

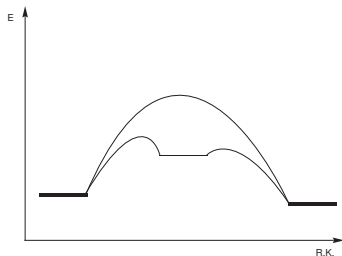
Zelená chemie

Katalýza

Jaromír Literák



- Urychlení reakce, katalyzátor neovlivní pozici rovnováhy.
- Často zvýšení selektivity reakce.
- Náhrada stechiometrických činidel.
- Výroba 90 % chemických látek zahrnuje katalýzu.



Důležité parametry katalyzátoru

- **Aktivita** – Množství katalyzátoru, který přemění za 1 s 1 mol substrátu.
- **Číslo přeměny (TON)**. V průmyslovém měřítku 10^6 – 10^7 .

$$TON = \frac{n_s}{n_k}$$

- **Frekvence přeměny (TOF)**.

$$TOF = \frac{n_s}{t \cdot n_k}$$

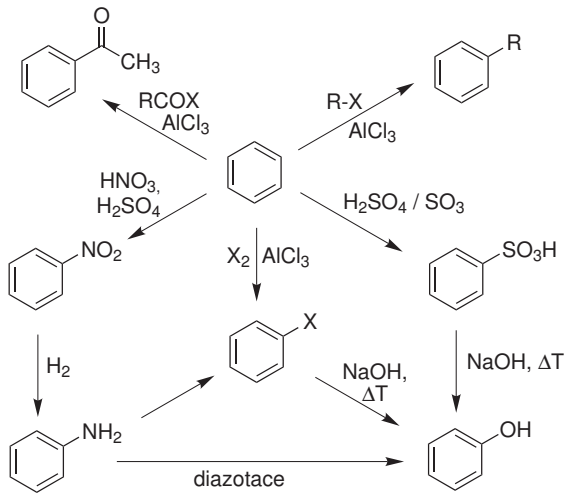
- **Selektivita**.

$$Selektivita = \frac{n_p}{n_s} \cdot \frac{\nu_s}{\nu_p}$$

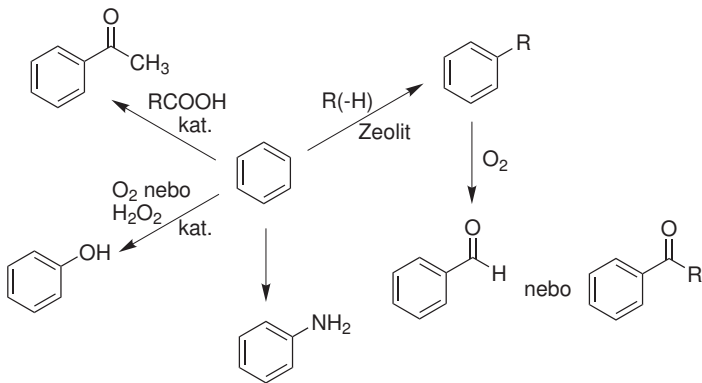
kde n_s je látkové množství přeměněného substrátu, n_p je látkové množství vzniklého produktu, ν_s a ν_p jsou stechiometrické koeficienty substrátu a produktu a n_k je látkové množství katalyzátoru nebo aktivních míst.

- 1835 Katalyzátor (J. J. Berzelius).
- 1897 Katalytická hydrogenace (P. Sabatier).
- 1900 Definice katalýzy (W. Ostwald).
- 1920 Rozvoj petrochemie.
- 1936 Katalytické krakování uhlovodíků.
- 1949 Katalytické reformování uhlovodíků.
- 1955 Stereoselektivní katalytická polymerace (Ziegler a Natta)

Klasická chemie aromátů



Katalytická chemie aromátů



Rozdělení katalyzátorů

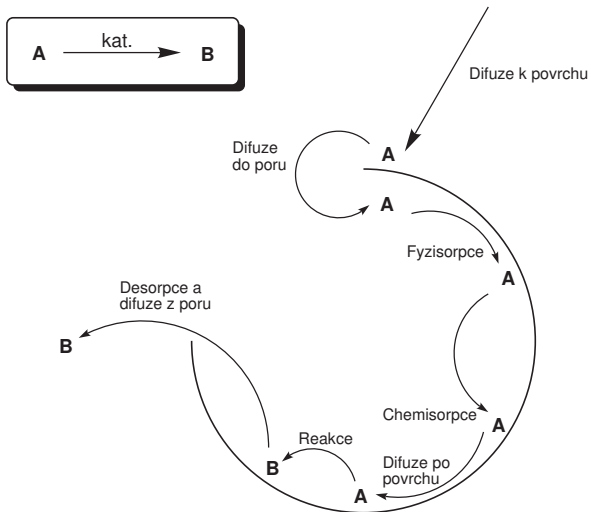
Heterogenní	Homogenní
Obvykle pevná fáze	Ve stejné fázi jako reakční směs
Snadno oddělitelný	Obvykle špatně oddělitelný
Snadno regenerovatelný a recyklovatelný	Obvykle obtížně recyklovatelný
Reakční rychlosti jsou nižší ve srovnání s homogenní katalýzou	Obvykle vysoké reakční rychlosti
Limitovány rychlostí difúze	Obvykle nejsou limitovány rychlostí difúze
Citlivé vůči katalytickým jedům	Méně citlivé ke katalytickým jedům
Menší reakční selektivita	Vyšší reakční selektivita
Použitelné dlouhou dobu	Použitelný krátkou dobu
Energeticky náročné procesy	Reakce probíhají obvykle za mírných podmínek
Málo poznatků o mechanismu katalýzy	Obvykle je mechanismus působení dobře znám

- Významná především v **průmyslovém měřítku**.
- Základem katalyzátorů jsou anorganické materiály nebo polymery (neutrální, kyselé nebo bazické) často s vázanými kovy (Pt, Pd, Ni, Co...).
- Tepelná a chemická stálost.
- Význam **textury** i u inertních nosičů – povrch (obvykle 100–1.000 m²/g), velikost pórů.

