

Przemysłowe procesy katalityczne

część II – Kataliza kompleksami metali

Studia II stopnia
Semestr I
Wymiar: 7 godzin

Prowadzący:

dr hab. inż. Włodzimierz Buchowicz

Zakład Chemii Organicznej
Gmach Chemii, pokój 143/143C
[e-mail:wbuch@ch.pw.edu.pl](mailto:wbuch@ch.pw.edu.pl)

Konsultacje: czwartki, godz. 12¹⁵-14⁰⁰

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. E. Grzywa, J. Molenda, *Technologia podstawowych syntez organicznych*, Tom 2, WNT, 1996

Plan wykładów

**materiały z wykładów będą dostępne na stronie:
Zakład Chemii Organicznej/Dla Studentów/
Przemysłowe procesy katalityczne**

1. Wprowadzenie/przypomnienie: podstawowe pojęcia z chemii koordynacyjnej i katalizy homogenicznej
2. Oligomeryzacja i izomeryzacja olefin (proces *SHOP*, proces *Ineos*, proces *Gulf*)
3. Hydroformylowanie olefin (synteza oxo, proces *Union Carbide*, proces *Ruhrchemie-Rhône-Poulenc*)
4. Uwodornienie olefin

Podstawowe pojęcia i definicje

- Kataliza jest to zjawisko polegające na zwiększeniu szybkości reakcji chemicznej



- W efekcie reakcja/proces przemysłowy mogą być skierowane na jedną z wielu możliwych termodynamicznie dróg prowadzących do różnych produktów, czyli do selektywnego otrzymania pożądanego produktu
- Katalizatory oddziałują chemicznie z substratami reakcji, tworząc nietrwałe kompleksy przejściowe, formalnie nie są jednak zużywane w reakcji i nie występują w jej równaniu stechiometrycznym
- Katalizator nie zmienia położenia stanu równowagi chemicznej, wpływa jedynie na szybkość dochodzenia układu do tego stanu

Podstawowe pojęcia i definicje

- kataliza heterogeniczna: katalizator i substraty/produkty są w różnych fazach
- kataliza homogeniczna: katalizator, przeważnie kompleks metalu przejściowego i substraty są rozpuszczone w jednej fazie ciekłej
- kataliza enzymatyczna: katalizatorami są enzymy, czyli białka

Światowa produkcja związków organicznych przy użyciu katalizatorów metaloorganicznych (ton/rok)

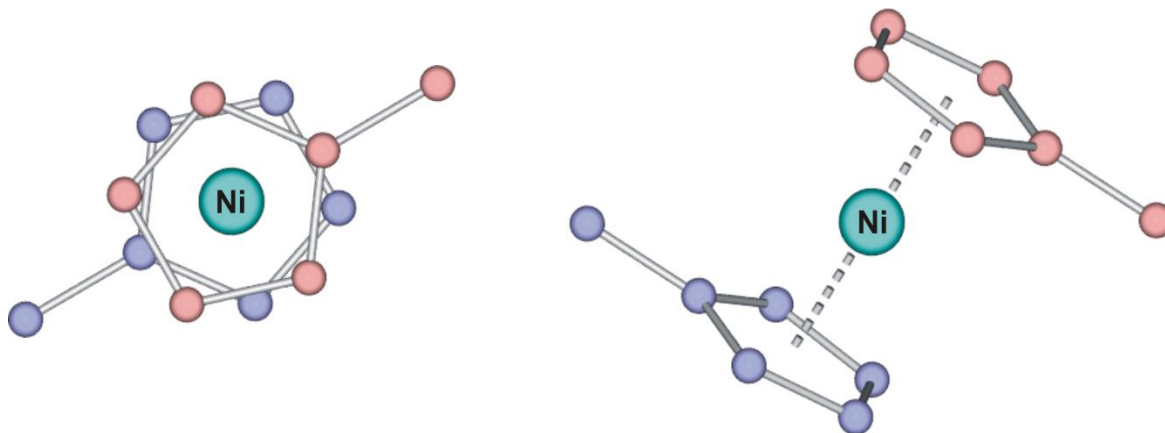
polietylen	$26 \cdot 10^6$
polipropylen	$28 \cdot 10^6$
produkty syntezy oxo	$6,5 \cdot 10^6$
aldehyd octowy	$2,2 \cdot 10^6$
liniowe α -olefiny	$1,5 \cdot 10^6$
kwasy octowe	$1,4 \cdot 10^6$

Reakcje utleniania propenu

Warunki reakcji	Główne produkty	Katalizator
C_3H_6 $\xrightarrow{O_2, T \sim 650\text{ K}}$	$CH_2=CH-CHO$	$Bi_2(MoO_4)_3$
C_3H_6 $\xrightarrow{O_2, T \sim 650\text{ K}}$	$CH_2=CH-COOH +$ $CH_2=CH-CHO$	$NiMoO_4$
C_3H_6 $\xrightarrow{O_2, H_2O, T \sim 500\text{ K}}$	$CH_3-C(=O)-CH_3$	$CoMoO_4 + MoO_3$
C_3H_6 $\xrightarrow{\text{nadtlenek t-butylowy, } T \sim 350\text{ K}}$	$\begin{array}{c} CH_2-CH-CH_3 \\ \diagdown \quad / \\ O \end{array}$	$Mo(CO)_6$
C_3H_6 $\xrightarrow{O_2, T \sim 300\text{ K}}$	$\begin{array}{c} CH_2-CH-CH_3 \\ \diagdown \quad / \\ O \end{array}$	enzymy (peroksydaza chlorkowa + epoksydaza chloro- hydrynowa)
C_3H_6 $\xrightarrow{O_2, T \sim 700\text{ K}}$	$CH_3-CHO + HCHO$	V_2O_5
C_3H_6 $\xrightarrow{O_2, T \sim 800\text{ K}}$	$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	$BiPO_4$
C_3H_6 $\xrightarrow{O_2, T > 600\text{ K}}$	$CO_2 + H_2O$	Pt Co_3O_4

