

Bevezetés a laser kémiába

*Elméleti kurzus BSc, MSc
hallgatóknak*



How chemist from Visegrád countries can utilize the ELI facilities No. 61610034 -
Visegrad Fund

Vázlat

1. A katalízis **története**
2. **Alapfogalmak** a katalízisben
a katalitikus folyamatok **csoportosítása**
homogén, heterogén katalízis
aktivitás és szelektivitás
3. Napjaink **katalízis kutatása**
heterogenizált fémkomplexek
szelektív katalitikus folyamatok: kemo- regio- és
sztereo-szelektív
kinetikus **rezolválás**,
dinamikus kinetikus rezolválás
organo-katalízis
4. Összefoglalás

A katalízis története

A katalízis története

Kirchoff (1814): a savak elősegítik a **keményítő glükózzá** való átalakítását

Humphry Davy (1816): a metán és a **levegő elegye** láng nélkül is ég finom eloszlású **platina** (platinaszivacs) jelenlétében

Johann W. Döbereiner (1823): nagy felületű **porított platina** felé vezetett **hidrogént**, amely levegő jelenlétében szobahőmérsékleten **meggyulladt** és vízzé égett el. → **öngyújtó** készüléket szerkesztett – $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$ reakciójában képződő H_2 -t használta fel

Rudolph C. Böttger: a platina **veszít „gyújtóerejéből”**, ha NH_3 gőzök érik, de hevítés útján az eredeti **aktivitás helyreállítható**. → **katalizátormérgezés**

Faraday vizsgálta részletesebben 1834-ben

A katalízis története

Berzelius(1836): a katalízis névadója

“ezt az anyagok **katalitikus** erejének fogom nevezni

... **A katalitikus erő** ténylegesen azt jelenti, hogy **az anyagok** puszta **jelenlétük** és nem saját affinitásuk következtében képesek az adott hő-

mérsékleten **szunnyadó affinitásokat** feléleszteni.”

Wilhelm Ostwald elvetette azt, hogy egy anyag a **puszta jelenlétével** hatna más anyagokra.

Definíciója szerint a katalizátor „**módosítja** egy reakció **irányát** vagy ~~sebességét, **de nem jelenik meg** a reakció végtermékei között~~”

A katalízis története

Fontosabb **fordulópontok** az ipari katalízisben

Heterogén katalízis

1860	Deacon process	sósav oxidáció,
1875		ammónia oxidáció
1902		kéndioxid oxidáció
1905-1912		ammónia szintézis
1923		metanol szintézis
1930-1950		krakkolás, reformálás
1940-		Ziegler-Natta etilén polimerizálás

Homogén fémkomplex katalízis ipari alkalmazása:

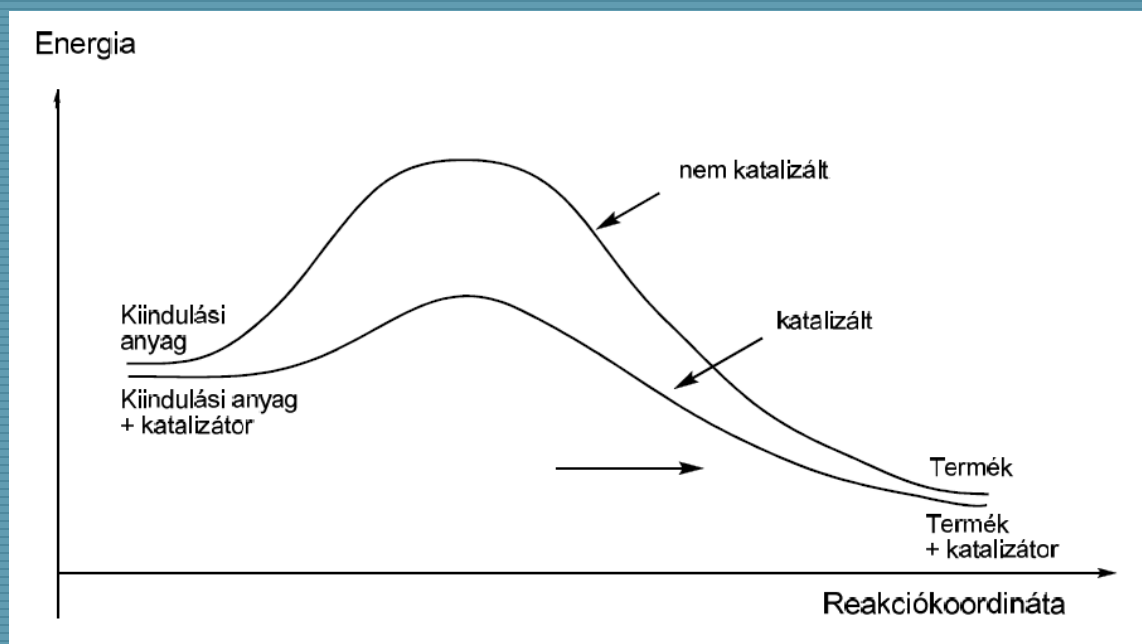
1950-	Wacker szintézis, ecetsav előállítás
1960-	zeolitok alkalmazása
1970-	gépkocsi kipufogó katalizátorok
1980-	szintézisekben

Alapfogalmak a katalízisben

A katalizátor **hatása** → megnöveli a reakció **sebességét**.

Reakcióba lép valamely reaktánszal, és olyan **átmeneti vegyületet** alkot vele, amely **hatékonyabban tud reagálni a másik reakciópartnerrel** → csökken a reakció **aktiválási energiája**, és nő a reakció sebessége → a reakciók enyhébb körülmények között játszódhatnak le.

A nem katalizált és katalizált reakció **energiaprofilja**:



A katalizátor a **ciklus végén** maradandó változás nélkül, **kémiaailag változatlan** formában van jelen a rendszerben.

Alapfogalmak a katalízisben

A **katalizátorok** és a katalitikus folyamatok csoportosítása

A katalizátor **halmazállapota** szerint:

gáz, folyadék, szilárd

A katalizátor **anyaga** alapján:

szervetlen (gázok, fémek, fémoxidok, szervetlen savak, bázisok stb)

szerves (enzimek, szerves savak stb.)

