ZÖLD KÉMIA

Katalízis

ZÖLD KÉMIA

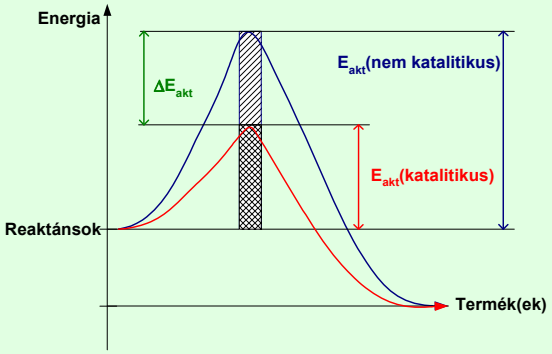
A kémiai termékek tervezését, termelését és felhasználását irányító 12 alapelv egységes alkalmazása, melyek eredményeként csökken vagy megszűnik a környezetre veszélyes anyagok előállítása és felhasználása.

A 9. alapelv
Reagensek helyett katalizátorok alkalmazását kell előtérbe helyezni.

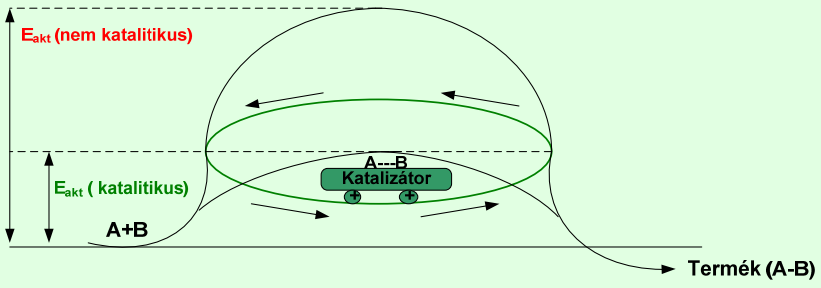
Anastas, P. T. & Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, 1998.

KATALÍZIS

- **Katalizátor:** A reakcióközegben a reakciósebesség megváltozását előidéző anyag, amely részt vesz a reakcióban, de módosítja annak irányát vagy sebességét, mindemellett nem jelenik meg a reakció végtermékei között.
- Ha egy reakciónak az aktiválási energiája nagy, akkor csak jelentős energiabefektetéssel (magas hőmérséklet) hajtható végre a reakció.
- A katalizátorok csökkentik a reakció aktiválási energiáját (leggyakrabban úgy, hogy alternatív reakcióutat nyitnak, lehetővé téve a lassú, sebességmeghatározó lépés megkerülését), így azonos hőmérsékleten nagyobb lesz a reakció sebessége.



A KATALITIKUS KÖRFOLYAMAT

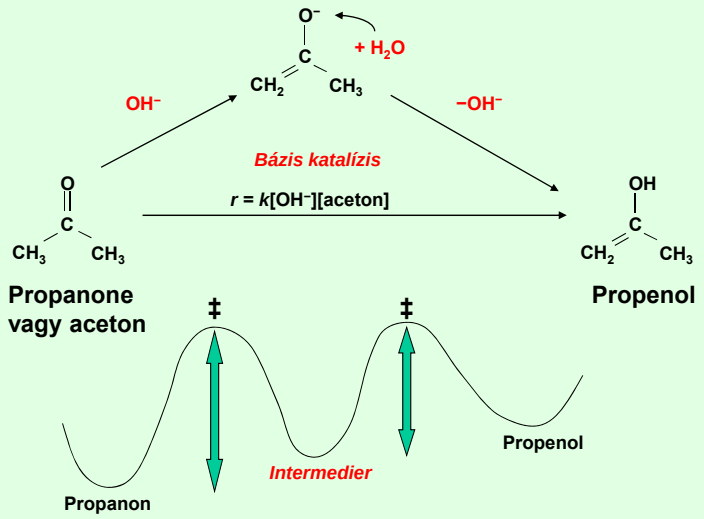


A katalizátor nem befolyásolja a rendszer egyensúlyi helyzetét, csak a sebességet, amellyel az egyensúly beáll !!!!

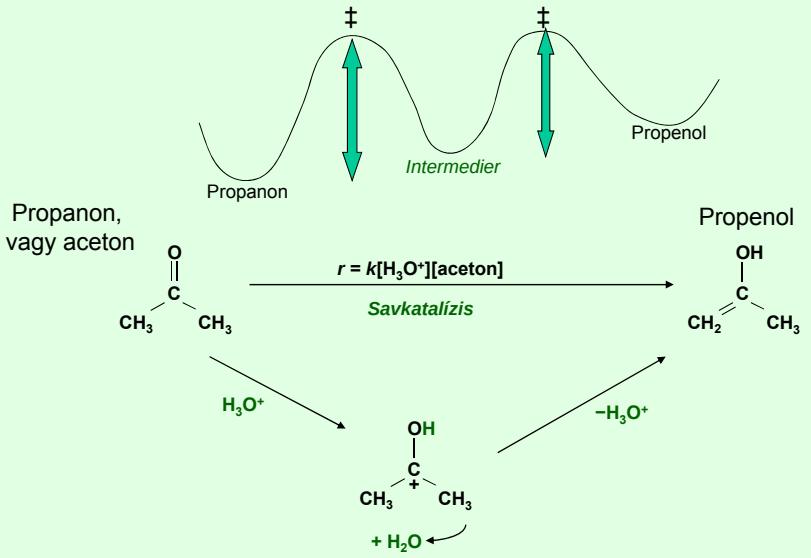
A reakciók sebességének határa a molekulák diffúziója !!!

Fick törvény: $$\frac{dn_i}{dt} = -D\frac{dc_i}{dx}$$

CATALYSTS OPEN NEW REACTION PATHWAYS



CATALYSTS OPEN NEW REACTION PATHWAYS



A KATALÍZIS FŐBB TÍPUSAI

Az ipari folyamatok kb. 95% katalitikus !!!

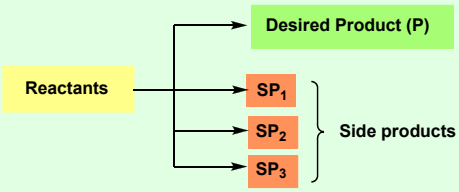
- Katalízis
  - Homogén katalízis
    - Sav/bázis katalízis
    - Fémorganikus katalízis
    - Organokatalízis
    - Többfázisú homogén katalízis
  - Heterogenizált homogén katalízis
  - Biokatalízis
  - Heterogén katalízis
    - Szilárd katalizátor
    - Hordozó

AZ IPARI KATALIZIS FŐBB LÉPÉSEI

Év	Reakció	Katalizátor	Felfedező
1806	Kénsav	NO_x	Desomers & Clement 1806
1888	Kénsav	V_2O_5	Knietsch (BASF)
1906	Nitric acid by NH_3 oxidation	Pt/Rh net	Ostwald
1908	Ammónia szintézis	$Fe – K_2O – Al_2O_3$	Haber & Bosch
1925	Szénhidrogének CO/H_2-ből	Co, Fe, Ni	Fischer & Tropsch
1930	Etilén-oxid	Ag	Lefort
1938	Hidroformilezés	Co	Roelen (BASF)
1939	FCC krakkolás	Aluminosilicates	Lewis, Gilliland
1954	Etilén polimerizáció	Ti	Ziegler & Natta
1959	Propén ammonoxidáció	Bi/Mo	Idol (SOHIO)
1964	Olefin metatézis	W, Re, Mo	Banks & Bailey
1974	Asszimetrikus hidrogénezés	Rh/chiral-P	Knowles (Monsanto)
1977	α-olefinek etilénből	Ni/chelate-P	Shell (SHOP)
1981	Sharpless oxidáció	Ti/ROOH/tartarate	May & Baker (ARCO)
1996	Ecetsavgyártás	$Ir/Rh/I^-$	Cativa-Process BP

PROPERTIES OF THE CATALYST

- **Szelektivitás (S)**



$$S = \frac{P(mol)}{P(mol) + \sum_{i=1}^{n} SP_i(mol)}$$

- **Katalitikus ciklusszám (Turnover Number, TON)**
  the number of moles of substrate that a mole of catalyst can convert before becoming inactivated

$$TON = \frac{Product\,(mol)}{Catalyst\,(mol)}$$

- **Katalitikus ciklusfrekvencia (Turnover Frequency, TOF)**

$$TOF = \frac{Product\,(mol)}{Catalyst\,(mol) \cdot Time\,(sec; hrs\ldots)} = \frac{TON}{Time}$$

A ZÖLD KÉMIA ELSŐ ALAPELVE

Jobb megelőzni a hulladék keletkezését, mint keletkezése után kezelni.

Különös tekintettel kell eljárni olyan hulladékok esetében, amelyek bizonyítottan káros hatásúak lehetnek az egészségre és/vagy a környezetre. Gondoskodni kell arról, hogy ezek a környezetbe ne kerüljenek ki!

A veszélyes hulladék kezelése, tárolása, esetleges kémiai átalakítása mind csökkenti a folyamat gazdaságosságát.

Ugyanakkor, még fokozott ellenőrzés mellett sem lehet teljesen kizárni egy esetleges szivárgás vagy baleset bekövetkezését.

Adott reakció vagy folyamat hatásfokának klasszikus jellemzése a hozam. Így, ha egy mól kiindulási anyagból egy mól kívánt termék lesz, akkor a hozam 100%-os és a szintézis tökéletesnek tűnik.

Ez a jelzőszám azonban nem veszi figyelembe a hulladék keletkezését.

A ZÖLD KÉMIA ELSŐ ALAPELVE

Jobb megelőzni a hulladék keletkezését, mint keletkezése után kezelni.

Gyakran előfordul, hogy egy "tökéletes hozamú" szintézisben annyi hulladék keletkezik, aminek mennyisége többszöröse a terméknek.

$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 + H_2O \longrightarrow Cl\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH + HCl$$

$$Cl\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH + Ca(OH)_2 + HCl \longrightarrow H_2C\overset{O}{\diagup\diagdown}CH_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O$$

$$C_2H_4 + Cl_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow \underset{44}{C_2H_4O} + \underset{111}{CaCl_2} + \underset{18}{H_2O}$$

44000 tonna etilénoxid termelése során
111000 tonna kalcium klorid és
18000 tonna víz képződik.
(melyek tartalmazhatnak klórozott szénhidrogén származékokat is).

A ZÖLD KÉMIA ELSŐ ALAPELVE

Jobb megelőzni a hulladék keletkezését, mint keletkezése után kezelni.

Gyakran előfordul, hogy egy "tökéletes hozamú" szintézisben annyi hulladék keletkezik, aminek mennyisége többszöröse a terméknek.

Egy folyamatban keletkező hulladék mennyiségét jellemzi a *<u>környezeti faktor</u>* (E- vagy environmental factor), mely az 1 kg termékre eső hulladék tömegét adja meg.

$$C_2H_4 + Cl_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow \underset{44}{C_2H_4O} + \underset{111}{CaCl_2} + \underset{18}{H_2O}$$

$$E = \frac{111 + 18}{44} = 2.93$$

Környezeti faktor*

kg melléktermék / kg termék

Iparág	Termék (t)	E factor
Olajfinomítás	$10^6 – 10^8$	~ 0.1
Vegyipari alapanyaggyártás	$10^4 – 10^6$	‹ 1 - 5
Finomvegyszergyártás	$1^2 – 10^4$	5-50
Gyógyszergyártás	10^1-10^3	25-100+

A különböző, kémiai eljárásokat alkalmazó iparágakra jellemző, hogy minél nagyobb a termelés volumene, annál kisebb a környezeti faktor. Ez valószínűleg abból adódik, hogy a nagy volumenű folyamatok káros környezeti hatása sokkal nagyobb lehet, így a gyártó cég mellett mind a szabályozó állami szervek mind a környezetvédők ellenőrzése sokkal szigorúbb

*Environmental (E) factor: Sheldon, R. A. *CHEMTECH*, **1994**, *24*, 38 – 47.

