

Studia II stopnia, semestr 2

Specjalność: Technologia chemiczna i kataliza

Kataliza hetero- i homofazowa

Część II:

Kataliza kompleksami metali

Semestr 2, zimowy

Wymiar: 15 godzin

Prowadzący:

dr hab. inż. Włodzimierz Buchowicz

Katedra Chemii Organicznej

Gmach Chemii, pok. 143

Kataliza kompleksami metali

Warunki zaliczenia:

Pisemne kolokwium: **17 grudnia, godzina 10.15**

Maksymalna liczba punktów do zdobycia: 20
(1/3 liczby punktów z całego przedmiotu)

Kolejne terminy w sesji egzaminacyjnej

Konsultacje:

czwartki godz. 12 – 14;
Gmach Chemii, pok. 143

Kataliza kompleksami metali

Plan wykładów

- Podstawowe pojęcia katalizy homogenicznej
- Procesy utleniania olefin
- Reakcje karbonylowania
- Reakcje tworzenia wiązań węgiel-węgiel i węgiel-heteroatom
- Reakcje katalitycznego uwodornienia olefin
- Aktywacja wiązań C-H

Zalecana literatura

1. F. Pruchnik, *Kataliza homogeniczna*, PWN 1993
2. A. Bartecki, *Chemia pierwiastków przejściowych*, WNT, 1987
3. F. Pruchnik, *Chemia metaloorganiczna: pierwiastki przejściowe*, PWN 1991
4. D. Astruc, *Organometallic Chemistry and Catalysis*, Springer 2000
5. G. W. Parshall, *Homogenous catalysis: The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*, John Wiley 1992
6. B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds: a comprehensive handbook in two volumes*, VCH Verlagsgesellschaft 1996
7. C. Elschenbroich, *Organometallics*, WILEY-VCH, 2005
8. G. O. Spessard, G. L. Miessler, *Organometallic Chemistry*, Oxford University Press, 2010

Kataliza hetero- i homofazowa

Część II:

Kataliza kompleksami metali

Wykład 1

Podstawowe pojęcia i definicje w katalizie homogenicznej

Podstawowe pojęcia i definicje katalizy



Kataliza jest to zjawisko polegające na zwiększeniu szybkości reakcji chemicznej i/lub skierowaniu reakcji na jedną z kilku możliwych termodynamicznie dróg prowadzących do różnych produktów, w obecności niewielkich ilości substancji zwanych katalizatorami.

Substancje te oddziałują chemicznie z substratami reakcji, tworząc nietrwałe połączenia przejściowe, nie są jednakże zużywane w reakcji i nie występują w równaniu stechiometrycznym.

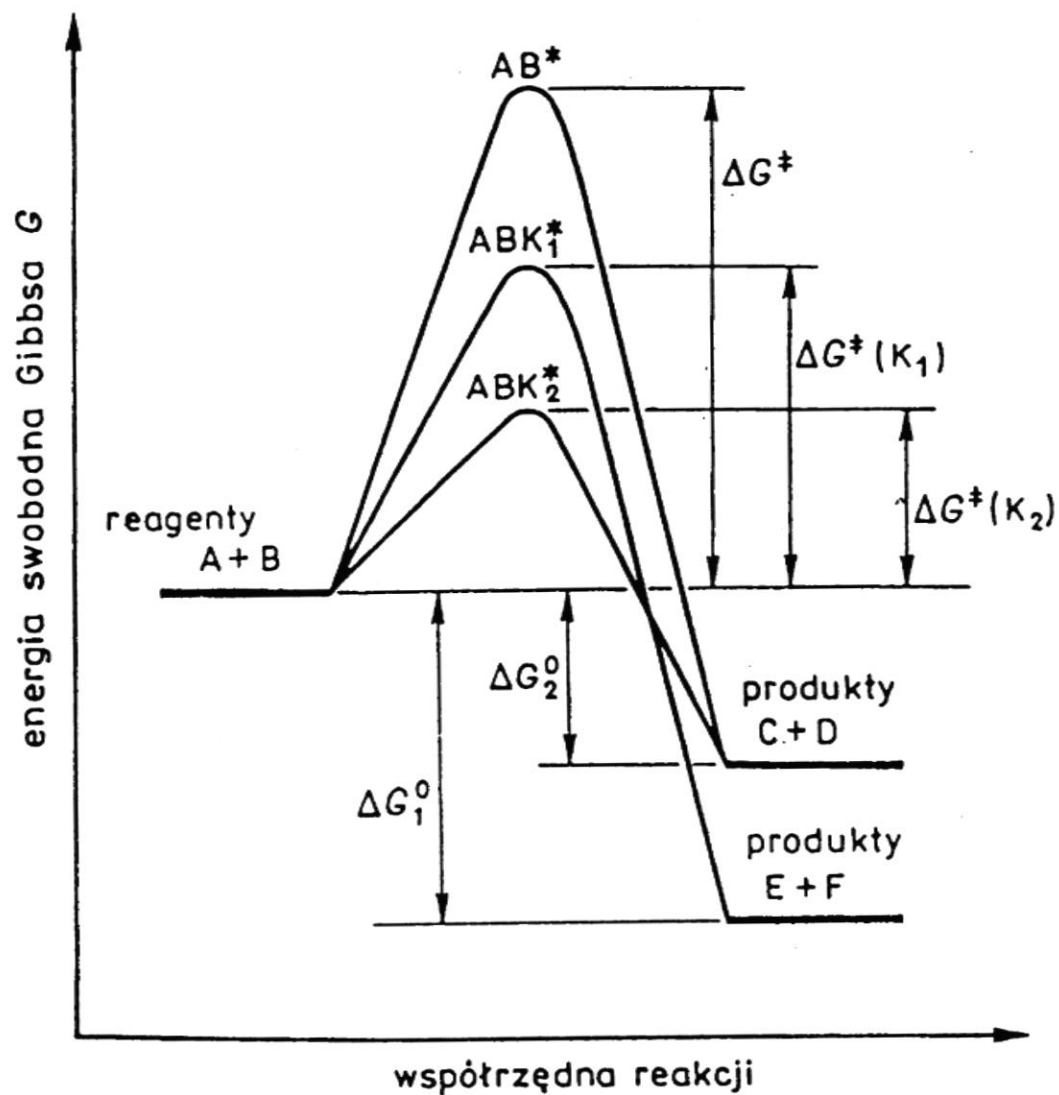
Katalizator nie zmienia przy tym położenia równowagi chemicznej, wpływa jedynie na szybkość dochodzenia układu do tego stanu.

Podstawowe problemy w katalizie

Podstawowe pytania w dziedzinie katalizy, na które stara się odpowiedzieć badacz, można sformułować następująco:

- jakie substancje chemiczne katalizują daną reakcję lub grupę reakcji; jaki jest związek między budową chemiczną katalizatora a jego aktywnością i selektywnością w tej reakcji;
- jakie czynniki, oprócz składu chemicznego, decydują o aktywności i selektywności katalizatorów w danej reakcji (grupie reakcji); od jakich właściwości katalizatora (fizycznych i chemicznych) zależy aktywność i selektywność jego działania;
- z jakich etapów elementarnych składa się katalizowana reakcja; który z nich jest etapem limitującym szybkość procesu;
- jaka jest struktura geometryczna i elektronowa kompleksów aktywnych i/lub produktu przejściowego w układzie katalizator-reagująca cząsteczka.

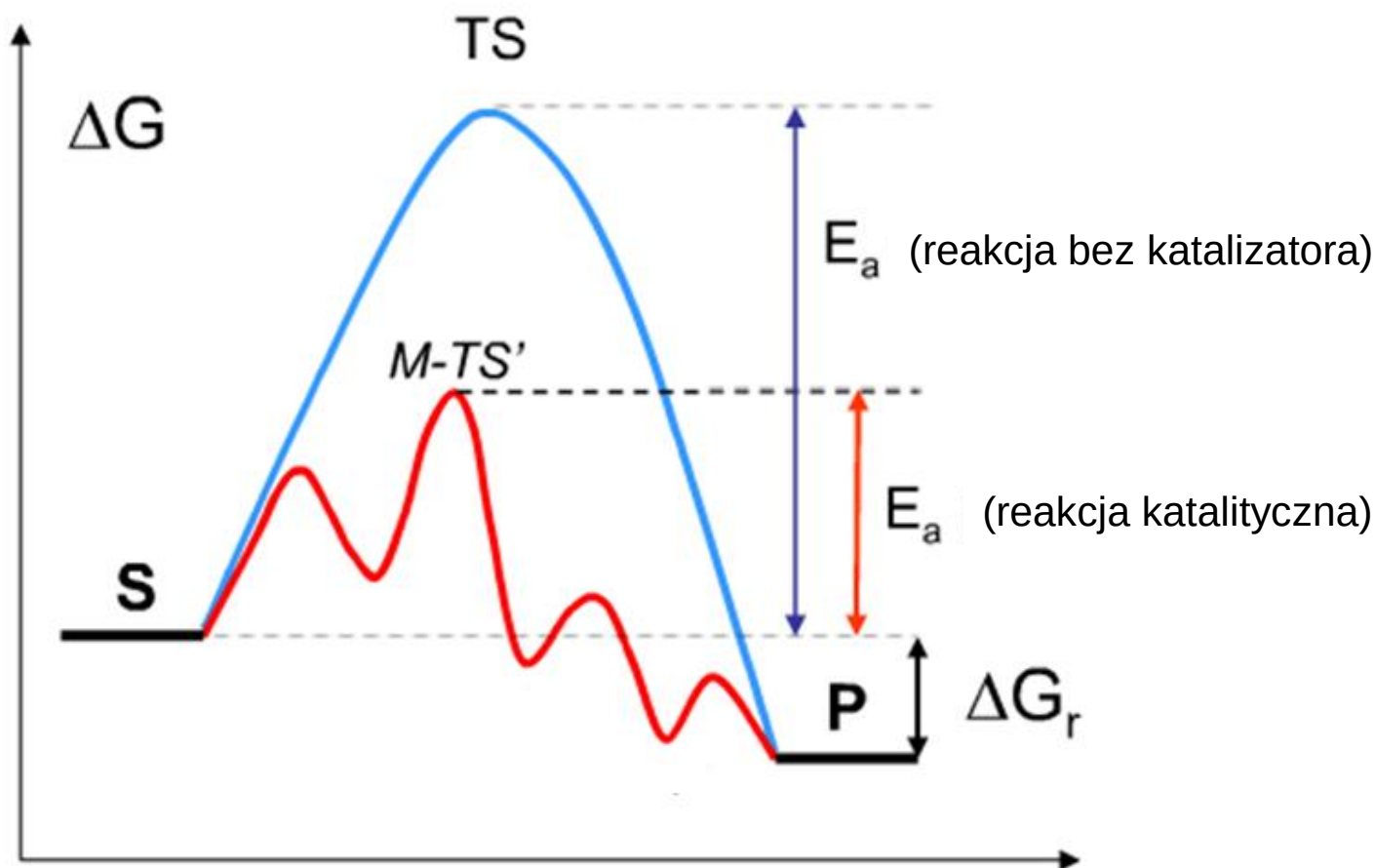
Zależność energii swobodnej Gibbsa od współrzędnej reakcji



AB^* kompleks aktywny w reakcji bez katalizatora

ABK_1^* , ABK_2^* kompleksy aktywne w reakcjach katalitycznych katalizatorów K_1 i K_2