Dělení podle velikostí pórů:

- Mikroporézní (< 2 nm)
- Mesoporézní (2–50 nm)
- Makroporézní (> 50 nm)

Heterogenní katalýza



- 1756 – Axel Fredrik Cronstedt ($\zeta\epsilon\omega$ λιθος)



stilbit

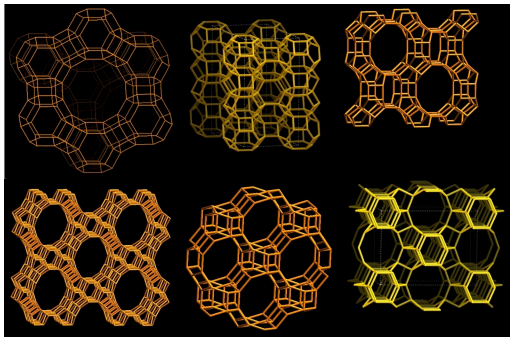


mordenit

- Přírodní minerály nebo syntetické materiály.
- Mikroporézní **krystalické aluminosilikáty**, základem tetraedrické jednotky (T je Al nebo Si ve většině zeolitů).



- Pravidelná 3D struktura: dutiny a kanálky.
- 175 unikátních struktur, z toho 40 v přírodě se vyskytujících.



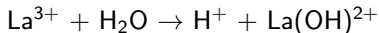
- Proměnlivý poměr Si/Al, kromě toho se na stavbě krystalů zeolitů mohou podílet prvky jako P, Ti, B, Ga, Cr, Ge, V, Mn, Co, Zn, Be, Cu.

- Zeolity obsahují také kationty jako protionty k záporně nabitým AlO_4^- jednotkám.
- Vlastnosti zeolitů lze nastavit volbou poměru Al/Si.
- Zeolity s vysokým obsahem Si mají **hydrofóbní** vlastnosti.
- Zeolity s vyšším obsahem Al obsahují více iontů, mají větší afinitu k **polárním látkám**.
- Velikost dutin a kanálků srovnatelná s velikostí molekul – unikátní **mikroreaktory**, „molekulová síta“.
- Dealuminace za zvýšených teplot v přítomnosti vody → kolaps 3D struktury.
- Naprostá většina zeolitických katalyzátorů využívá **kyselých aktivních míst**. Kyselost lze také moderovat okolními skupinami.



- Příprava **kyselých aktivních míst**:

- Výměna kationtu za NH_4^+ , odstranění NH_3 .
- Kation s vysokým nábojem, který hydrolyzuje:



- V místech defektů mohou být Lewisova kyselá místa.
- Kontrakce MO sorbované molekuly vede ke **vzrůstu bazicity** – na protonaci stačí silanolové skupiny Si–OH.
- Snadné otrávení aktivních míst bázemi.
- Ve struktuře mohou být také **bazická místa** ($-\text{O}^-$) – zeolity tak mohou katalyzovat reakce vyžadující kyselinu i bázi současně.
- Zeolity také mohou být **redoxními** katalyzátory, např. zabudováním TiO_4 do struktury zeolitu.

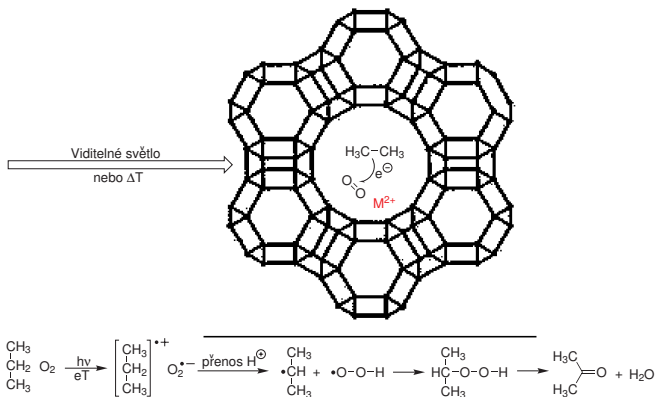
Výhodné vlastnosti zeolitů:

- Velký povrch a velká adsorpční schopnost.
 - Sorpční materiál, sušidlo.
- Možnost vyladit vlastnosti a 3D strukturu.
- Ionty přítomné ve struktuře jsou zdrojem silného elektrostatického pole, což může výrazně ovlivnit průběh mnoha reakcí.
- Unikátní vlastnosti mikroreaktoru.
- Selektivita vůči molekulám na základě jejich velikosti a/nebo tvaru.
- Uplatnění selektivity při katalýze:
 - Selektivita vůči reaktantům.
 - Selektivita vůči produktům.
 - Selektivita v tranzitním stavu.

Zeolity jako katalyzátory selektivní oxidace uhlovodíků

- Oxidace uhlovodíků poskytuje důležité průmyslové chemikálie.
- Oxidantem je vzdušný kyslík.
- Dosavadní katalytické procesy v kapalně i plynné fázi málo selektivní (homogenní, povrch) a špatně říditelné.
- Aldehydy a ketony lze snadno připravit mírným zahřátím nebo ozářením *viditelným* světlem kratších nasycených nebo nenasycených uhlovodíků ve vhodných zeolitech.
- Klíčová je přítomnost *vhodných kationtů* alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin ve struktuře zeolitu. Jejich silné elektrostatické pole dramaticky snižuje excitační energii CT komplexu mezi uhlovodíkem a kyslíkem.
- Produkt oxidace je stálý vůči oxidaci do vyšších stupňů.

Zeolity jako katalyzátory selektivní oxidace uhlovodíků



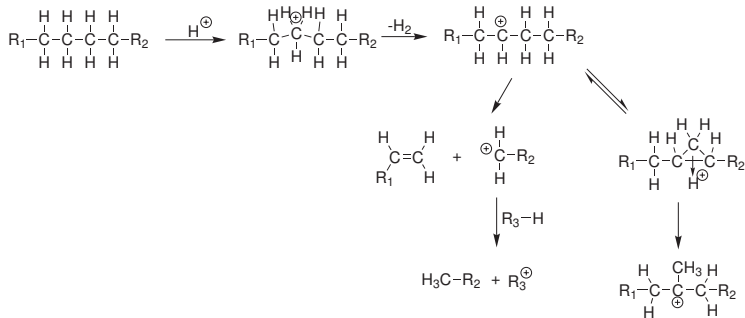
- Největší překážkou aplikace je pomalá desorpce polárních produktů ze struktury zeolitu.