A ZÖLD KÉMIA MÁSODIK ALAPELVE

Szintézisek tervezésénél törekedni kell a kiindulási anyagok maximális felhasználására (*atomhatékonyság*)

Általános gyakorlat a kémiában, hogy a kémiai egyenletek csak a reakció kiindulási anyagait és céltermékeit sorolják fel.

Az adalékok, reagensek, oldószerek használata, vagy a melléktermékek keletkezése viszont komoly problémát jelent egy nagyipari technológiában, különösen ha ezek nem használhatók fel semmire, így hulladéknak számítanak és elválasztásuk költségnövelő tényezőként jelentkezik.

Egy zöld kémiai szempontból ideális reakcióban, vagy folyamatban az összes kiindulási atom megjelenik a termékben.

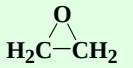
Ezt az atomhatékonyság megállapításával lehet meghatározni, ami megmutatja, hogy a kiindulási anyagok atomjai milyen százalékban alakulnak át a céltermékké t

$$\text{Atomhatékonyság} = (M_{\text{céltermék}} / M_{\text{kiindulási anyagok}}) \cdot 100$$

Trost, B. M.: *Science* **1991**, *254*, 1471.

ATOM HATÉKONYSÁG*

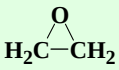
$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 + H_2O \longrightarrow Cl\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH + HCl$$

$$Cl\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH + Ca(OH)_2 + HCl \longrightarrow$$  $$+ CaCl_2 + 2\,H_2O$$

$$C_2H_4 + Cl_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow C_2H_4O + CaCl_2 + H_2O$$

44 111 18

Atom hatékonyság: 25%

$$CH_2{=}CH_2 + 1/2\,O_2 \xrightarrow{\text{Katalizátor}}$$ 

Atom hatékonyság: 100%

ZÖLD KÉMIA ÉS KATALÍZIS

Magasabb atomhatékonyság
Alacsonyabb energiaigény

Reagensek kiváltása katalizátorokkal
Ismert katalizátorok hatékonyságának növelése

Az alkalmazott és keletkezo anyagok nem mérgező hatásúak és a természetes környezetre nem ártalmasak
Balesetek lehetoségének cs ökkentése

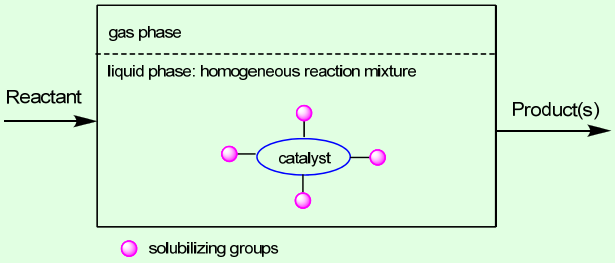
Zöld„termékek, alapanyagok és katalizátorok” alkalmazása

Közel 100% szelektivitás (vagy jobb termékek)
Gazads ágos reakciósebesség

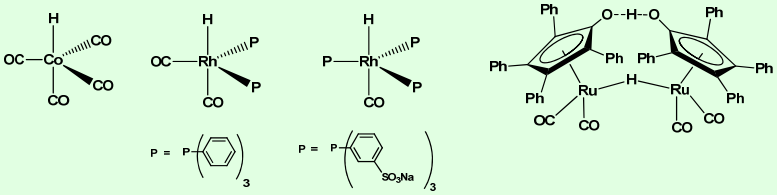
Molekuláris szintű katalizátor tervezés

HOMOGÉN KATALÍZIS

- **The catalyst and reagents are is in same phase**



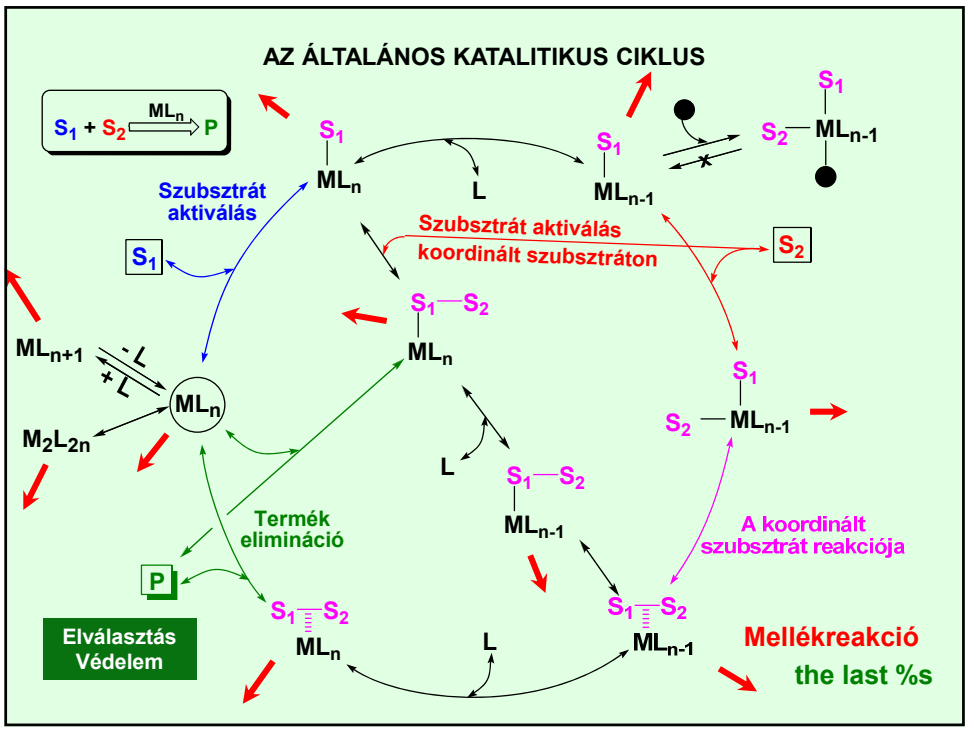
- **Well structured organometallic complexes**

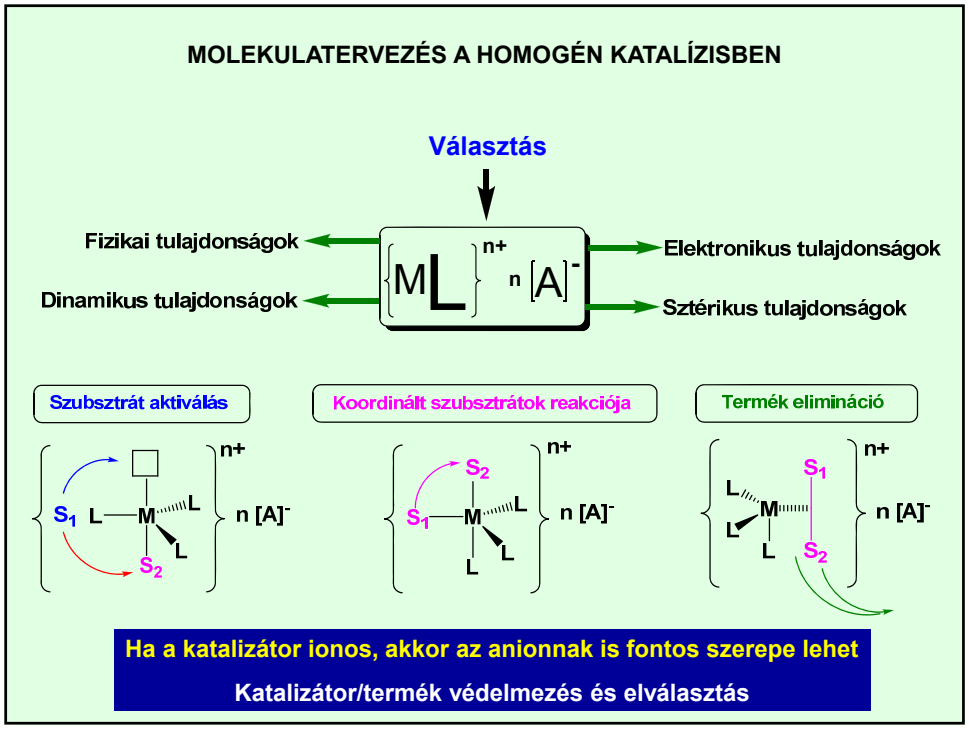


HOMOGÉN KATALÍZIS

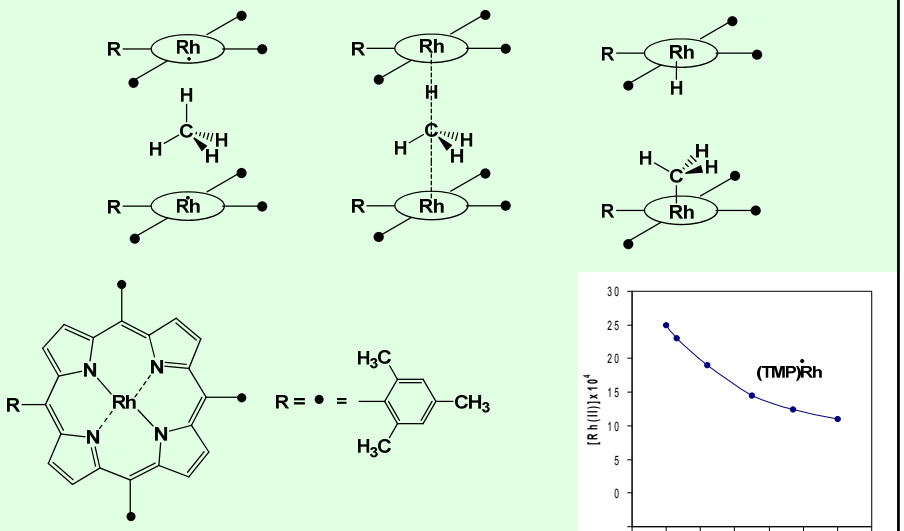
Előnyök
- **Közepes reakciókörülmények**
- **Magas aktivitás és szelektivitás**
- **A rendszerben jó a hőtranszfer**

Hátrányok
- **Nehéz a termék/katalizátor elválasztás/újrahasznosítás**
- **Termékszennyezés**
- **Folyamatos rendszerekben nehézkes alkalmazás**


AZ ÁLTALÁNOS KATALITIKUS CIKLUS
S1 + S2 ML_n P
Szubsztrát aktiválás
S1
ML_n
L
ML_n-1
S2
Szubsztrát aktiválás koordinált szubsztráton
S1—S2
ML_n+1
- L
+ L
M2L2n
Termék elimináció
P
Elválasztás Védelem
A koordinált szubsztrát reakciója
Mellékreakció
the last %s

