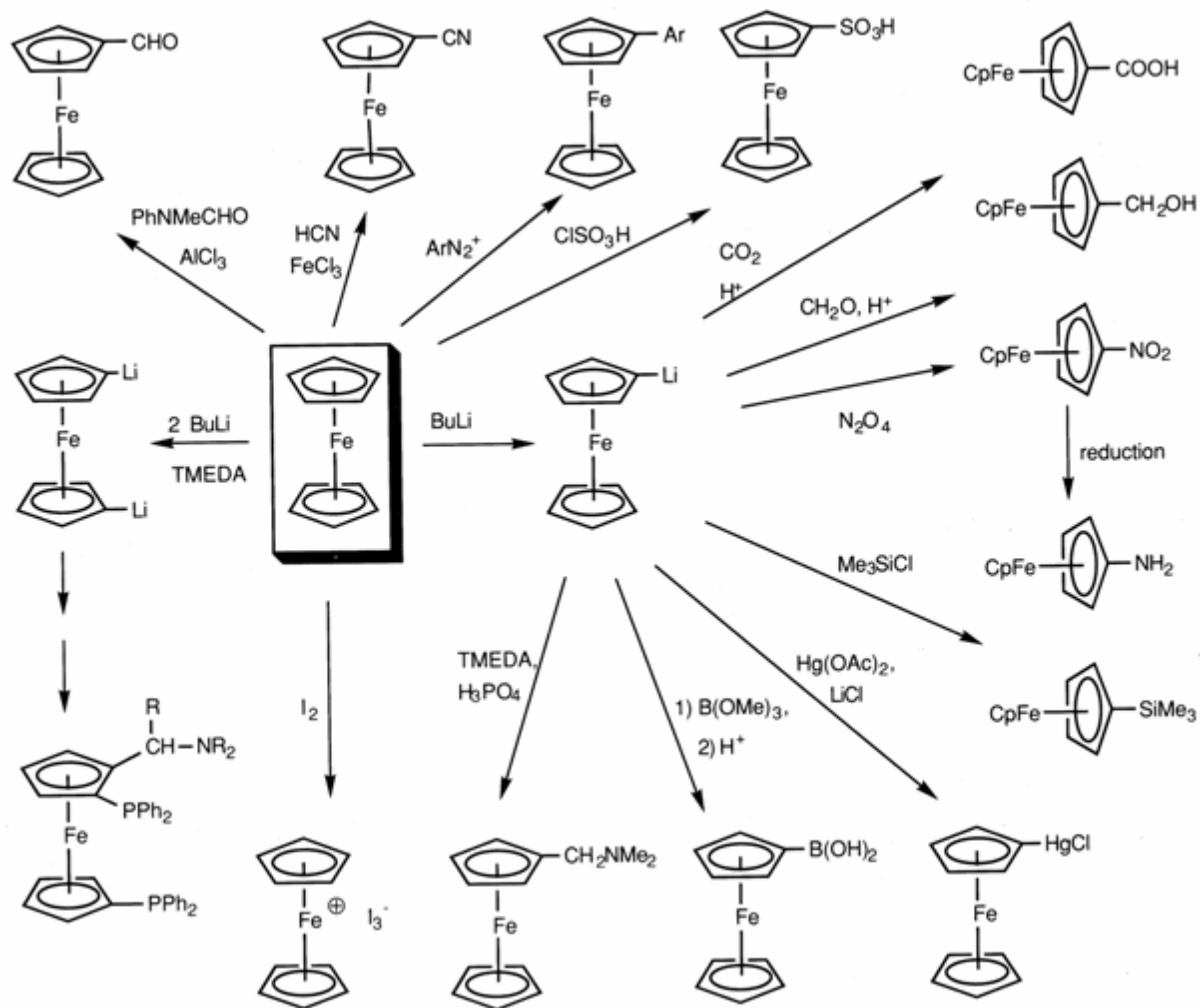


To co się pisze jako dwie kreski we wzorze ferrocenu to w rzeczywistości bardzo złożony układ orbitali (łącznie 18 sztuk) d-pi, z których część jest wiążąca, a część antywiążąca, przy czym niemożliwe jest ustalenie na których orbitalach są elektrony pochodzące od metalu a na których te pochodzące od ligandów. Narysowanie całego układu orbitali w przestrzeni jest w zasadzie niewykonalne, bo one się nawzajem przenikają.

Ferroceny topią się w temp. 160-170 °C i są całkowicie stabilne aż do temperatur rzędu 250 °C.

Kompleksy cyklopentadienyłowe własności 2:

Raz utworzone wiązanie cp-M w zasadzie nie ulega zerwaniu nawet w bardzo drastycznych warunkach, co umożliwia traktowanie ferrocenów jak zwykłych arenów:

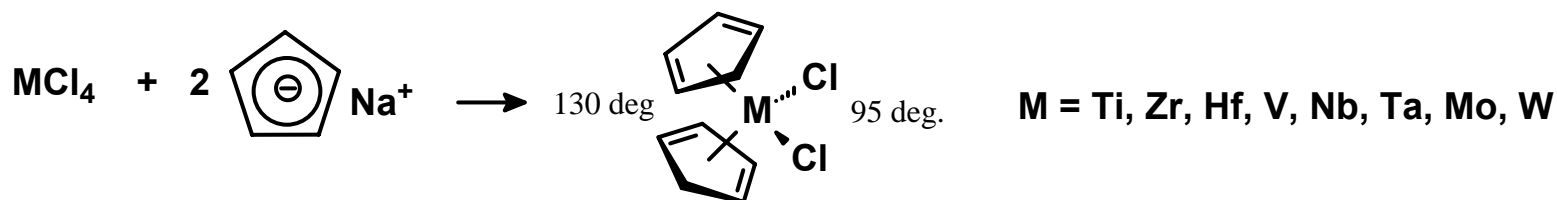


Warto zauważyć, że wszystkie te reakcje to substytucja aromatyczna i że nawet tak silny nukleofil jak BuLi nie jest w stanie zerwać wiązania cp-M.

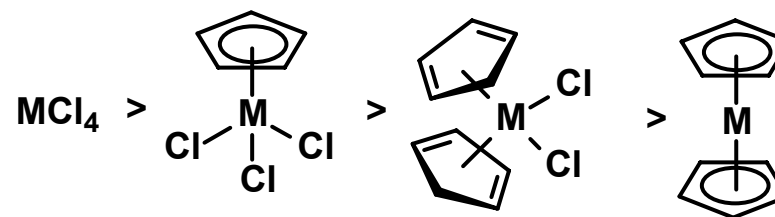
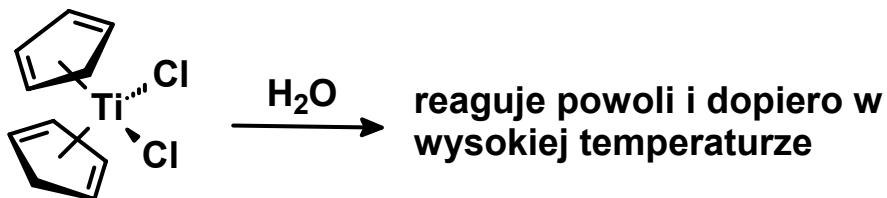
Możliwość modyfikowania ligandów cp przydaje się do modyfikowania aktywności katalitycznej tych kompleksów, gdyż umożliwia „regulację” gęstości chmury elektronowej wokół samego metalu.