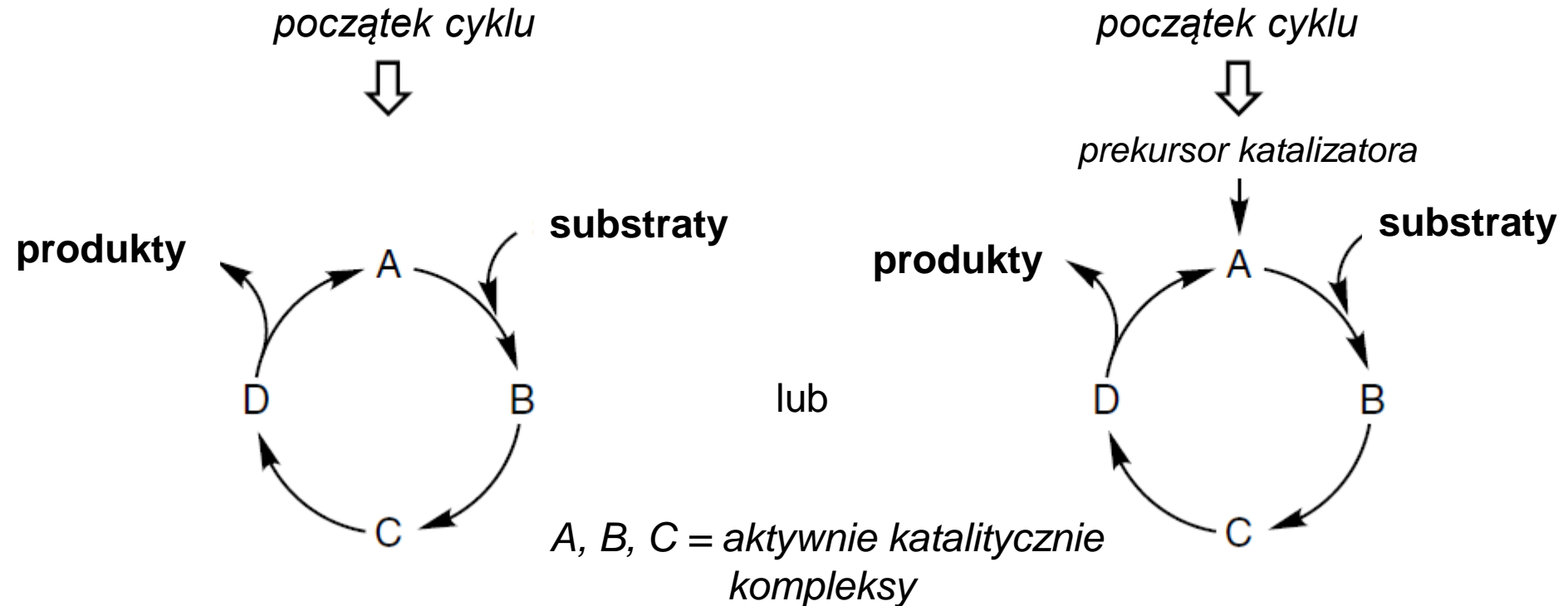
Podstawowe pojęcia i definicje

- Centrum koordynacji: atom lub jon centralny w kompleksie, połączony z większą liczbą atomów lub grup atomów niż to wynika z ładunku lub stopnia utlenienia (*kwasy Lewisa*)
- Ligandy: obojętne lub naładowane atomy (grupy atomów) połączone z centrum koordynacji (*zasada Lewisa*)
- Liczba koordynacyjna: liczba atomów donorujących związanych z centrum koordynacji
- Kompleks aktywny (stan przejściowy): cząsteczka znajdująca się na wierzchołku bariery energetycznej
- Związek metaloorganiczny: związek, w którym występuje wiązanie metal-węgiel dowolnego typu