Uplatnění selektivity katalyzátoru vůči výchozím látkám:

- **Katalytické krakování uhlovodíků:** přeměna dlouhých lineárních uhlovodíků na kratší větvené uhlovodíky.
- Několik generací krakovacích procesů:
 - Vysokoteplotní radikálový (energeticky náročný, nízká účinnost a selektivita).
 - Katalytický proces s AlCl_3 (velká množství odpadů).
 - Katalytické procesy s využitím recyklovatelných jílových katalyzátorů.
 - Katalytické procesy s využitím recyklovatelných zeolitových katalyzátorů (FCC – fluid catalytic cracking).

Uplatnění selektivity katalyzátoru vůči výchozím látkám:

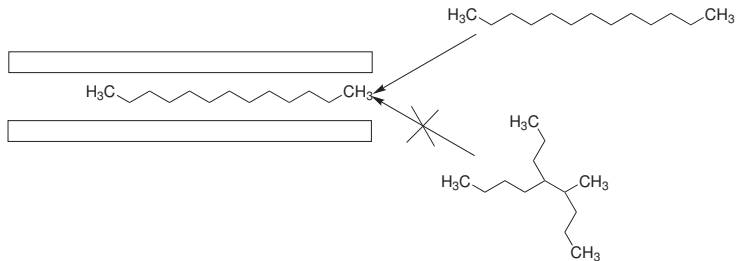
- Mechanismus zahrnuje **karbokationty** – vyšší selektivita.



Katalyzátor obsahuje zeolit Y (syntetický faujasit) s kyselými aktivními místy uvnitř pórů. Nosičem je alumina (také má katalytickou účinnost).

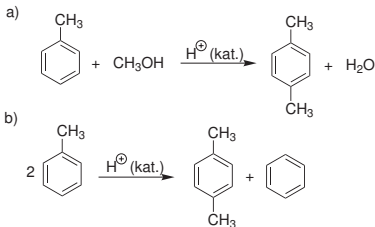
Uplatnění selektivity katalyzátoru vůči výchozím látkám:

- Velikost pórů **0,8 nm**, póry přístupné i velkým molekulám
snadná difúze malých molekul vně, póry nedostupné větveným
uhlovodíkům.
- Použitím katalyzátoru s menšími póry (H-ZSM-5, 0,55 nm)
mohou být lineární uhlovodíky krakovány až na C_3 a C_4
(selektivita vůči produktům).



Uplatnění selektivity katalyzátoru vůči produktům:

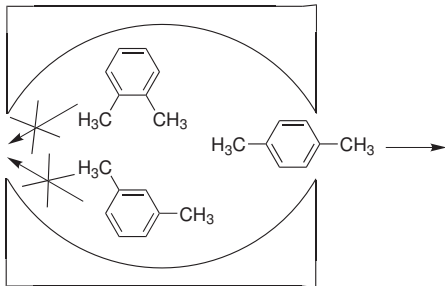
- Výroba *p*-xylynu (výroba kys. tereftalové):
 - a) Methylace toluenu methanolem.
 - b) Kyselc katalyzovaná disproportionace toluenu.



- Obtížná separace *o*- a *m*-isomerů, které nemají významnější praktické využití.
- H-ZSM-5 (zeolit ve formě Brønstedovy kyseliny).

Uplatnění selektivity katalyzátoru vůči produktům:

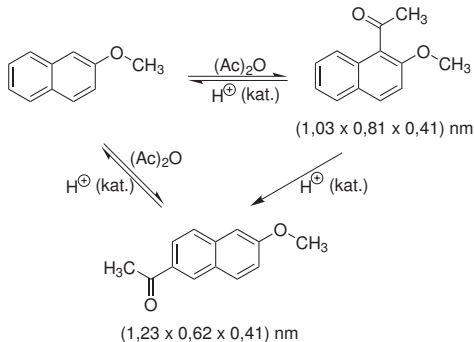
- Výroba *p*-xylynu za katalýzy H-ZSM-5:



- ZSM-5 vstup do pórů přes kruh obsahující 10 atomů s průměrem 0,55 nm.

Uplatnění selektivity katalyzátoru vůči produktům – acetylace 2-methoxynaftalenu:

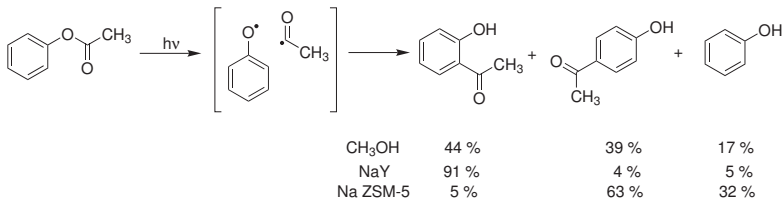
- Příprava výchozí látky pro syntézu Naproxenu:



- Katalyzátor Beta zeolit, póry o průměrech 0,72, 0,62 a 0,55 nm.
- Povrch zeolitu deaktivován silylací.

Uplatnění selektivity katalyzátoru vůči tranzitnímu stavu:

- Fotoindukovaný Friesův přesmyk:



- Velikost a tvar kavity výrazně ovlivňuje distribuci produktů.