Kompleksy cyklopentadienyłowe typu „bent” :

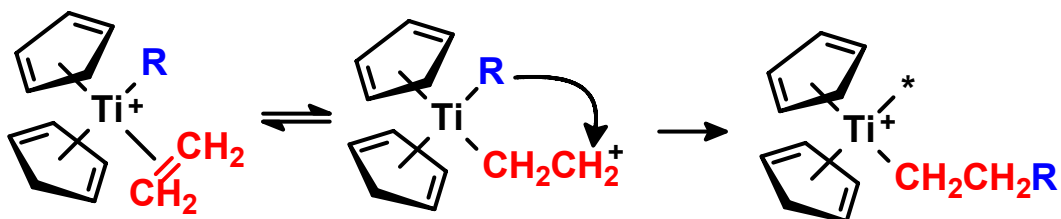
Kompleksy metalocenowe są zbyt trwałe aby odgrywać rolę katalityczną, jednak po dodaniu innych ligandów uzyskuje się bardzo użyteczne katalitycznie związki:



Obecność dwóch innych ligandów powoduje przesunięcie się ligandów cp „do tyłu”. Ligandy te mają działanie silnie stabilizujące całą strukturę i obniżającą reaktywność wiązań z innymi ligandami np.:



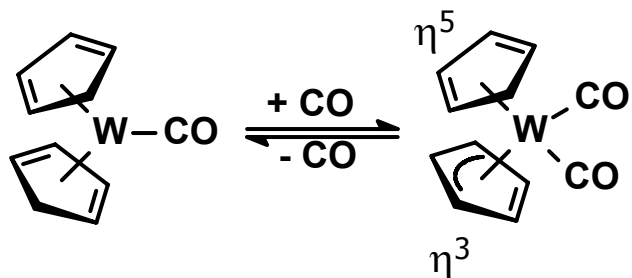
Dodatkową zaletą ligandów cp jest silny wpływ na geometrię całej cząsteczki, która często okazuje się idealna z katalitycznego punktu widzenia:



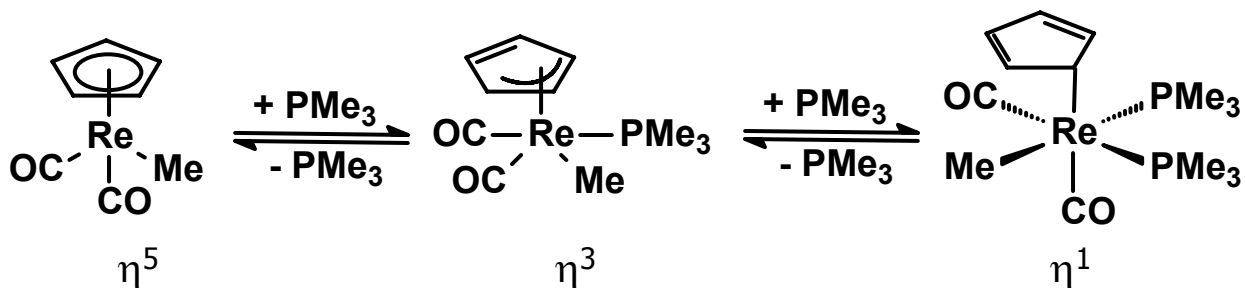
Przykładowe zastosowanie ligandów cp w katalizatorach Zieglera-Natta. Istotny jest niewielki kąt między R i CH_2CH_2+

Kompleksy cp – efekt „poślizgu”:

W niektórych przypadkach ligand cp posiada zdolność „poślizgu” – polegającą na chwilowej lub trwałej zmianie liczby dostarczanych elektronów do układu:

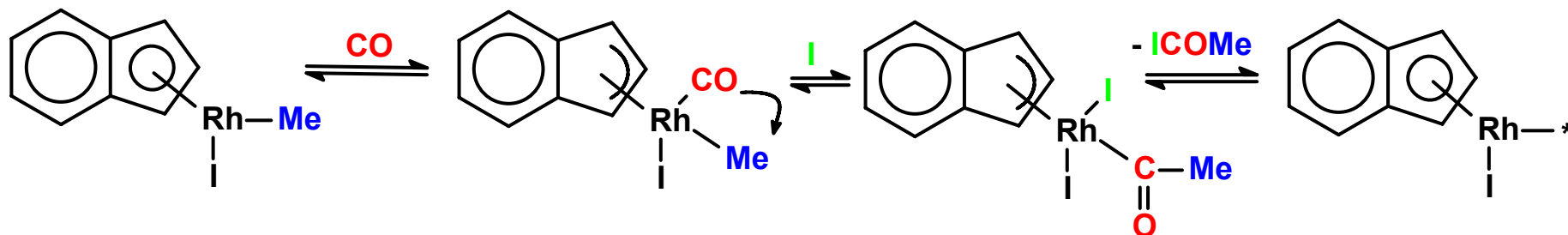


Jeden cp jest η^5 a drugi η^3 – gdyż inaczej układ nie spełniałby reguły 18VE, przy czym nie da się powiedzieć, który jest który, bo są one równocenne na skutek występowania rezonansu



Każdy z trzech związków udało się wyodrębnić i scharakteryzować rentgenograficznie

Efekt „poślizgu” wykorzystuje się przy projektowaniu katalizatorów. Np.: katalizator IV generacji do syntezy Monsanto (metanol \rightarrow kw. octowy):

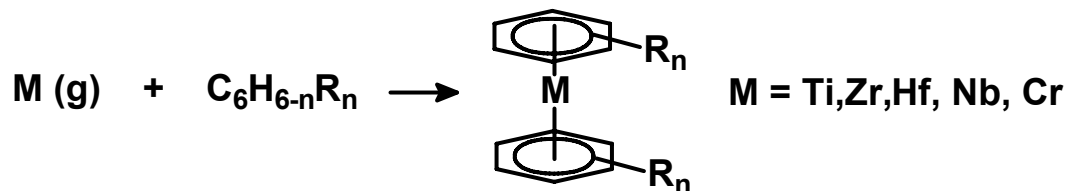


π -kompleksy – ligandy arylowe:

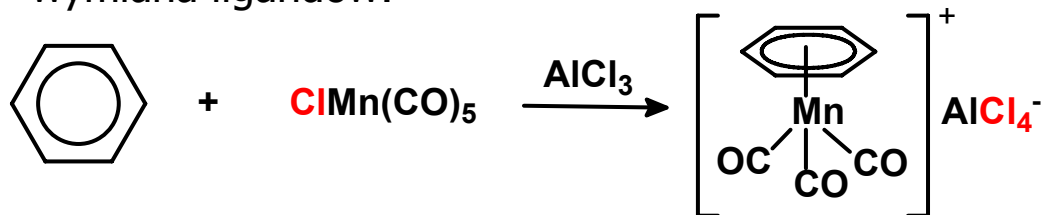
Kompleksy arenowe przypominają swoim własnościami kompleksy cp – ale są bardziej kłopotliwe w syntezie i jednocześnie wiązanie M-Ar jest słabsze od wiązania M-cp.