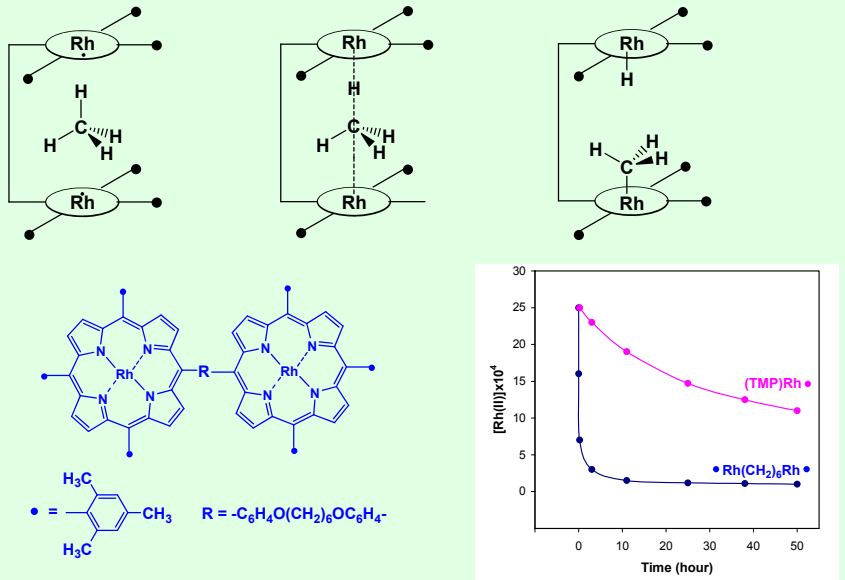

MOLEKULATERVEZÉS A HOMOGÉN KATALÍZISBEN
Választás
Fizikai tulajdonságok
Dinamikus tulajdonságok
Elektronikus tulajdonságok
Sztérikus tulajdonságok
Szubsztrát aktiválás
Koordinált szubsztrátok reakciója
Termék elimináció
Ha a katalizátor ionos, akkor az anionnak is fontos szerepe lehet
Katalizátor/termék védelmezés és elválasztás

METÁN AKTIVÁLÁS Rh-PORFIRINNEL



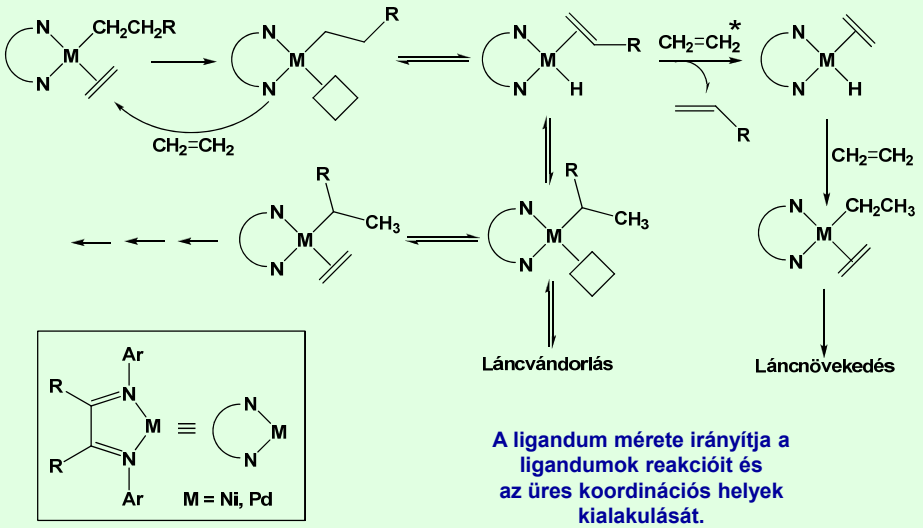
Sherry, A. E. and Wayland, B. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1259.

METÁN AKTIVÁLÁS Rh-PORFIRINNEL



Wayland, B.B. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7897.

KOORDINÁLT SZUBSZTRÁTOK REAKCIÓJA

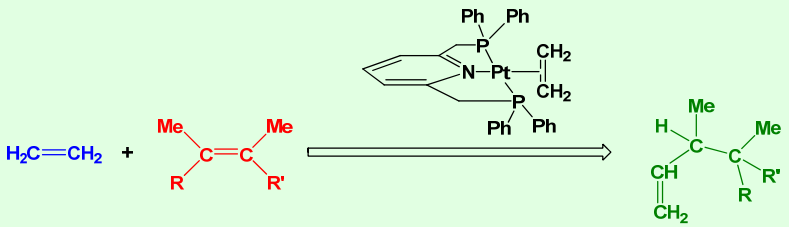


A ligandum mérete irányítja a ligandumok reakcióit és az üres koordinációs helyek kialakulását.

Brookhart, M. et al. *J. Amer. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6414.

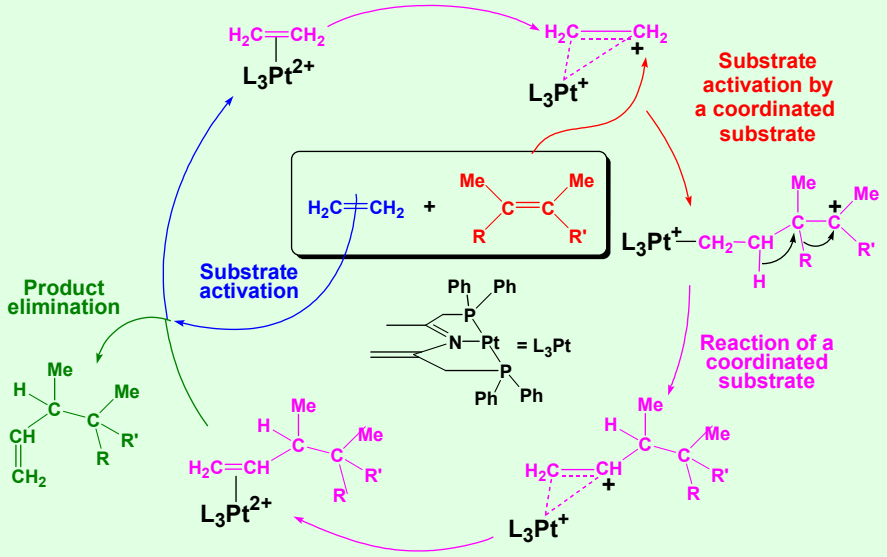
*Asszociatív helyettesítés

ETILÉN ÉS INTERNÁLIS OLEFIN KATALITIKUS KAPCSOLÁSA



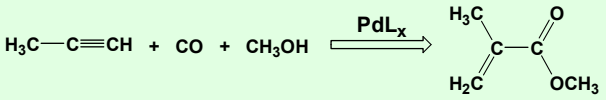
Vitagliano, A. et al. *J. Amer. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9038.

ETILÉN ÉS INTERNÁLIS OLEFIN KATALITIKUS KAPCSOLÁSA

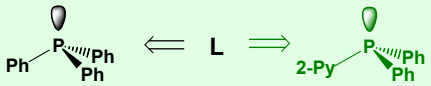


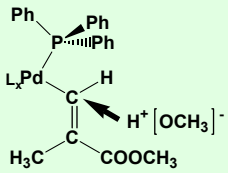
Vitagliano, A. et al. *J. Amer. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9038.

TERMÉK ELIMINÁLÁS

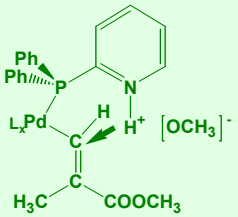


The rate-limiting step is the protonolysis of the palladium-alkenyl bond





0.1 mmol Pd; 115 °C; 10 h^{-1}

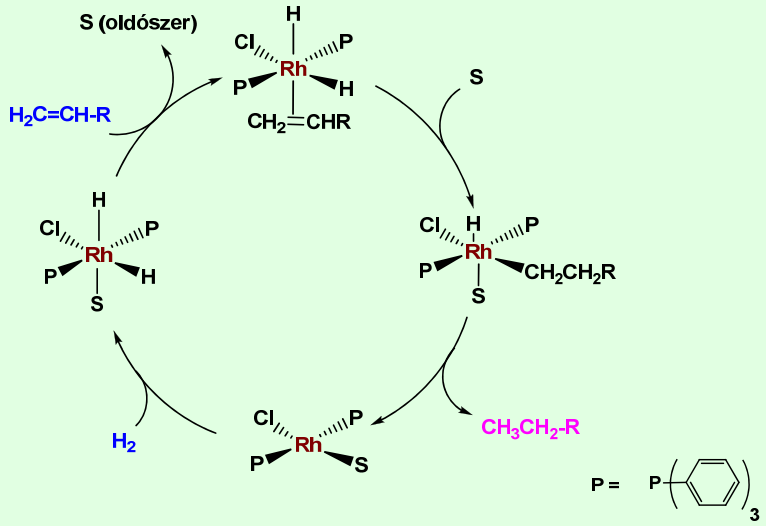


0.012 mmol Pd; 45 °C; 40 000 h^{-1}

Drent, E.; Arnoldy, P.; Budzelaar, P.H. M. *J. Organometal. Chem.* **1994**, *475*, 57.

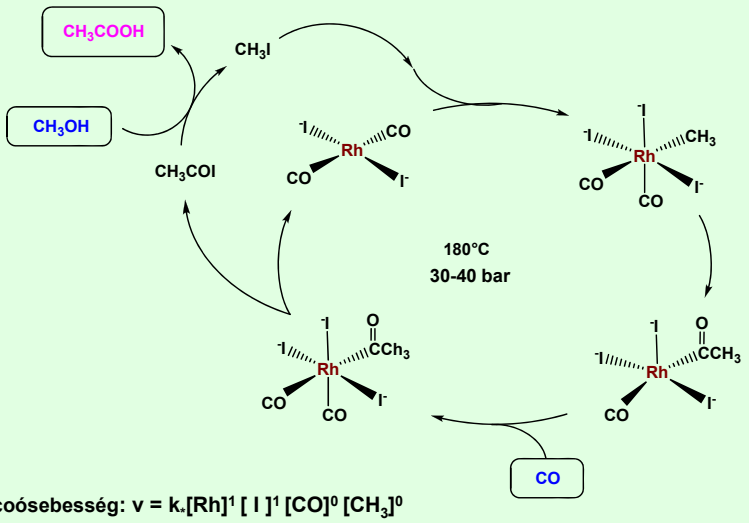
HOMOGÉN KATALÍZIS – PÉLDA 1

Az olefinek katalitikus hidrogénezése



HOMOGÉN KATALÍZIS – PÉLDA 2

Monsanto féle ecetsavgyártás

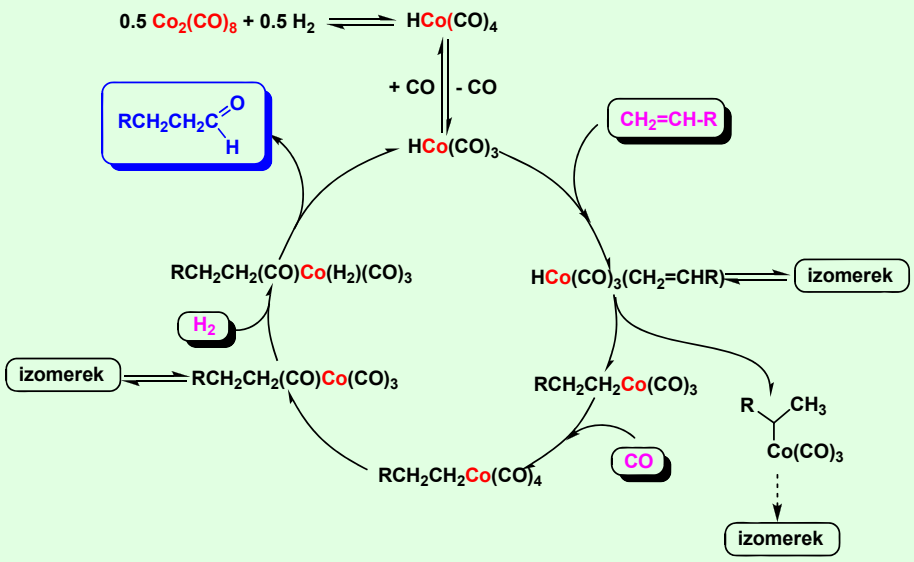


Reakcoósebesség: $v = k_r[Rh]^1 [I]^1 [CO]^0 [CH_3]^0$

[J.Hjorkjaer, V.W.Jensen *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1976**,**15**, 46.]