Mobil MTG proces

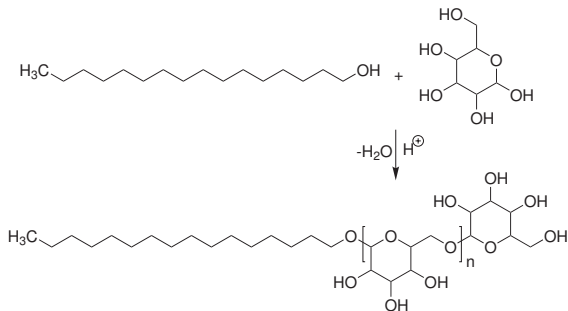
- MTG = methanol to gasoline.
- Methanol dostupný z obnovitelných zdroju, např. ze syntézního plynu.
- Katalyzátor založen na zeolitu ZSM-5.
- Komplexní chemická přeměna:



- Produktem je směs použitelná jako náhrada benzínu.

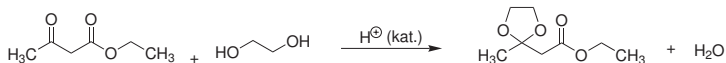
Význam hydrofility a lipofility zeolitu

- Důležitým faktorem je poměr Si/Al a případně počet silanolových skupin (defektů).
- Reakce dvou výchozích látek s rozdílnou polaritou vyžaduje zeolitický katalyzátor s vhodně nastavenou polaritou.



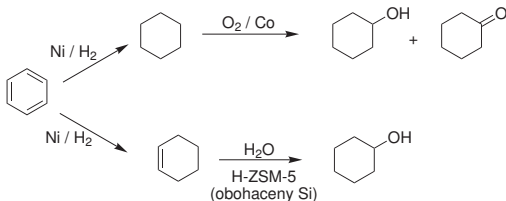
Význam hydrofility a lipofility zeolitu

- Podobně příprava fruktonu, důležité aromatické látky – vůně ovoce (Beta zeolit nebo zeolit Y)



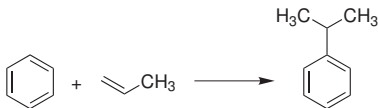
Asahi proces:

- Výroba cyklohexanolu (→ cyklohexanon-oxim → ε-kaprolaktam → Nylon 6), katalyzátor stabilní vůči H₂O:



Mobil-Badger proces:

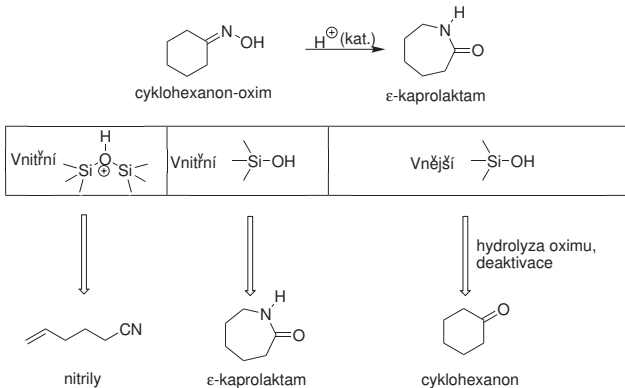
- Náhrada kys. polyfosforečné jako katalyzátoru zeolity s vysokým obsahem Si:



- Volba zeolitu může omezit nežádoucí oligomeraci propenu a dialkylaci benzenu a usnadní tak izolaci produktu z reakční směsi.

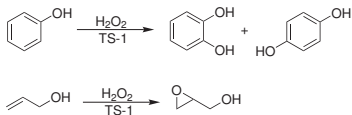
Význam kyselosti zeolitů a pozice kyselých míst

- Beckmanův přesmyk cyklohexanon-oximu v plynné fázi:

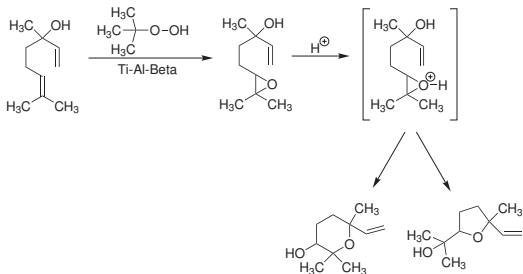


Zeolity jako redoxní katalyzátory

- Vznikají zabudováním TiO_4 do struktury zeolitu.
- Oxidačním činidlem H_2O_2 .



- Může se také současně uplatnit redoxní a acidbazické aktivní místo (obdoba enzymů):

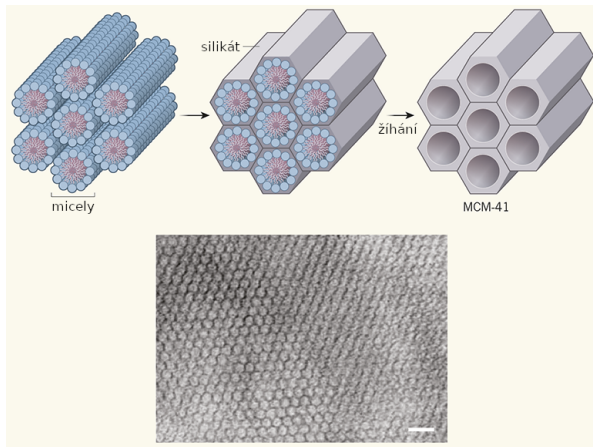


- Zeolity mají omezený průměr pórů / velikost vstupů.
- Pro transformace větších molekul lze využívat katalyzátory odvozené z mezoporézních materiálů.
- Mesoporézní silikagel připravený s pomocí micelárních templátů (MTS) – velikost pórů 2–5 nm. Povrch tvořen siloxanovými (Si–O–Si) a silanolovými (Si–OH) skupinami.

Kyseliny na pevných nosičích jako katalyzátory

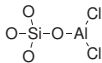
- Brønstedova × Lewisova kyselina.
- Pro danou reakci je potřeba vyladit kyselost. Je mimořádně obtížné připravit čistou Lewisovu kyselinu.
- Lze připravit pevné kyseliny reakcí dalších činidel s funkčními skupinami na povrchu.

Mesoporézní katalyzátory

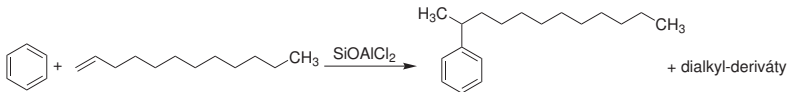


Mesoporézní silikagel modifikovaný AlCl_3

- AlCl_3 je silnou Lewisovou kyselinou, nelze jej však obvykle regenerovat.
- Modifikací mesoporézního silikagelu pomocí AlCl_3 je možno připravit materiál vykazující Brønstedovu i Lewisovu kyselost.