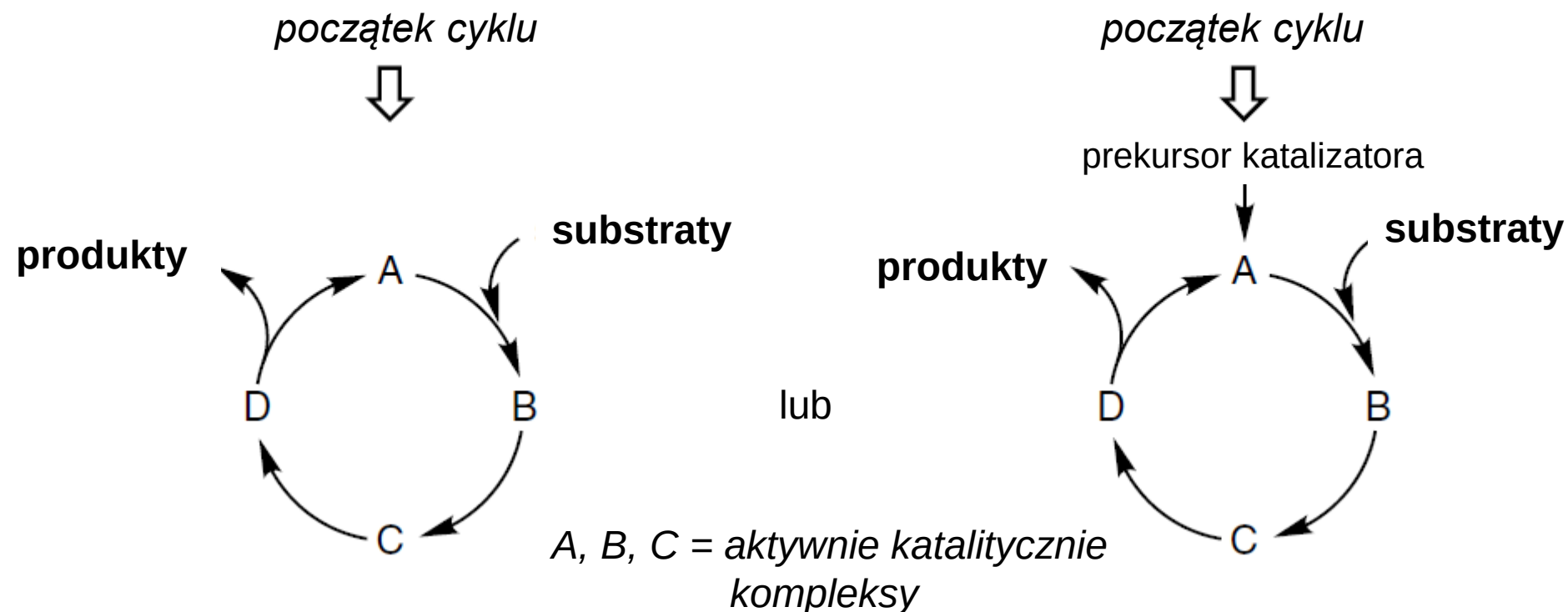
Zależność energii swobodnej Gibbsa od współrzędnej reakcji



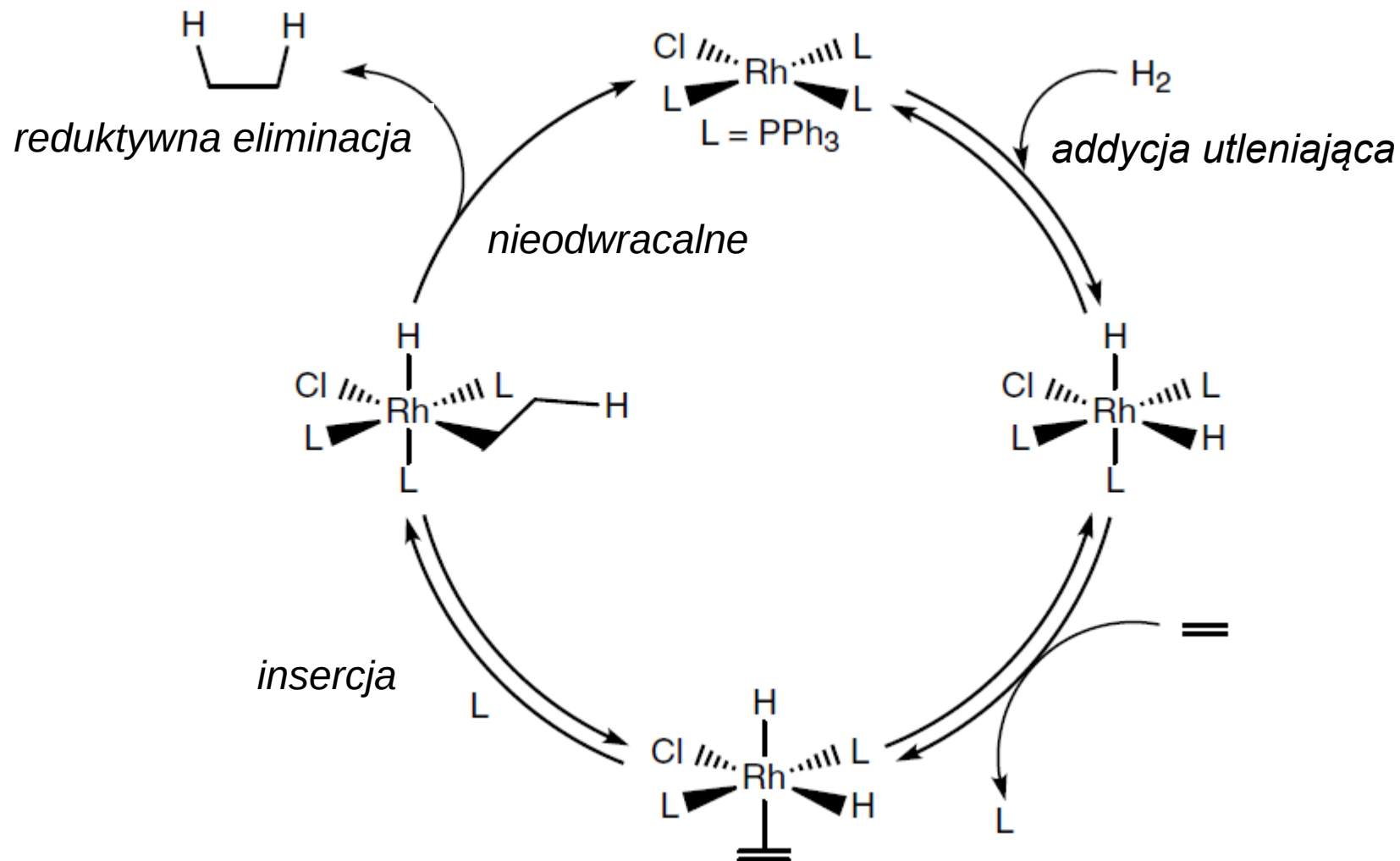
zwykle podczas cyklu katalitycznego mamy do czynienia z charakterystycznymi i następującymi po sobie reakcjami zwanymi "elementarnymi", chociaż nie zawsze muszą to być reakcje elementarne zdefiniowane jako procesy z jedną barierą energetyczną.

Podstawowe definicje: cykl katalityczny

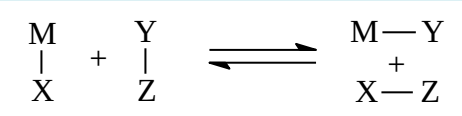
Cykl katalityczny: następujące po sobie reakcje elementarne, które prowadzą do przekształcenia substratów w produkty i odtworzenia katalizatora



Cykl katalityczny: uwodornienie olefin z zastosowaniem katalizatora Wilkinsona (wersja podstawowa)



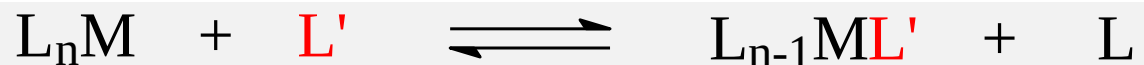
Elementarne reakcje związków metaloorganicznych

reakcja	ΔLE	ΔSU	ΔLK	przykład
dysocjacja liganda (zasady Lewisa)	-2	0	-1	$[\text{Cr}(\text{CO})_6] \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{CO})_5] + \text{CO}$
dysocjacja kwasu Lewisa	0	-2	-1	$[\text{FeH}(\text{CO})_5]^+ \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CO})_5] + \text{H}^+$
	0	0	-1	$[\text{IrCl}(\text{BF}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2] \rightleftharpoons [\text{IrCl}(\text{BF}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2] + \text{BF}_3$
reduktywna eliminacja	-2	-2	-2	$[\text{IrCl}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2] \rightleftharpoons [\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2] + \text{H}_2$
addycja utleniająca	2	2	2	$[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2] + \text{H}_2 \rightleftharpoons [\text{IrCl}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$
insercja (migracja)	-2	0	-1	$[\text{Mn}(\text{Me})(\text{CO})_5] \rightleftharpoons [\text{Mn}(\text{COMe})(\text{CO})_4]$
utleniające sprzęganie (cykloaddycja)	-2	2	0	
metateza wiązań π i metateza wiązań σ	0	0	0	

ΔLE = zmiana liczby elektronów walencyjnych; ΔSU = zmiana stopnia utlenienia metalu;
 ΔLK = zmiana liczby koordynacyjnej

Elementarne reakcje związków metaloorganicznych

wymiana (substytucja) liganda

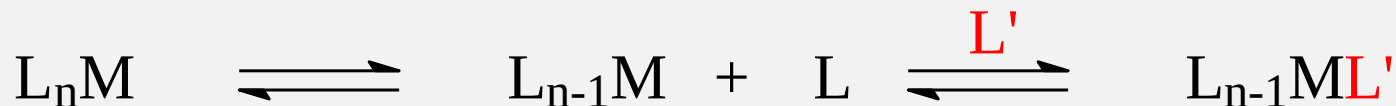


dwa podstawowe mechanizmy:

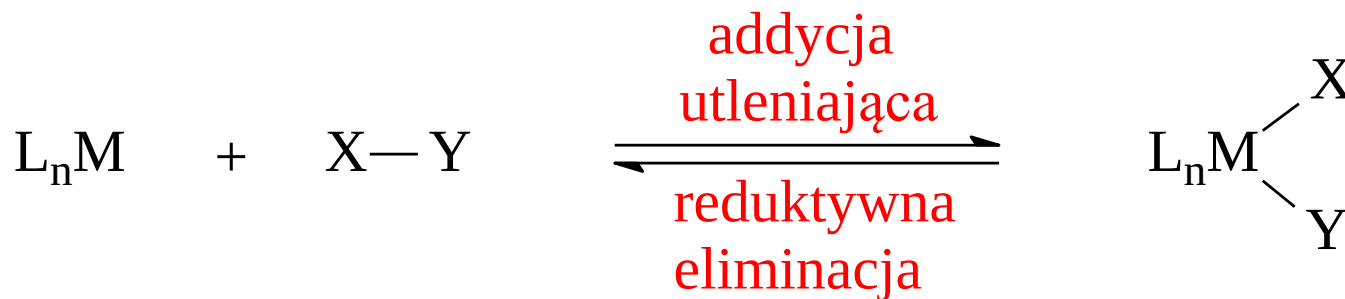
1. asocjacyjny



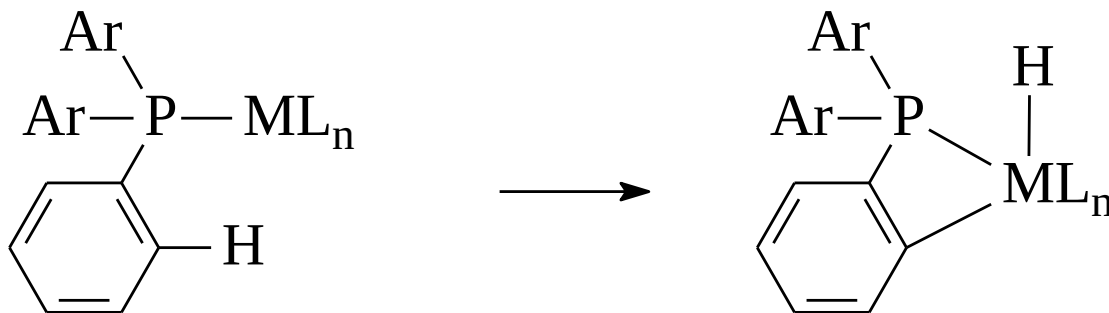
2. dysocjacyjny



Elementarne reakcje związków metaloorganicznych

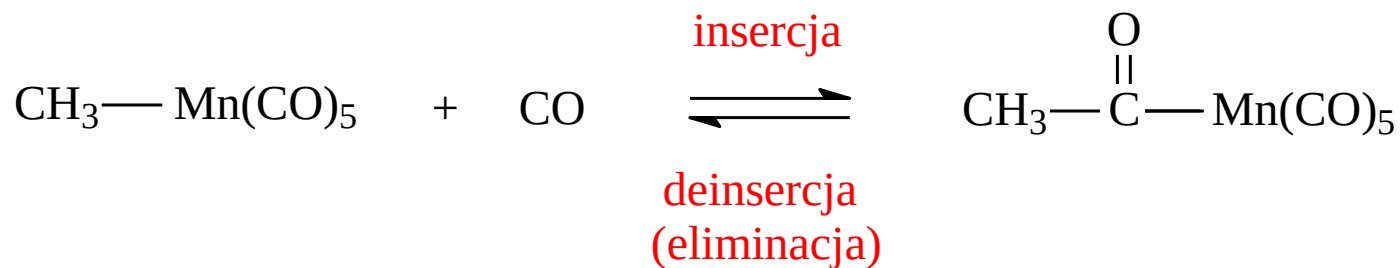
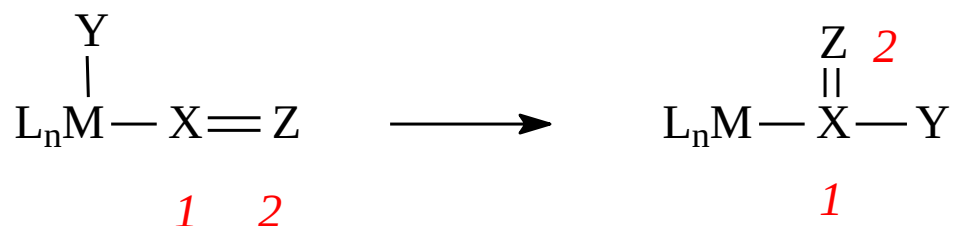


dla wewnątrzcząsteczkowej addycji utleniającej stosuje się terminy:
ortometalacja, cyklometalacja, w tym przypadku także aktywacja
wiązania C-H

