

**ПОЄДНАННЯ
ДЕКІЛЬКОХ
ВЛАСТИВОСТЕЙ У
КАТАЛІЗІ**

Каталіз – прискорення хімічної реакції

Відбувається за рахунок зниження енергії активації реакції, але термодинамічні характеристики самої реакції не змінюються.

Як правило, каталітичне перетворення молекул відбувається на певному каталітичному центрі

Зміна каталітичної активності досягається:

- шляхом зміни будови або електронної будови самого активного центру**
- шляхом зміни “умов доступу” до активного центру**

Можливі наслідки поєднання каталітичної активності з “іншими функціями”

Обмеження по розміру субстрату

Асиметричний (хіральний) каталіз

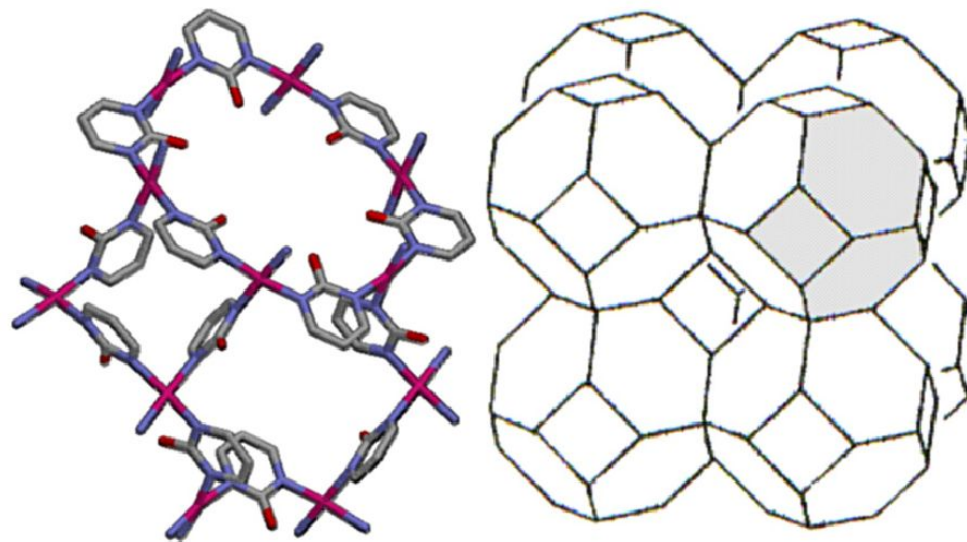
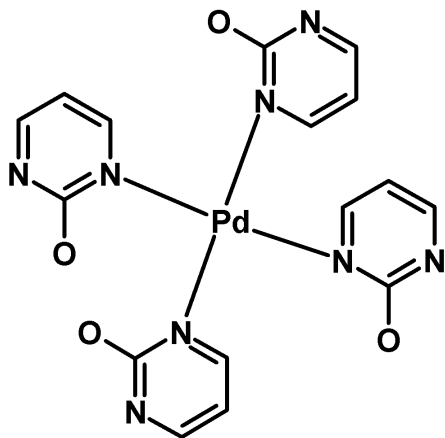
Фотосенсібілізація реакцій завдяки фоточутливості каталізатору

“Ефект клітини” (не завжди каталіз, але результат часто подібний)

ОБМЕЖЕННЯ ПО РОЗМІРУ СУБСТРАТУ

Каталітичні властивості ПКП на основі паладію(II) з аніоном 2-гідроксіпіримидину

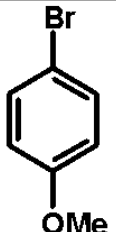
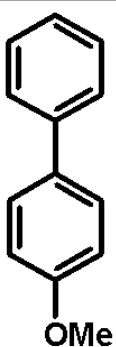
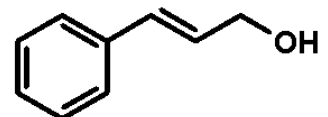
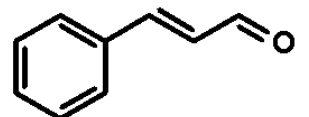
Ф. Х. Llabrés і Xamena, А. Абад, А. Corma, Н. Гарсія *J. Catalysis* 250 (2007) 294