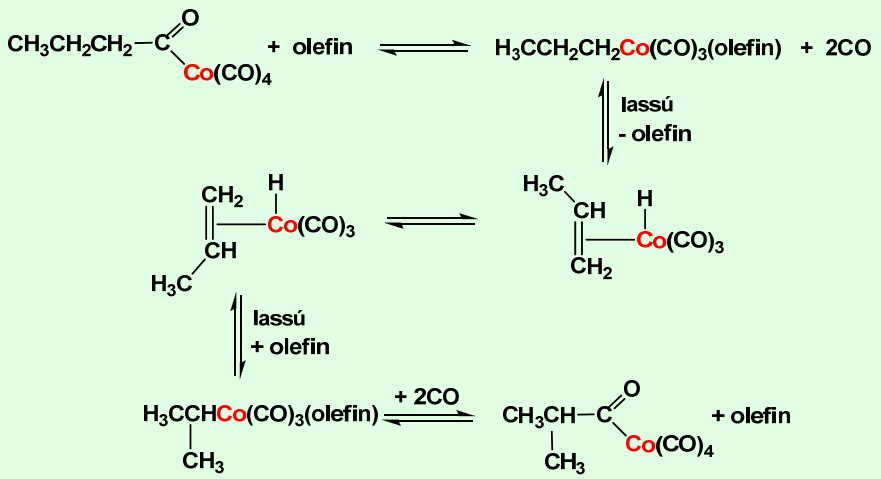
HOMOGÉN KATALÍZIS – PÉLDA 3

Az olefinek Co-katalizált hidroformilezése



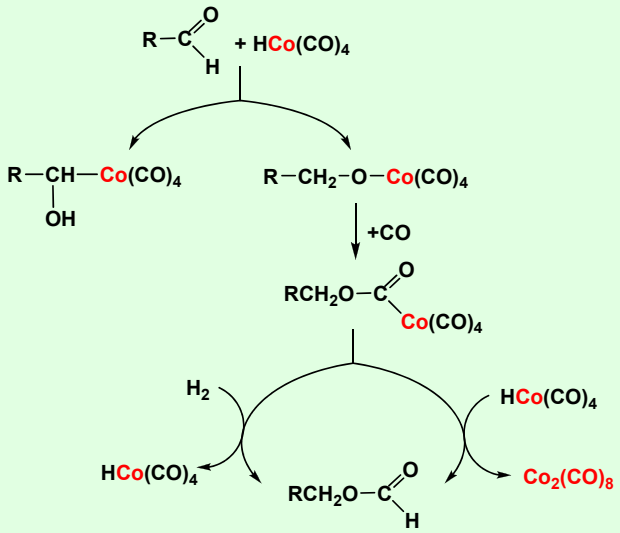
HOMOGÉN KATALÍZIS

Az olefinek Co-katalizált hidroformilezése
izomerizáció



HOMOGÉN KATALÍZIS

Az olefinek Co-katalizált hidroformilezése formát észter képződés

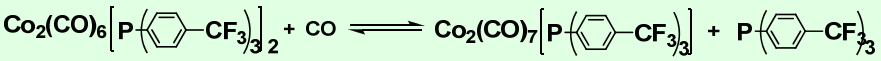


HOMOGÉN KATALÍZIS Co katalizált hidroformilezés

Ligandumhatás a katalizátor reakcióira

$$Co_2(CO)_6[P(C_4H_9)_3]_2 + CO \rightleftharpoons [Co(CO)_3[P(C_4H_9)_3]_2]^+[Co(CO)_4]^-$$

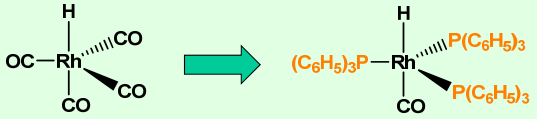
„bázikus" foszfin (+I effektusú csoport)
diszproporcionálódás Co(I)/Co(-I) sóképződés



„kevésbé bázikus" foszfin (-I effektusú csoport)
ligandum disszociáció

HOMOGÉN KATALÍZIS

Rh katalizált hidroformilezés



100-140°C

***n/i*: 1**

60-100°C

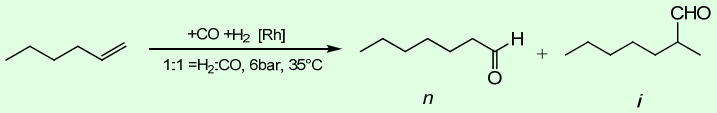
***n/i*: 11**

Sztérikus gátlás

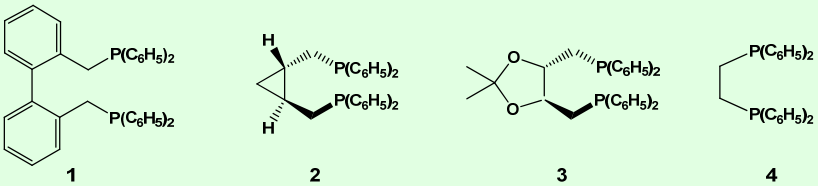
SZTÉRIKUS TULAJDONSÁGOK KATALIZÁTOR HANGOLÁS

HOMOGÉN KATALÍZIS - Rh katalizált hidroformilezés

Ligandum hatás a szelektivitásra

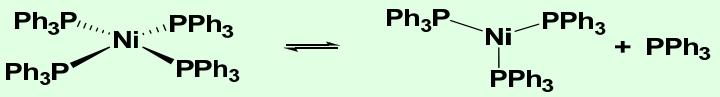


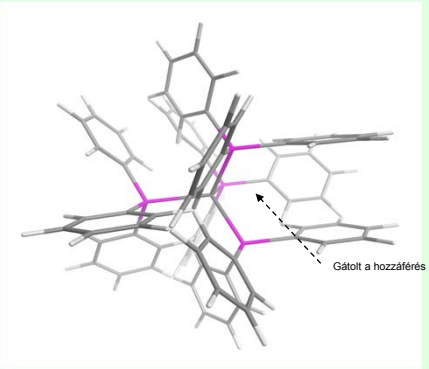
Difoszfin	turnover rate (mol aldehyde/mol Rh/h)	*n:i*	calculated (diphosphine)Rh bite angle
BISBI (**1**)	29.4	**66.5**	112.6
T-BDCP (**2**)	3.7	**12.1**	106.6
DIOP (**3**)	6.4	**8.5**	102.2
DIPHOS (**4**)	1.1	**2.1**	84.5

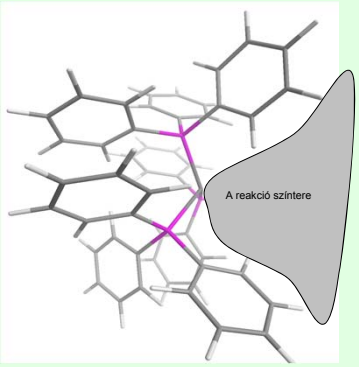


1 **2** **3** **4**

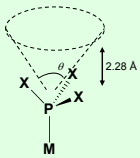
SZTÉRIKUS GÁTLÁS

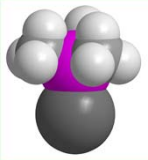


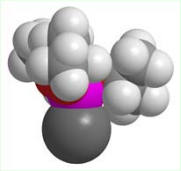


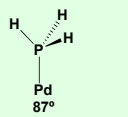


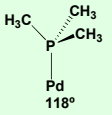
TOLMAN FÉLE KÚPSZÖG

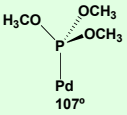


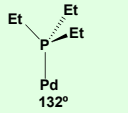


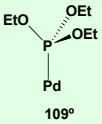


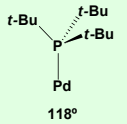


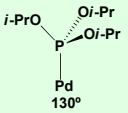


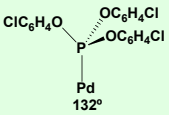


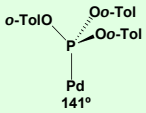






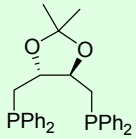




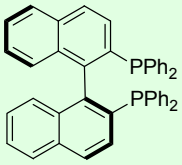


C. A. Tollman *Chem. Rev.* **1977**. 313

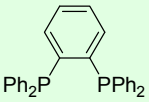
TOLMAN FÉLE KÚPSZÖG



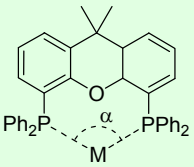
DIOP, α = 98º (5º)



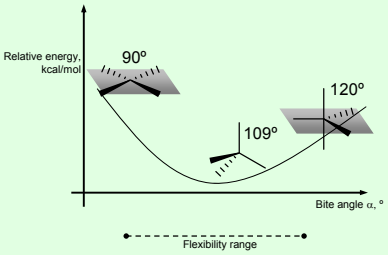
BINAP, α = 92º (3º)



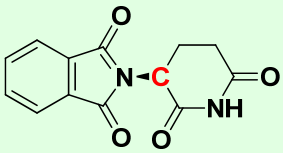
dpp-benzene, α = 83º (3º)

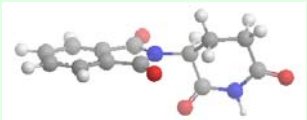


Xantphos, α = 112º
flexibility range 97º – 135º

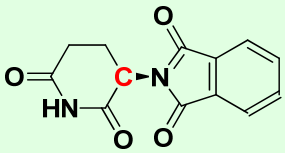


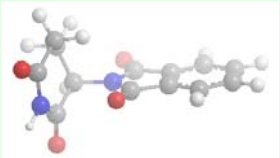
ASSZIMMETRIKUS LIGANDUMOK





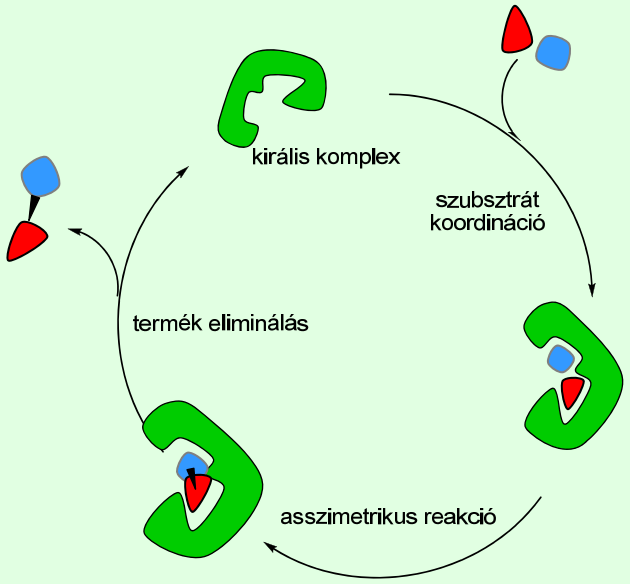
(*R*)-Thalidomide



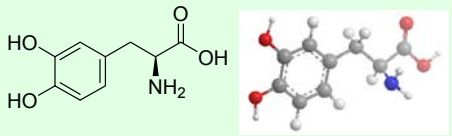


(*S*)-Thalidomide

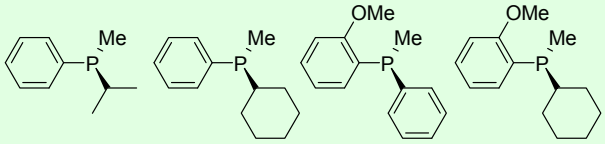
ASSZIMMETRIKUS KATALIZÁTOR



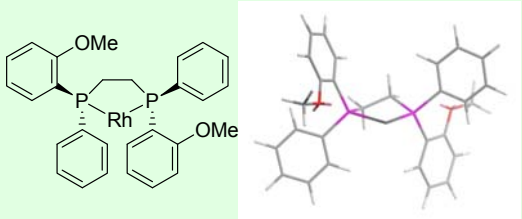
L-DOPA SZINTÉZIS



3,4-dihydroxy-L-phenylalanine (L-DOPA)