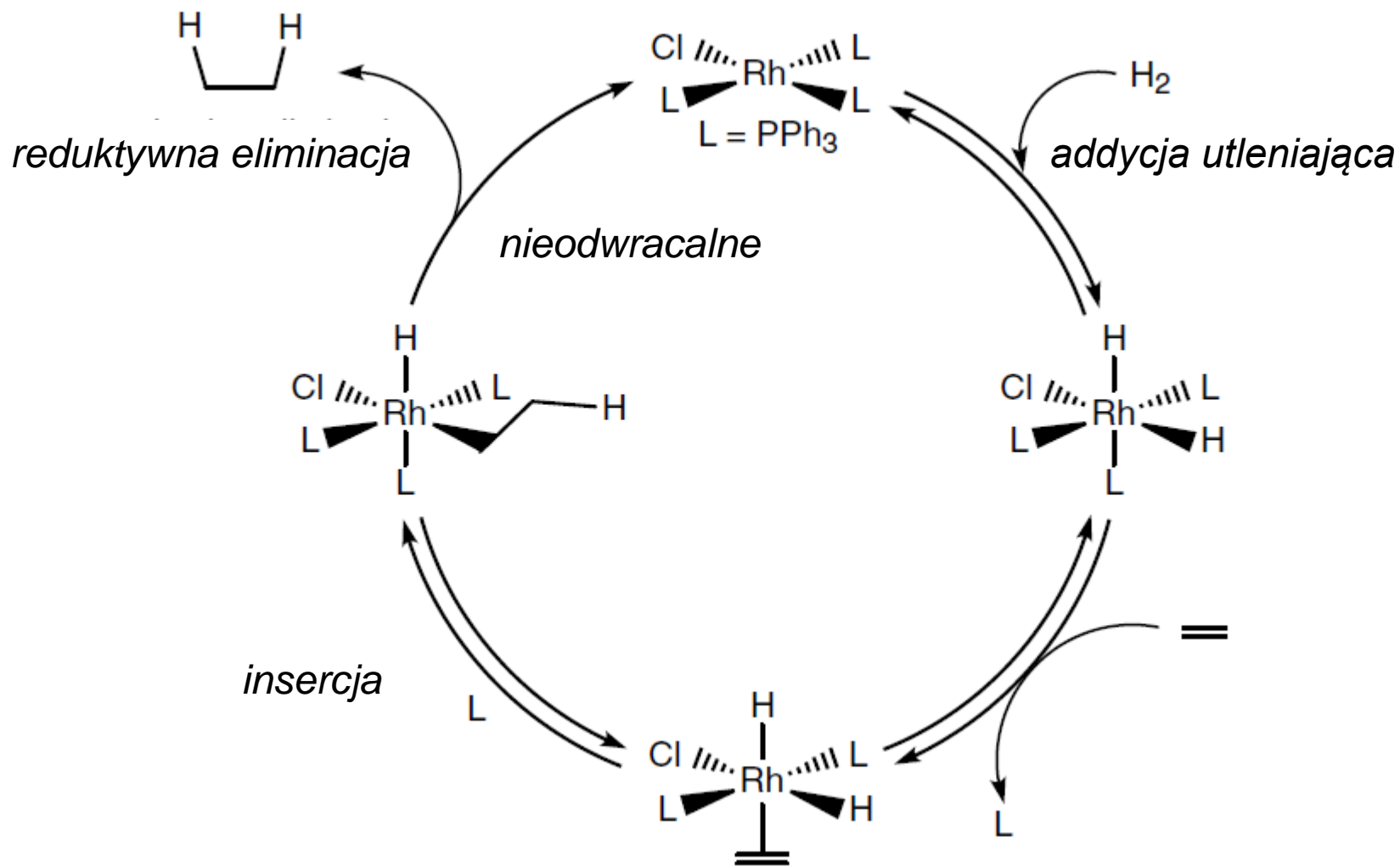


Podstawowe pojęcia i definicje

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



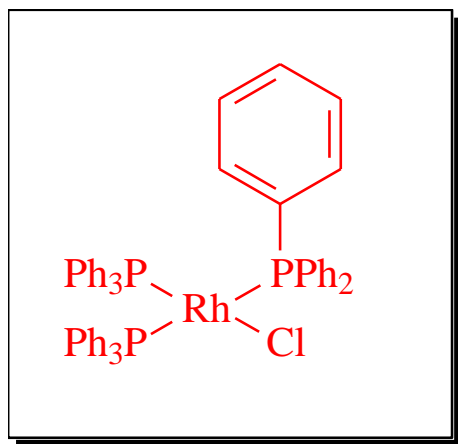
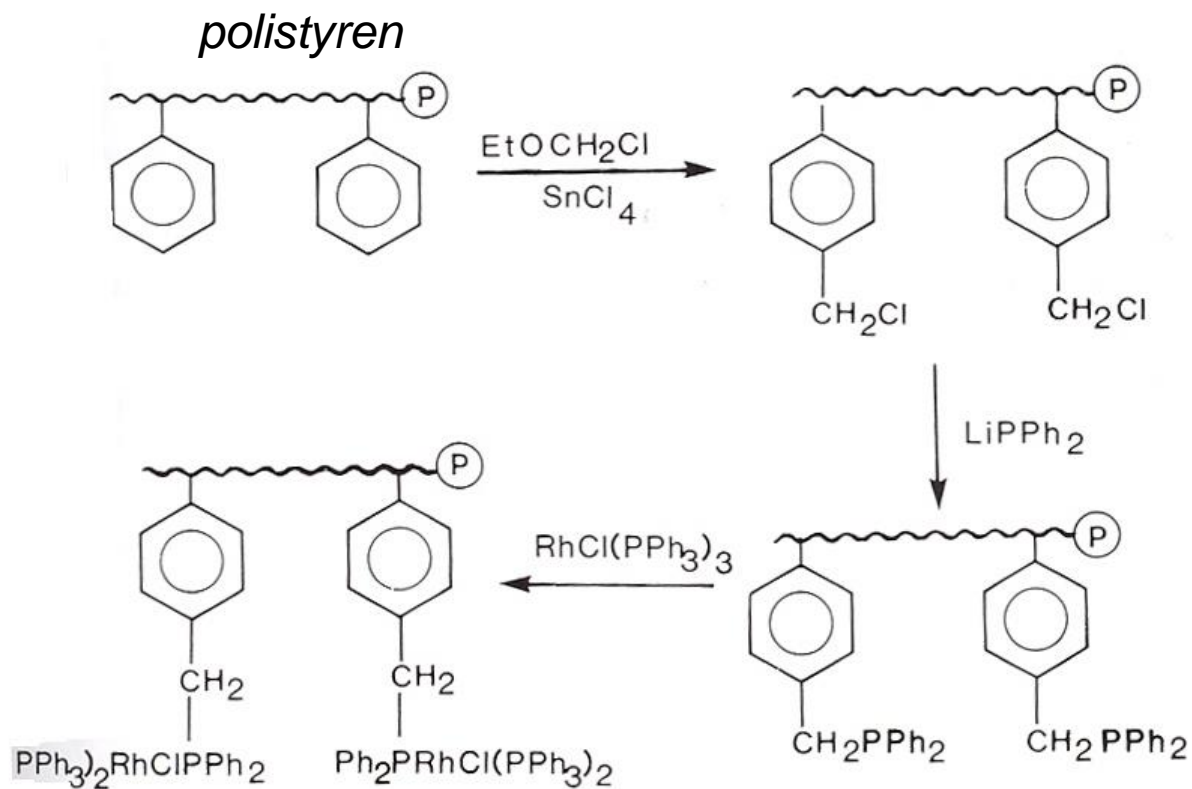
Zalety katalizy homogenicznej

- ✓ Wysoka aktywność katalizatorów
- ✓ Łagodne warunki reakcji (temperatura, ciśnienie)
- ✓ Wysoka selektywność otrzymywania pożądanego produktu, możliwość modyfikacji selektywności i aktywności katalizatorów przez odpowiedni dobór ligandów
- ✓ Możliwość wyodrębnienia/identyfikacji kompleksów przejściowych i określenia ich struktury oraz reaktywności, dzięki temu możemy zrozumieć mechanizmy reakcji i racjonalnie planować lepsze katalizatory

Wady

- ✓ Trudności w oddzieleniu produktu i katalizatora po zakończeniu reakcji, produkt zwykle zawiera resztkowe ilości metalu
- ✓ Trudności w regeneracji katalizatora
- ✓ Wysoki koszt katalizatorów (metale szlachetne) i ligandów o złożonej strukturze
- ✓ Często ograniczona trwałość katalizatorów (temperatura, warunki beztlenowe)

Katalizatory heterogenizowane (immobilizowane)

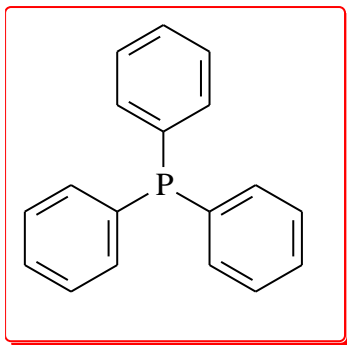


*katalizator
Wilkinsona*

*heterogenizowany
katalizator
Wilkinsona*

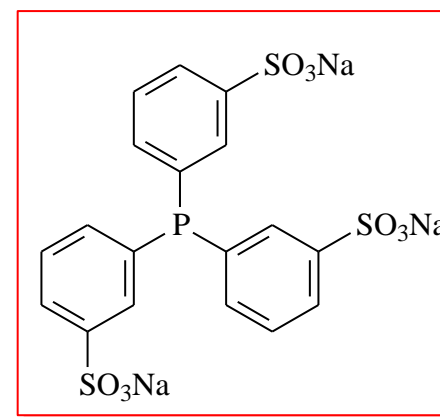
Kataliza homogeniczna

<i>faza gazowa</i>
<i>faza ciepla organiczna</i> substraty produkty
$\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$