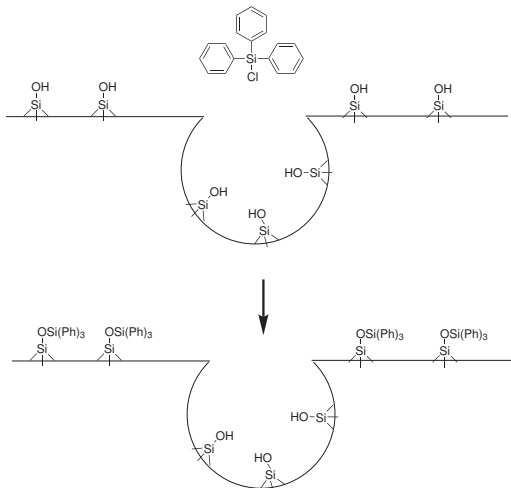


- MTS s velikostí pórů 2,4 nm s imobilizovaným AlCl_3 je selektivním katalyzátorem **monoalkylace** benzenu:

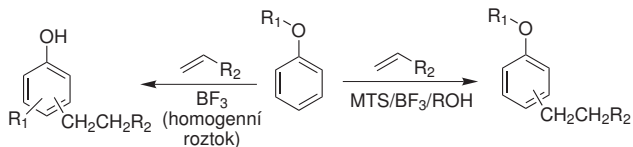
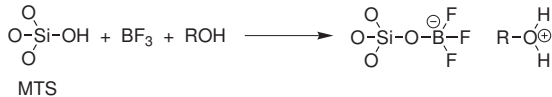


Mesoporézní silikagel modifikovaný AlCl_3

- Selektivitu lze dále zvýšit deaktivací vnějších silanolových skupin pomocí objemného silylačního činidla.

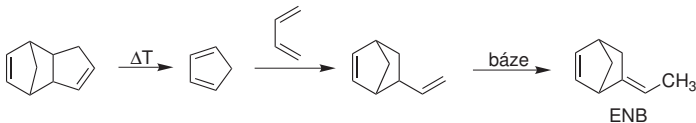


- Podobně lze odvodit další imobilizované Lewisovy kyseliny (BF_3 , $\text{Zn}(\text{TfO})_2$):



EPDM pryž – ethylen/propylen/dien monomer

- Užitečný elastomer.
- Dien = 5-ethylidenbicyklo[2.2.1]hept-2-en (enthylidennorbornen, ENB).

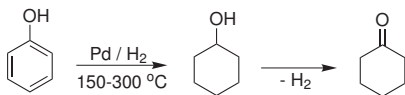


báze = slitina Na + K v NH_3 (l)

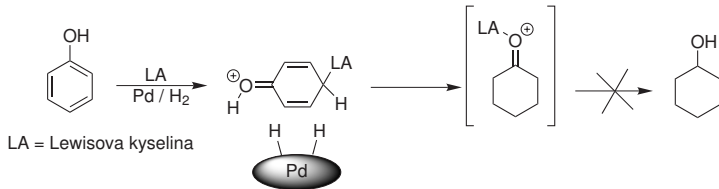
- S úspěchem lze nebezpečnou slitinu Na + K nahradit Na a NaOH na povrchu γ -aluminy, selektivita i konverze blízka 100 %.

Hydrogenace fenolu

- Cyklohexanon je vyráběn hydrogenací fenolu ve dvou krocích.



- Jednostupňový proces využívající *kombinace* dvou komerčních katalyzátorů – hydrogenačního (nano-Pd na C, Al₂O₃ nebo NaY) a Lewisovu kyselinu (AlCl₃, ZnCl₂, InCl₃ nebo SnCl₂).

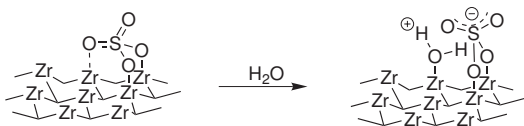


- Reakční podmínky: 7 hodin při 50 °C a tlaku vodíku 1 MPa → konverze a selektivita přesahující hodnotu 99 %.

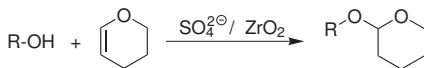
- Superkyselina je lepším donorem H^+ než konc. H_2SO_4 , např. směsi HF , FSO_3H nebo $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ s BF_3 , SbF_5 , TaF_5 .
- Pevné superkyseliny: komplexy oxidů Fe , Ti , Zr , Sn , Hf se síranovým aniontem.

Kyselina	H_0
$\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5$	-19
$\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$	-18,0
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	-16,1
H_2SO_4 (100%)	-11,93

Pevné superkyseliny

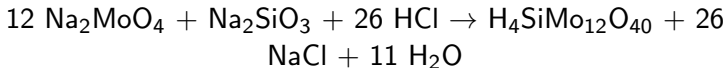


Kyselá katalýza:

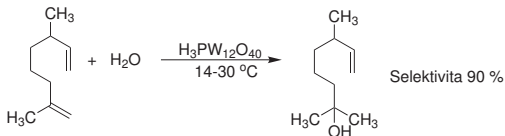


Heteropolykyseliny

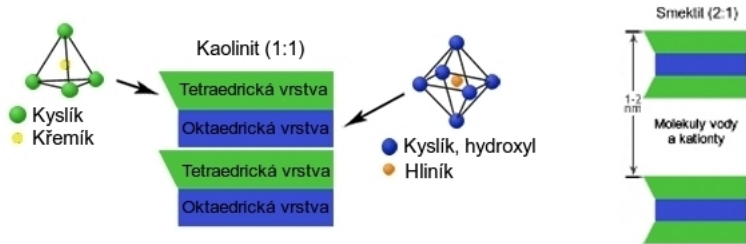
- Koordinace centrálního atomu (P^{5+} , As^{5+} , Si^{4+} , B^{3+}) tetraedrickými skupinami MO_4 ($M = Mo, W, V$).