A katalitikus reakció **kivitelezése** szerint:

üstreakció (a katalizátort és a reaktánsokat egyidőben juttatják be a reakciótérbe, és adott körülmények között adott ideig hagyják reagálni)

folyamatos **átáramlásos** (a reaktánsokat adott sebességgel áramoltatják át a rögzített katalizátor ágyon)

Alapfogalmak a katalízisben

A **katalitikus hatás** alapján:

sav-bázis katalízis

enzimkatalízis

fotokatalízis

elektrokatalízis stb.

A katalizátor és a **reaktánsok fázisai** szerint:

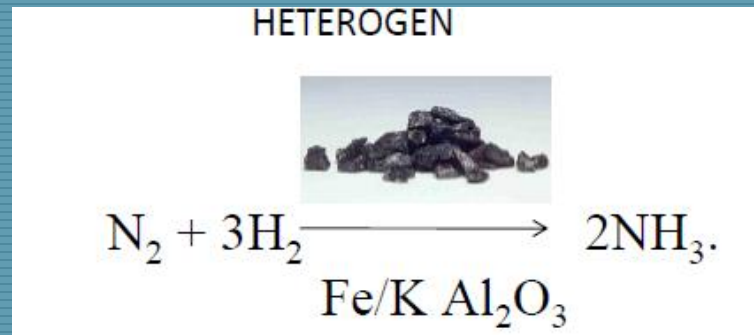
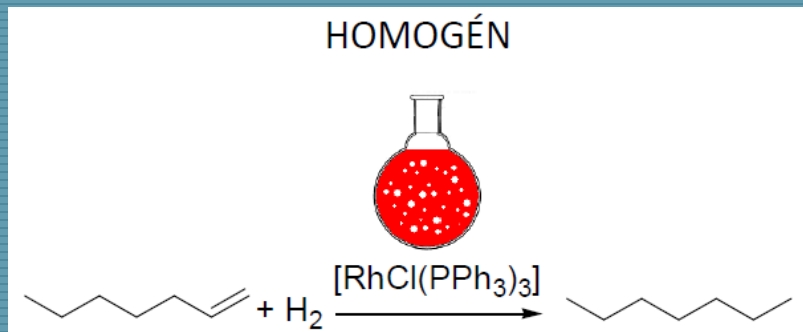
azonosak: **homogén** katalízis – oldható fémkomplexek

különbözőek: **heterogén** katalízis

heterogenizált homogén komplexek

Alapfogalmak a katalízisben

A **homogén** és a **heterogén** katalitikus reakciók összehasonlítása



Reakciókörülmények: enyhe

Elválasztás: nehézkes

Aktivitás: igen jó

Szelektivitás: igen jó

Élettartam: változó

Mechanizmus: többnyire ismert

Diffúzió szerepe: kevésbé meghatározó

erőteljes

egyszerű

változó

változó

hosszabb, újrafelhasználható

nehéz felderíteni

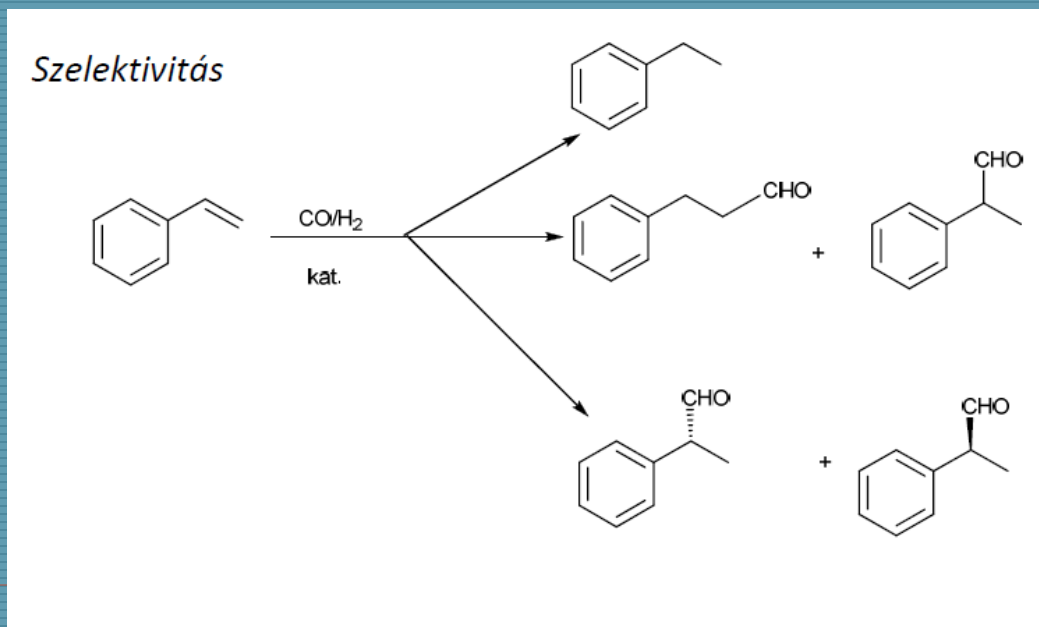
nagyon fontos

Alapfogalmak a katalízisben

Aktivitás és szelektivitás

Aktivitás:

- **katalitikus ciklusok száma** (TurnOver Number = **TON**): megmutatja, hogy adott idő alatt, **1 mol katalizátor** hány mol **szubsztrátumot** alakít át
- **időegységre jutó katalitikus ciklusok száma** (TurnOver Frequency = **TOF**): kifejezi, hogy **adott időegység** alatt (1 óra, 1 sec. stb.) **1 mol katalizátor** hány mol **szubsztrátumot** alakít át



kemoszelektivitás
(aromás nem red.)

regioszelektivitás

sztereoselektivitás

Napjaink katalízis kutatásai

A katalízis **napjainkban** kutatott irányai

1985-	sztereoszelektív katalitikus reakciók
1990-	enzim katalízis alkalmazása
2000-	organo katalízis

A „**state-of-the-art**” katalizátor:

- **olcsó** és könnyen hozzáférhető anyagokból (fém, ligandum és a hordozó)
- **egyszerűen** legyen előállítható
- **kényelmesen** kezelhető → heterogén vagy heterogenizált homogén
- megfelelően **aktív** és mutasson jó **szelektivitást** a különböző funkciós csoportok tekintetében.