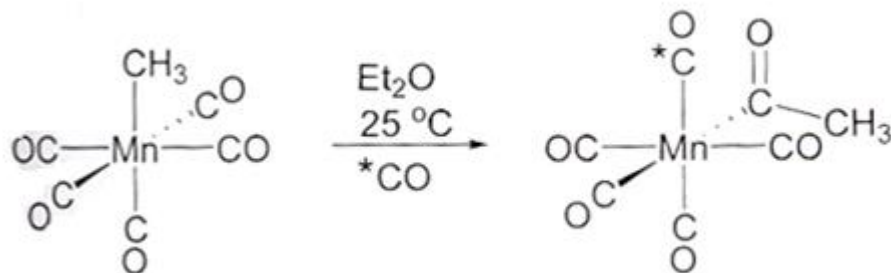


Elementarne reakcje związków metaloorganicznych

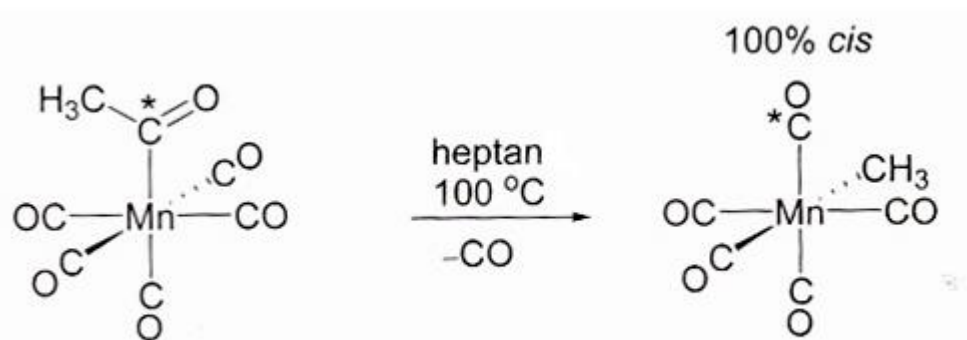
insercja 1,1 (migracja)



Badania mechanizmu: insercja CO czy migracja alkilu?

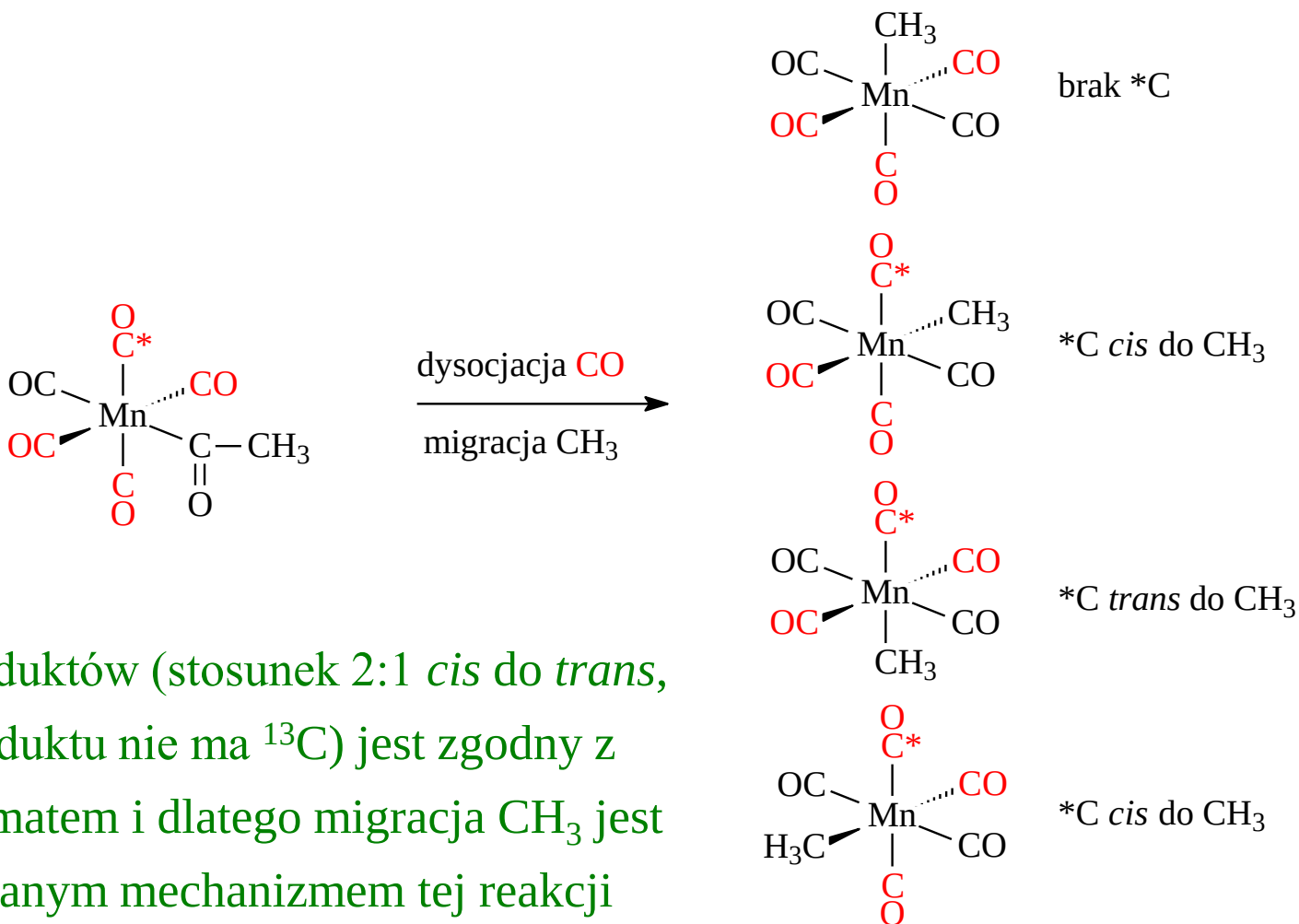


wewnątrzcząsteczkowa migracja CH_3



wewnątrzcząsteczkowa migracja CH_3

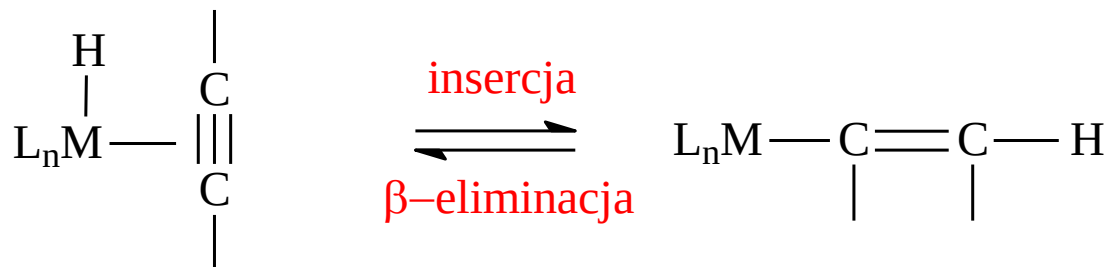
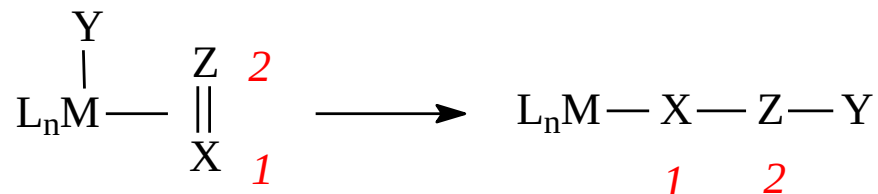
Badania mechanizmu: insercja CO czy migracja alkilu?



skład produktów (stosunek 2:1 *cis* do *trans*, część produktu nie ma ¹³C) jest zgodny z tym schematem i dlatego migracja CH₃ jest akceptowanym mechanizmem tej reakcji

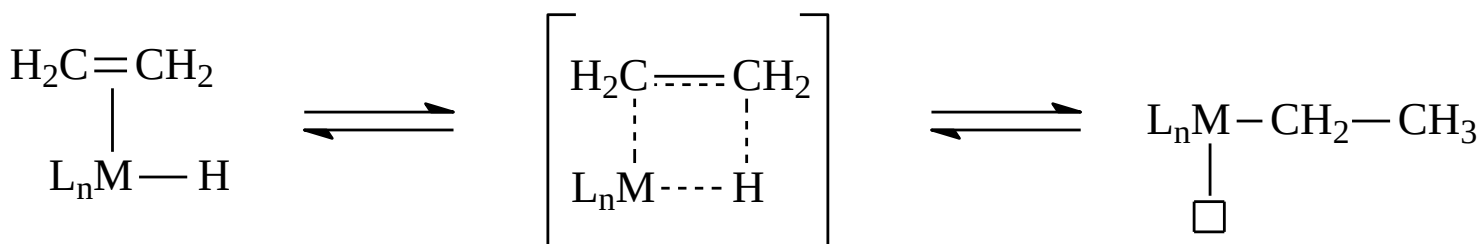
Elementarne reakcje związków metaloorganicznych

insercja 1,2 (migracja)

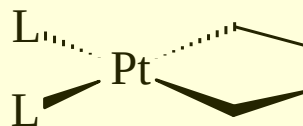
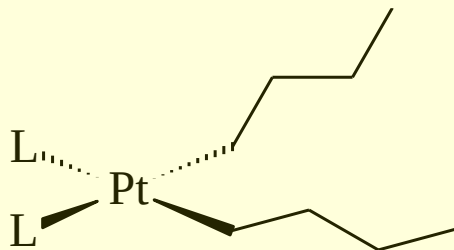