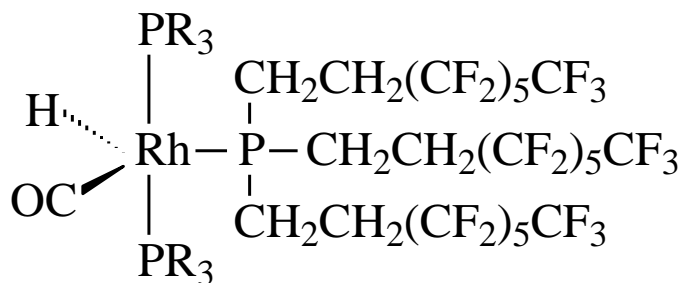
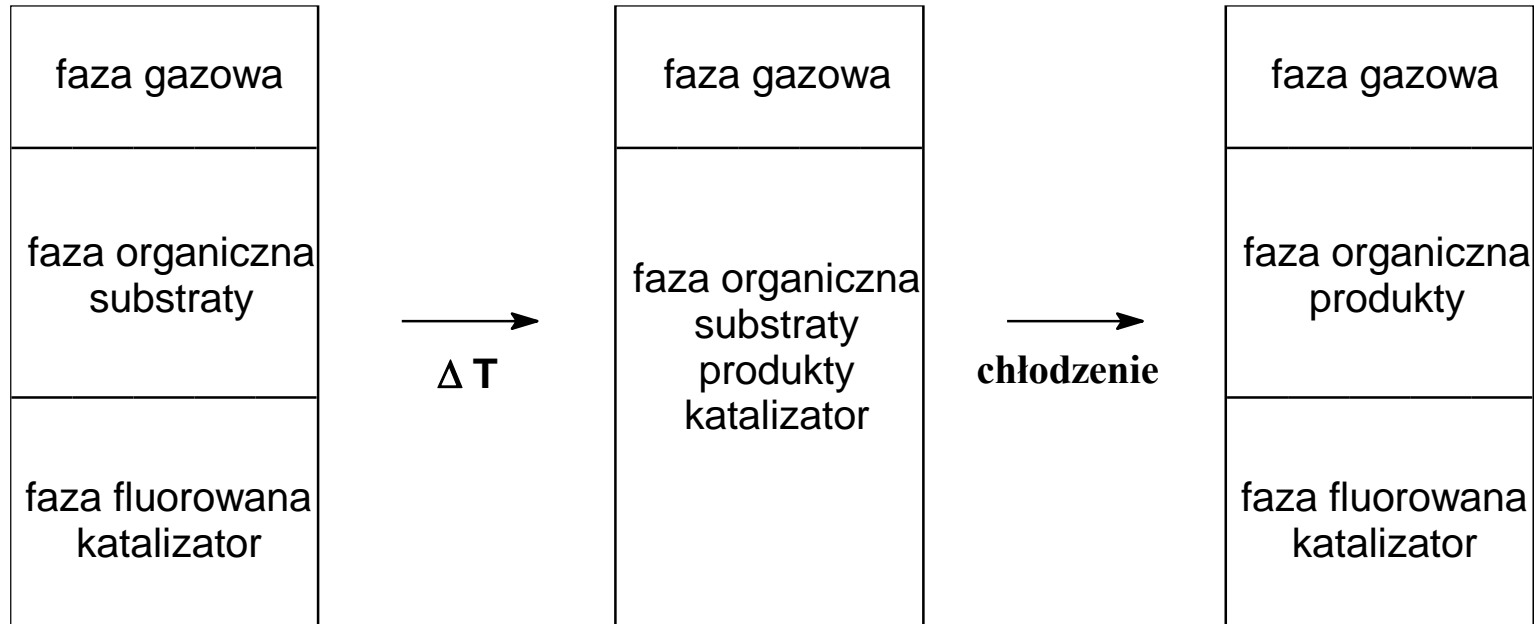
Kataliza dwufazowa

<i>faza gazowa</i>
<i>faza ciepla organiczna</i> produkt
<i>faza wodna</i> substrat
$\text{HRh}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3]_3$



katalizator rozpuszcza się w fazie wodnej dzięki odpowiedniej modyfikacji ligandów;
ograniczeniem jest rozpuszczalność organicznych substratów w fazie wodnej

Kataliza dwufazowa: rozpuszczalniki perfluorowane



katalizator hydroformylowania
rozpuszczalny w rozpuszczalnikach
fluorowanych (perfluorowane alkany)

Elementarne reakcje związków metaloorganicznych w cyklu katalitycznym

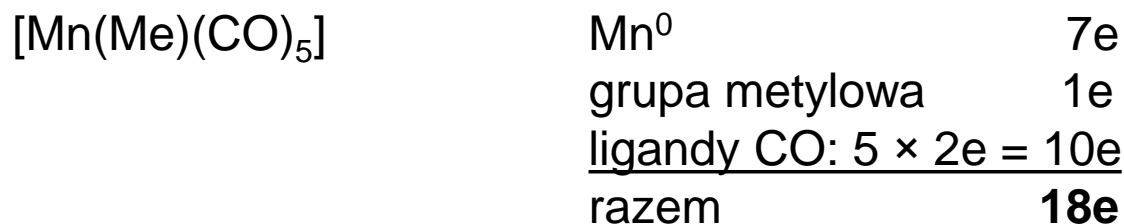
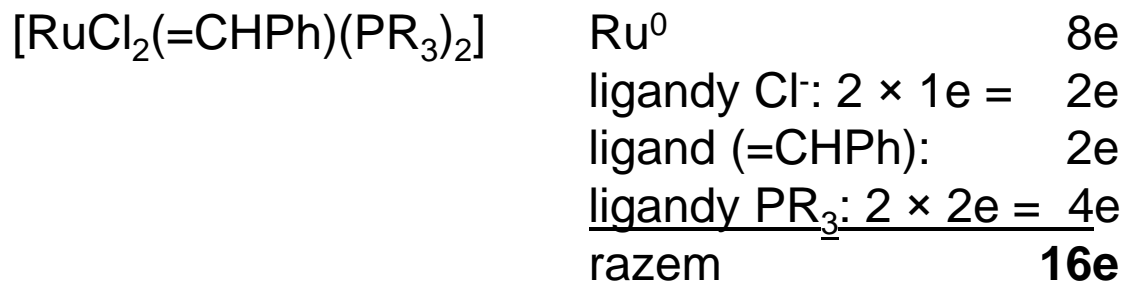
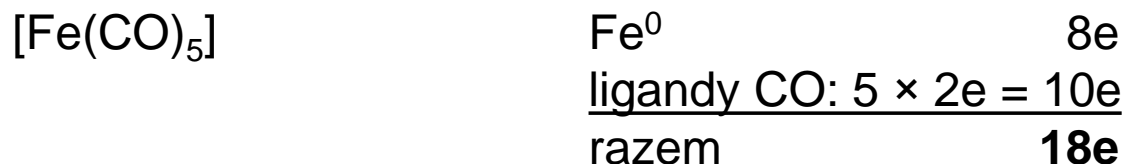
- Zwykle podczas procesu katalitycznego mamy do czynienia z charakterystycznymi i następującymi po sobie reakcjami elementarnymi, chociaż nie zawsze muszą to być reakcje zdefiniowane jako procesy z jedną barierą energetyczną.
- W kolejnych etapach cyklu katalitycznego w kompleksach metalu zachodzą:
 - zmiany stopnia utlenienia metalu (SU)
 - zmiany liczby koordynacyjnej (LK)
 - zmiany liczby elektronów walencyjnych (LE)