Napjaink katalízis kutatásai

Heterogenizált homogén komplexek → **mindkét** terület **előnyét** próbálja meg egyesíteni

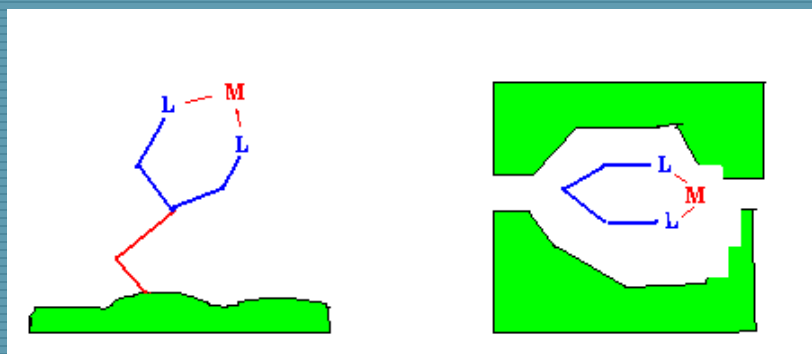
Az **elvárás** a heterogenizált katalizátortól:

a homogénhez hasonló **aktivitás** és **szelektivitás**

a heterogénhez hasonló **könnyű kezelhetőség**

Előállítási lehetőségeik:

a hordozók **szerves** és/vagy **szervetlen** hordozók lehetnek



felülethez kötött komplexek **beépített** komplexek

Heterogenizált komplexek

Mindkét előállítási lehetőségnek vannak **előnyei** és **hátrányai**.

I. Beépített komplexek:

nagyon **hasonlóak** az oldatban lévő komplexekhez, valójában **nincsenek rögzítve** → megőrzi a **homogén** fázisú **aktivitást** és **szelektivitást**

a zeolit belsejének **mérete** meghatározza a komplex **méretét**
a szemcsén belüli **diffúzió csökkenheti** a katalitikus aktivitás

II. Felülethez **rögzített** komplexek:

kulcs kérdés az **optimális kötő erő**, ha túl **gyenge**, **leoldódhat** a komplex
ha túl **erős** csökkenheti a flexibilitást, miáltal a **szelektivitást**

Kezdeti vizsgálatokban, a **ligandumot rögzítették** a hordozóhoz, majd képezték a komplexet

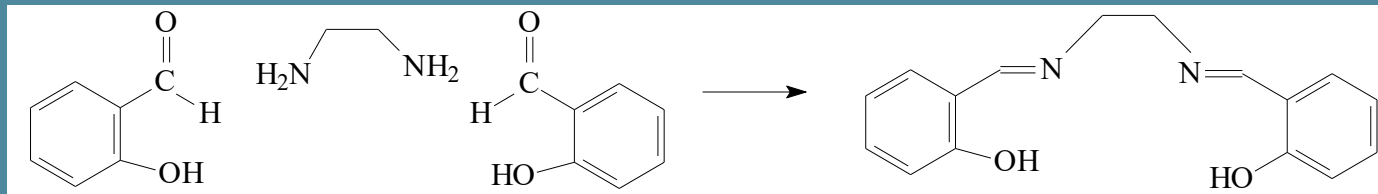
első **heterogenizált enantioszelektív** katalizátor (királis DIOP-analóg)

Heterogenizált komplexek

I. Beépített komplexek („hajó a palackban”)

Előállításuk két úton történik

1. a **komplexet alakítják** ki a zeolit üregében
2. a **zeolitot építik** a komplex köré
- 1.a. **belső komplex** képzés – fémmel ioncserélt zeolitot alakítjuk ki, reagáltatjuk a ligandummal
- 1.b. **belső ligandum** szintézis – a ligandumot prekurzoraiból alakítják ki, amelyek kisebb méretűek

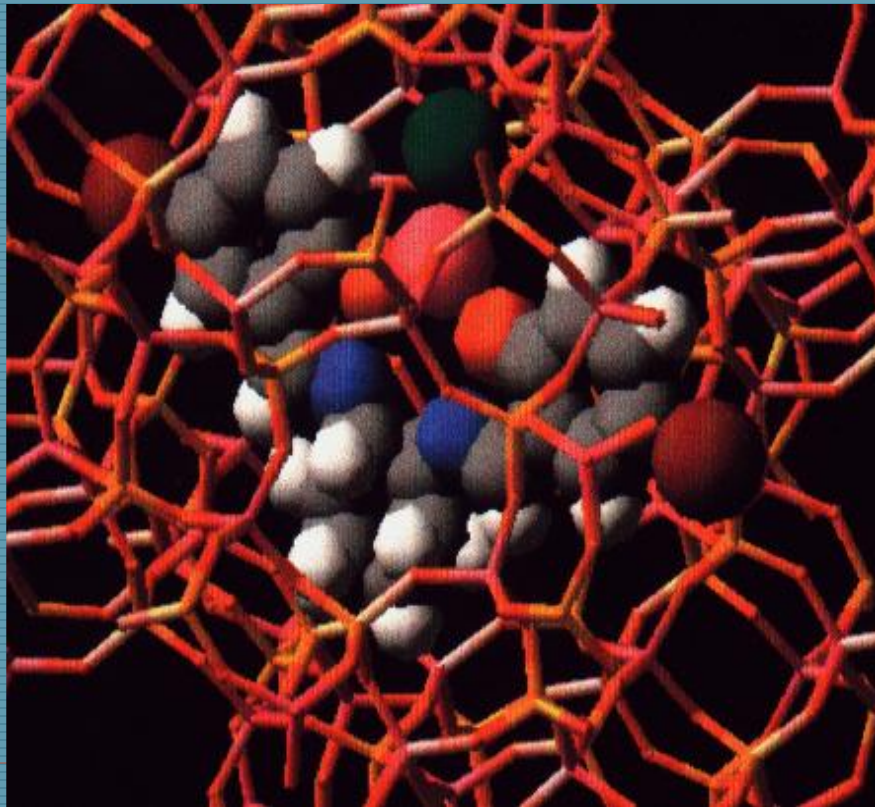


A **szalén molekula** kialakítása prekurzoraiból

Heterogenizált komplexek

2. a **zeolitot építik** a komplex köré

↓ előny: az izolált komplex **jellemezhető**, tisztítható
hátrány: a zeolit szintézis **drasztikus** körülményei
olyan zeolit szintézis alkalmas, ami **nem igényel** drasztikus körülményeket