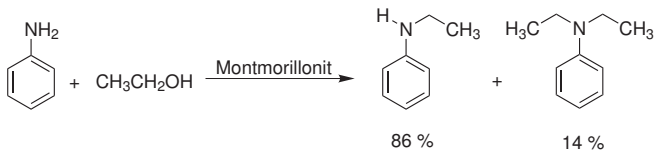
- Silné kyseliny, Lewisova i Brønstedova kyselost.
- Acidobazické i redoxní katalyzátory.
- Použití v pevné fázi nebo v roztoku. Roztok může být homogenní náhradou oxidů kovů.
- Obvykle rozpustné ve vodě i polárních organických rozpouštědlech (alkoholy, ketony, karbox. kyseliny a jejich estery).



- Křemičitany hliníku obsahující dále Fe, Mg, alkalické kovy a kovy alkalických zemin.
- Vrstevnatá struktura, střídání vrstev složených z tetraedrů (SiO_4 a AlO_4) a oktaedrických vrstev (kationty Al, Mg). Poměr vrstev 1:1 nebo 2:1.
- Mezi vrstvami mohou být přítomny kationty nebo polární molekuly (voda, alkoholy).

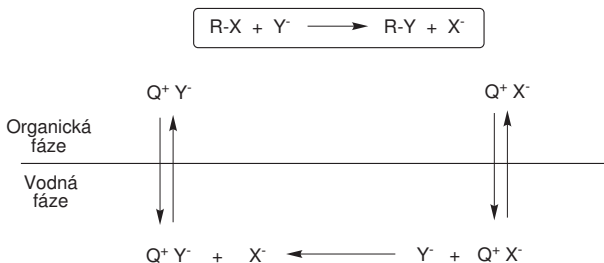


- Netoxická, levná, snadno recyklovatelná náhrada za kyselé katalyzátory.



PTC – Katalýza mezifázového přenosu

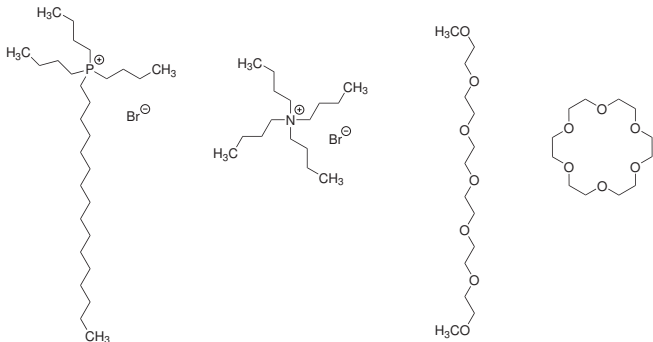
- PTC (Phase transfer catalysis) usnadňuje přechod látek mezi dvěma fázemi.
- Nejčastěji organická fáze/voda nebo pevná fáze/kapalina.



- Anionty silně solvatované ve vodě (F^- , OH^- , Cl^-) přecházejí obtížně do organické fáze. Naopak slaběji solvatované anionty (SCN^- , ClO_4^- , I^-) opouštějí vodný roztok snadněji, jsou však proto špatnými odstupujícími skupinami za podmínek PTC.

PTC – Katalýza mezifázového přenosu

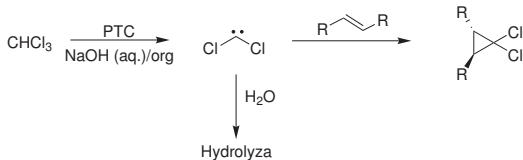
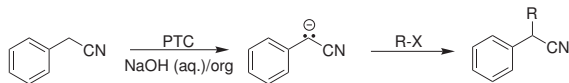
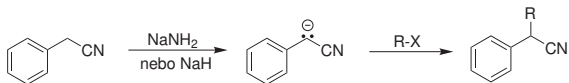
- Obvyklé katalyzátory PTC: kvarterní amoniové a fosfoniové soli, crown-ethery, polyethylenglykoly.



- Dva způsoby katalýzy:
 - Tvorba lipofilního iontového páru s organickým kationtem (amoniové a fosfoniové soli).
 - Solvatace kationtu v organickém prostředí (crown-ethery, celosolvy).

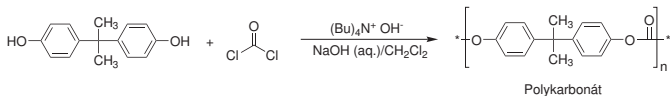
Výhody PTC

- Zvýšení rychlosti reakce (menší solvatační zábrana reakci v organické fázi). Vzrůst bazicity a nukleofility.

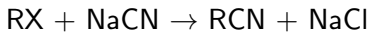


Výhody PTC

- Zvýšení selektivity díky urychlení žádoucí reakce, zpomalení nežádoucí reakce.



- Usnadnění separace produktů, často jednoduché oddělení dvou fází.






- Není potřeba rozpouštědlo, které rozpouští všechny reagující složky, což může být často obtížně odstranitelná, drahá nebo toxická látka (Nukleofilní substituce – DMSO, DMF, HMPA, DMP...).
- Možnost stereoselektivních reakcí s užitím chirálních PTC.

Katalýza komplexy přechodných kovů

- Často chemie organokovových sloučenin přechodných kovů.
- Mimořádně pestrá chemie komplexů řady kovů, ligandů, strukturních motivů.
- Procesy probíhající v katalytických cyklech.
- **Pravidlo 18 elektronů pro koordinační sloučeniny** (obdoba oktetového pravidla pro prvky druhé periody).