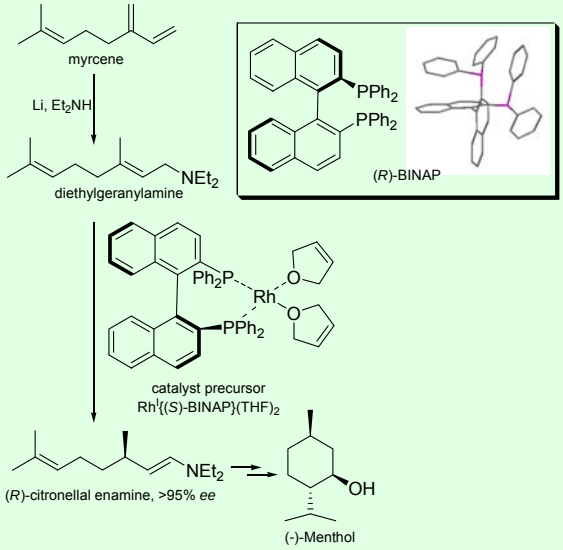


28% *ee* 32% *ee* 58% *ee* 88% *ee*

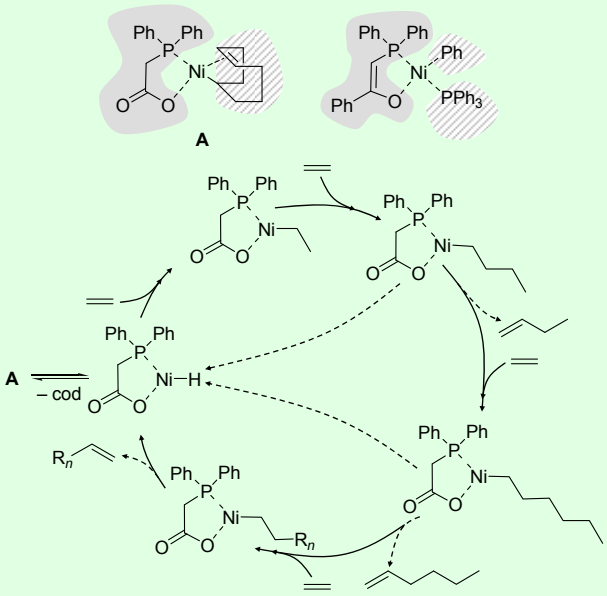


(*R*,*R*)-DiPAMP-Rh complex, 95% *ee*

MENTOL SZINTÉZIS

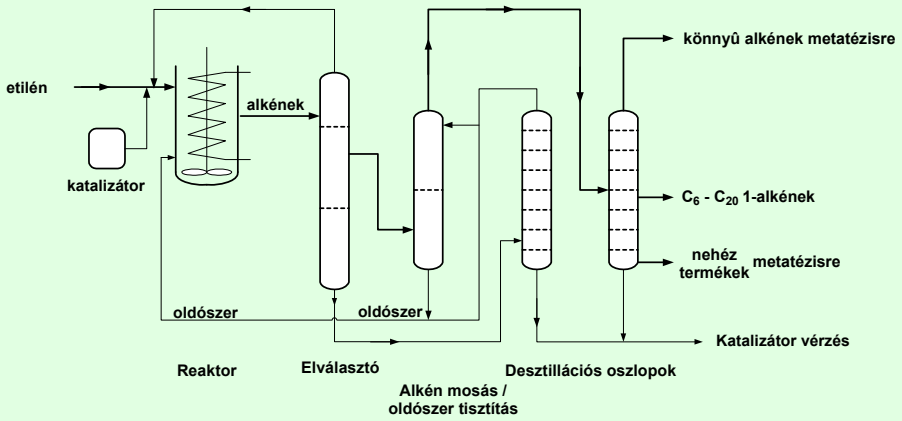


SHOP ELJÁRÁS



SHOP-ELJÁRÁS (SHELL HIGHER OLEFIN PROCESS)

$Ni(R_2PCH_2COOH)L_X$ 1,4-butándiol oldószerben, 80-120°C, 1500 psi etilén



A SHOP eljárást Prof. W. Keim fejlesztette ki, amely 1,4-butándiolt alkalmaz katalizátor fázisnak. A nikkel katalizátort a diol oldható R_2PCH_2COOH foszfin teszi oldhatóvá. Amíg az etilén jól oldódik a diolban, addig az alkének termék fázist alkotnak.

A tipikus SHOP üzem mérete 250,00 tonna termék évente.

FLUOROS ARANY KOMPLEXEK

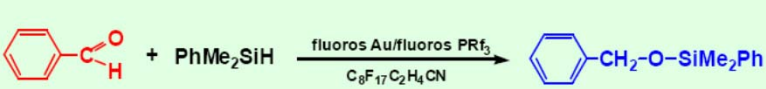
$$[AuCl(tht)] + P(C_3H_6C_8F_{17})_3 \xrightarrow[-(tht)]{dry\ CH_2Cl_2,\ RT} [AuCl\{P(C_3H_6C_8F_{17})_3\}]$$

$$[AuR(L)] + P(C_3H_6C_8F_{17})_3 \xrightarrow[-(L)]{dry\ CH_2Cl_2,\ RT} [AuR\{P(C_3H_6C_8F_{17})_3\}]$$

$R = C_6F_5$; L = tht
R = Mes; $L = AsPh_3$

$R = C_6F_5$,
R = Mes

ALKALMAZÁS A ALDEHIDEK HIDROSZILILEZÉSÉBEN



Lantos, D.; Contel, M.; Larrea, A.; Szabó, D.; Horváth, I. T. *QSAR & Comb. Sci.* **2006**, *25*, 719.
Lantos, D.; Contel, M.; Sanz, S.; Bodor, A.; Horváth, I. T. *J Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 1799

KÖRNYEZETVÉDELMI PROBLÉMÁK

Mivel a legtöbb fluoros vegyület maradandó (persistent), az iparilag alkalmazható vegyületek toxicitásának minnél alacsonyabbnak kell lennie.

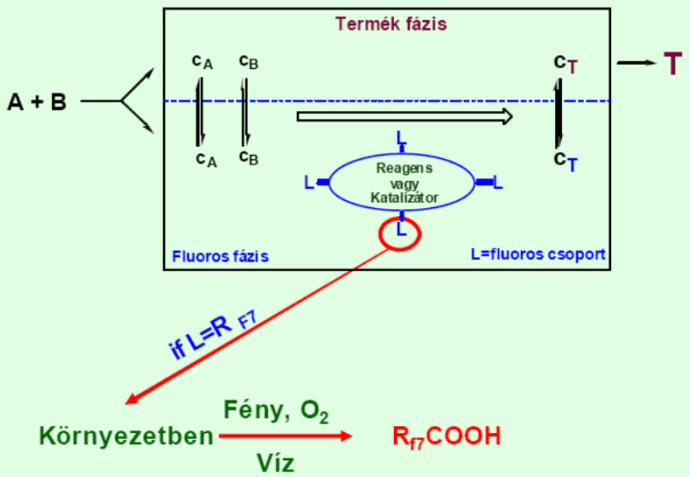
A fluoros anyagok környezetbe való jutását csökkenteni lehet magas forráspontú vegyületek alkalmazásával.

A legtöbb fluoros oldószer nem toxikus és néhánynak orvosi alkalmazása is megvalósult (pl. lélegezteto folyadék).

A perfluorooktil szulfonátot (Rf_8SO_3H, PFOSz) felületvédelemre és kezelésre alkalmaztak - 2000-3000 t/év volt a termelés. A PFOSz fele még 4 év után is az emberben megtalálható. A 3M cég 2000 végén megszüntette a termelését.

A teflon gyártásában alkalmazott perfluorooktán sav (Rf_7COOH, PFOS) fejlodési rendellenességek és májrák kialakulását okozhatja. A DuPont cég szuperkritikus szén dioxiddal helyettesítette.

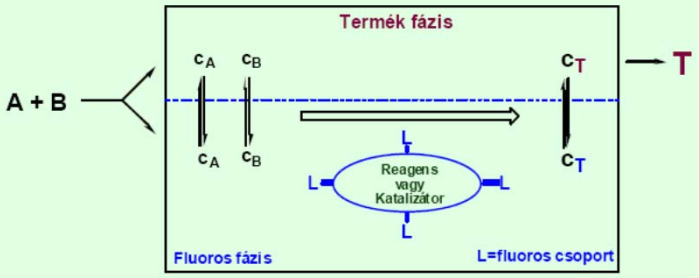
FLUOROS KATALIZÁTOR VESZTÉS A TERMÉKBE OKOZHAT-E KÖRNYEZETVÉDELMI PROBLÉMÁT?



Környezetben $\xrightarrow[\text{Víz}]{\text{Fény, } O_2}$ $R_{f7}COOH$

Perfluoroheptil csoportot nem szabad használni!

TERVEZÉSI SZEMPONTOK A KÖRNYEZETÉRT



A leghatékonyabb csoportok lineáris vagy elágazó láncú hosszú perfluoroalkil láncok, amelyek tertalmazhatnak heteroatomokat is.

Hogyan váltsuk ki a perfluoroheptil csoportot?

Horváth, I. T. and Rábai, J. *Science* **1994**, *266*, 72 and Horváth, I. T. Acc. Chem. Res. **1998**, *31*, 641.

MAGAS FLUOROS MEGOSZLÁS ÉRHETO EL RÖVID ÉS HOSSZÚ PERFLUOROALKIL CSOPORTOK KOMBINÁCIÓJÁVAL

	P		*P*
$CF_3C(CF_3)_2O-CH_2CH_2NH_2$	0.87	$C_8F_{17}CH_2CH_2CH_2NH_2$	2.20
$CF_3C(CF_3)_2O-CH_2CH_2NHMe$	0.92	$C_8F_{17}CH_2CH_2CH_2NHMe$	2.43
$CF_3C(CF_3)_2O-CH_2CH_2NMe_2$	1.40	$C_8F_{17}CH_2CH_2CH_2NMe_2$	3.93
$CF_3C(CF_3)_2O-CH_2CH_2NH-CH_2CH_2-OC(CF_3)_2CF_3$	6.15	$[C_8F_{17}CH_2CH_2CH_2]_2NH$	30.0
$CF_3C(CF_3)_2O-CH_2-CH_2NH-CH_2CH_2CH_2-C_8F_{17}$	14.75	$[C_8F_{17}CH_2CH_2CH_2]_2NMe$	37.7

Z. Szlávik et al. *J. Fluorine Chem.*, 2001, **108**, 7-14

TERVEZÉSI SZEMPONTOK A KÖRNYEZETÉRT

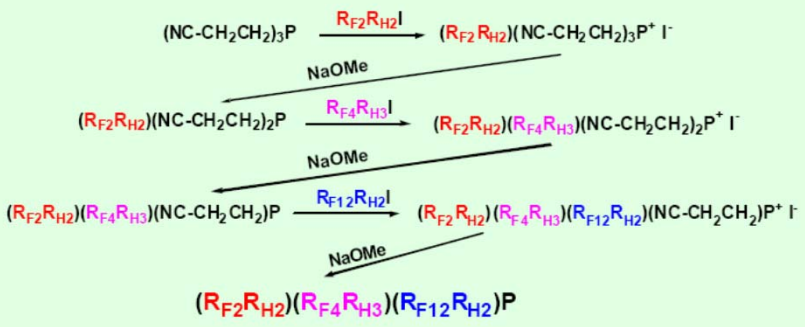
A C_{10+} perfluoroalkil csoport eredményezhet jó megoszlást, de jelentosen emeli a móltömeget.