A **Jacobsen-komplex** elhelyezkedése az **MCM-22** nagyüregében a **Cerius2 programmal** végzett számítások szerint

Heterogenizált komplexek

II. Felülethez **rögzített** komplexek:

kulcs kérdés az **optimális kötő erő** → túl gyenge, leaching
túl erős, szelektivitás csökkenés

általában **nem közvetlenül** kötik a hordozóhoz, megfelelő hosszúságú
oldallánccal → szintetikus kihívás

R. L. Augustine módszer: nincs szükség szintetikus beavatkozásra,

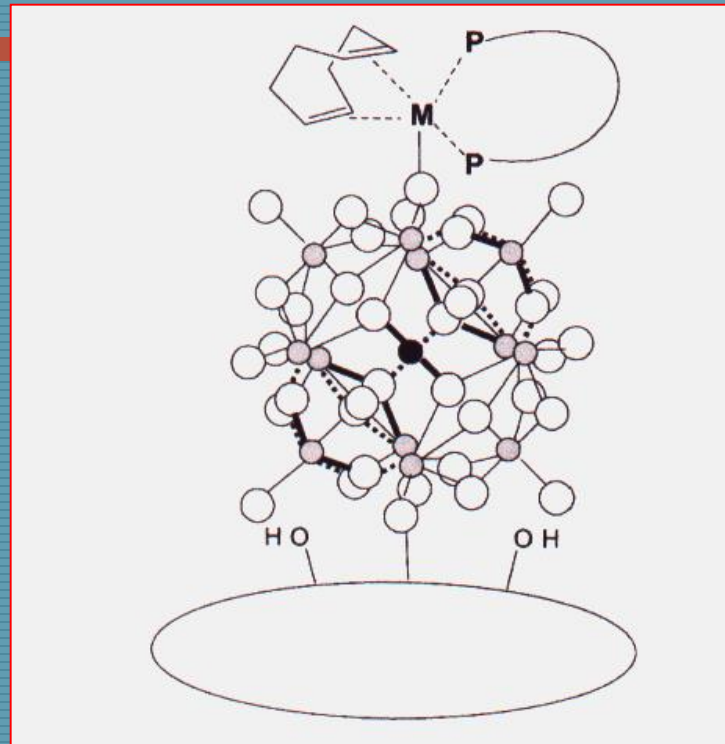
lehorgonyzó anyagot használ → **heteropolisavat**

előnye, **bármilyen komplex** hozzáköthető a felülethez

nincs **méret** vagy átalakítás követelmény

a kapott katalizátor **több ciklusban** is használható, leaching nélkül

Heterogenizált komplexek



Az Augustine módszerrel **rögzített komplex** sematikus ábrája

Heterogenizált komplexek

Az előállított katalizátorok **aktivitása** és **szelektivitása**



a **homogén** komplexekhez hasonlítják → **fajlagos** aktivitás (**TOF**)

várt eredmény: kisebb a fajlagos aktivitás, diffúzió

tapasztalt eredmény: változó, van amikor **sokkal nagyobb**, mint a homogén



értelmezésére számos **elméletet** dolgoztak ki

Site-isolation – nincs dimer, **izolált aktív helyek**, molekulárisan diszpergáltak

Deformáció – a zeolit nagyüregén belül, ha nagy méretű a komplex

↓ alak torzulás, nagyobb energiájú állapot = **entactic**

Confinement concept – a korlátozott méretű üregekben jobban érvényesül a királis csoport irányító hatása

Szelektív katalitikus folyamatok

„**green chemistry**” → lehető **legkevesebb** anyag, oldószer, katalizátor felhasználásával

minél jobb hatásfokú folyamatok: kulcs kérdés a **szelektivitás**

A katalitikus folyamatok **szelektivitása** → közismert, hogy a **legszelektívebb** katalizátorok az **enzimek** → így igyekeznek az **enzimeket modellező** katalizátorokat kialakítani

↓
Jellemzőjük: nagy szelektivitás, ismert mechanizmus, tervezhető katalizátor

Hátrányuk: érzékenység, nehéz kezelhetőség és a drágaság

↓
Ezért fontosak a kutatások a jó modellek, **átmenetifém-komplexek** újra felhasználhatóságára → heterogenizálás

két egymással **nem elegyedő** oldószerben való alkalmazásuk → vizes/ szerves oldószer **kétfázisú katalízis**