Otrzymywanie:

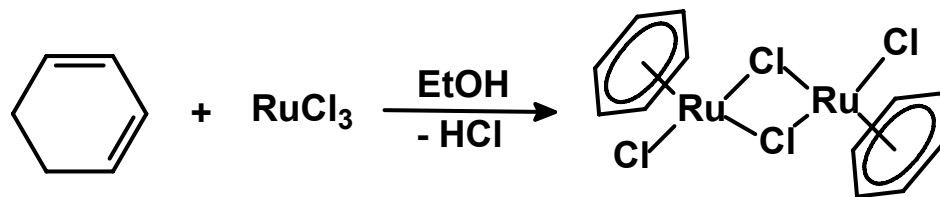
Bisarylowe – jedyna sensowna synteza:



Półsandwichowe – wymiana ligandów:



Półsandwichowe – przez utlenienie dienów:



Arylowe typu „bent” nie istnieją z powodu zawady sterycznej ligandów aromatycznych.

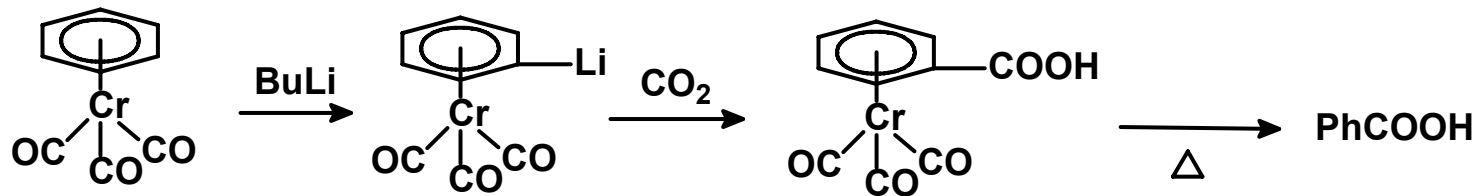
Ligandy arylowe - zastosowania:

Jako ligandy modyfikujące własności katalizatorów są rzadko stosowane gdyż:

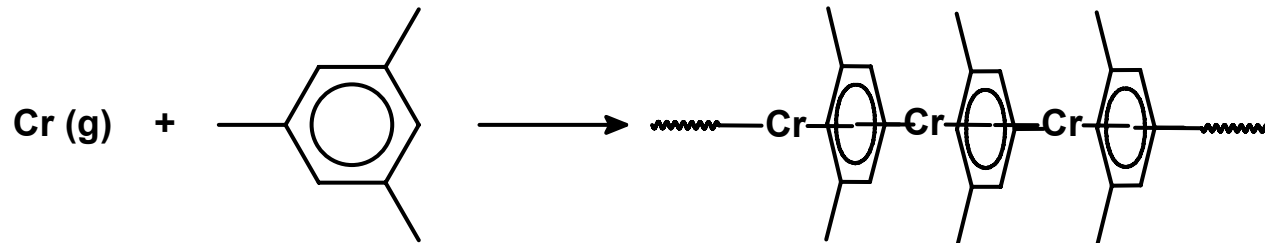
- trudniejsza synteza
- gorszy efekt stabilizujący – nie można otrzymać kompleksów typu „bent”
- słabsze wiązanie M-Ar na skutek braku elementu częściowego przeniesienia ładunku na ligand
- nie występuje efekt „poślizgu”

Czasami jednak jest stosowany gdy bardzo potrzebny jest ligand η^6

Przyłączanie metali do arenów przez wiązanie π -d przydaje się jednak do ułatwiania wbudowywania grup do arenów, gdyż metal „uczula” areny na atak nukleofilowy:



Polimeryczne kompleksy arenowe „multidecker” – znalazły zastosowanie jako anizotropowe, suche elektrolity:



Kataliza metaloorganiczna w procesach o dużym znaczeniu przemysłowym

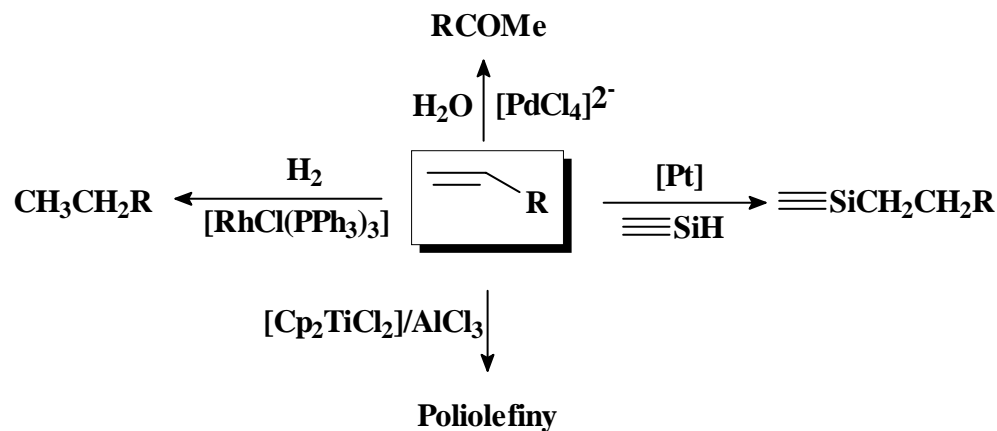
Olbrzymia większość reakcji realizowanych w ramach tzw. „wielkiej chemii” jest katalizowana związkami metaloorganicznymi.

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

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.