A rövidebb (C_1-C_4) és hosszabb (C_{10+}) perfluoroalkil csoportok eredményezhetnek iparilag is elfogadható megoszlást.

A biofelhalmozódást is lehet csökkenteni a rövidebb (C_1-C_4) és hosszabb (C_{10+}) perfluoroalkil csoportok alkalmazásával.

Az Amerikai Környezetvédelmi Minisztérium (EPA) szerint a perfluorobutil szulfonát (Rf_4SO_3H, PFBSz) biztonságosnak (safe) tekintheto!!!!!

A (Perfluoroetil-etil)(perfluorobutil-propil)-(perfluorododecil-etil)-foszfin moduláris szintézise



Dr. Vlád Gábor

Vlád, G.; Richter, F.; Horváth, I. T. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4559.

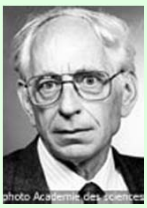
METATHESIS DANCES

IN HONOUR OF THE
2005 NOBEL PRIZE WINNERS IN CHEMISTRY

BY THE
KEREPESI KISVIRÁG GYERMEK TÁNCSOPORT
(SMALL FLOWER CHILDREN DANCE GROUP – KEREPES, HUNGARY)

Eötvös University
Budapest, Hungary
December 1, 2005

2005 NOBEL PRIZE WINNERS IN CHEMISTRY

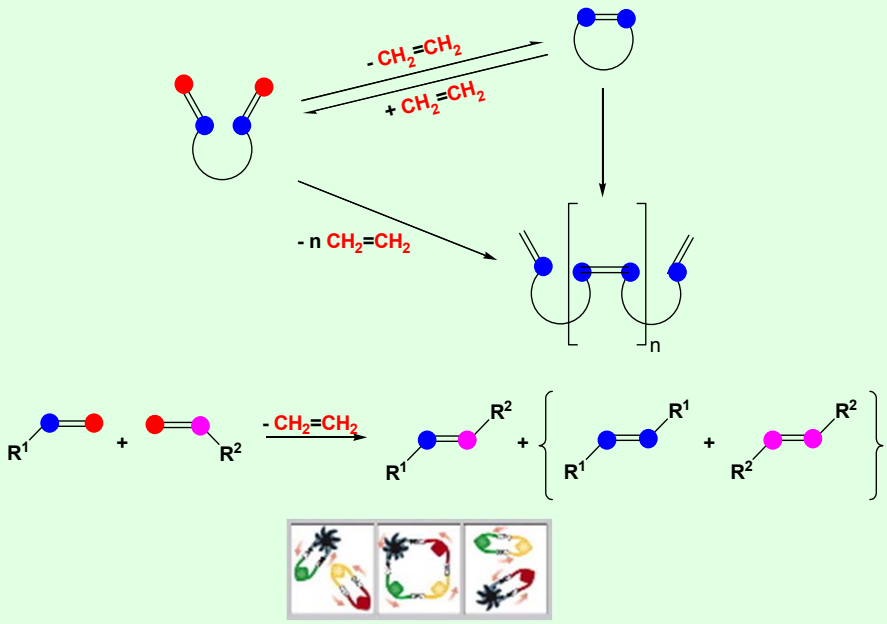


Yves Chauvin
Institut Français du Pétrole
Rueil-Malmaison, France

Robert H. Grubbs
California Institute of Technology
Pasadena, California, USA

Richard R. Schrock
Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, Massachusett, USA

METATHESIS



http://nobelprize.org/chemistry/laureates/2005/animation.html

A FÉM KERES EGY KARBÉNT

A FÉM MEGNÉZI A KARBÉNT

A FÉM-KARBÉN KOMPLEX

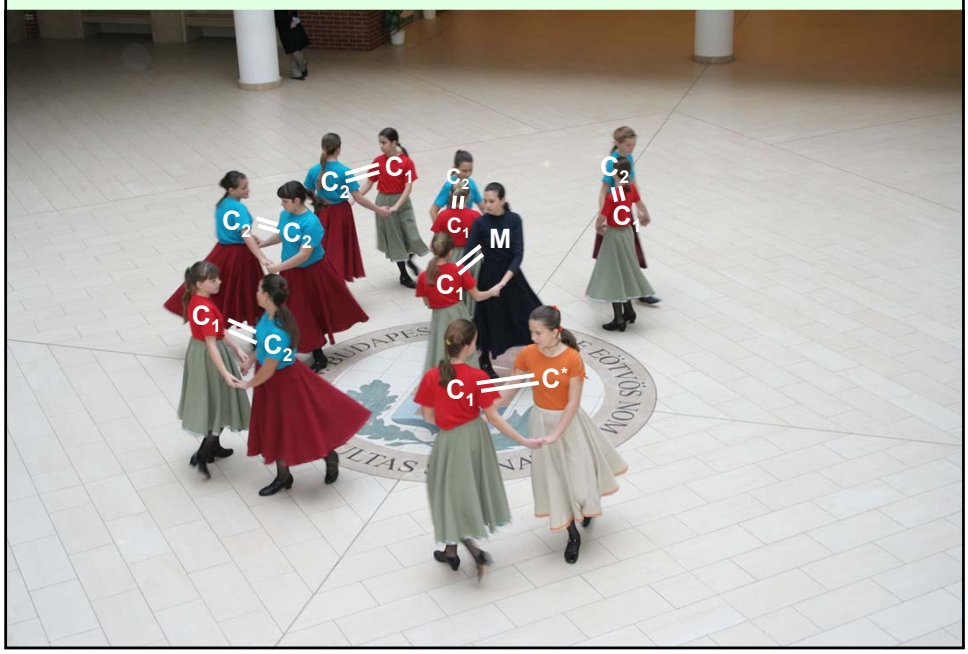
A FÉM-KARBÉN KOMPLEX ÉS AZ OLEFINEK/OLEFINEK TÁNCRA KÉSZEK

METATHESIS TÁNC

METATHESIS TÁNC

METATHESIS TÁNC

METATHESIS TÁNC



HELLO FROM BUDAPEST!

2010 NOBEL PRIZE WINNERS IN CHEMISTRY

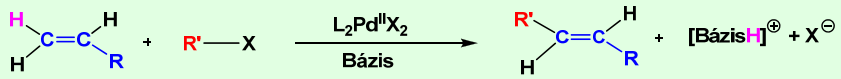
Richard F. Heck
University of Delaware, USA

Ei-ichi Negishi
Purdue University, West Lafayette, IN, USA

Akira Suzuki
Hokkaido University, Sapporo, Japan

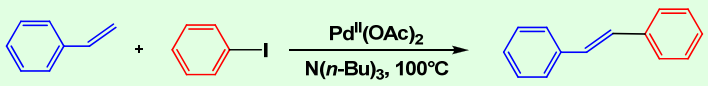
A HECK REAKCIÓ

Általános reakció

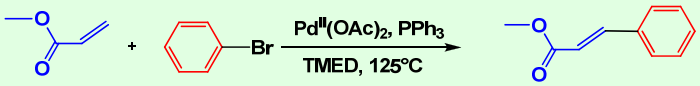


R. F. Heck *Org. React*. **1982**, *27*, 345

Példák

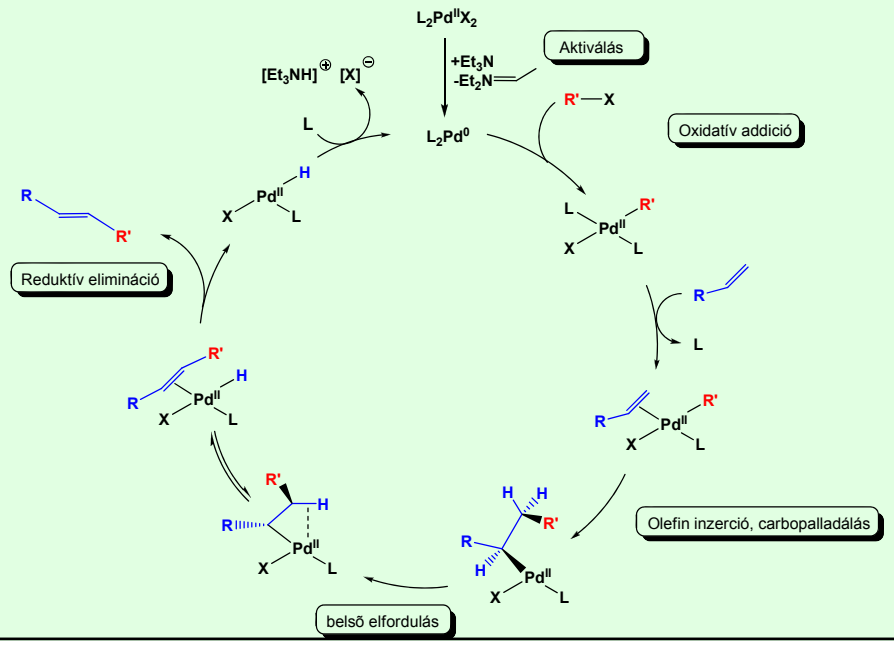


R. F. Heck *J. Org. Chem*. **1972**, *37*, 2320

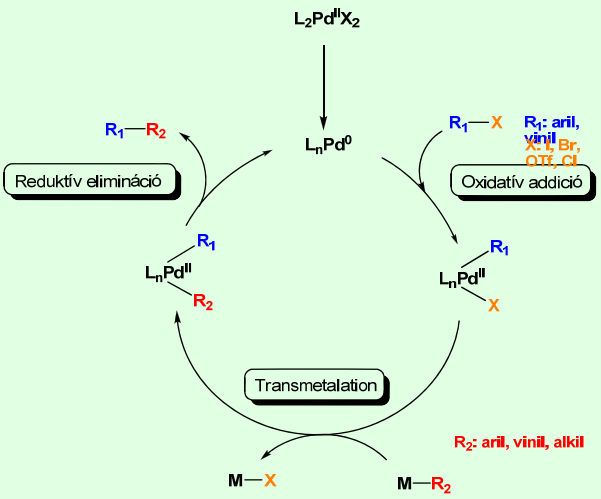


R. F. Heck *J. Am. Chem. Soc*. **1974**, *96*, 1133

A HECK REAKCIÓ MECHANIZMUSA



KERESZTKAPCSOLÁSI REAKCIÓK



Kumada: Ni(0), Pd(0)
M: MgX, Li

Negishi: Ni(0), Pd(0)
M: ZnX, Al(*i*-Bu)$_2$

Suzuki: Pd(0)
M: BX_2 (borán)

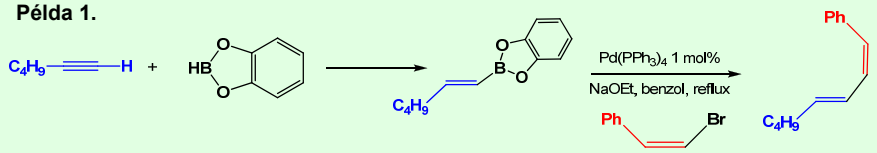
Hiyama: Pd(0)
M: SiR_3

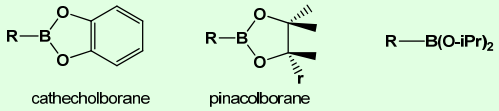
Sonogashira: Pd(0)
M: Cu

Stille: Pd(0)
M: SnR_3

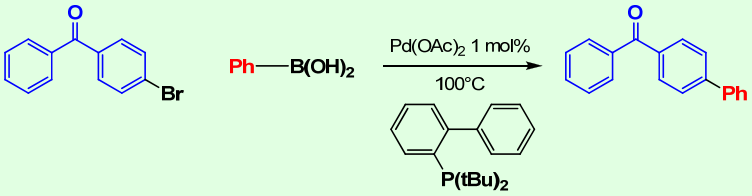
SUZUKI KAPCSOLÁS

Példa 1.