Elementarne reakcje związków metaloorganicznych

przebieg insercji 1,2/ β -eliminacji



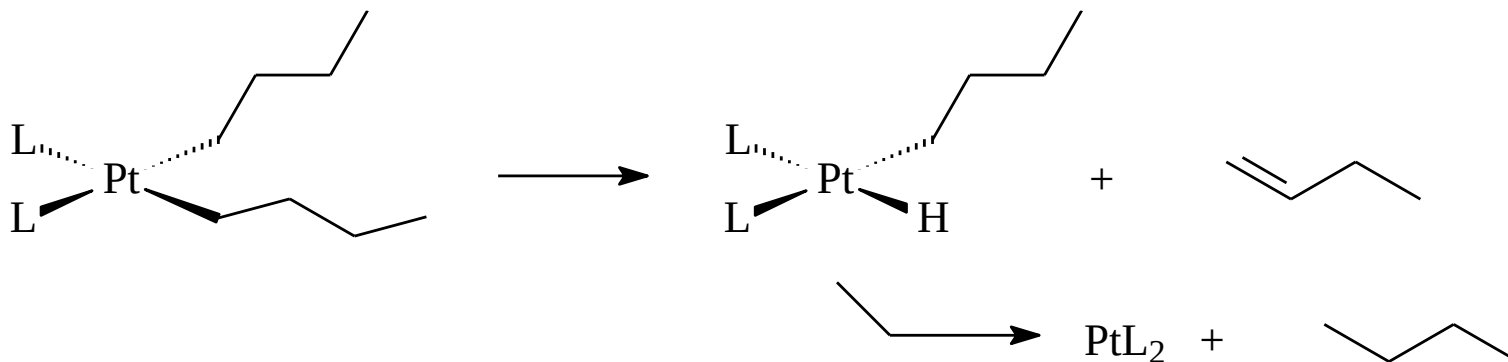
w stanie przejściowym atomy węgla i wiązanie M-H są w jednej płaszczyźnie
równoczesne rozerwanie wiązań M-H i wiązania π C-C oraz utworzenie wiązań M-C i C-H



reaguje 10^4 razy wolniej niż kompleks
dibutyłowy

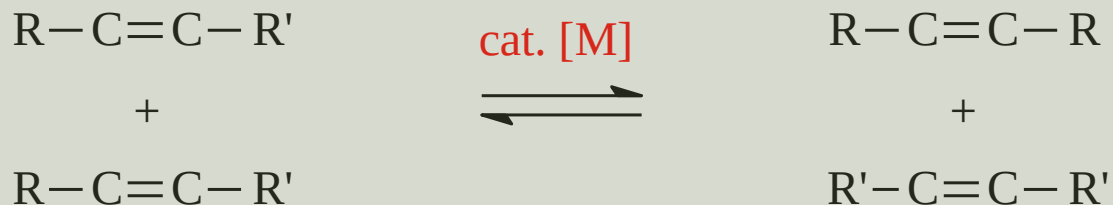
Elementarne reakcje związków metaloorganicznych

β -H eliminacja jest podstawowym mechanizmem rozkładu alkilowych kompleksów metali przejściowych

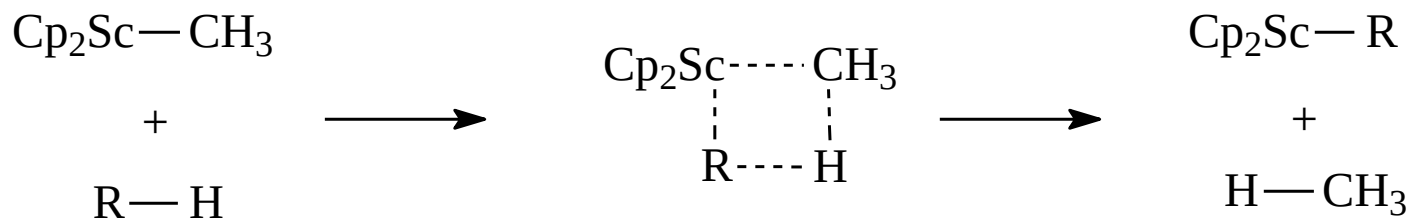
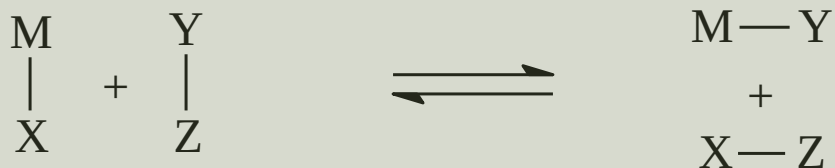


Elementarne reakcje związków metaloorganicznych

metateza wiązań π



metateza wiązań σ



Możliwe reakcje elementarne a LE kompleksu

Oczekiwana reakcja elementarna	Konfiguracja elektronowa kompleksu
dysocjacja kwasu Lewisa asocjacja kwasu Lewisa	LE 16, 18
dysocjacja zasady Lewisa reduktywna eliminacja insercja/migracja utleniające sprzężanie	LE 18
asocjacja zasady Lewisa addycja utleniająca deinsercja (<i>eliminacja odwrotna do insercji</i>) reduktywne odsprężanie	LE 16

Liczba elektronów walencyjnych (LE) w kompleksach metali przejściowych

Reguła 18-elektronów: termodynamicznie trwałe kompleksy metali przejściowych powstają jeżeli suma elektronów d metalu i elektronów donorowanych przez ligandy wynosi 18; w ten sposób metal formalnie uzyskuje konfigurację gazu szlachetnego (ns^2 , np^6 , $(n-1)d^{10}$).

Liczba elektronów walencyjnych (LE) jest to suma elektronów, które znajdują się na powłoce walencyjnej metalu przejściowego w kompleksie, to jest na orbitalach ns , $(n-1)d$ i np . Są to elektrony znajdujące się początkowo na orbitalach walencyjnych metalu i elektrony donorowane przez ligandy

$$LE = n_M + 2 n_L + n_X - q$$

gdzie: n_M = liczba elektronów metalu

n_L = liczba ligandów dwuelektronowych

n_X = liczba ligandów jednoelektronowych

q = ładunek kompleksu

Odstępstwa od reguły 18-elektronów

- Im dalej na prawo w układzie okresowym pierwiastków jest położony metal tym więcej ma elektronów *d* i łatwiej jest uzupełnić sferę koordynacyjną do 18 elektronów
- „Wczesne” metale przejściowe mogą wykazywać umiarkowaną lub słabą tendencję do spełnienia reguły 18-elektronów. Także z przyczyn sterycznych konfiguracja elektronowa może znacznie odbiegać od 18 elektronów. Na przykład dla $[\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4]$ LE = 8, dla $[\text{TaMe}_5]$ LE = 10, dla $[\text{Cr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_6]$ LE = 12
- W kompleksach tego typu metal dąży do zwiększenia liczby elektronów walencyjnych poprzez oddziaływania, które nie są formalnie uwzględniane w obliczaniu LE (oddziaływania agostyczne, oddziaływania z elektronami pierścieni aromatycznych)
- „Szlachetne” metale przejściowe (drugi i trzeci rząd: Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt), których kompleksy są w wielu przypadkach bardzo dobrymi katalizatorami często tworzą płasko-kwadratowe kompleksy o LE=16. Wynika to z tego, że orbital p_z nie może być obsadzony ze względu na wysoką energię, co prowadzi do trwałych 16-e kompleksów. Bardzo dobre aktywności katalityczne mogą być wyjaśnione przez tendencje do zapełnienia tych orbitali o wysokich energiach

Odstępstwa od reguły 18-elektronów

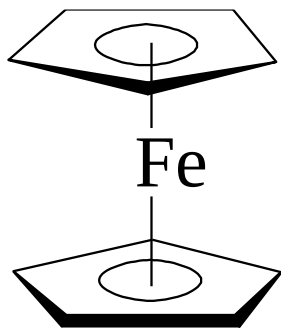
- Metale przejściowe gr. 11 (Cu, Ag, Au) często tworzą liniowe 14-elektronowe kompleksy $[MLX]$ ($L = PR_3$, $X = \text{halogen}$). W tych 14-elektronowych kompleksach orbitale p_x i p_y nie mogą być wypełnione z przyczyn geometrycznych (gdzie oś z jest osią symetrii cząsteczki)
- Ligandy nieorganiczne wytwarzające słabe pole tworzą kompleksy typu $[ML_6]^{2+}$ ($M = Cu$ i Zn) posiadające odpowiednio 21 i 22 elektrony
- Usunięcie jednego elektronu z wiążącego lub niewiążącego orbitalu lub dodanie jednego elektronu do antywiążącego orbitalu powoduje pewną destabilizację powstającego 17 lub 19-elektronowego kompleksu. W przypadku niektórych ligandów (szczególnie Cp i areny) takie obniżenie trwałości nie jest wystarczająco duże żeby kompleks nie mógł być wyizolowany. Z tego powodu są znane trwałe kompleksy z nieparzystą liczbą elektronów walencyjnych (np. kation ferroceniowy). Takie kompleksy mają przynajmniej jeden niesparowany elektron i są paramagnetyczne

Przykłady kompleksów, które nie spełniają reguły 18-elektronów



Metody obliczania liczby elektronów w kompleksach

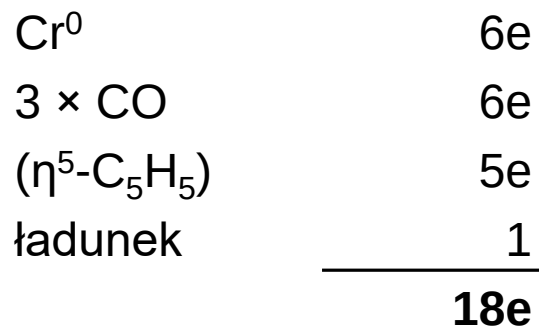
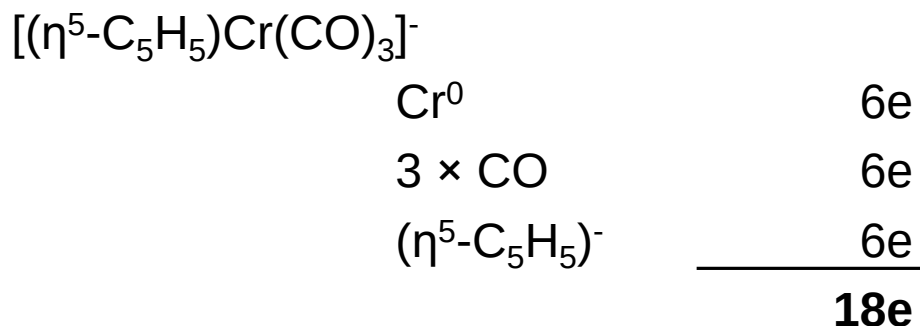
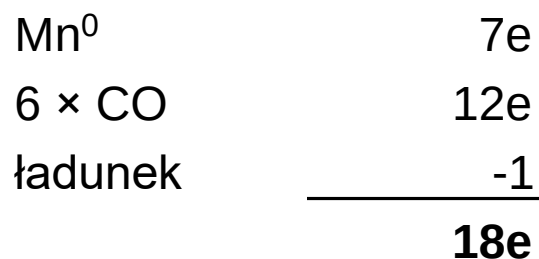
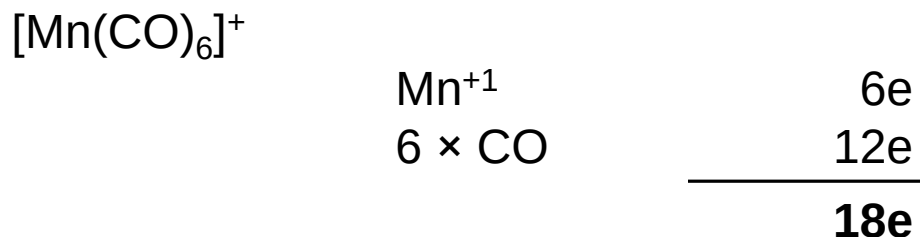
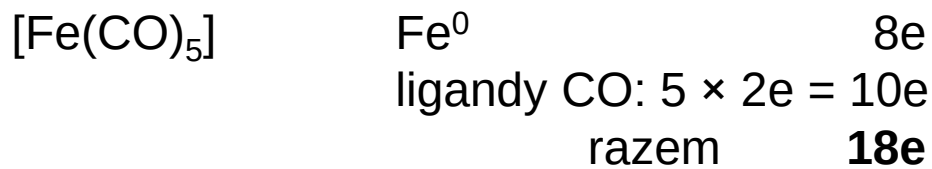
- metoda par elektronowych: w tym ujęciu ligandy są rozpatrywane jako donory par elektronowych do metalu
- metoda neutralnych ligandów: ligandy są traktowane jako elektrycznie obojętne cząsteczki (rodniki), nie wymaga znajomości stopnia utlenienia metalu, dla jednoatomowych ligandów liczba elektronów jest równa ładunkowi wolnego jonu



$$\begin{array}{rcl} 2 \times (\text{C}_5\text{H}_5)^- & 2 \times 6e = 12e & \\ \text{Fe}^{2+} & \begin{array}{cc} 6e & 6e \end{array} & \\ & \hline & \mathbf{18e} & \end{array}$$