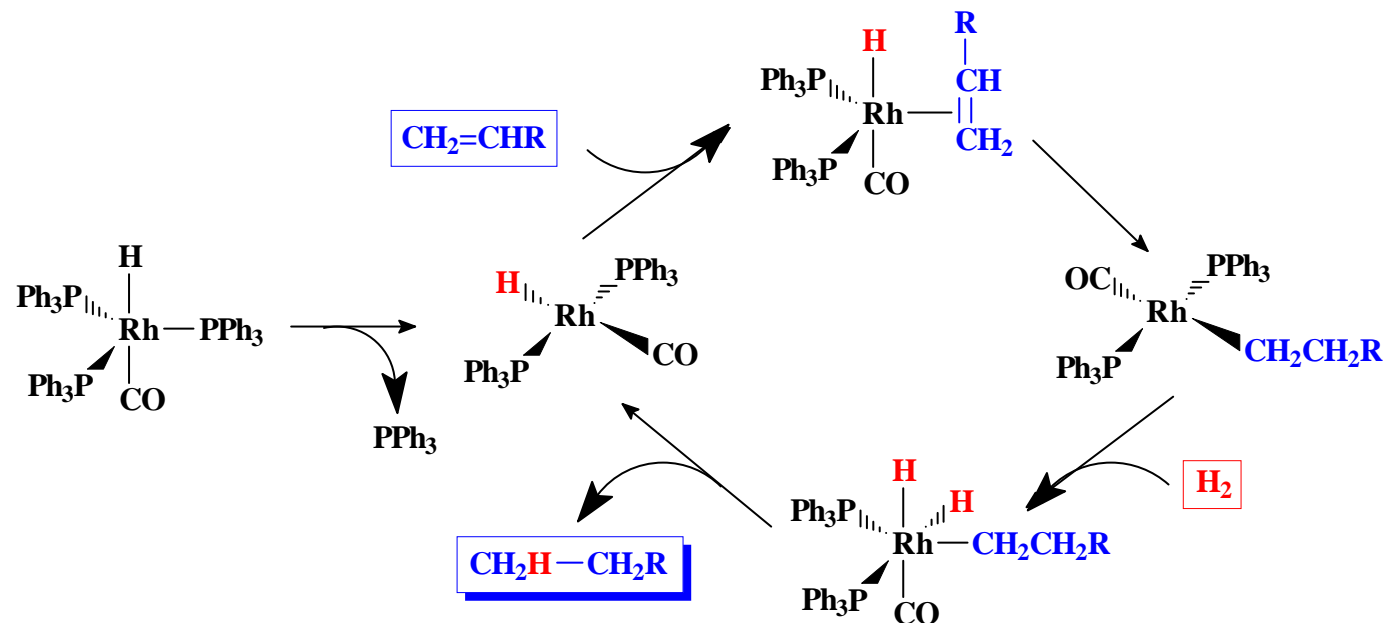
W sumie: Idealny katalizator powinien być stabilny w warunkach „pokojoych”, ale reaktywny w warunkach reakcji. Powinien być zdolny łączyć się z substratami, ale nie reagować z innymi związkami obecnymi w środowisku reakcji. Powinien łączyć się z substratami w miarę mocnymi wiązaniami ale **nie za mocnymi**.

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.

Kataliza metaloorganiczna - jak to działa - czyli mechanizmy:

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 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:

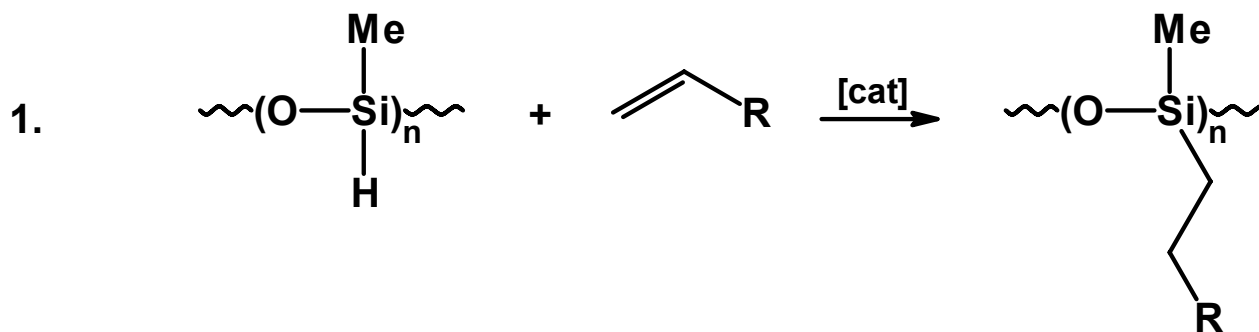
Dogłębne testowanie i analiza mechanizmu reakcji mające na celu:

- Dokładne zbadanie kluczowych etapów reakcji – często poprzez wyodrębnianie związków pośrednich z użyciem sterycznie rozbudowanych ligandów, 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:



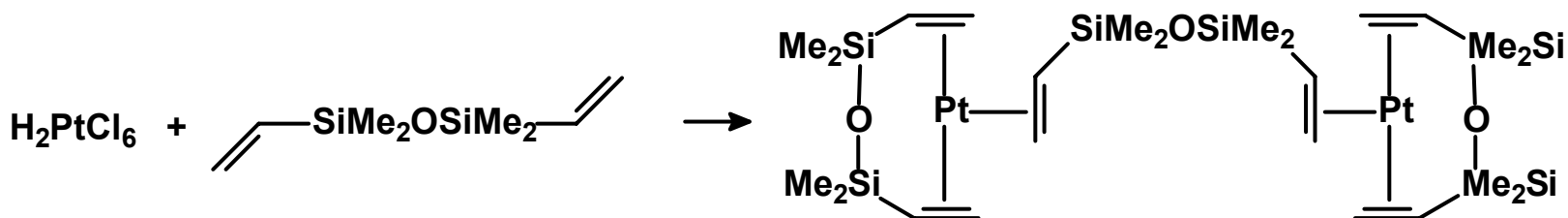
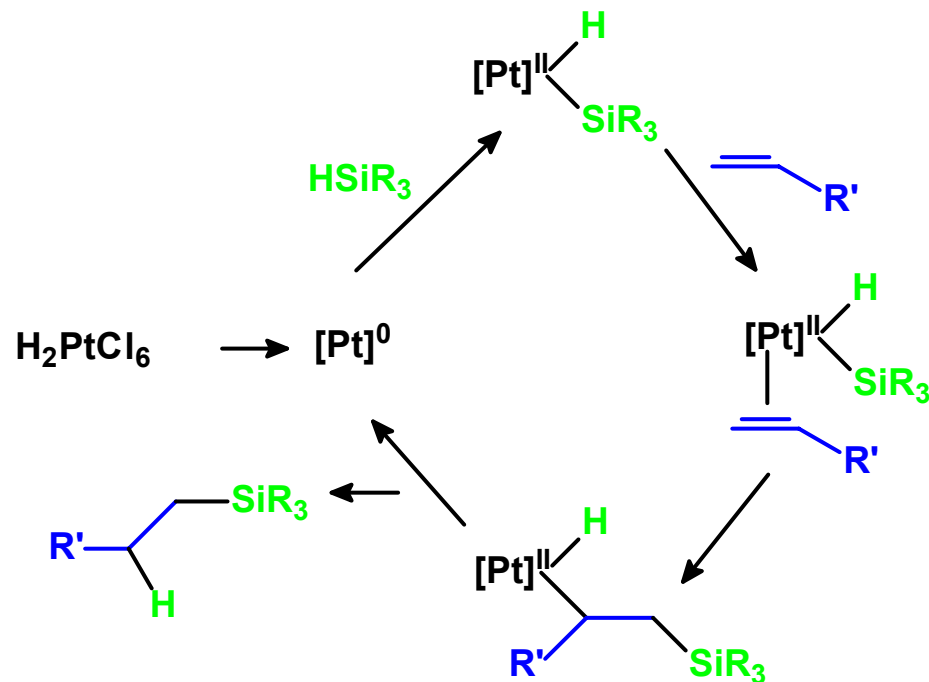
M.in. do otrzymywania środków powierzchniowo czynnych (nabłyszczaczy, dodatków smarujących, dodatków zapobiegających parowaniu się szyb), ciekłych kryształów, olejów hydraulicznych, itd. itp.