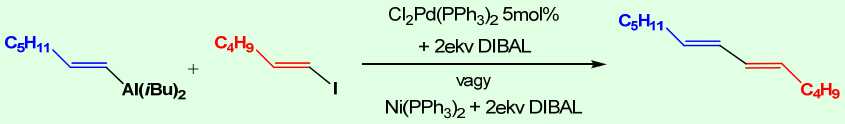
Példa 2.



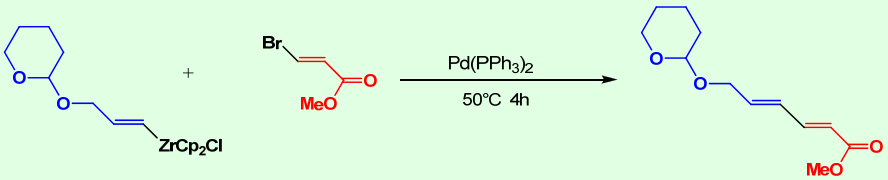
Buchwald *ACIEE* **1999** (38) 2413.
Buchwald *JACS* **1999** (121) 9550

100,000,000 TN in 24h* !!!

NEGISHI KAPCSOLÁS



Negishi *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6729



Negishi *Tetrahedron Letters*. **1982**, *15*, 340.

A FENNTARTHATÓ VEGYIPAR KIHÍVÁSAI

Kőolaj, kőszén és földgáz alapú energia kiváltása

Hidrogén gazdaság (előállítás, tárolás, és szállítás)
Fenntartható folyadék (metanol, etanol, stb.) gazdaság

Szén-tartalmú anyagok termelése megújjuló alapanyagokból

Olcsó H_2

Szén-dioxid (CO_2)

Szénhidrátok ($C_6H_{12}O_6$) ← A természet alkalmazása CO_2 átalakításra

A környezetszennyezés molekuláris szintű megelőzése

Zöld kémia

AZ IDEÁLIS FENNTARTHATÓ FOLYADÉK ENERGIA TERMELÉSHEZ ÉS SZÉN-ALAPÚ KÉMIÁHOZ

Lehet alkalmazni energia és szén-alapú termékek termelésében

Megújjuló

Könnyen és biztonságosan lehet tárolni és szállítani a földön nagy mennyiségben
- alacsony az olvadáspontja
- magas a forráspontja
- jól érezhető és kellemes illatú a könnyű és egyértelmű felismeréshez

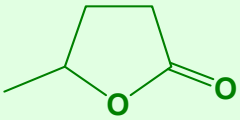
Alacsony toxicitású

Megfelelő vizoldhatóság a természetes lebontáshoz.

γ-VALEROLAKTON: EGY LEHETSÉGES FENNTARTHATÓ FOLYADÉK

	Metanol	Etanol	MTBE	γ-Valerolakton	2-Me-THF
Mólsúly (g/mol)	32.04	46.07	88.15	100.12	86.13
C (w%)	37.5	52.2	66.1	60	69.7
H (w%)	12.6	13.1	13.7	8	11.6
O (w%)	49.9	34.7	18.2	32	18.7
Forráspont (°C)	65	78	55	207-208	78
Olvadáspont (°C)	-98	-114	-109	-31	-136
Sűrűség (°C)	0.7910	0.8	0.74	1.05	0.86
Lobbanáspont (°C)	11	17	-33	96	-11
LD_{50}, orális-patkány (mg/kg)	5628	7060	4800	8800	N/A
LD_{50}, belélegzés-patkány (ppm)	64000/4h	20000	23576	N/A	6000

Előfordul a természetben, gyakran használják adalékként az élelmiszeriparban és kellemes illata van .

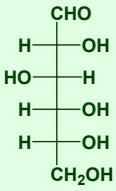


Hasan Mehdi

SZÉMHIDRÁTOK KATALITIKUS ÁTALAKÍTÁSA

Dr. Andrea Bodor

Dr Laszlo T .Mika



$$+ H_2 \xrightarrow{\text{CATALYST}} H(CH_2)_6H + 6\ H_2O$$

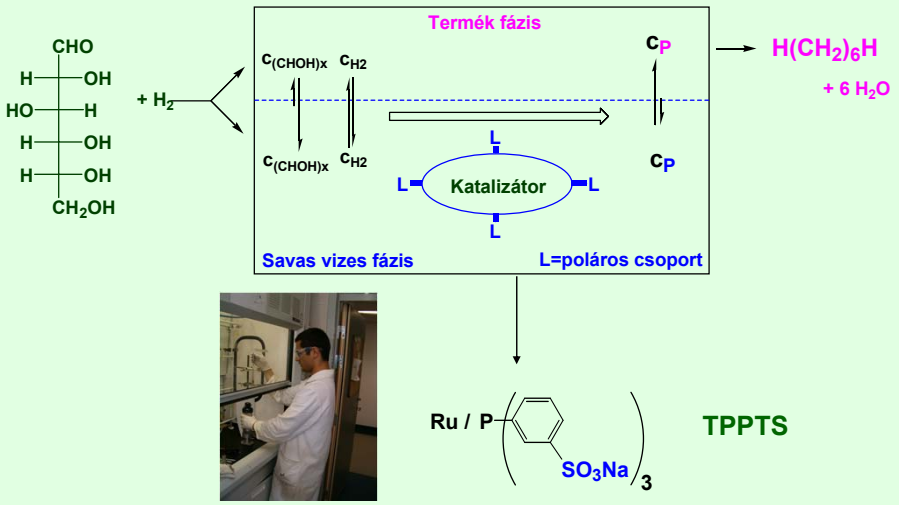
Hidrogen Gazadságból

Katalitikus dehidratálás és hidrogénezés kombinációja

Szénhidrátok vizoldhatók.
A termék nem oldódik vízben.
Víz a melléktermék.

→ Vizes két-fázisú katalizis

SZÉNHIDRÁTOK KONVERZIÓJA VÍZ-OLDHATÓ KATALIZÁTORRAL



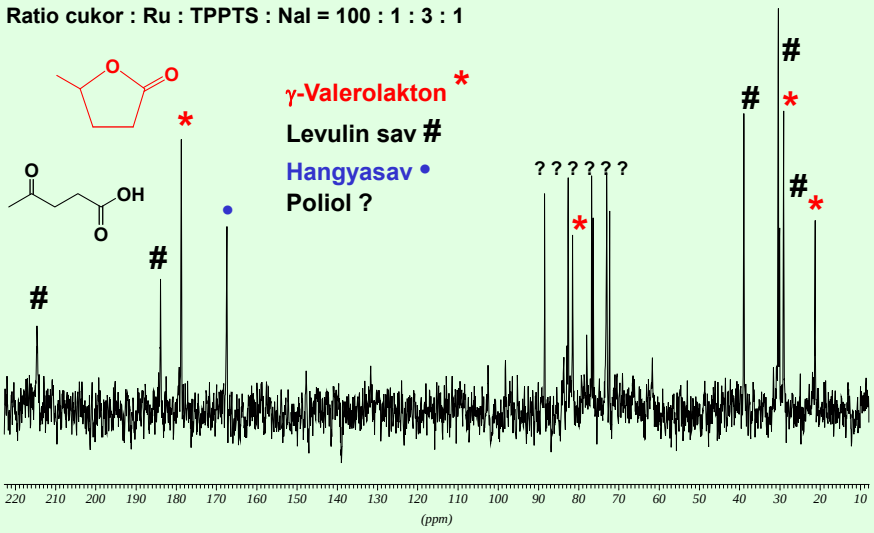
TPPTS

ASZTALI CUKOR KATALITIKUS KONVERZIÓJA

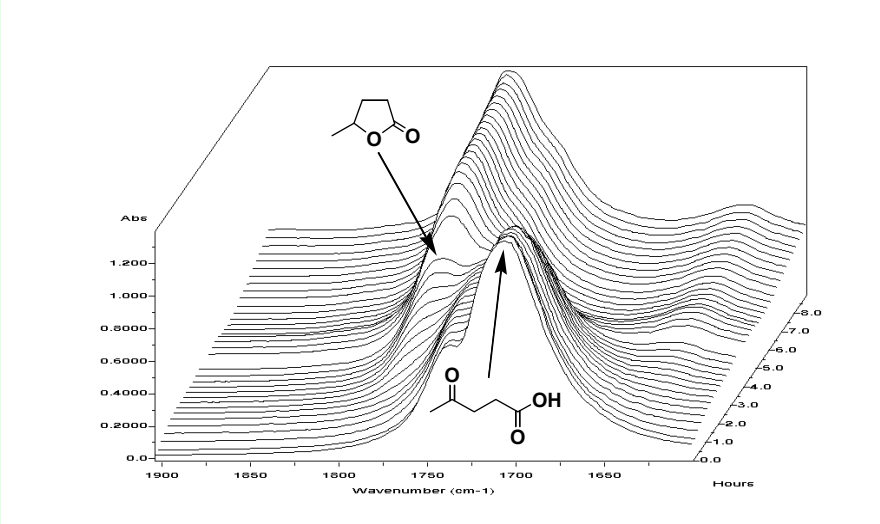
$C_{12}H_{22}O_{11}$ = 0.6M; H_2SO_4 = 1.8M; $RuCl_3$ = 0.006mM; TPPTS = 0.02mM; NaI = 0.008mM

85 bar H_2, 4h at 140°C.

Ratio cukor : Ru : TPPTS : NaI = 100 : 1 : 3 : 1



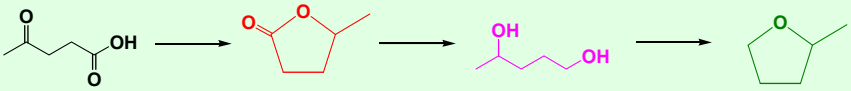
LEVULIN SAV REDUKCIÓJA



NINCS OLDÓSZER

0.377 mmol $Ru(acac)_3$, 1.885 mmol NH_4PF_6, 3.77 mmol PBu_3, 588 mmol Levulin sav, H_2 80 bar; 8 óra 135°C-on

LEVULIN SAV REDUKCIÓJA



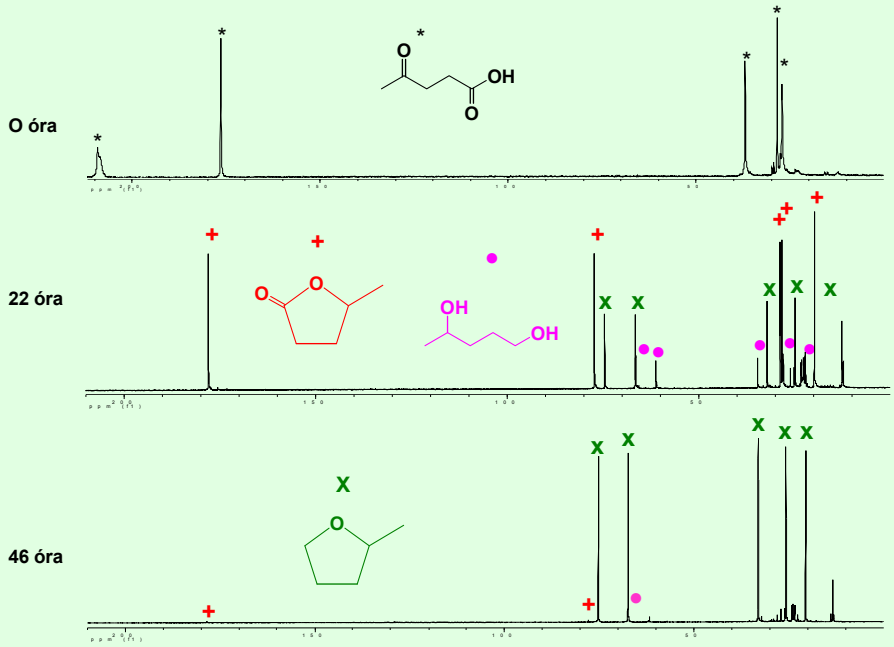
levulin sav (LA)	γ-valerolakton (GVL)	1,4-pentándiol (PDO)	2-metiltetrahidrofuran (2MTHF)