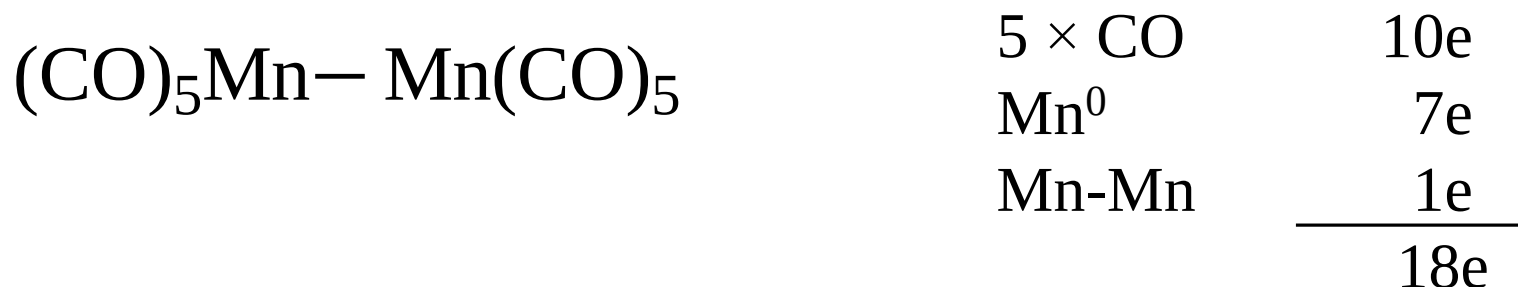
$$\begin{array}{rcl} 2 \times (\text{C}_5\text{H}_5) \cdot & 2 \times 5e = 10e & \\ \text{Fe}^0 & \begin{array}{cc} 8e & 8e \end{array} & \\ & \hline & \mathbf{18e} & \end{array}$$

Obliczanie liczby elektronów w kompleksach

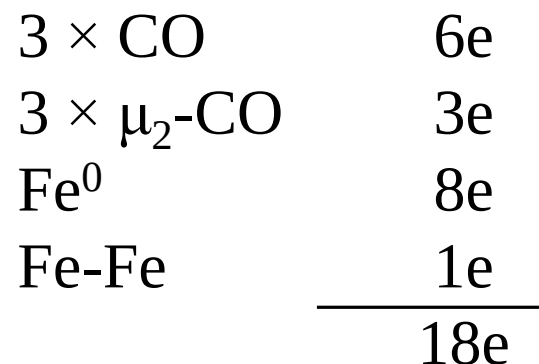
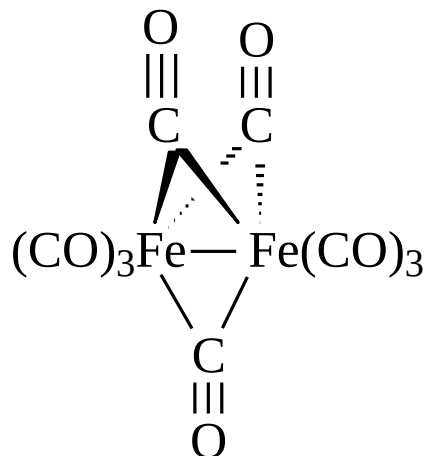


Obliczanie liczby elektronów w kompleksach

wiązanie metal-metal (pojedyncze) jest donorem jednego elektronu



ligand mostkujący (2e) jest donorem jednego elektronu do każdego metalu



Liczba elektronów dla wybranych ligandów

ligand	metoda par elektronowych	metoda neutralnych ligandów
H, X, OH, CN, R	2	1
CO, PR ₃ , NH ₃ , H ₂ O	2	2
=CRR', ←CRR' (karbeny)	2	2
olefina	2	2
η ³ -C ₃ H ₅ (π-allil)	2 (C ₃ H ₅ ⁺)	3
≡CR (karbyn)	3	3
η ⁵ -C ₅ H ₅ (cyklopentadienyl)	6 (C ₅ H ₅ ⁻)	5
η ⁶ -C ₆ H ₆ (benzen, areny)	6	6
η ⁷ -C ₇ H ₇ (kation tropyliowy)	6	7

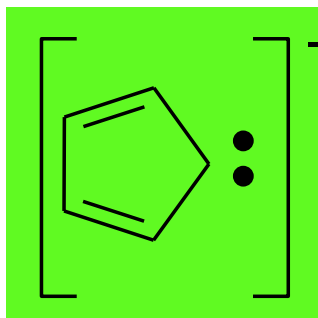
Klasyfikacja ligandów L-X

Większość ligandów można zaklasyfikować jako jeden z dwóch typów ligandów:

typu L: pozbawione ładunku donory 2 elektronów (PR_3 , CO)

typu X: zwykle obdarzone jednostkowym ładunkiem ujemnym, takie jak chlorowce, grupy alkilowe, aryłowe

W tym zapisie ligand cyklopentadienylowy ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) jest klasyfikowany jako L_2X :



W ten sposób dowolny kompleks można zapisać wzorem

$[\text{MX}_a\text{L}_b]^c$ gdzie: a = liczba ligandów typu X

b = liczba ligandów typu L

c = ładunek kompleksu

Klasyfikacja ligandów L-X

Zapis kompleksów $[\text{MX}_a\text{L}_b]^c$ prowadzi do kilku użytecznych zależności:

Liczba elektronów walencyjnych:

$$\text{LE} = N + a + 2b - c$$

gdzie N to numer grupy metalu w układzie okresowym

Liczba koordynacyjna:

$$\text{LK} = a + b \text{ (dla ligandów jednomiejscowych)}$$

Stopień utlenienia metalu:

$$\text{SU} = a + c$$

Liczba elektronów na orbitalach **d**: (liczba niewiążących elektronów, liczba elektronów pozostających na powłoce walencyjnej metalu po utworzeniu wiązań z ligandami)

$$d^n = N - \text{SU} = N - (a + c)$$

Przykłady zastosowania klasyfikacji L-X

$[\text{FeH}(\text{CO})_4]^-$ zapisujemy jako $[\text{MXL}_4]^-$

$$\text{LE} = 8 + 1 + 2 \times 4 - (-1) = 18$$

$$\text{LK} = 1 + 4 = 5$$

$$\text{SU} = 1 + (-1) = 0$$

$$d^n = 8 - 0 = 8$$

$[\text{ReH}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})_3]^+$ zapisujemy jako $[\text{MXL}_6]^+$

$$\text{LE} = 7 + 1 + 2 \times 6 - 1 = 19$$

$$\text{LK} = 1 + 6 = 7$$

$$\text{SU} = 1 + 1 = +2$$

$$d^n = 7 - 2 = 5$$

Przykłady zastosowania klasyfikacji L-X

$[\text{Rh}(\text{H})(\text{H})(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})]$ zapisujemy jako $[\text{MX}_3\text{L}_3]^0$

$$\text{LE} = 9 + 3 + 2 \times 3 = 18$$

$$\text{LK} = 3 + 3 = 6$$

$$\text{SU} = 3 + 0 = +3$$

$$d^n = 9 - 3 = 6$$

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{H})(\text{Cl})]$ zapisujemy jako $[\text{MX}_4\text{L}_4]^0$

$$\text{LE} = 4 + 4 + 2 \times 4 = 16$$

$$\text{LK} = 4 + 4 = 8$$

(zwykle $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ traktuje się jak ligand jednomiejscowy, wtedy $\text{LK} = 4$, kompleks tetraedryczny)

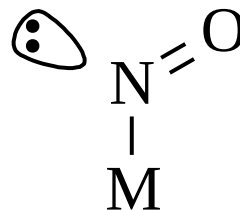
$$\text{SU} = 4 + 0 = +4$$

$$d^n = 4 - 4 = 0$$

Przegląd ligandów

1-elektronowe ligandy X (rodniki)

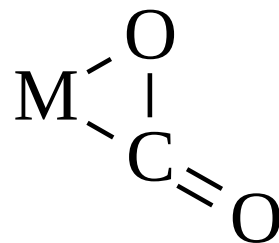
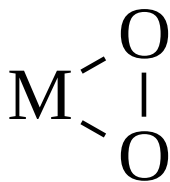
- H, F, Cl, Br, I
- OH, OR, SR, NH₂, NR₂, PR₂, AsR₂
- CH₃, CR₃ (alkil), Ph, Ar (aryl), CH=CR₂ (winył), C≡CR (alkinyl), COR (acyl)
- SiR₃ (silyl), SnR₃, (stannyl)
- rodniki metal-tlenek węgla: M(CO)_n (M metal z nieparzystą liczbą elektronów walencyjnych), rodniki MCp(CO)_n (M metal z parzystą liczbą elektronów walencyjnych)
- NO (zgięte wiązanie do metalu)



Przegląd ligandów

2-elektronowe ligandy typu X_2 (dirodniki)

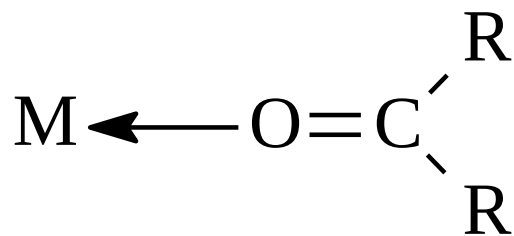
- $=CH_2$, $=CR_2$ (karben lub alkiliden), $=C=CR_2$ (winylicyden)
- $=NR$ (amido), $=PR$ (fosfinideny), $=O$ (okso)
- $-CH_2(CH_2)_nCH_2-$ (cykloalkile), $-O-O-$ (nadtlerek), CO_2 , CS_2



Przegląd ligandów

2-elektronowe ligandy typu L: donory niewiążącej pary elektronowej związanej z heteroatomem

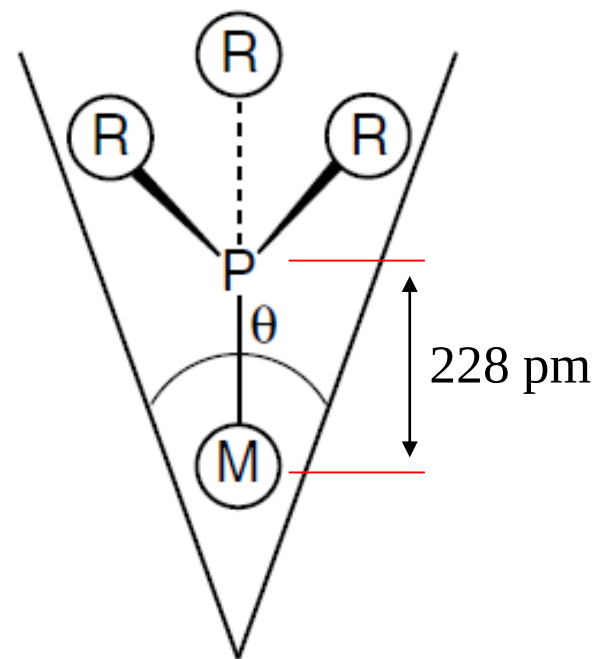
- H_2O , H_2S , ROH , RSH , R_2O , THF , R_2S
- NH_3 , NR_3 , PR_3 (fosfiny trzeciorzędowe), P(OR)_3 (fosforyny), AsR_3 , SbR_3
- N_2 , O_2 (mogą być też ligandami typu L przez każdy z dwóch atomów w cząsteczce)
- CO (karbonyl), CS (tiokarbonyl), $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, RCN (nitryle), RNC (izonitrile), CH_2Cl_2 (niewiążąca para elektronowa chloru)



Właściwości steryczne fosfin PR_3

kąt Tolmana (kąt stożkowy)

<u>fosfina</u>	<u>kąt θ [°]</u>
PH_3	87
PMe_3	118
PEt_3	132
PPh_3	145
PCy_3	170
P(mesityl)_3	212



Właściwości elektronowe fosfin PR_3

Tolman zaproponował wykorzystanie położenia pasma absorpcji CO w kompleksach $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PRR}'\text{R}'')]$; dla najsilniejszego donora $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ $\nu_{\text{CO}} = 2056.1 \text{ cm}^{-1}$

dla pozostałych ligandów PR_3 wpływ elektronowy każdego podstawnika R jest wyliczany na podstawie widm IR kompleksów $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PRR}'\text{R}'')]$ zgodnie z wzorem:

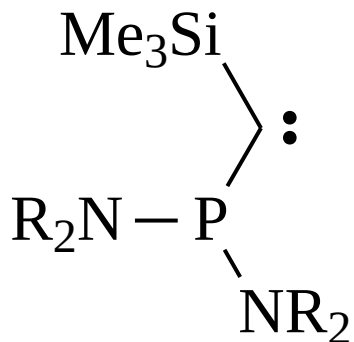
$$\nu_{\text{CO}} = 2056.1 \text{ cm}^{-1} + \sum_{i=0}^3 \chi_i \text{ cm}^{-1}$$

podstawnik	$\chi_i [\text{cm}^{-1}]$
<i>t</i> -Bu	0.0
Cy	0.1
Et	1.8
Me	2.6
Ph	4.3
H	8.3
CF_3	19.6

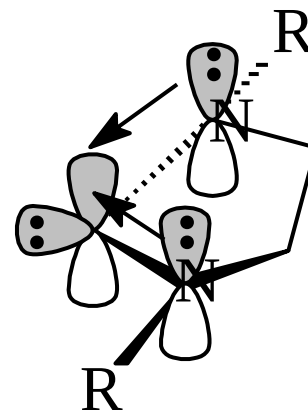
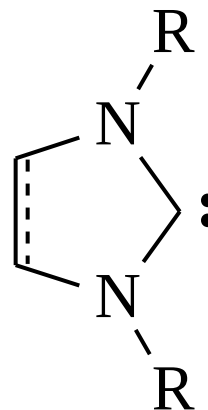
Przegląd ligandów

2-elektronowe ligandy typu L: donory niewiążącej pary elektronowej związanej z atomem węgla

- singletowe karbeny (typu Bertranda, inne niż NHC)



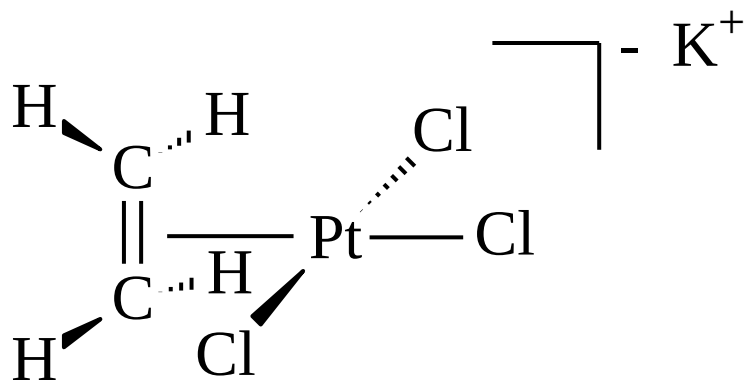
- singletowe karbeny NHC (typu Arduengo)



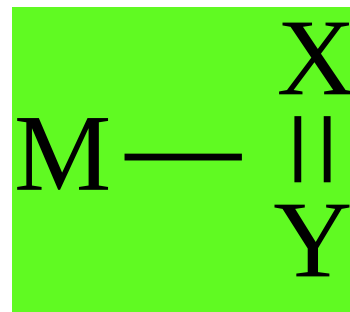
Przegląd ligandów

2-elektronowe ligandy typu L: donory pary elektronów π

- alkeny
- alkiny (mogą być także 4-elektronowymi ligandami typu L_2)
- wiązania podwójne C=O lub C=S



sól Zeise'a (1827)



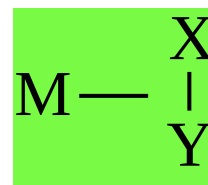
Przegląd ligandów

2-elektronowe ligandy typu L: donory pary elektronowej wiązania σ

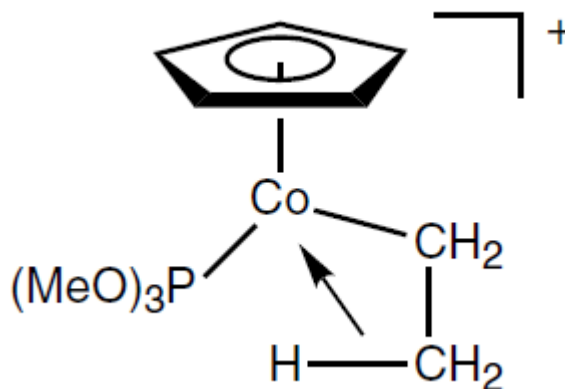
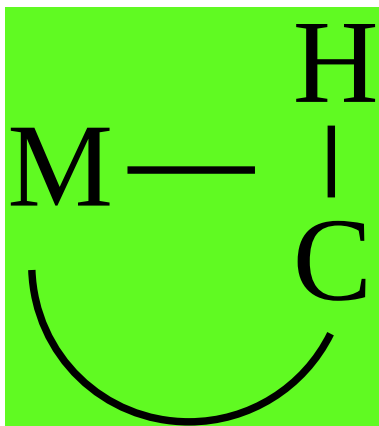
➤ H-H (cząsteczka wodoru), zapis $M(H_2)$

➤ H-SiR₃ (wiązanie Si-H)

➤ H-CR₃ (wiązanie C-H)



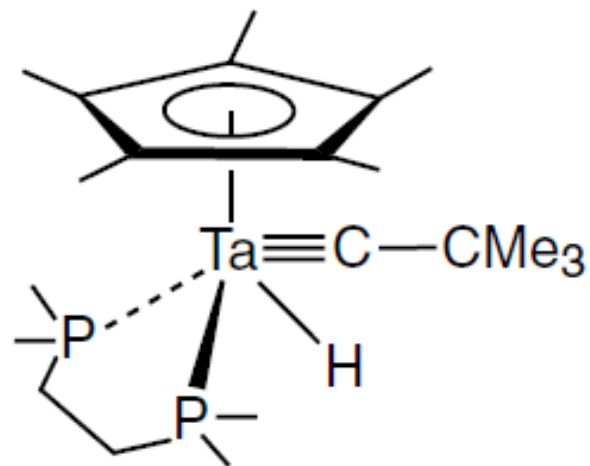
w przypadku oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych wiązanie C-H liganda tego samego metalu jest określane jako „agostyczne” (α , β lub γ)



Przegląd ligandów

3-elektronowe ligandy X_3

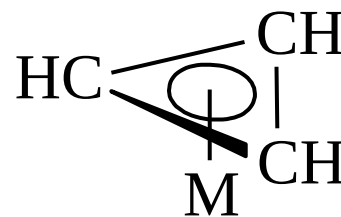
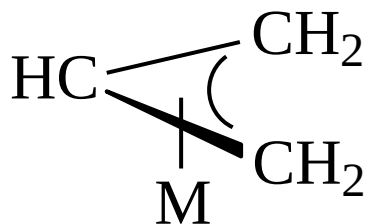
- $\equiv CR$ (karbyn lub alkilidyn)
- $\equiv N$ (nitrido)
- $\equiv P$ (phosphido)



Przegląd ligandów

3-elektronowe ligandy LX (rodniki)

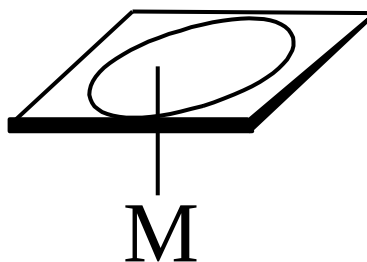
- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ (allil)
- CHCHCH (cyklopropenyl)



Przegląd ligandów

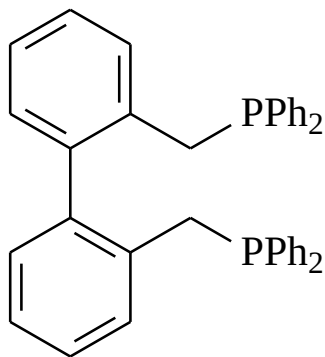
4-elektronowe ligandy L_2

- $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (dimetoksyetan, DME)
- diaminy $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$, difosfiny $\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2$
- butadien $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ i inne dieny
- cyklobutadien $(\text{CH})_4$



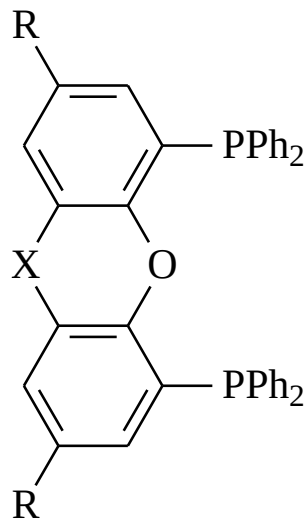
Przegląd ligandów

dwukleszczowe fosfiny L_2 mają duże znaczenie w hydroformylowaniu olefin



BISBI

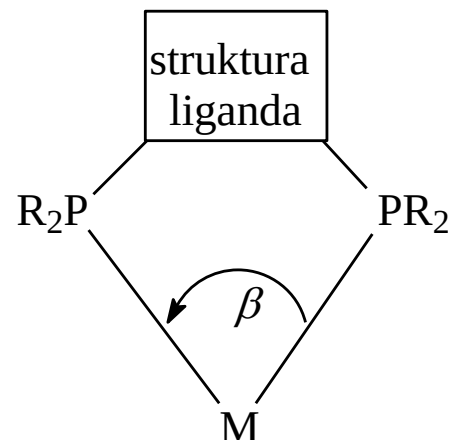
$$\beta = 113-120^\circ$$



Xantphos

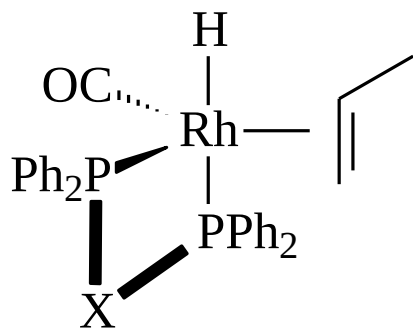
($X = C(CH_3)_2$)

$$\beta = 108^\circ$$

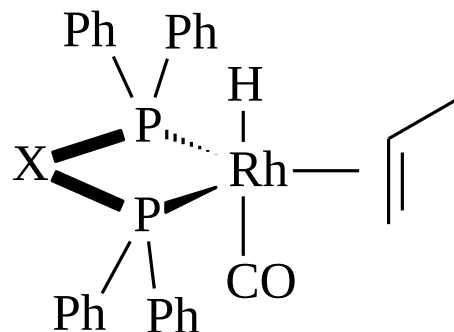


„bite angle β ”
wyznaczany na
podstawie obliczeń

Dwukleszczowe fosfiny w hydroformylowaniu



β ok. 90° koordynacja
aksjalno-ekwatorialna

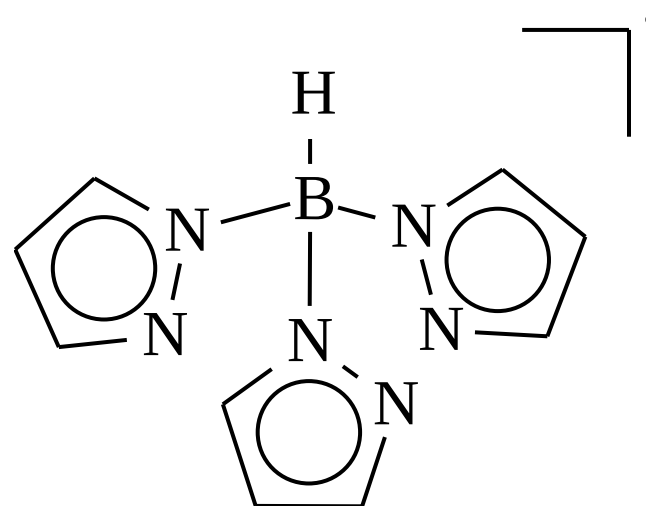
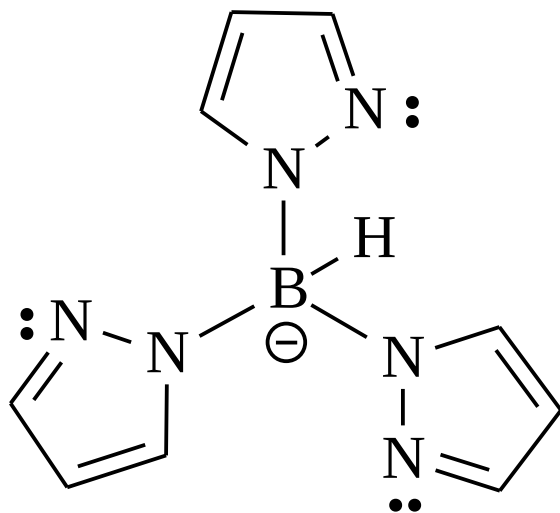
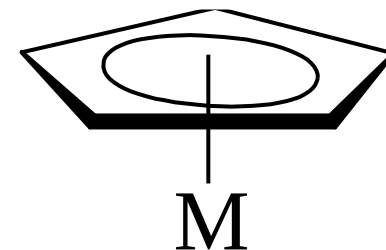