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:

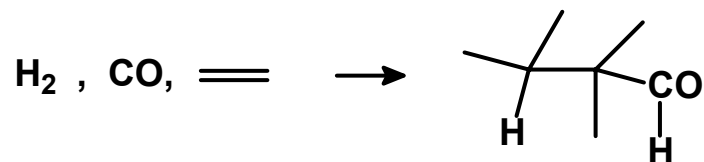


Reakcja hydroformylowania – przykład efektów dobrego zrozumienia mechanizmu:

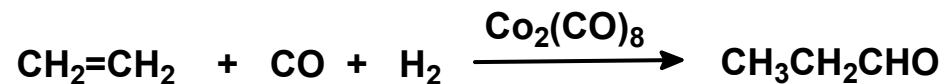
Reakcja ta polega na przyłączeniu do olefiny gazu syntezowego, w wyniku czego powstają aldehydy C3-C5, które następnie można łatwo przekształcić w aminy, alkohole i kwasy hydroksylowe:



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



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

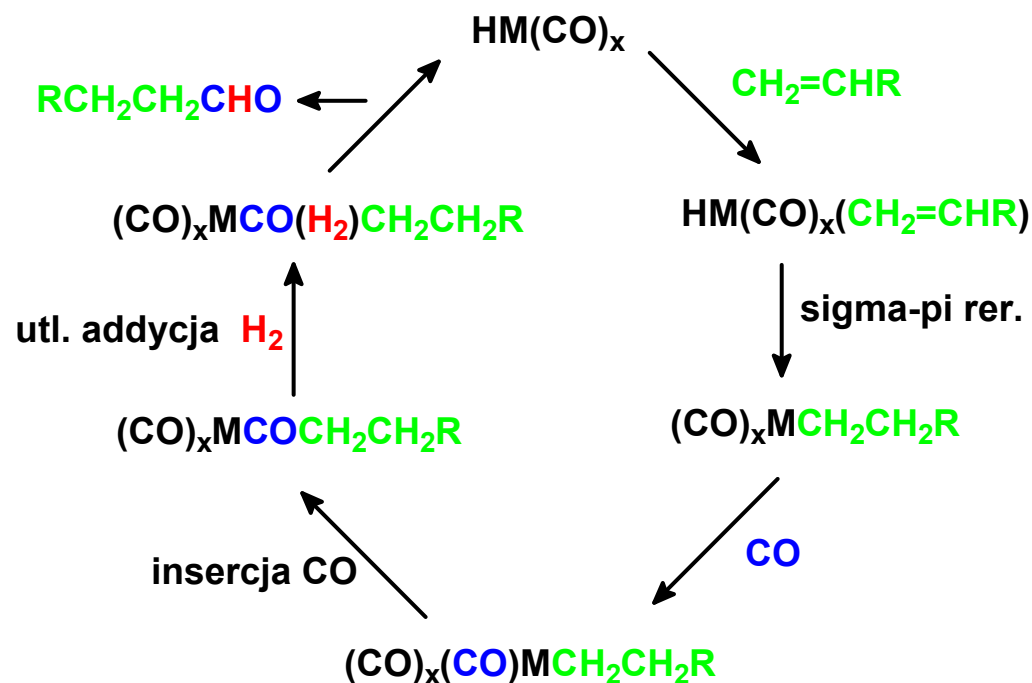


Aby w latach '60 odkryć dość przypadkowo, że znacznie bardziej reaktywny jest $\text{HCo}(\text{CO})_4$

Reakcja hydroformylowania – przykład efektów dobrego zrozumienia mechanizmu:

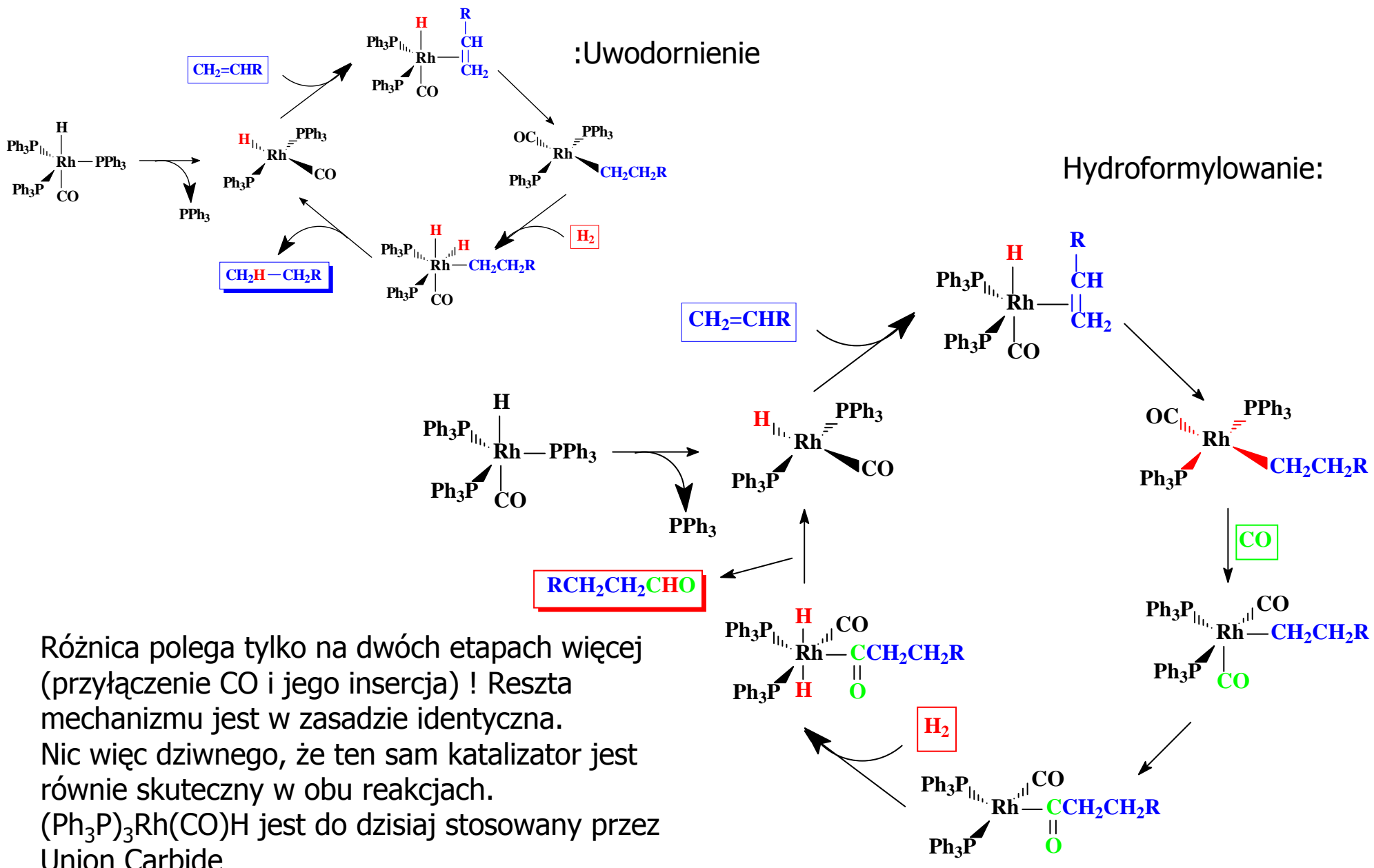
Na podstawie badań kinetyki procesu z udziałem rozmaitych wodorków karbonylowych zaproponowano w połowie lat '70 następujący mechanizm reakcji:

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:

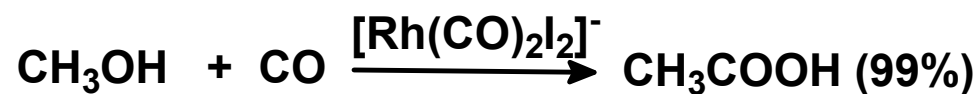
Kataliza metaloorganiczna - udoskonalanie:



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. (Ph₃P)₃Rh(CO)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):

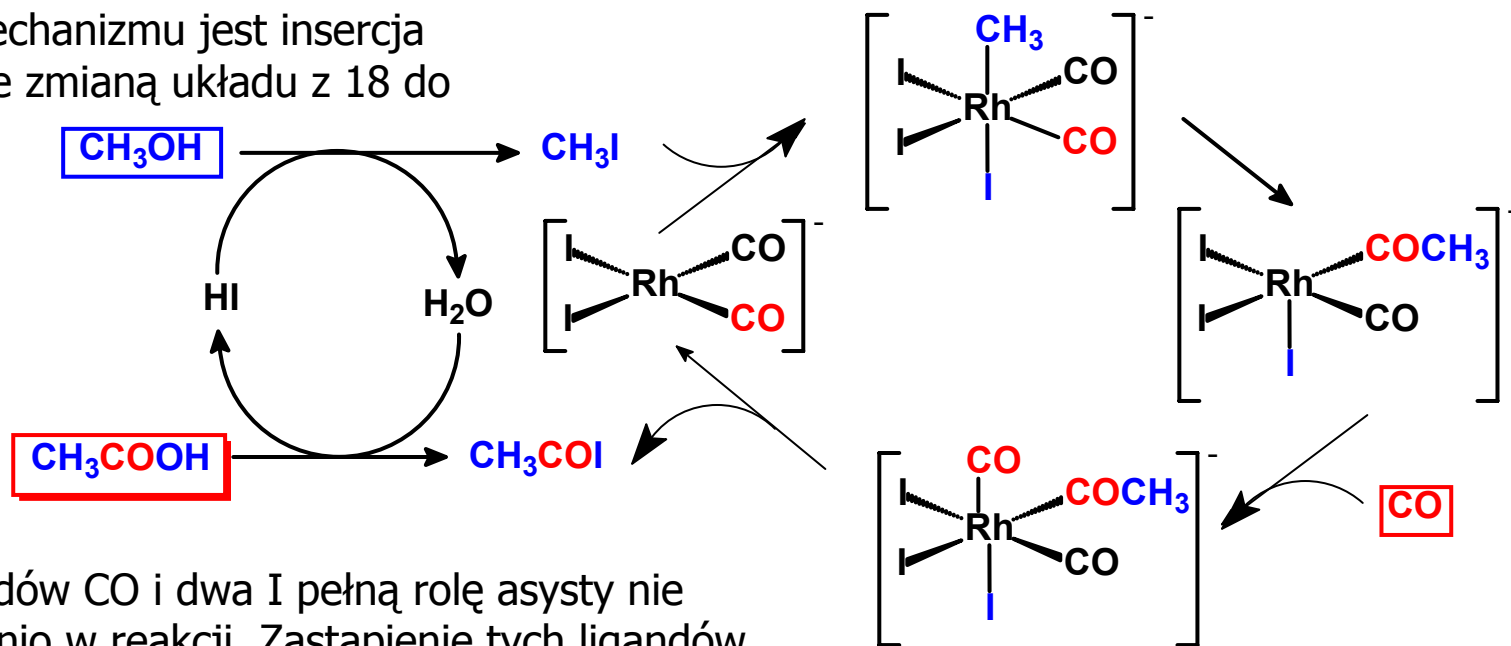


Ogromną zaletą tego procesu jest możliwość otrzymywania octu w zasadzie bezpośrednio z procesu zgazowywania koksu lub ropy naftowej bez użycia żadnych dodatkowych reagentów. W etapie otrzymywania metanolu stosuje się inny katalizator.

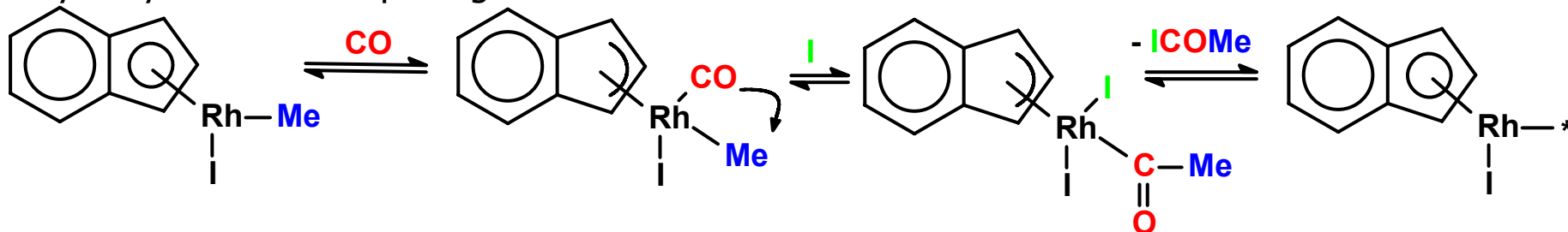
W oryginalnym procesie opracowanym w latach '70 stosowano sól, w której rolę anionu pełni $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$

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 cyklopentadienu umożliwiło stabilizację struktury kompleksu i jednocześnie obniżenie bariery energetycznej kluczowego etapu poprzez wykorzystanie efektu poślizgu:

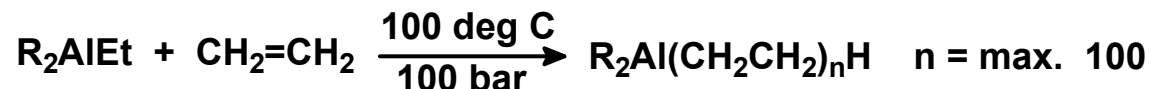


Reakcja polimeryzacja olefin – przykład znaczenia struktury geometrycznej:

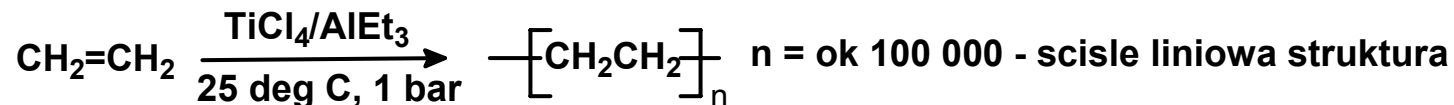
Polimeryzacja dwóch najważniejszych olefin – etylenu i propylenu prowadzona jest w fazie gazowej z użyciem katalizatorów metaloorganicznych, dzięki którym produkowane polimery mają regularną, liniową budowę i są otrzymywane we względnie łagodnych warunkach. Proces ma charakter ciągły, przy czym tylko 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.