Typ ligandu	Počet elektronů	Oxidační číslo M
L poutaný kovalentní vazbou M-H M-X M-R M-OR M-NR ₂	1	+1
Alkyliden $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{M}=\text{C} \\ \\ \text{R} \end{array}$	2	+2
Alkylidyn M \equiv C-R	3	+3

Katalýza komplexy přechodných kovů

Typ ligandu	Počet elektronů	Oxidační číslo M
L poutaný dativní vazbou M-NR ₃ M-PR ₃ M-CO M-	2	0
	3	+1
	5	+1
	6	0

CH ₃ Mn(CO) ₅	18 elektronů	Oxidační číslo +1
Ir(PPh ₃) ₂ (CO)Cl	16 elektronů	Oxidační číslo +1

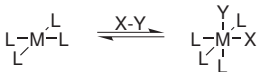
1. Navázání ligandu, výměna ligandu

- Katalýza vyžaduje snadné navázání výchozích látek a odstoupení produktů.
- Koordinace ligandu.
- Výměna ligandu (asociativní a disociativní mechanismus).
- Transmetalace.



2. Oxidativní adice, redukční eliminace

- Katalýza vyžaduje snadný průběh obou reakcí.
- Vede k *cis*-uspořádání (nepolární vazba X–Y) nebo *trans*-uspořádání (polární vazba X–Y) přichozích skupin.

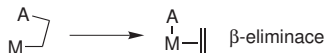
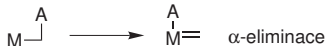


Základní reakce sloučenin přechodných kovů

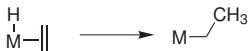
2. Oxidativní adice, reduktivní eliminace

- Reduktivní eliminace vyžaduje *cis*-uspořádání skupin!

3. α - a β -eliminace

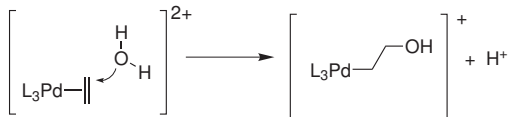


- Zpětná reakce:

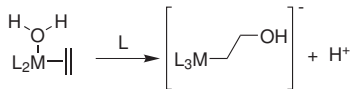


4. Nukleofilní adice na ligand

- Kov je obvykle kladně nabitý.



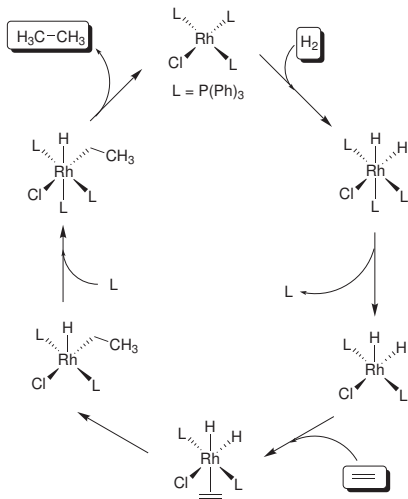
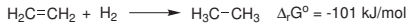
- Výsledek stejný jako inserce koordinovaného ligandu.



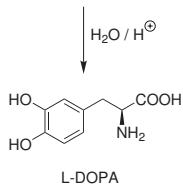
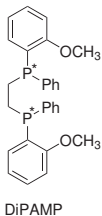
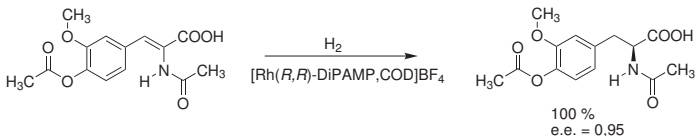
5. Oxidace kovu

- Obvyklé páry $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0$.

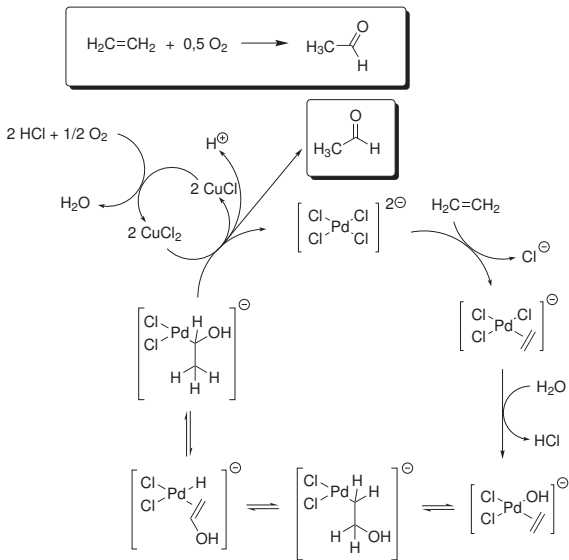
Katalytická hydrogenace



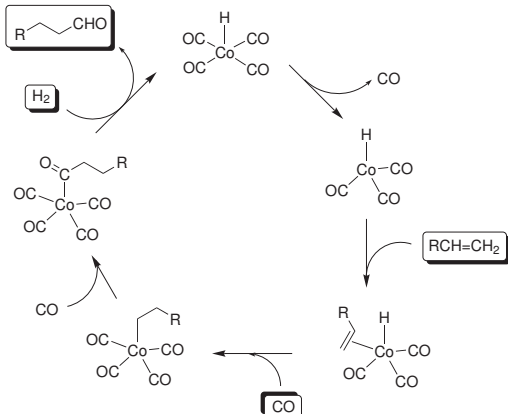
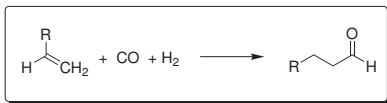
- W. S. Knowles (Monsanto):



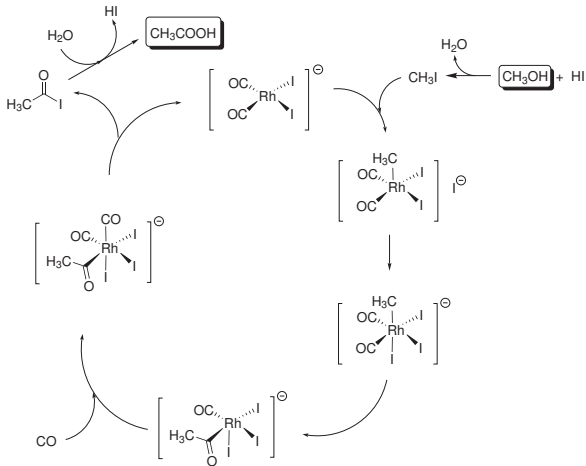
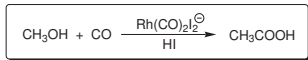
Wackerův proces