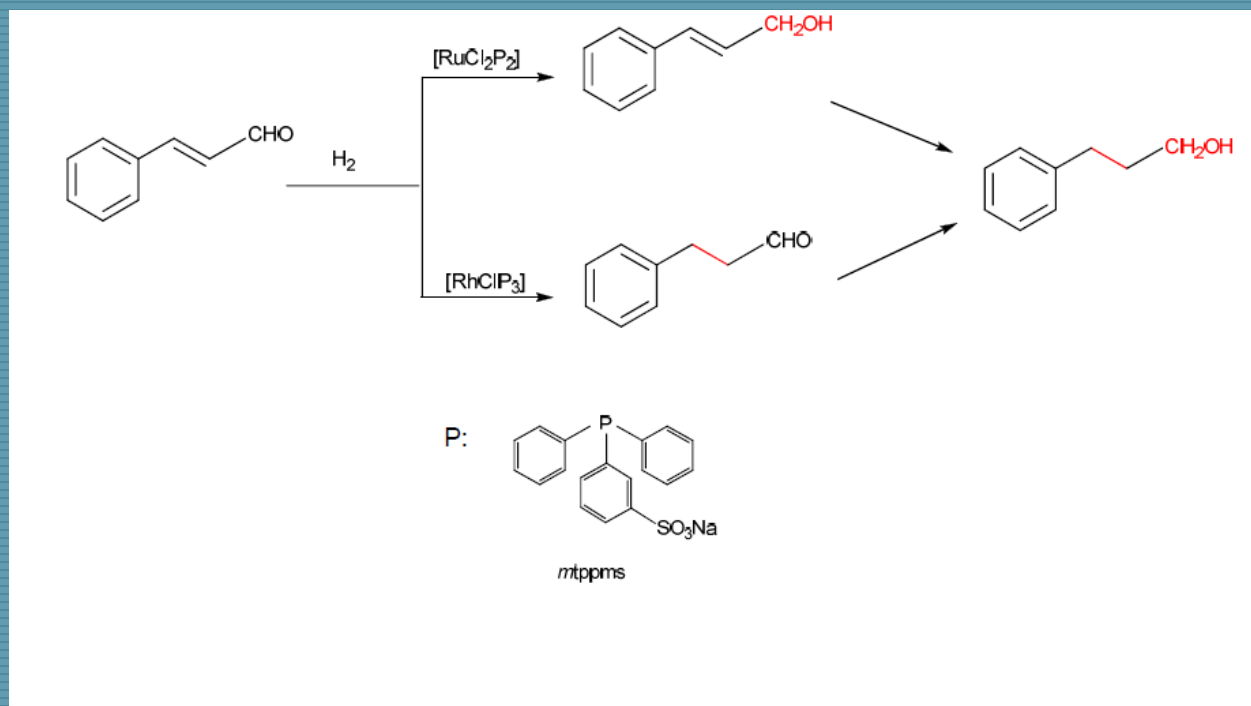
↓
Dr. Joó Ferenc, Debreceni Egyetem

Szelektív katalitikus folyamatok

Kemoszelektív katalízis

Kemoszelektivitás: egy vegyületben két (vagy több) hasonló átalakulásra képes funkciós csoport közül csak az egyik reakcióját segíti elő a katalizátor.

Példa: **Fahéjaldehid** vizes-szerves **kétfázisú** hidrogénezése

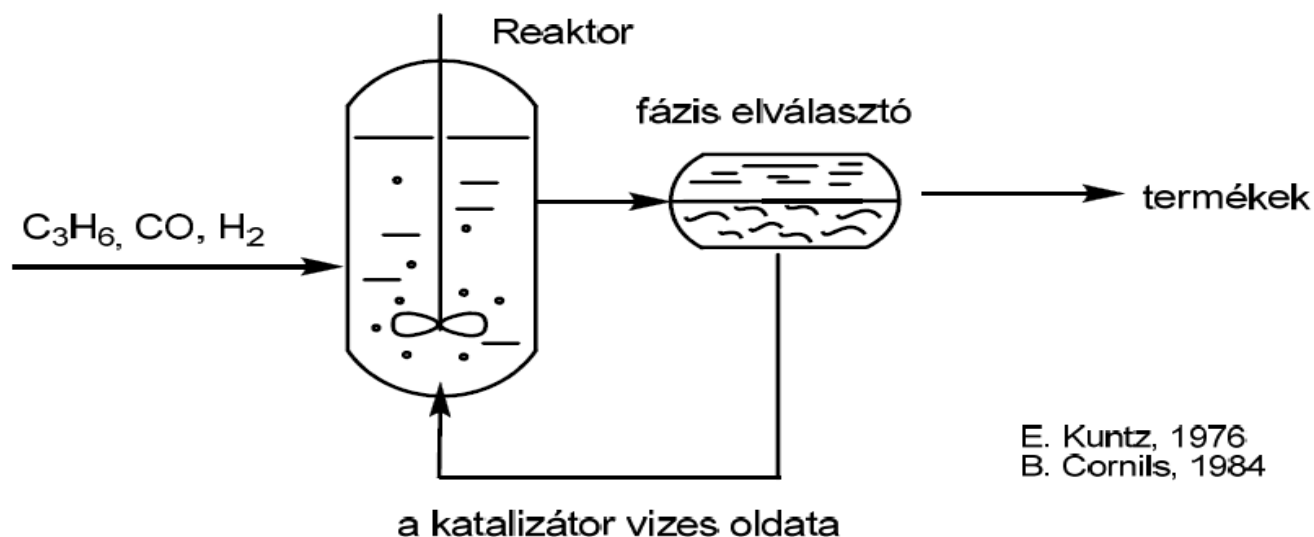
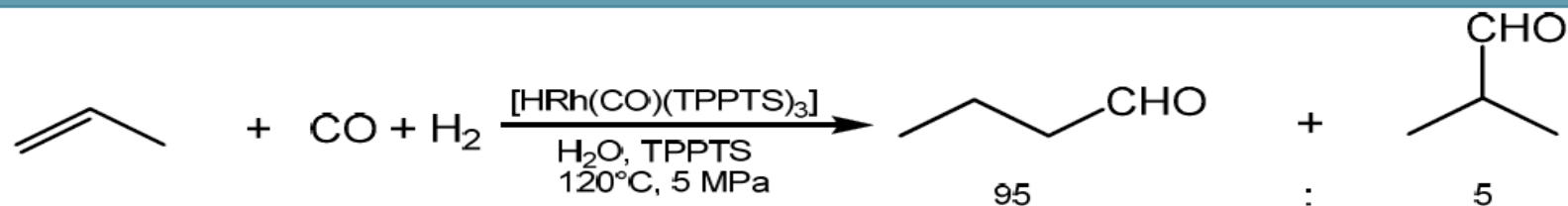


Szelektív katalitikus folyamatok

Regioszelektív katalízis

Többféle lehetséges **szerkezeti izomer** képződése közül a katalizátor **csak egynek** a képződését segíti elő.