Liczba elektronów walencyjnych (LE) w kompleksach

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

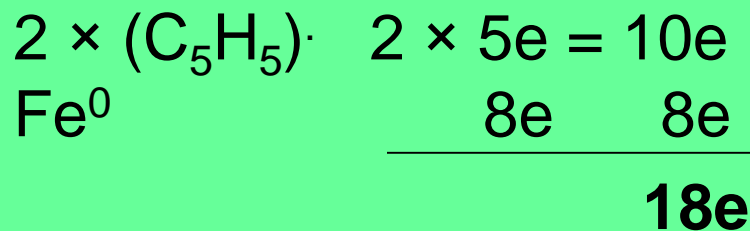
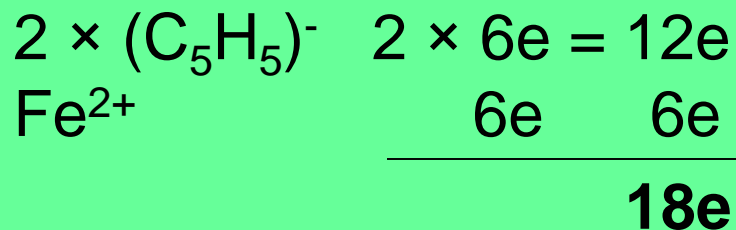
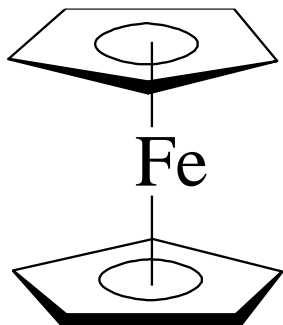
$$LE = n_M + 2 n_L + n_X - q$$

gdzie: n_M = liczba elektronów metalu; n_L = liczba ligandów dwuelektronowych; n_X = liczba ligandów jednoelektronowych; q = ładunek kompleksu



Metody obliczania liczby elektronów w kompleksach

- metoda par elektronowych: w tym ujęciu ligandy są rozpatrywane jako donory par elektronowych
- 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



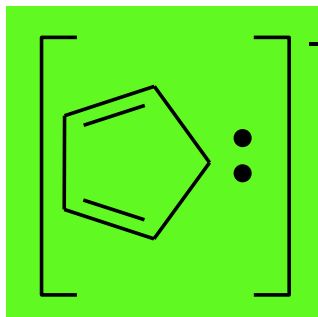
Klasyfikacja ligandów L-X

większość ligandów można zaklasyfikować jako jeden z dwóch typów ligandów:

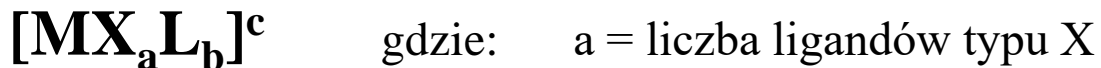
typu L: pozbawione ładunku donory 2 elektronów (PR_3 , CO, olefiny)

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



$b = \text{liczba ligandów typu L}$

$c = \text{ładunek kompleksu}$

Klasyfikacja ligandów L-X

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

Liczba elektronów walencyjnych metalu:

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

gdzie N to numer grupy metalu w układzie okresowym

Liczba koordynacyjna:

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

Stopień utlenienia metalu:

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

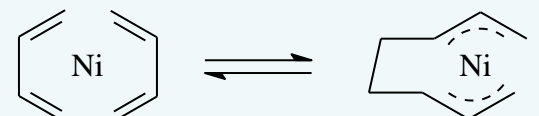
Liczba elektronów na orbitalach **d**: (liczba niewiążących elektronów, liczba elektronów pozostających na powłoce walencyjnej metalu po utworzeniu wiązań z ligandami)

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

Liczba elektronów dla często stosowanych 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
\equiv 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

Elementarne reakcje związków metaloorganicznych

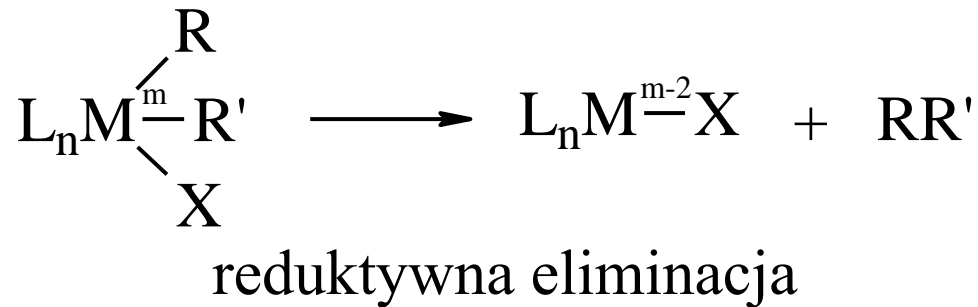
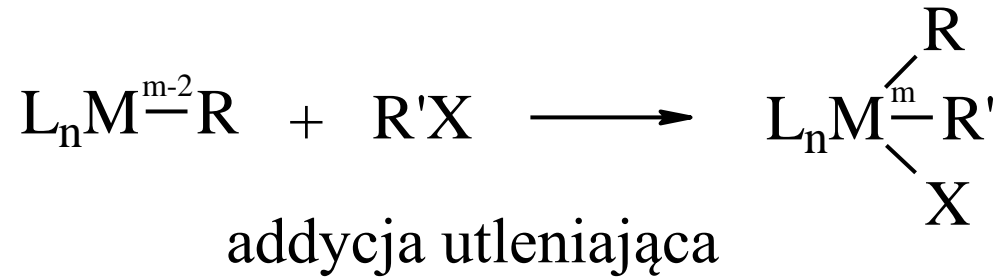
reakcja	ΔLE	ΔSU	ΔLK	przykład
dysocjacja kwasu Lewisa	0	-2	-1	$[\text{FeH}(\text{CO})_5]^+ \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CO})_5] + \text{H}^+$
	0	0	-1	$[\text{IrCl}(\text{BF}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2] \rightleftharpoons [\text{IrCl}(\text{BF}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2] + \text{BF}_3$
dysocjacja zasady Lewisa (liganda)	-2	0	-1	$[\text{CoH}(\text{CO})_4] \rightleftharpoons [\text{CoH}(\text{CO})_3] + \text{CO}$
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	$[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2] + \text{H}_2 \rightleftharpoons [\text{IrCl}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$
migracja (insercja)	-2	0	-1	$[\text{Mn}(\text{Me})(\text{CO})_5] \rightleftharpoons [\text{Mn}(\text{COMe})(\text{CO})_4]$
utleniające sprzężenie (cykloaddycja)	-2	2	0	