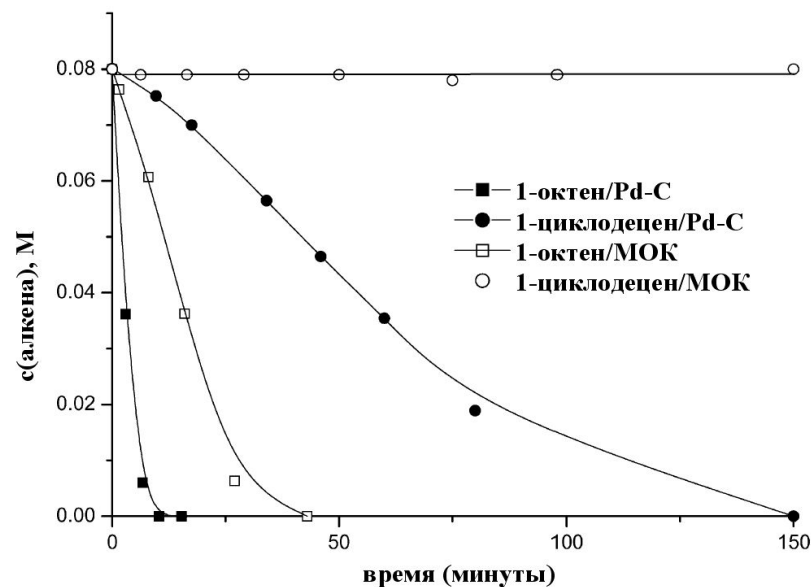


«Вікна» і порожнини: 4,8 і 8,8 А

РЕАКЦІЇ

- окиснення спиртів киснем повітря
- реакція Сузукі (утворення зв'язку С-С)
- гідрування олефінів

Субстрат	Продукт	% конверсії	% селективності
		85 (5 г, 150 °С)	99
		74 (5 г, 150 °С)	99
		87 (48 г, 25 °С)	96
		90 (48 г, 25 °С)	98
		99 (20 г, 90 °С)	74
1-октен	<i>n</i>-октан	99 (40 хв, 35 °С)	59
циклодецен	циклодекан	0 (5 г, 35 °С)	–



На відміну від гідрування алкенів на палладії, нанесеному на активоване вугілля, при використанні ПКП проявляється селективність завдяки обмеженню по розміру молекул субстрату

ОБМЕЖЕННЯ ПО РОЗМІРУ СУБСТРАТУ

Каталітичні властивості $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$

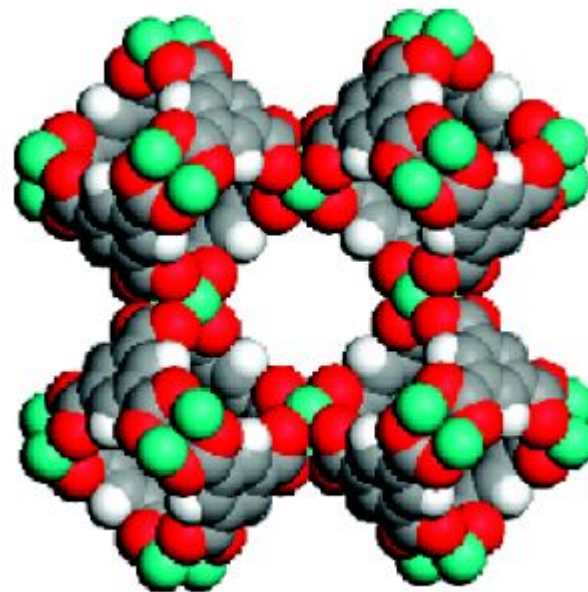
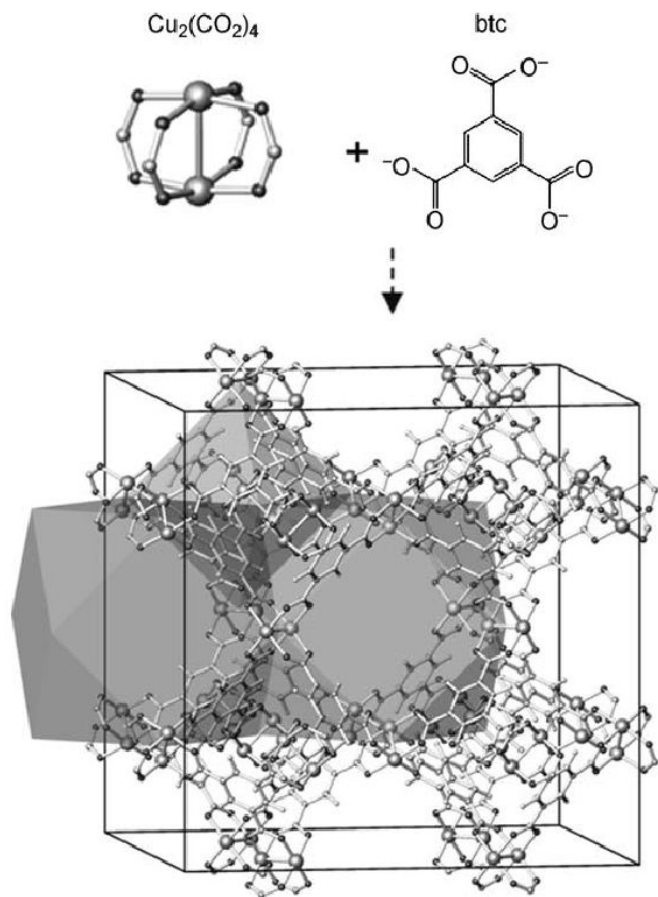