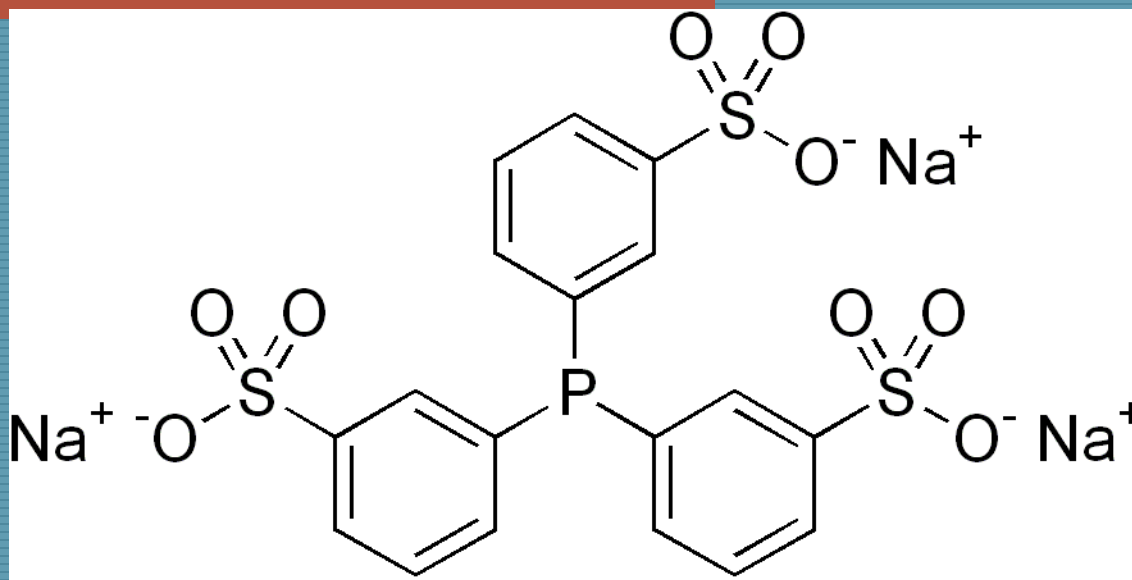
Példa: Propén hidroformilezése a Rhone Poulenc-Ruhrchemie kétfázisú eljárással



E. Kuntz, 1976
B. Cornils, 1984

Szelektív katalitikus folyamatok

Az alkalmazott katalizátor: $[\text{HRhCO}(\text{TPPTS})_3]$



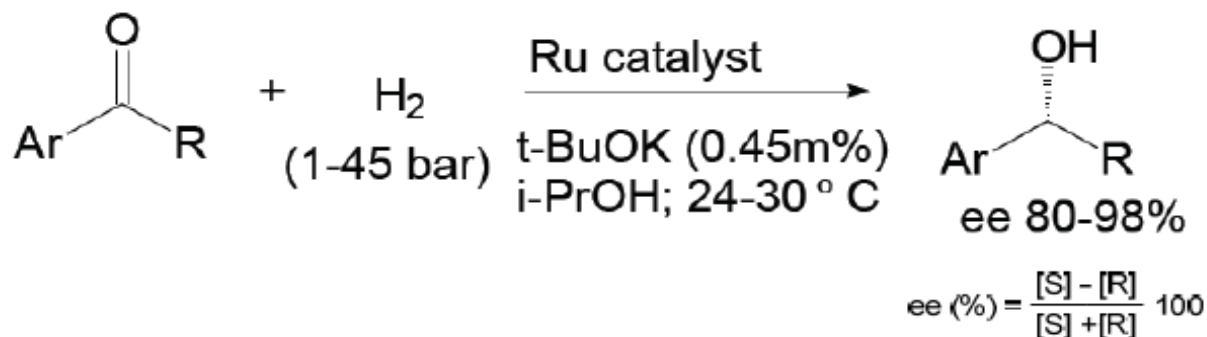
3,3',3''-Phosphanetriyltris(benzenesulfonic acid) trisodium salt tppts ligandumként sodium triphenylphosphine trisulfonate. Összegképlete: $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3$. fehér mikrokristályos szilárd anyag, érdekes példája a **vízoldható foszfinoknak**. A fenti Rh komplexe alkalmazott a **butyraldehid ipari** előállításában.

[1] Herrmann, W.A.; Kohlpaintner, C.W. (1998). *Inorganic Syntheses*. New York: John Wiley & Sons. 32: 8–25.

Szelektív katalitikus folyamatok Enantioszelektív katalízis

A lehetséges **sztereoizomerek** közül a katalizátor **csak az egyiknek** a képződését segíti elő.

Példa: **Ketonok** enantioszelektív hidrogénezése



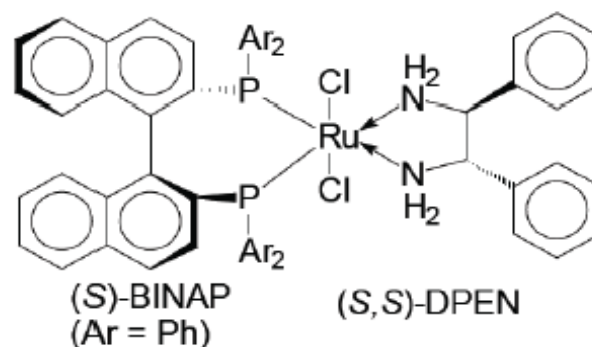
Acetofenon (Ar = C₆H₅, R = CH₃):