ΔLE = zmiana liczby elektronów walencyjnych

ΔSU = zmiana stopnia utlenienia

ΔLK = zmiana liczby koordynacyjnej

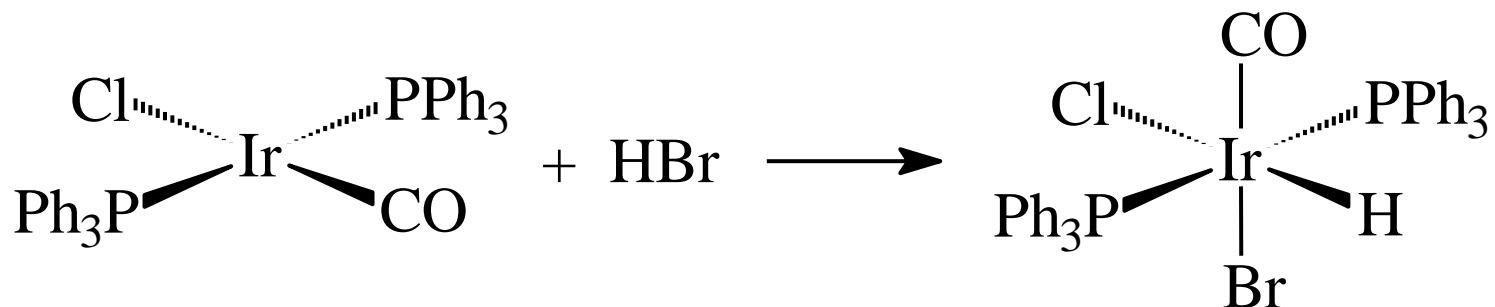
Reakcje addycji utleniającej i reduktywnej eliminacji



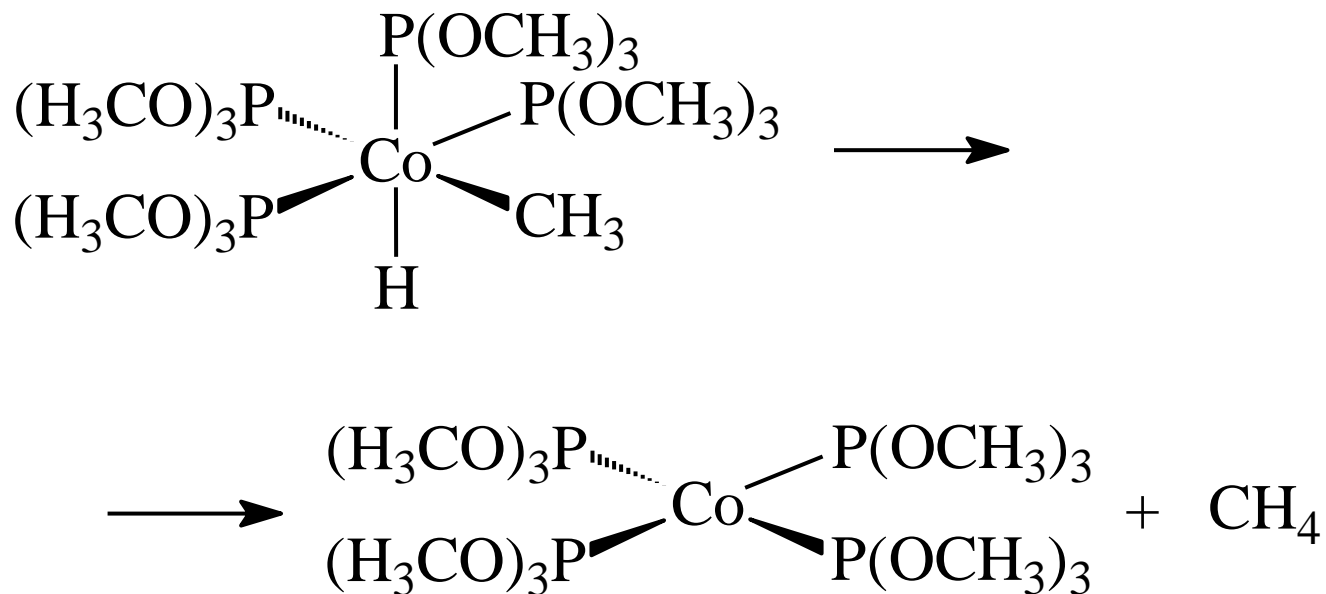
Warunki, jakie muszą zostać spełnione aby mogła zajść addycja utleniająca:

- metal w kompleksie nie może być na swoim najwyższym stopniu utlenienia
- metal w kompleksie nie może być koordynacyjnie nasycony

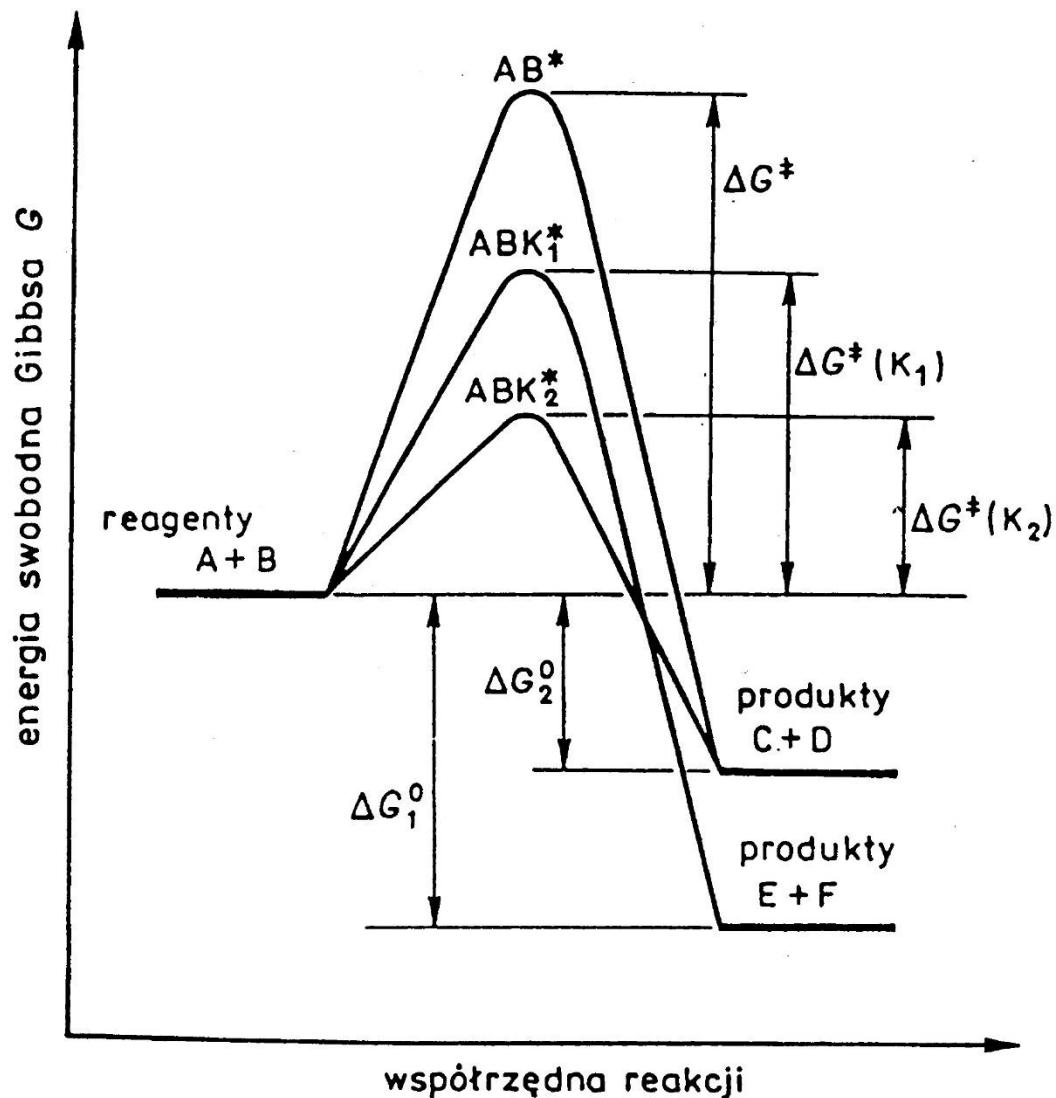
Przykład addycji utleniającej



Przykład reduktywnej eliminacji



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

Wielkość energii aktywacji reakcji a kataliza

Na podstawie wartości ΔG^0 reakcji można przewidywać dla których reakcji warto poszukiwać katalizatora:

$\Delta G^0 < 0$ – reakcja jest obiecująca i szukamy katalizatora

$0 < \Delta G^0 < 40$ kJ – warto poszukiwać katalizatora

$\Delta G^0 > 40$ kJ – nie warto poszukiwać katalizatora

Równanie Ahreniusa:

$$k = Ae^{-E/RT}$$

Zmniejszenie energii aktywacji:

o 5 kJ/mol – 7-krotny wzrost szybkości reakcji

o 60 kJ/mol – wzrost szybkości reakcji 10^{10} razy

Aktywność katalizatora

Aktywność i selektywność katalizatora są wielkościami charakteryzującymi układ katalizator/substraty/reagenty

Aktywność katalizatora powinna być opisywana jedynie w odniesieniu do określonej reakcji lub określonego typu reakcji. Mówimy zatem np. o aktywności katalizatora platynowego w reakcji uwodornienia benzenu do cykloheksanu lub o aktywności tlenku wanadu w reakcji utleniania węglowodorów aromatycznych.

Aktywność katalizatora A_k można zdefiniować jako różnicę między szybkością reakcji chemicznej zachodzącej w obecności katalizatora (v_k) i szybkością reakcji chemicznej bez katalizatora (v_h):

$$A_k = v_k - v_h$$

Jeżeli $v_k \gg v_h$, to miarą aktywności katalizatora jest szybkość reakcji w obecności katalizatora v_k

Ilościowe wyznaczenie tak zdefiniowanej aktywności katalizatora wymaga pomiarów kinetycznych i jest niezbyt praktyczne

Aktywność katalizatora

Aktywność katalizatora można określać dwoma innymi parametrami:

Liczba cykli katalitycznych **TON** (*turnover number*): stosunek ilości otrzymanego produktu (**P**) reakcji do ilości zastosowanego 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 (lub cząsteczek) przereagowanego substratu **A** do ilości zastosowanego katalizatora (**K**)

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

Z definicji wynika, że **TON** powinna być nieskończenie duża (dla niezużywającego się katalizatora)

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

Jeżeli **TON** > 1 to reakcja jest katalityczna, ale niekoniecznie opłacalna ekonomicznie

W reakcjach katalitycznych stosowanych w przemyśle wartości **TON** powinny być większe niż 20 000 dla procesów wielkotonażowych i większe niż 1 000 dla procesów w małej skali (np. w produkcji farmaceutyków, co odpowiada 0,1 % molowych katalizatora)

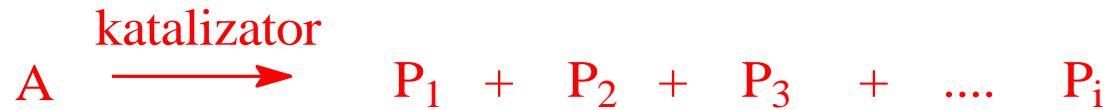
Aktywność katalizatora

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

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

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

Selektywność katalizatora



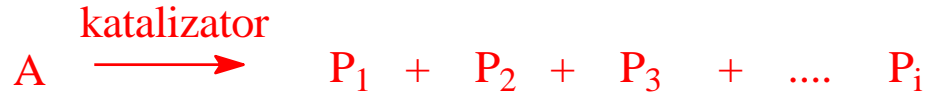
Selektywność katalizatora S_i definiuje się jako stosunek liczby moli c_{P_i} jednego z kilku możliwych produktów (P_i) reakcji do całkowitej liczby moli produktów $\sum c_{P_i}$

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

Z definicji wynika, że $\sum S_i = 1$.

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

Selektywność katalizatora



Selektywność można także zdefiniować w stosunku do liczby moli (lub cząsteczek) przereagowanego substratu A

$$S_i = \frac{\text{liczba moli A, które przereagowały do produktu } P_i}{\text{całkowita liczba moli A, które przereagowały}}$$

czyli
$$S_i = \frac{n_p - n_{p_0}}{n_{A_0} - n_A}$$

W praktyce selektywność katalizatora w reakcji prowadzącej do powstawania danego produktu ("selektywność do danego produktu") określa się jako stosunek liczby moli tego produktu do liczby moli przereagowanego substratu (wyrażony w %)

W reakcjach katalitycznych stosowanych w przemyśle wartości selektywności do pożądanego produktu wynoszą między 70 a 95%. Jak na razie, większość katalizatorów przemysłowych jest w tym aspekcie słabym konkurentem katalizatorów - tworów przyrody, takich jak enzymy, które działają z selektywnością równą 100%.

Ogólne reguły w katalizie kompleksami metali

- W zdecydowanej większości mechanizmów reakcji w katalizie homogenicznej przyjmuje się, że aktywne są kompleksy jednordzeniowe
- Aktywny katalityczny kompleks powinien mieć wolne miejsce koordynacyjne (to jest LE = najwyżej 16 lub 14) żeby cząsteczka substratu mogła skoordynować
- W wielu kompleksach są obecne słabo koordynujące ligandy lub cząsteczki rozpuszczalnika, które są łatwo zastępowane przez cząsteczki substratu. Trzeciorzędowe fosfiny, np. PPh_3 , łatwo dysocjują/asocjują i zapewniają wolne miejsce koordynacyjne, które może być zwolnione lub wypełnione na kolejnych etapach cyklu katalitycznego
- Metale szlachetne (drugi i trzeci okres metali przejściowych grup 8, 9 i 10) łatwo tworzą kompleksy 16-elektronowe i dlatego są „uprzywilejowanymi” katalizatorami
- W wielu cyklach katalitycznych LE kompleksów zmienia się kolejno między 18 i 16 (lub 14 i 16)
- Rolą pozostałych ligandów („pomocniczych”) jest zapobieganie wytrącaniu się metalu ze środowiska reakcji i zapewnienie odpowiednich własności sterycznych i elektronowych kompleksu (gęstość elektronowa centrum metalicznego, efekty steryczne, efekt kinetyczny *trans*) tak aby kolejne reakcje cyklu katalitycznego mogły zachodzić z zadawalającą szybkością i selektywnością