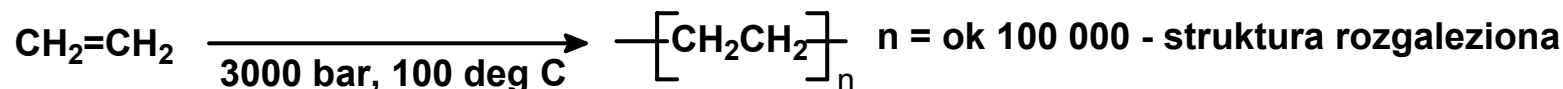
Początek historii: przypadkowe odkrycie Zieglera w 1951 r:



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

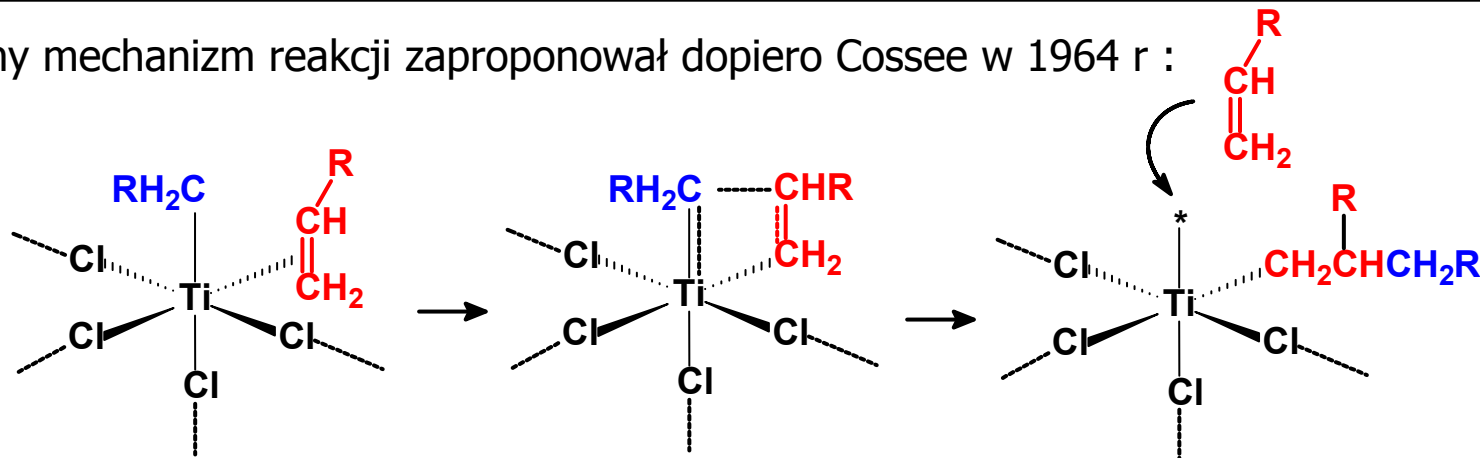


W porównaniu ze starym procesem ICL:

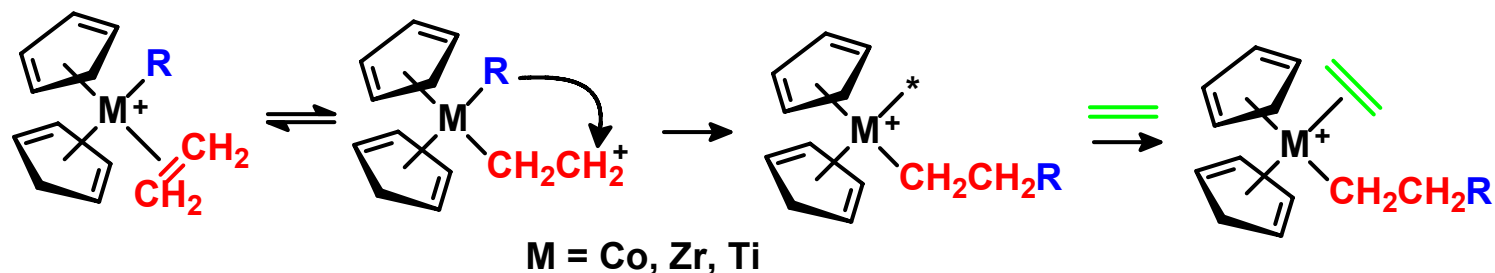


Reakcja polimeryzacja olefin – przykład znaczenia struktury geometrycznej:

Poprawny mechanizm reakcji zaproponował dopiero Cossee w 1964 r :



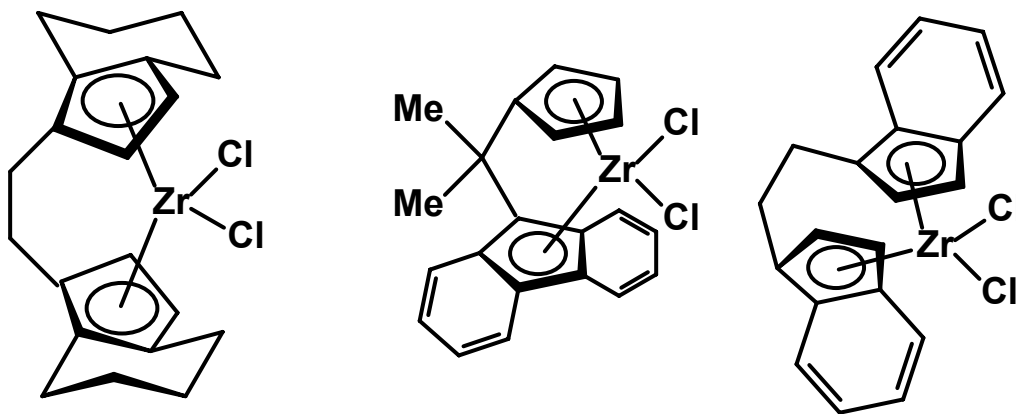
Tłumacząc, że kluczowy wpływ na stereoregularność reakcji ma nie AlEt_3 , który prawdopodobnie jest tylko źródłem pierwszej grupy etylowej na centrum metalicznym, lecz regularna budowa krystaliczna TiCl_4 , na powierzchni którego rozgrywa się cały mechanizm reakcji. Dało to asumpt do kolejnej generacji 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 .

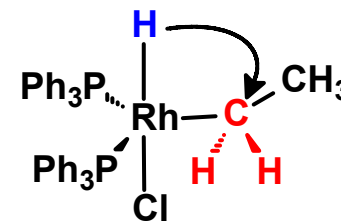
Kolejna generacja katalizatorów (Kaminsky 1985) miała już specjalnie zaprojektowane ligandy, tak aby stworzyć idealne warunki steryczne dla przebiegu reakcji:



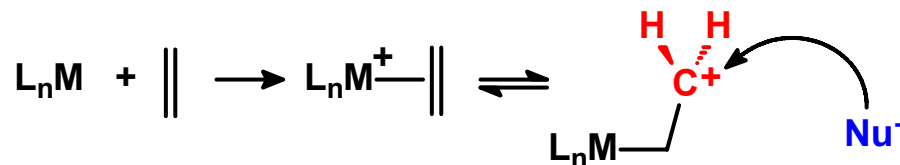
Obecna generacja katalizatorów bazuje na układach z ligandami będącymi pochodnymi cp i z lantanoidami jako metalami centralnymi.