β ok. 120° koordynacja
ekwatorialno-ekwatorialna

Przegląd ligandów

5-elektronowe ligandy L_2X (rodniki)

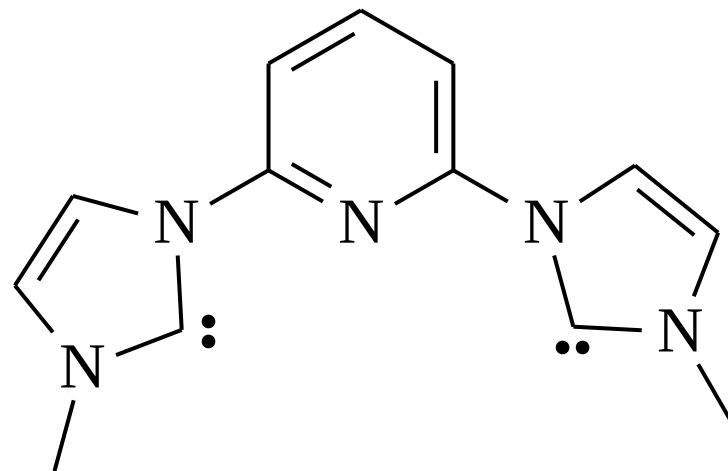
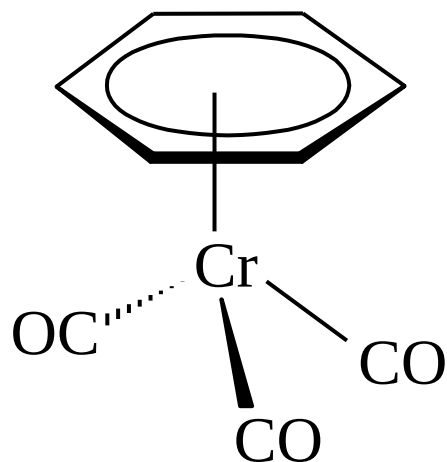
- cyklopentadienyl C_5H_5 (Cp), pentametylocyklopentadienyl C_5Me_5 (Cp*), cyklohexadienyl C_6H_7
- analogi Cp zawierające heteroatomy, np. C_4H_4P
- $RB(C_3H_3N_2)_3$, tris(1-pyrazolyl)boran (Tp), $R = H$, alkil, aryl,



Przegląd ligandów

6-elektronowe ligandy L_3

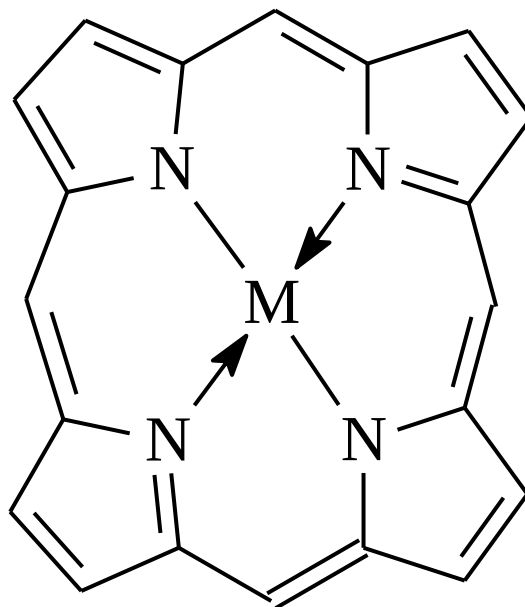
- benzen C_6H_6 i inne związki aromatyczne i heteroaromatyczne, np. pirydyna, tiofen
- triaminy, trifosofiny, itp.
- chelatujące bis-karbeny NHC



Przegląd ligandów

6-elektronowe ligandy L_2X_2

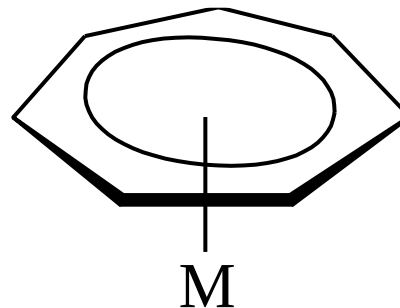
- porfiryny i ftalocyjaniny



Przegląd ligandów

7-elektronowy ligand L_3X

- cykloheptatrienyl C_7H_7

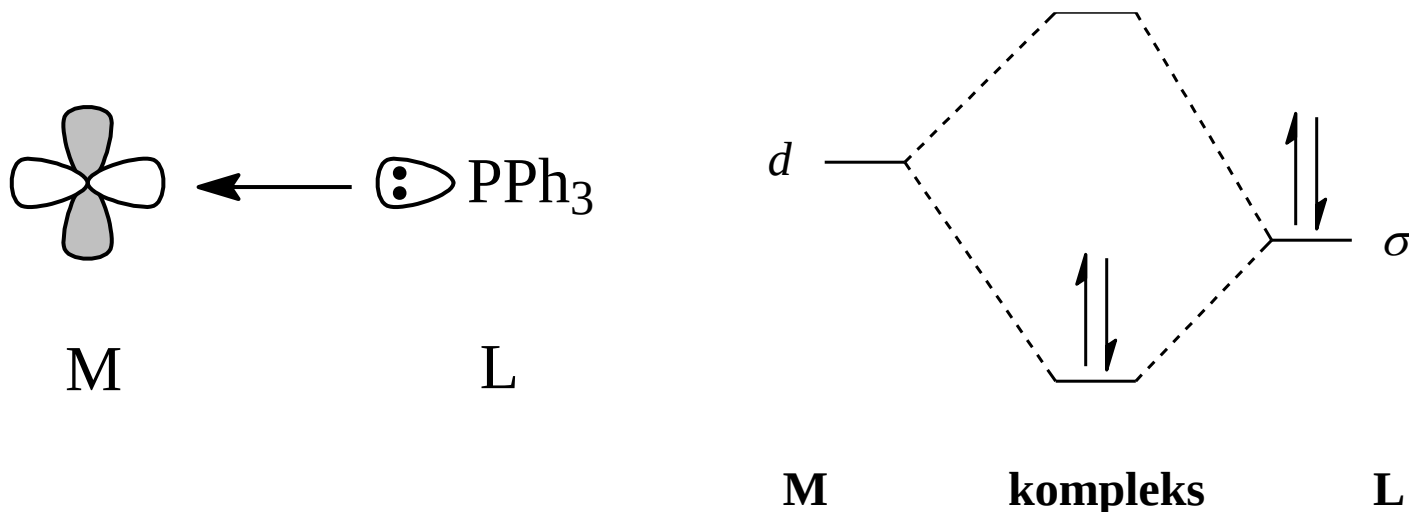


ligandy typu Z

- kwasy Lewisa, które nie są donorami elektronów do metalu, tworzą wiązanie z metalem żeby uzyskać brakujące elektrony, np. BH_3 , $AlMe_3$

Typy oddziaływań metal-ligand

ligandy σ -donorowe

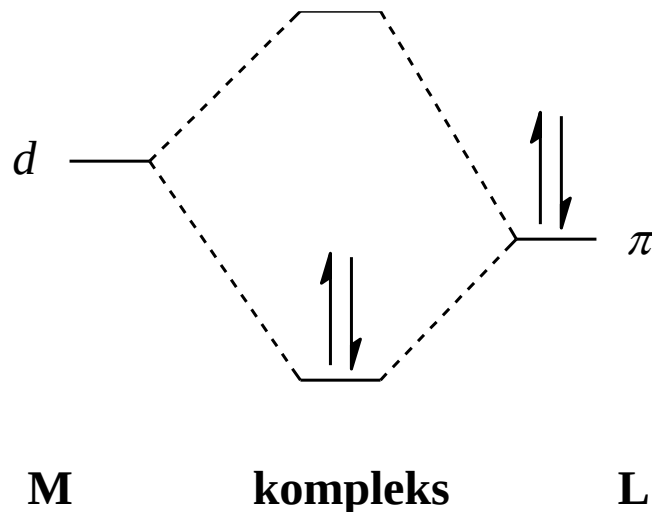
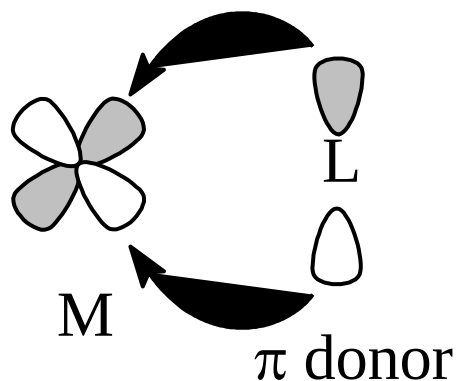


para elektronowa liganda jest stabilizowana przez utworzenie wiążącego orbitalu molekularnego

pusty orbital metalu (d) jest destabilizowany przez utworzenie antywiążącego orbitalu w kompleksie

Typy oddziaływań metal-ligand

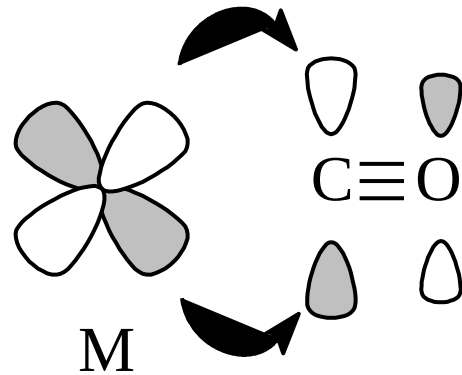
ligandy π -donorowe



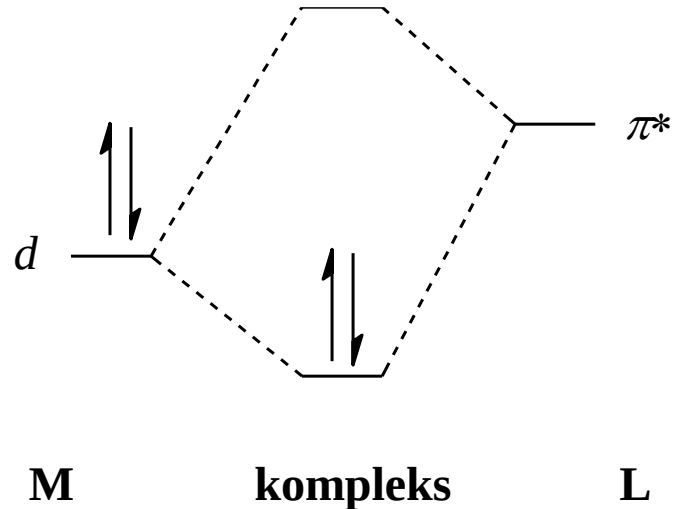
para elektronowa liganda jest stabilizowana przez utworzenie wiążącego orbitalu molekularnego
pusty orbital metalu (d) jest destabilizowany przez utworzenie antywiążącego orbitalu w kompleksie