Hydroformylace



Monsanto proces

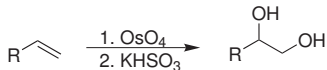


Stechiometrická oxidační činidla:

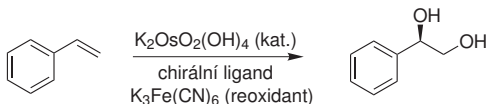
- K_2CrO_7 , CrO_3 , KMnO_4 , OsO_4 , Ph-I=O , IBX, MnO_2 , NaClO , Jonesovo činidlo ($\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$), SeO_2 , PCC.
- Peroxokyseliny, perkarbonáty, perboráty, H_2O_2 , $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{DABCO}$, alkylhydroperoxydy, BTSP, H_2SO_5 , KHSO_5 , oxon.
- Potřebná ve stechiometrickém množství.
- Činidla se liší chemo- a regioselektivitou.
- Snahou je tato činidla nahradit katalytickými systémy s využitím jednoduchých a neškodných látek jako oxidovadel (O_2 , H_2O_2).

1,2-dihydroxylace

- 1,2-Dioly jsou velice užitečné meziproducty.

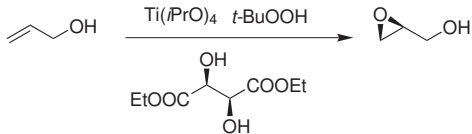


- Těkavost a toxicita OsO_4 , toxicita odpadů.
- Katalytická verze, která má laboratorní i průmyslové využití.

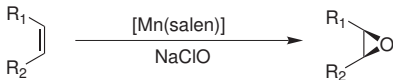


- Reakce vyžaduje terciární amin jako jednu ze složek katalyzátoru, chirální amin \rightarrow asymetrická dihydroxylace.

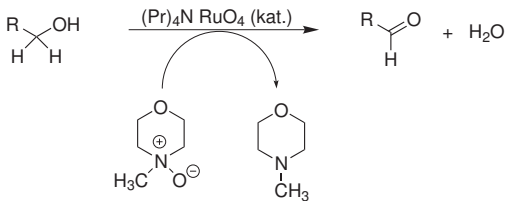
Sharplessova epoxidace:



Jacobsenova epoxidace:



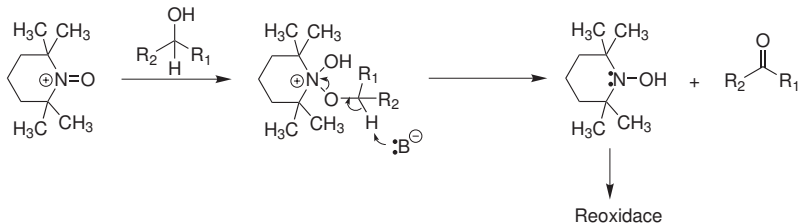
- Katalytická oxidace primárních a sekundárních alkoholů na *aldehydy a ketony* pomocí **tetrapropylammonium-ruthenistanu (TPAP)**:



- Reoxidantem je *N*-methylmorpholin-*N*-oxid.
- Katalyzátor toleruje přítomnost skupin jako jsou násobné vazby, halogeny, epoxidy, estery, ethery a silylethery.

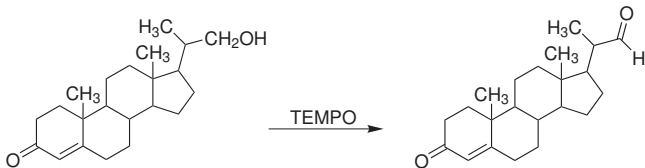
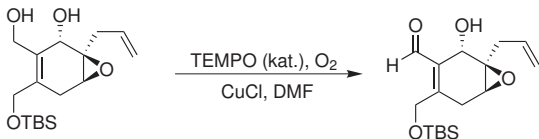
TEMPO:

- TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl) stabilní radikál, reoxidantem je O₂ nebo NaClO:



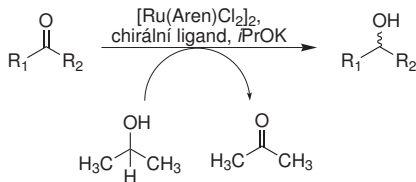
- Komerčně dostupný TEMPO na polymerním nosiči (PS).

- Výrazně rychlejší oxidace primárních alkoholů TEMPO:



Katalytická redukce

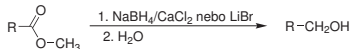
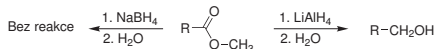
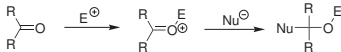
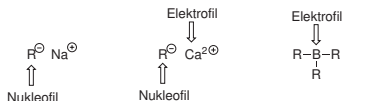
- Existuje řada redukčních činidel vykazujících rozdílnou stere-, chemo- a regioselektivitu.
- Cílem je maximálně využít katalytické redukce (hydrogenace).
- Použití vodíku je příznivé z hlediska atomové hospodárnosti, problematická je jeho příprava, cena a manipulovatelnost. Řešením může být *přenosová hydrogenace*.
- Redukci aldehydů a ketonů na alkoholy lze uskutečnit vedle komplexních hydridů také katalytickou hydrogenací:



- Také možnost asymetrických redukcí s využitím chirálních ligandů.

Vliv protiontu na reaktivitu

- Vlastnosti a reaktivitu činidla lze výrazně ovlivnit podmínkami, např. přítomností iontů.



- Komplexy Ca^{2+} – katalýza polymerace dilaktidu \rightarrow polylaktát.
- $\text{MgI}_2 \cdot (\text{Et}_2\text{O})$ – silná Lewisova kyselina.
- $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{NaI}$ – s vodou kompatibilní Lewisova kyselina, koordinací I^- roste Lewisova kyselost.