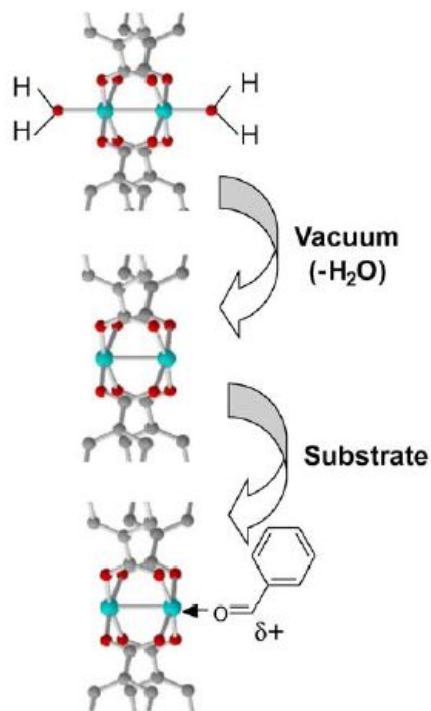
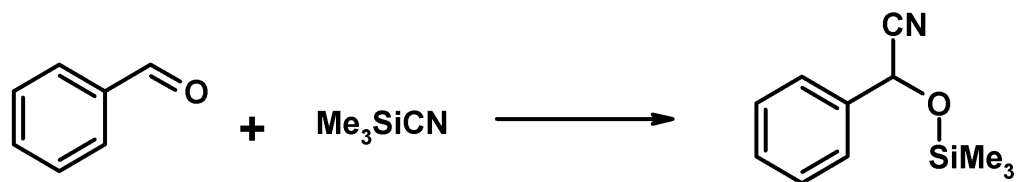
Рисунок з роботи
R. Ahmad, A.G. Wong-Foy, A. J. Matzger
Langmuir 2009, 25(20), 11977

Рисунок з роботи HKUST-1
H. Wu, J. M. Simmons, Y. Liu, C. M. Brown, X.-S.
Wang, S. Ma, V. K. Peterson, P.D. Southon, C. J.
Kepert, H.-C. Zhou, T.Yildirim, W. Zhou *Chem.*
Eur. J. 2010, 16, 5205

ОБМЕЖЕННЯ ПО РОЗМІРУ СУБСТРАТУ

Каталітичні властивості $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$

K. Schlichte, T. Kratzke, S. Kaskel *Micropor. Mesopor. Mater.* 73 (2004) 81–88

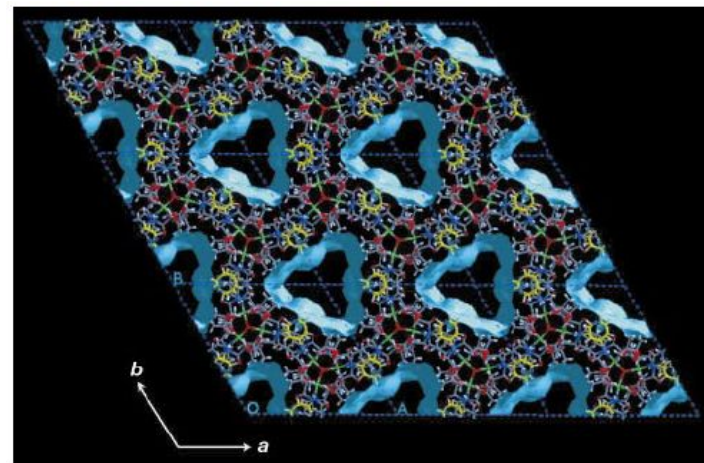
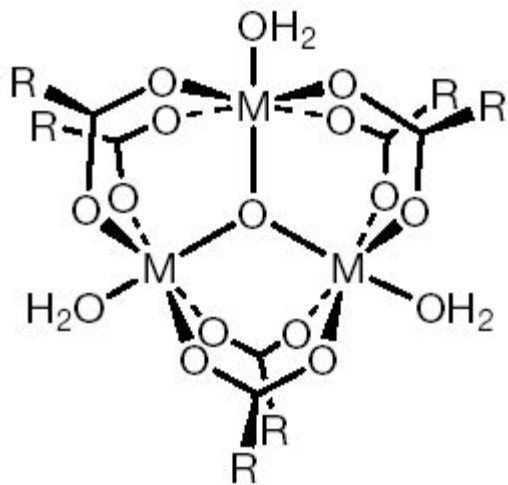
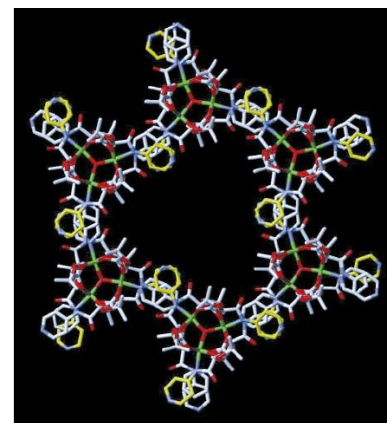
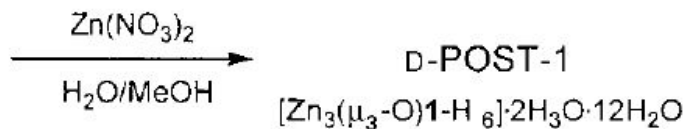
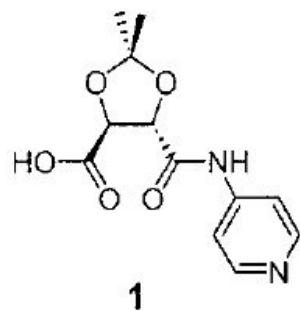