$n_{\text{keton}}/n_{\text{katalizátor}}$: 2 400 000

T = 30 °C; p = 45 bar

t = 48 óra; hozam: 100 %; ee: 80%

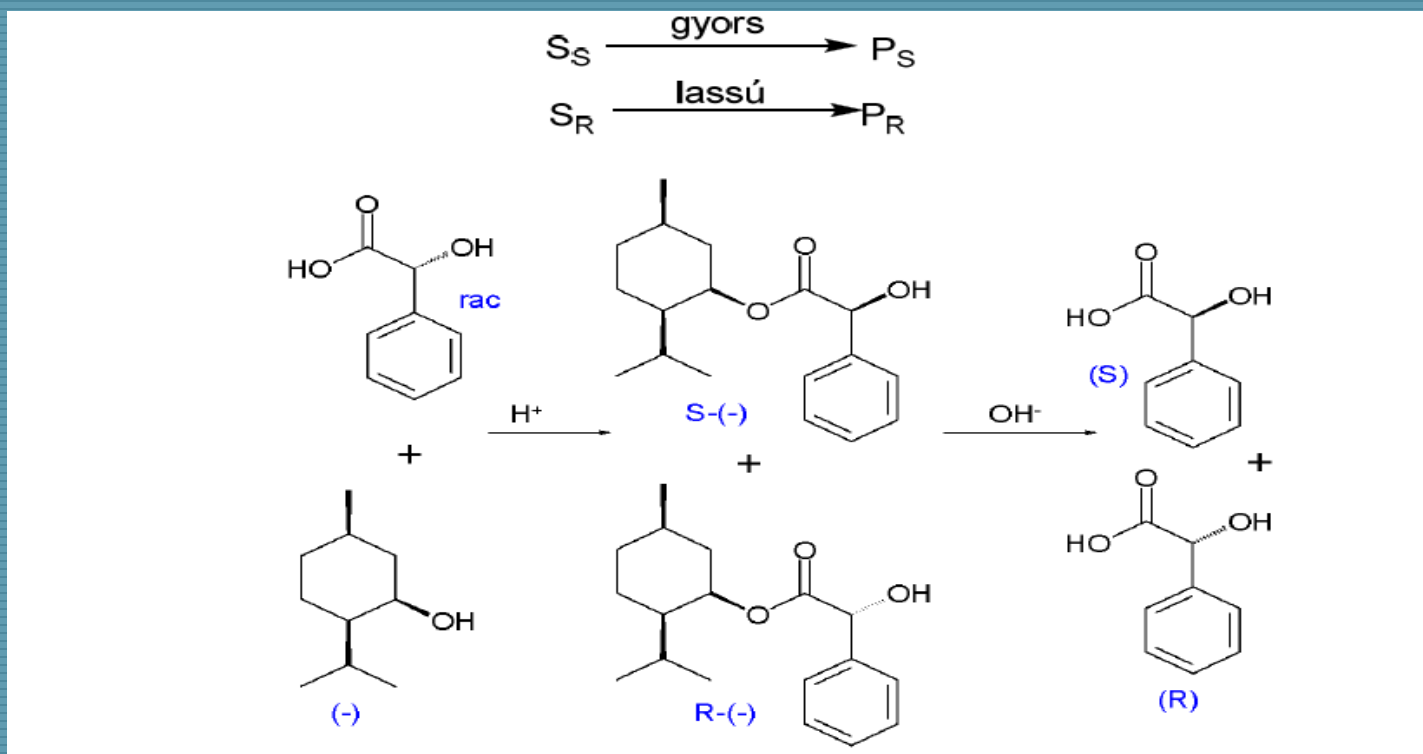
TOF: 228 000 h⁻¹ (30 %-os konverziónál)



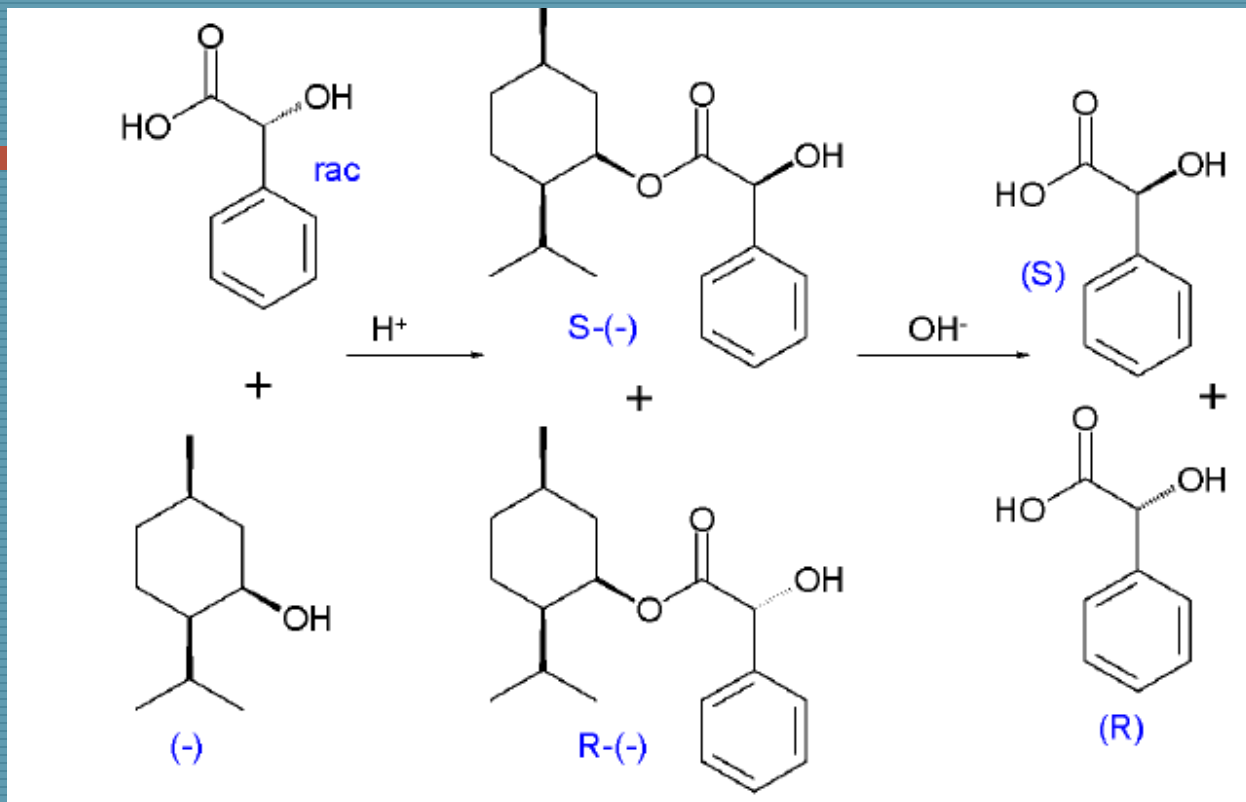
Szelektív katalitikus folyamatok

Kinetikus **rezolválás** (KR)

Lényege: ha két **enantiomer eltérő** sebességgel reagál ugyanazzal reagenssel, akkor a kisebb reakciókészségű visszamarad, és túlsúlyban lesz a reakció-elegyen



Szelektív katalitikus folyamatok



Marckwald és **McKensei** (1899): **racém mandulasavat** észtereztek **optikailag aktív** mentollal. Az R-mandulasav **gyorsabban** reagál → a nem teljes konverziót elérő oldatban S-mandulasav volt túlsúlyban.