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

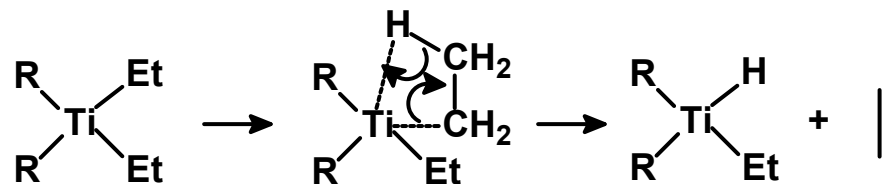
W wielu cyklach katalitycznych kluczowym etapem jest ten w którym dochodzi do aktywacji wiązania C-H umożliwiającego atak nukleofilowy na to wiązanie: Np.: przy uwodornianiu olefin w kluczowym momencie następuje wewnątrzcząsteczkowy atak wodoru na elektrofilowy atom węgla:



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

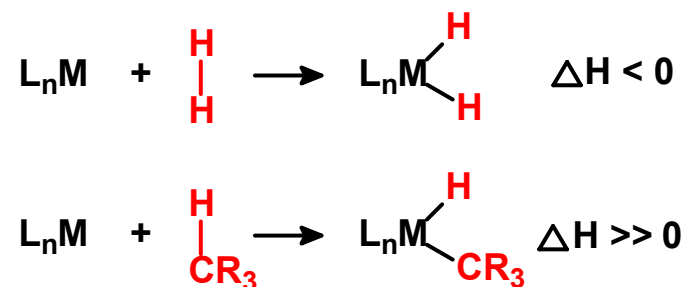


Kompleksy alkilowe posiadające atomy wodoru zbyt blisko centrum metalicznego są nietrwałe ze względu na interakcje między wolnymi orbitalami d metalu z orbitalami s wodoru:

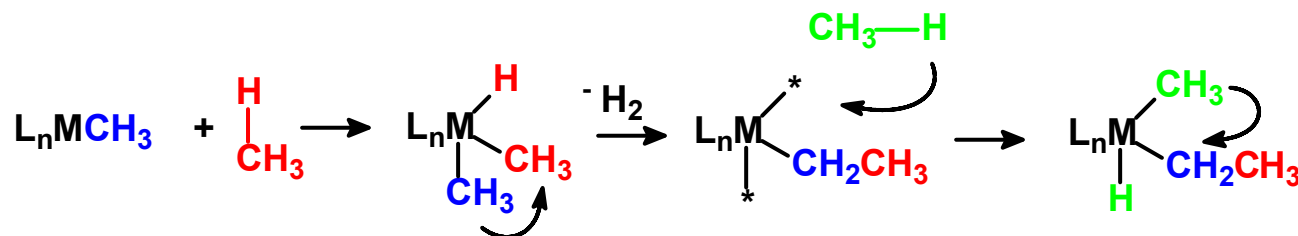


Wnioski praktyczne z podstawowych zagadnień teoretyczny – aktywacja C-H:

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:

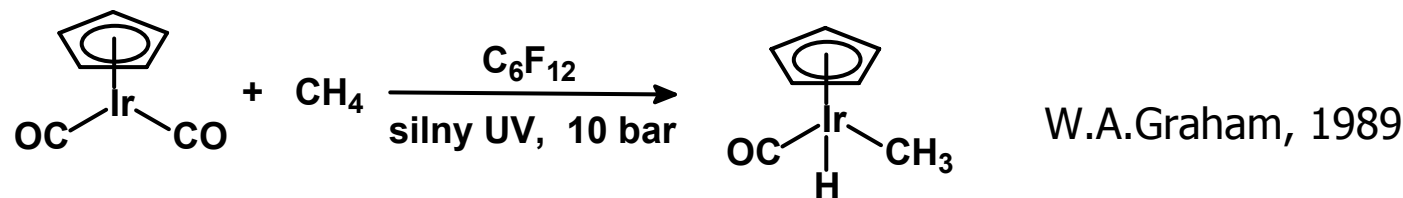


Uwaga: to jest fantastyka naukowa – nikt tego obecnie nie potrafi zrobić

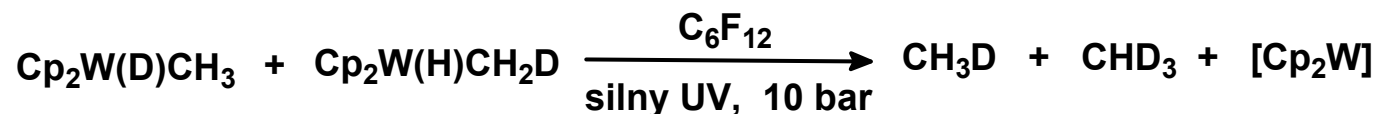
lub bezpośrednio produkować metanol i aldehyd mrówkowy z powietrza i gazu ziemnego ...

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:



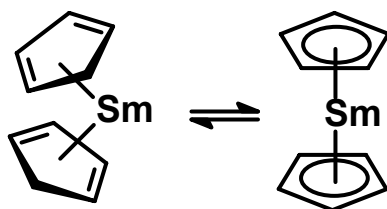
da się wyjaśnić wyłącznie poprzez istnienie równowagi:



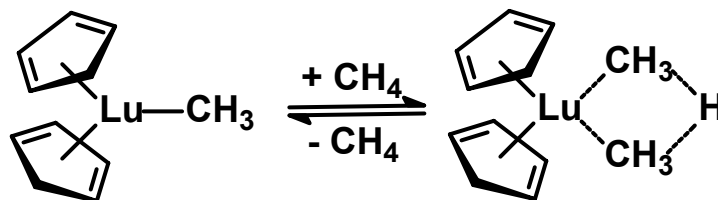
wymagającej aktów odrywania zarówno ligandów metylowych jak i deuterowych.

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 variancie „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 własności 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.

Copyright (c) 2005-2007 Tomasz Ganicz



Udziela się zgody na kopiowanie, dystrybucję i/lub modyfikację tej grafiki na warunkach licencji [GNU Free Documentation License](http://www.gnu.org/licenses/fdl.html) w wersji 1.2 lub nowszej, opublikowanej przez [Free Software Foundation](http://www.gnu.org/licenses/fdl.html). Tekst licencji znajduje się na stronie: <http://www.gnu.org/licenses/fdl.html>.



Ta prezentacja udostępniona jest również na licencji [Creative Commons Attribution 2.5](http://creativecommons.org/licenses/by/2.5/deed.pl), której omówienie i pełen tekst dostępne są na stronie: <http://creativecommons.org/licenses/by/2.5/deed.pl>