NINCS OLDÓSZER

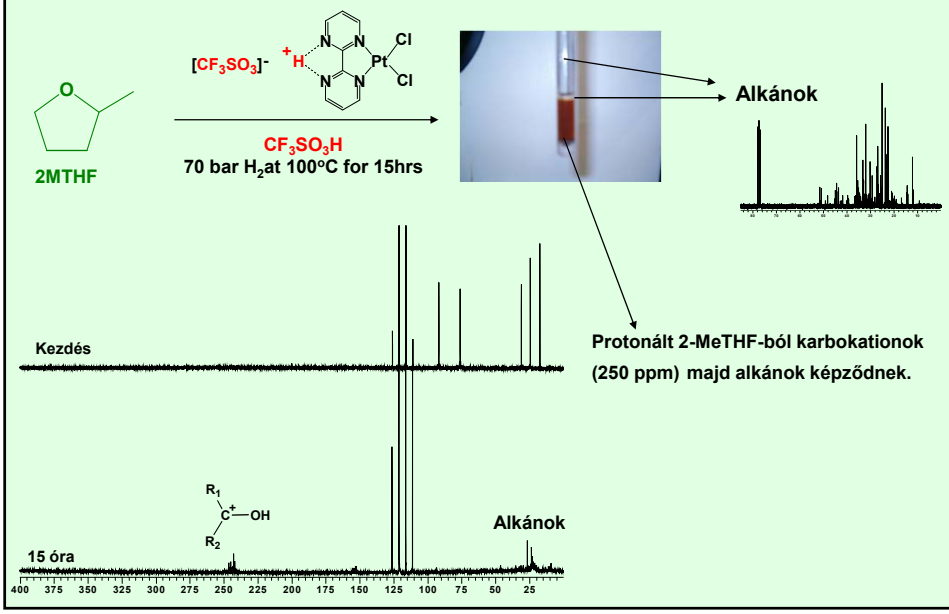
$Ru(acac)_3$	9.6mg	(24 μmol)
NH_4PF_6	68.2mg	(418 μmol)
PBu_3	210 μl	(855 μmol)
Levulinic acid	1.121g	(9.65 mmol)

80 atm H_2
4h + 7x6 óra at 200°C

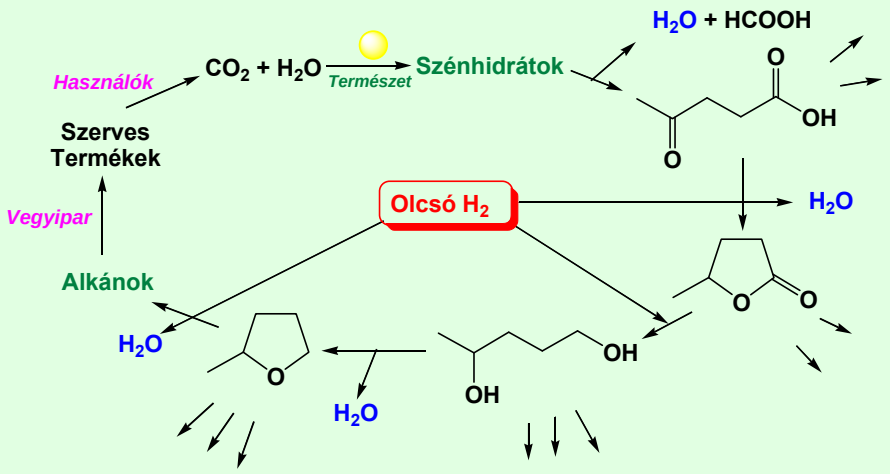
REDUCTION OF LEVULINIC ACID TO 2-METHYLTETRAHYDROFURANE



2-METILTETRAHIDROFURAN HIDROGÉNEZÉSE



OXIGENÁTOK ÉS SZÉNHIDROGÉNEK FENNTARTHATÓ SZINTÉZISE



TRANSZFER HIDROGÉNEZÉS

- Hidrogénezés egy típusa, H_2 gáz helyett más <u>hidrogén-donort</u> használ:
  - egy- és kétértékű alkoholok (izopropanol)
  - hangyasav (HCOOH), formiátok (HCOONa)
- <u>Katalizátor:</u>
  - Leggyakrabban használt fémek: Ru, Rh, Ir, Pd, Ni, Co …
  - Legáltalánosabb ligandumok: BINAP, bipiridin, CO, Cp, Cp* (szendvics vagy félszendvics)
- <u>Előnyök:</u>
  - olcsóbb hidrogénforrás
  - enyhébb reakciókörülmények (alacsonyabb p, T)
  - reakciók általában gyorsabbak

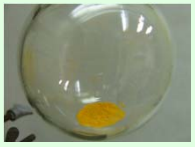
Joo,F.: *Aqueus Organometallic Catalysis*, Kluwer Academic Publishers, **2001,** 102.

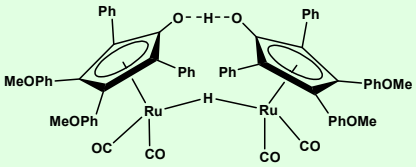
A LEVULINSAV TRANSZFER HIDROGÉNEZÉSE

- Katalizátor: $[(\eta^6\text{-}C_6Me_6)Ru(bpy)(H_2O)]SO_4$
- Reakciókörülmények: N_2 atm., HCOONa / H_2O, pH = 4,0 , 70°C, 18 h
- Arányok: LA / HCOONa / katalizátor = 200 : 6000 : 1

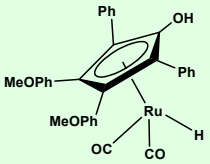
  →alacsony hozam: GVL (25%), 1,4-pentanediol (25%) és 2-MeTHF (1%)

A Shvo-katalizátor prekurzor*:



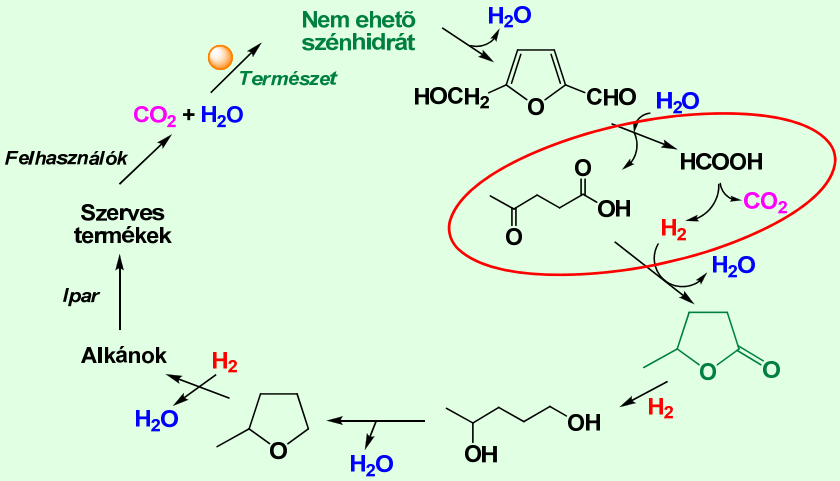


A Shvo-katalizátor:



*Y. Shvo, E. Salanu, N. Menashe: *Journal of Organometallic Chemistry* **1996**, *514*, 97.

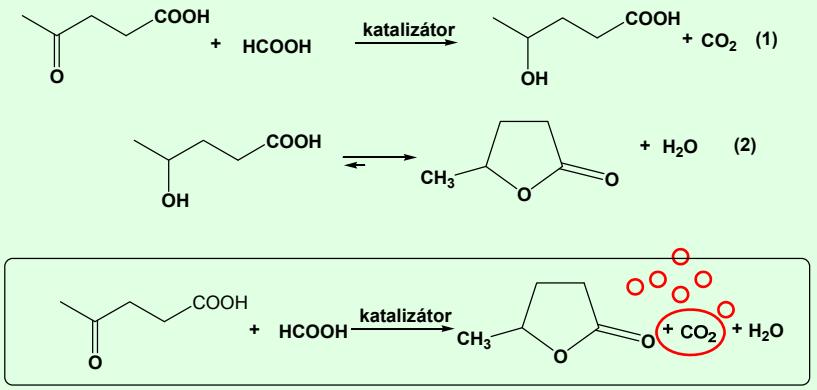
γ-VALEROLAKTON, MINT FENNTARTHATÓ FOLYADÉK



Mehdi, H.; Fábos, V.; Tuba, R.; Bodor, A.; Mika, L. T.; Horváth, I. T. *Top. Catal.*, **2008,** *48*, 49.

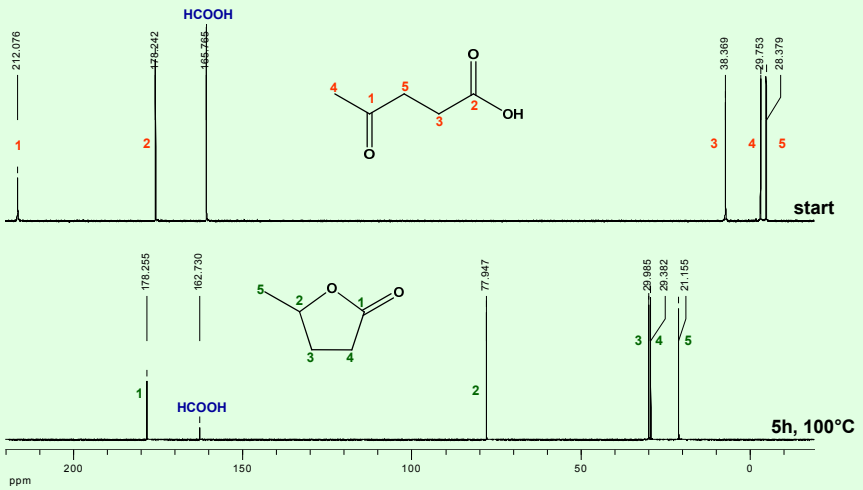
A LEVULINSAV KATALITIKUS TRANSZFER HIDROGÉNEZÉSE HANGYASAVVAL

- Hidrogén forrás: hangyasav (HCOOH)
- Hőmérséklet: 100˚C
- Egyszerű rendszer, nincs szükség nátrium-formiátra (és vízre), mert:



EREDMÉNYEK I.

LA *(eqv)*	HCOOH *(eqv)*	KATALIZÁTOR *(eqv)*	T / °C	t / h	Megjegyzés
1	-	1/400	100	10	Nincs reakció
1	1.1	-	100	10	Nincs reakció
1	1.0	1/1200	100	7	~70% GVL
1	1.5	1/1200	100	6	~100% GVL
1	2.0	1/1200	100	5	~100% GVL
1	2.0	1/1800	100	7	~100% GVL
1	2.5	1/1800	100	6	~100% GVL
1	3.0	1/1800	100	5	~100% GVL
1	3	1/2500	100	10	~100% GVL
1	5	1/5000	125	5	~50% GVL

^{13}C-NMR SPEKTRUM A REAKCIÓELEGYRŐL

n(LA) : n(HCOOH) : n (katalizátor) = 1 : 1.7 : 1/1200