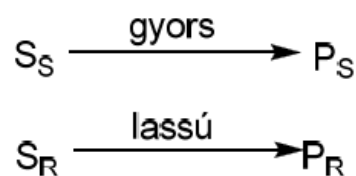
Ugyanebből a rendszerből elkülönített **észter hidrolízisekor** R-mandulasavban gazdagabb oldathoz jutottak. A **teljes konverziót** elérő rendszerekben elvégezve a hidrolízist természetesen **racém mandulasavat** mutattak ki.

Szelektív katalitikus folyamatok

Dinamikus kinetikus rezolválás (DKR)

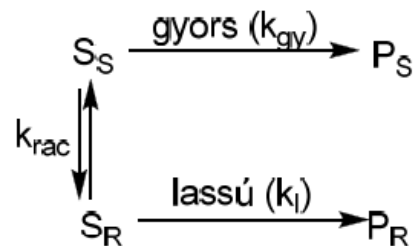
A **lassabban reagáló** reaktánst (a példában: **SR**) **gyors racemizációval** folyamatosan a **gyorsabban reagáló SS** kiindulási anyaggá alakítják.

Klasszikus (KR)

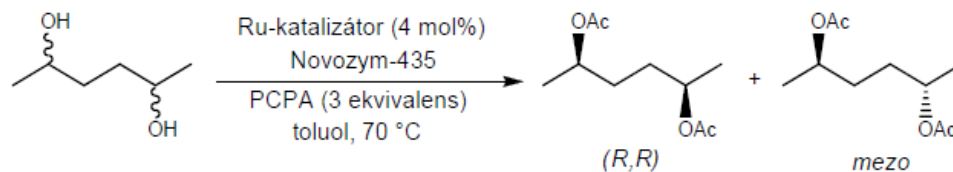


Dinamikus (DKR)

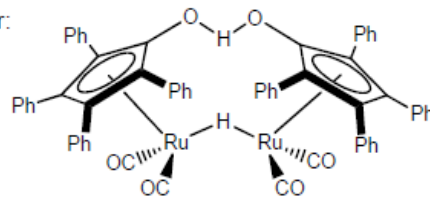
ha $k_{\text{rac}} \gg k_{\text{gy}} \gg k_l$, akkor 100 % ee is elérhető



szubsztrátum $\longrightarrow$ enzim + átmeneti fém kombinált katalízis $\longrightarrow$ királis termék



Ru-katalizátor:



PCPA: p-klór-fenilalanin

63%, 97% ee
(R,R) / mezo = 86 / 14

Organo katalízis

Organo katalízis → a kémiai reakciók **olyan gyorsítását** jelenti, amelyet stöchiometrikus mennyiségű **szerves adalékkal** érünk el

↓ fém atomot nem tartalmazó

Jelentőségük az utóbbi években megnőtt, mert **hatékonyságuk** és **szelektivitásuk** vetekszik számos **más** katalitikus módszerrel →

Hatékony eszköz akár **komplex molekulavázak** felépítésére

Bizonyítékok vannak rá, hogy az **élet keletkezése** során a földön pl: a **cukrok** organokatalitikus folyamatokkal jöttek létre és vezettek a **kiralitás** elterjedéséhez

↓ főként a **kiralitás bevezetése** kapott hangsúlyt az utóbbi néhány évben → **enantioszelektív organokatalízis** – óriási **gyakorlati** jelentősége

Organo katalízis

Mi a **legnagyobb kihívás** az organokatalízisben?

↓ számos reakció esetén **superior teljesítmény** →

pl: 1. **L-prolin** katalizálja jól az **aldol** és a **Mannich** reakciókat

2. **Cinchona alkaloidok** az enantioszelektív átalakulások sorát

Kifejlesztették a „**site-selective**” **reakciók** sorát organokatalitikusan

A **mechanizmusok feltérképezése** is halad előre: az organokatalitikus reakciók vagy **szorosabb** vagy **lazább** átmeneti állapottal rendelkeznek,
↓ mint a hagyományos reakciók

mintha **kovalensen kötött** reakció partnerek lennének

A **lazább** átmeneti állapot pedig vagy **H híd kötésű** vagy **ion pár** szerkezetű

A **Suzuki**, **Sonogashira** és **Heck kapcsolási** reakciók eddig **átmeneti** fém komplexszel voltak katalizálhatók

ma **fém mentes** körülmények között is jól működnek

Összefoglalás

1. A katalízis **története** – fogalom **Berzelius**
– definíció **Ostwald**
-

2. **Alapfogalmak** a katalízisben

folyamatok **csoportosítása:**

a katalizátor halmazállapota, anyaga, hatása,
a reakciók kivitelezése, fázisai

homogén, heterogén katalízis: előnyei, hátrányai
aktivitás és szelektivitás:

TON, TOF, kemo- regio és sztereoszelektivitás

3. Napjaink **katalízis kutatása**

heterogenizált fémkomplexek előállításuk

aktivitásuk. szelektivitásuk

szelektív katalitikus folyamatok

kemoszelektív folyamat: fahéjaldehid hidrogénezése
vizes/szerves oldószerben

Összefoglalás

regioszelektív folyamat: propén hidroformilezése

Rhone – Poulenc kétfázisú eljárása

enantioszelektív folyamat: ketonok hidrogénezése

Noyori katalizátor Ru(BINAP)

kinetikus **rezolválás**- madulasav két **enantiomerjének**
elválasztása

dinamikus kinetikus rezolválás

Shvo katalizátor, akár 100 % ee is elérhető

Irodalom

1. S. Fleischer, S. Zhou, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 5120
 2. G. Gbery, Á. Zsigmond, K.J. Balkus, *Catal. Lett.* 74 (2001) 77
 3. Zsigmond Ágnes, MTA doktori értekezés
 4. tamop412a.ttk.pte.hu/files/kemia4/eloadas9.pdf
-