Ogólne reguły w katalizie kompleksami metali

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 także, że kompleksy metali przejściowych wykazują niektóre właściwości typowe tylko dla tej grupy związków i warunkujące aktywność katalityczną tych związków. Do właściwości takich należą:

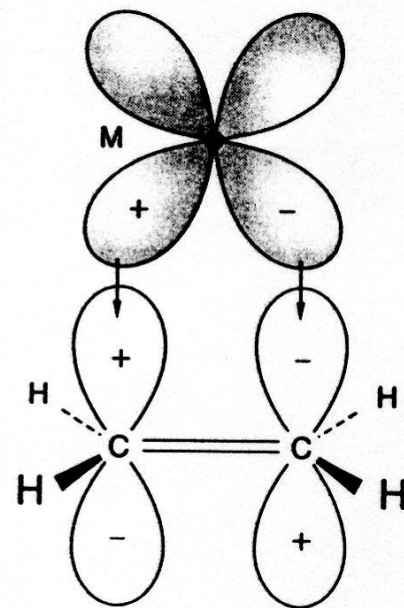
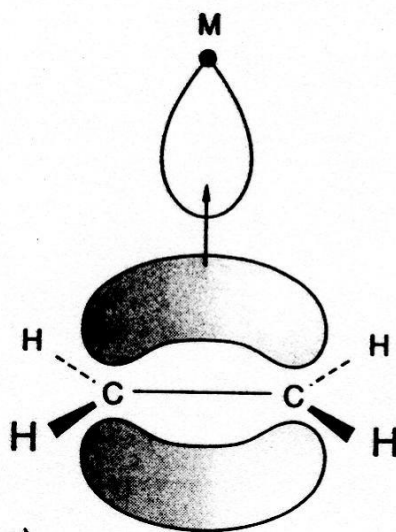
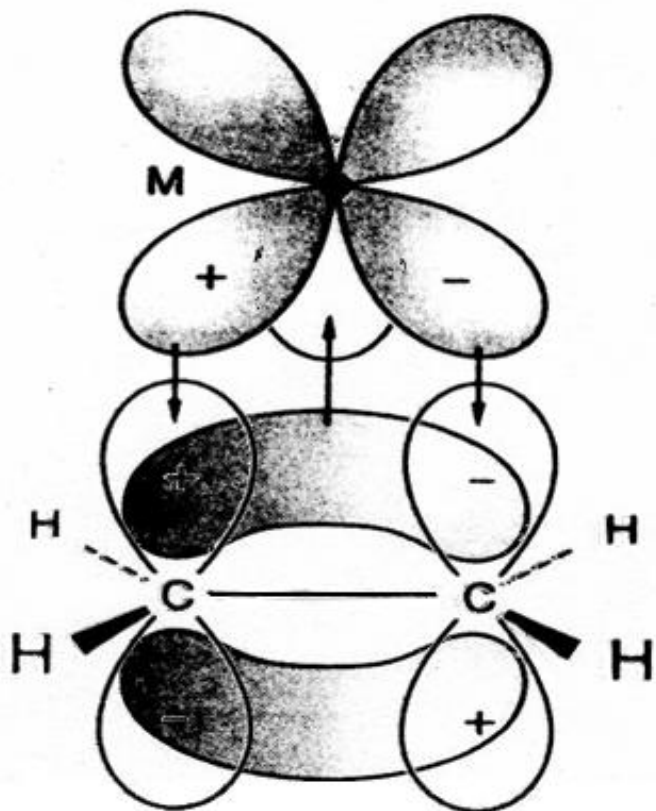
- zdolność do tworzenia różnorodnych typów wiązań od wiązań jonowych lub silnie spolaryzowanych do kowalencyjnych pojedynczych i wielokrotnych (σ , π , δ);
- zmienność stopni utlenienia atomu centralnego bez rozkładu związku i dużych zmian strukturalnych;
- zmienność liczby koordynacyjnej i labilność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

Ogólne reguły w katalizie kompleksami metali

Rola kompleksów metali w katalizie:

- Skoordynowanie reagentów do metalu przejściowego zbliża je do siebie i ułatwia reakcję; np.: cyklooligomeryzacja alkinów, reakcje insercji.
- Utworzenie kompleksu z metalem może aktywować cząsteczkę umożliwiając reakcje następcze; np.: uwodornienie alkenów, reakcje CO₂.
- Utworzenie kompleksu z metalem może ułatwiać atak nukleofilowy; np.: utlenianie etylenu do aldehydu octowego katalizowane przez PdCl₂ (proces Wackera), reakcje kompleksów allilowych.
- Jeśli katalizator jest chiralny lub ma chiralne ligandy to pozwala na syntezę enancjoselektywną.

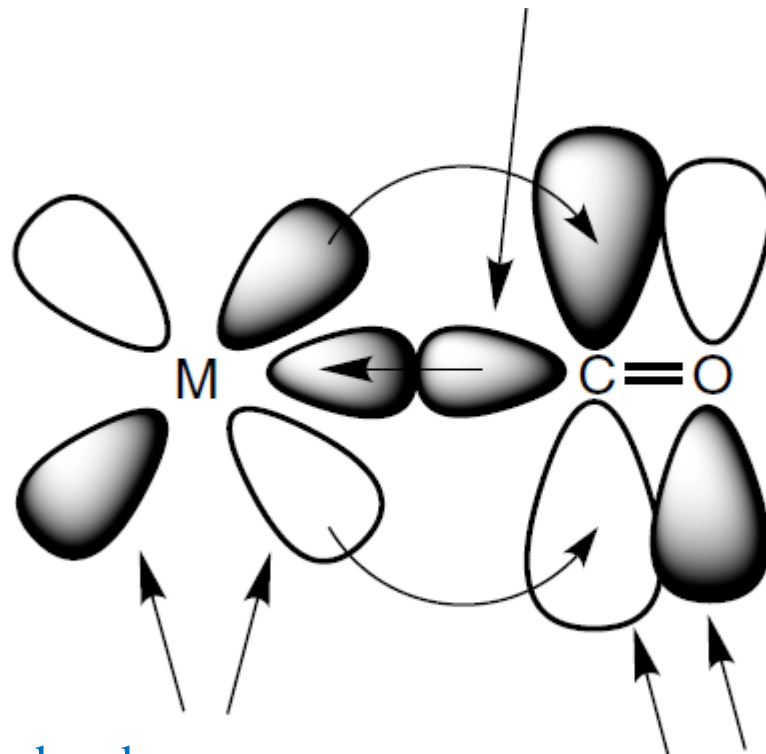
Przykład oddziaływania kompleksu metalu z ligandem organicznym: wiązanie metal - eten



Wiązanie kompleks metalu - tlenek węgla

suma oddziaływań σ donorowego i π akceptorowego

para elektronowa zlokalizowana
na atomie węgla liganda CO



obsadzony
orbital d metalu

pusty orbital π^*
liganda CO