Typy oddziaływań metal-ligand

ligandy π -akceptorowe



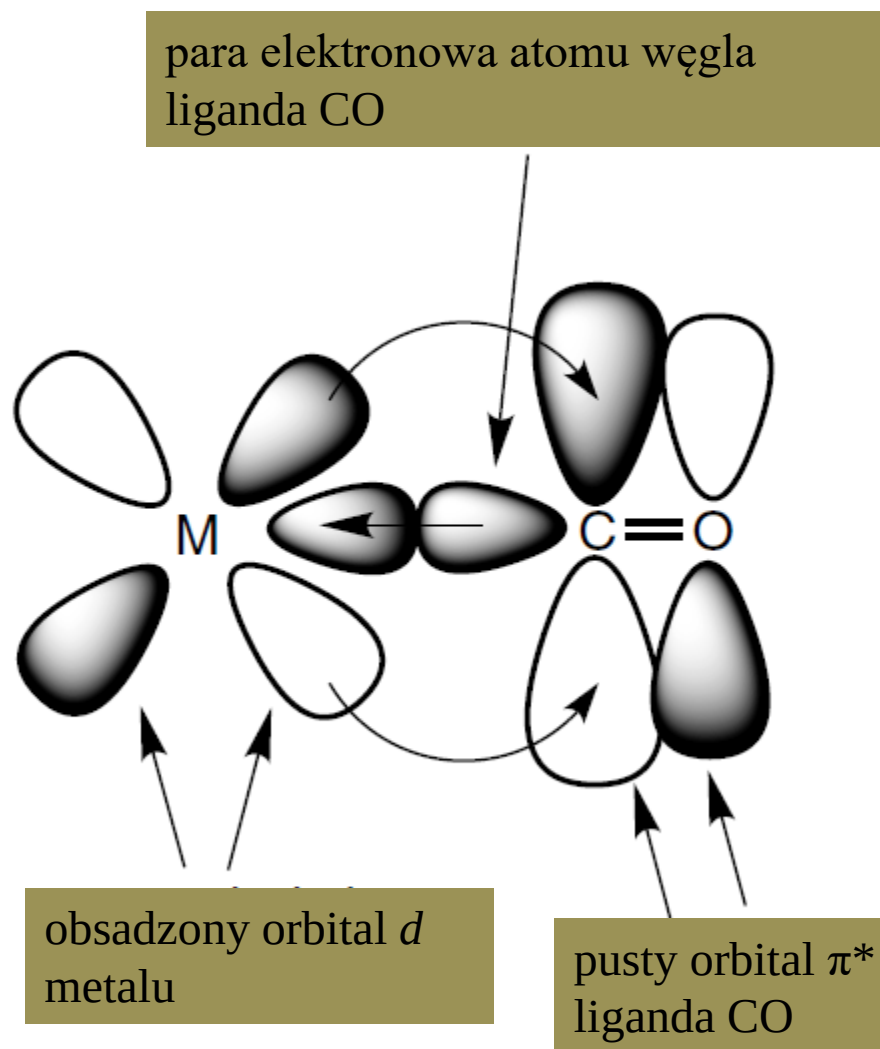
π akceptor



para elektronowa metalu ulega stabilizacji przez utworzenie wiążącego orbitalu molekularnego
energia pustego orbitalu liganda zwiększa się w wyniku utworzenia antywiążącego orbitalu molekularnego

Wiązanie metal- tlenek węgla

suma oddziaływania σ donorowego i π akceptorowego $M \xrightleftharpoons[\sigma]{\pi} C \equiv \bar{O}$



	ν_{CO} [cm ⁻¹]
[Hf(CO) ₆] ⁻	1757
W(CO) ₆	1977
[Re(CO) ₆] ⁺	2085
[Ir(CO) ₆] ³⁺	2254

Aktywność katalizatora



liczba cykli katalitycznych **TON** (*turnover number*) to stosunek ilości otrzymanego produktu (**P**) reakcji do ilości użytego katalizatora (**K**):

$$TON = \frac{\text{liczba moli produktu}}{\text{liczba moli katalizatora}} = \frac{P \text{ [mol]}}{K \text{ [mol]}}$$

TON można także zdefiniować w stosunku do liczby moli przereagowanego substratu (**A**) do liczby moli katalizatora (**K**):

$$TON = \frac{\text{liczba moli przereagowanego substratu}}{\text{liczba moli katalizatora}} = \frac{A \text{ [mol]}}{K \text{ [mol]}}$$

z tej definicji wynika, że **TON** jest nieskończenie wielka dla niezużywającego się katalizatora

jeżeli **TON** = 1 to mamy do czynienia z reakcją stechiometryczną

jeżeli **TON** > 1 to reakcja jest katalityczna, ale niekoniecznie uzasadniona ekonomicznie ·

w reakcjach katalitycznych w praktyce przemysłowej wartości **TON** powinny być większe niż 20 000 dla procesów wielkotonażowych i większe niż 1 000 dla procesów w małej skali (co jest równoznaczne z 0.1% molowych katalizatora)

Aktywność katalizatora

drugim parametrem stosowanym do określenia aktywności katalizatora jest częstość cykli katalitycznych **TOF** (*turnover frequency*):

$$TON = \frac{\text{liczba moli przereagowanego substratu}}{\text{liczba moli katalizatora} \cdot \text{czas}} = \frac{A [\text{mol}]}{K [\text{mol}] \cdot \text{czas} [\text{h lub s}]} = \frac{TON}{\text{czas}}$$

dla procesów wielkotonażowych wartości **TOF** powinny być większe niż 10 000 h⁻¹ i co najmniej 500 h⁻¹ dla procesów w małej skali (np. w produkcji farmaceutyków)

Selektywność katalizatora



zgodnie z prawami termodynamiki produkty katalizowanej i niekatalizowanej reakcji powinny być takie same pod warunkiem, że układ ma wystarczająco dużo czasu na osiągnięcie stanu równowagi. Obecność katalizatora może powodować, że jeden z produktów powstaje szybciej niż pozostałe, co określamy jako *selektywność (katalizatora w tej reakcji)*

selektywność katalizatora S_i (względem produktu P_i) definiuje się jako stosunek liczby moli c_{pi} jednego z kilku możliwych produktów reakcji (P_i) do całkowitej liczby moli produktów tej reakcji $\sum c_{pi}$

$$S_i = \frac{c_{pi}}{\sum c_{pi}}$$

z tej definicji wynika, że $\sum c_{pi} = 1$

praktyczne wyznaczenie tak zdefiniowanej selektywności katalizatora jest trudne ponieważ wymaga pomiaru ilości (stężenia) wszystkich produktów powstających w badanej reakcji

Selektywność katalizatora



selektywność katalizatora można także definiować w stosunku do liczby moli przereagowanego substratu A

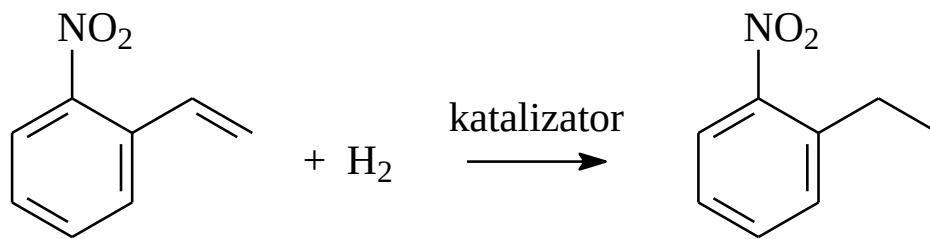
$$S_i = \frac{\text{liczba moli substratu A przekształconych do } P_i}{\text{całkowita liczba przereagowanych moli substratu A}} = \frac{n_p - n_{p0}}{n_{A0} - n_A}$$

w praktyce selektywność katalizatora („selektywność do danego produktu”) określa się jako stosunek liczby moli otrzymanego produktu do liczby moli przereagowanego substratu (wyrażony w %)

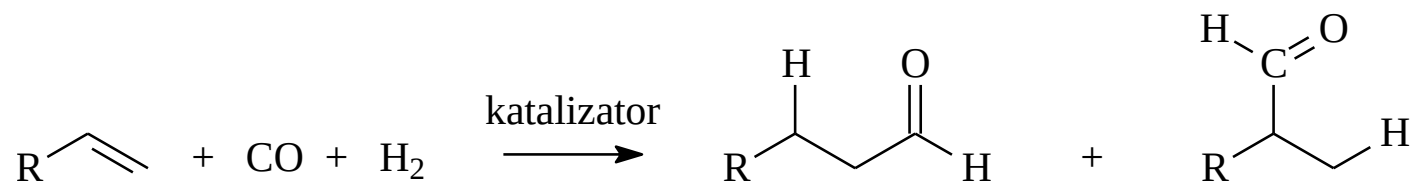
w reakcjach katalitycznych prowadzonych w skali przemysłowej selektywność katalizatora do pożądanego produktu jest zwykle w zakresie od 70% do 95%

Selektywność katalizatora

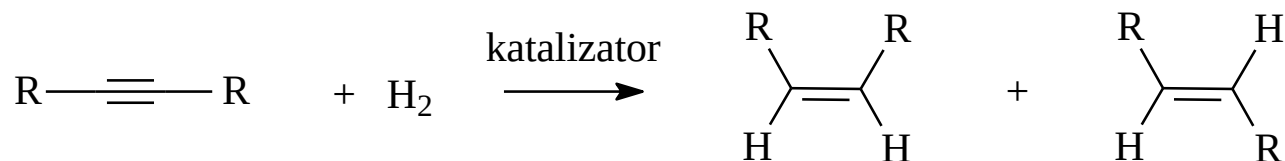
chemoselektywność



regioselektywność



stereoselektywność



Kataliza kompleksami metali - podsumowanie

Jedną z funkcji metalu jest doprowadzenie do kontaktu substratów przy określonej geometrii. Kompleks metalu działa w tym przypadku jak szablon, ale nie mniej istotną rolą jest spowodowanie, że reakcja przestanie być procesem wzbronionym regułami symetrii. W ostatnim przypadku główną rolę odgrywają orbitale d metalu przejściowego.

Obecność orbitali d powoduje, że kompleksy metali przejściowych wykazują niektóre właściwości typowe tylko dla tej grupy związków i warunkujące ich aktywność katalityczną.

Do takich właściwości należą:

1. zdolność do tworzenia różnorodnych typów wiązań od wiązań jonowych lub silnie spolaryzowanych do kowalencyjnych pojedynczych i wielokrotnych (σ , π , δ);
2. zmienność stopni utlenienia atomu centralnego bez rozkładu związku i dużych zmian strukturalnych;
3. zmienność liczby koordynacji, labilność ligandów;
4. zmienność właściwości donorowo-akceptorowych danego liganda w zależności od właściwości innych ligandów kompleksu, wzajemny wpływ ligandów;
5. tworzenie kompleksów z deficytem elektronów zdolnych do aktywowania nawet inertnych związków, np. węglowodorów nasyconych.

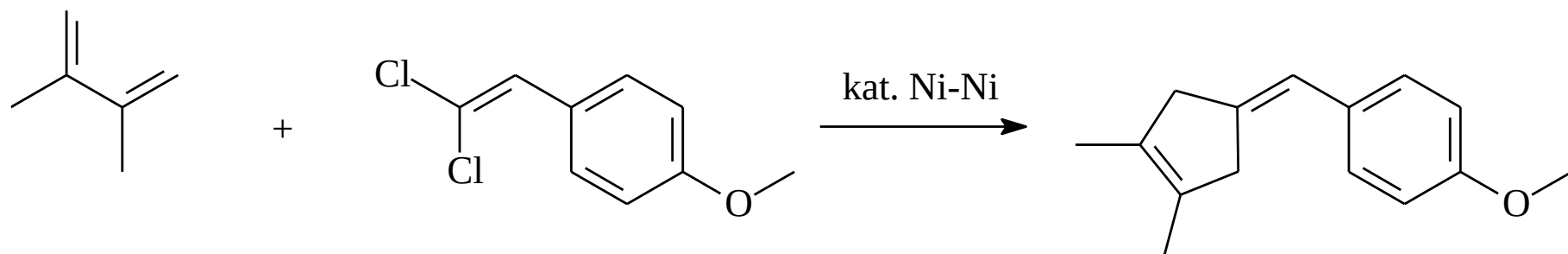
Kataliza kompleksami metali - podsumowanie

Rola kompleksów metali w katalizie:

- skoordynowanie substratów do metalu przejściowego zbliża je do siebie i ułatwia reakcję; np.: cyklooligomeryzacja alkinów, reakcje insercji/migracji
- utworzenie wiązania z metalem może aktywować cząsteczkę, umożliwiając reakcje następne; np.: uwodornienie alkenów, reakcje CO_2
- utworzenie kompleksu z metalem może ułatwiać atak nukleofilowy; np.: utlenianie etylenu do aldehydu octowego katalizowane przez PdCl_2 (proces Wackera), reakcje kompleksów allilowych
- jeżeli katalizator jest chiralny (poprzez chiralne ligandy lub chiralną sferę koordynacyjną „chiralny na metalu”) to jest możliwa synteza enancjoselektywna (asymetryczna)

Kataliza kompleksami metali – przykład katalizatora bimetalicznego

cykloaddycja [4 + 1]



katalizator