Субстрат	Розчинник	Температура /час	Вихід, %
	CH ₂ Cl ₂	313 К /48 г	50
	пентан	313 К /48 г	40
	гептан	333 К /48 г	55
	толуол	353 К /24 г	20
	ТГФ	313 К /72 г	2
	толуол	333 К /48 г	12

ОБМЕЖЕННЯ ПО РОЗМІРУ СУБСТРАТУ

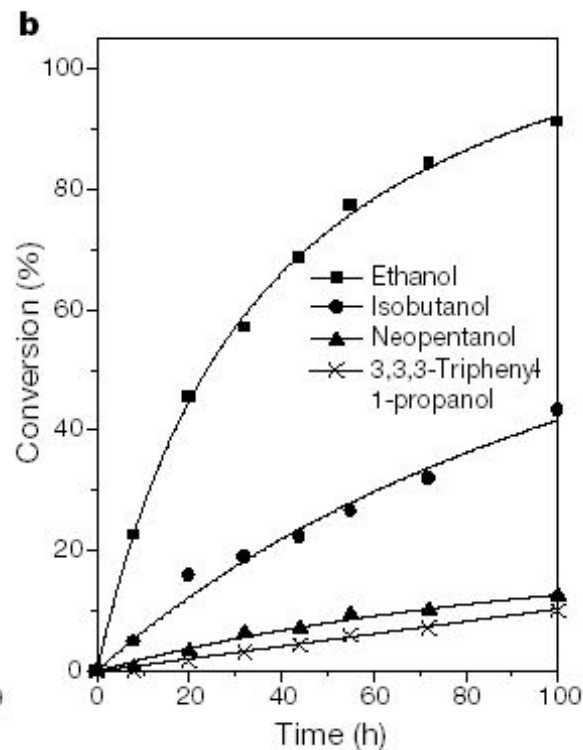
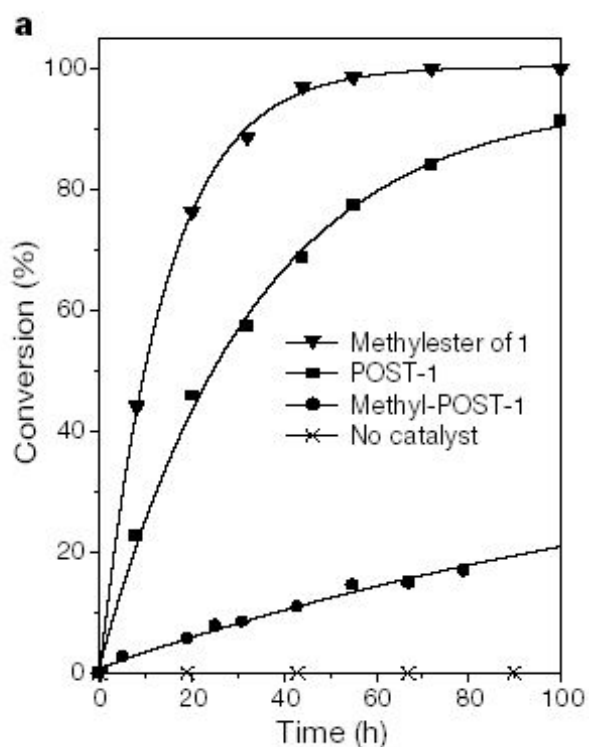
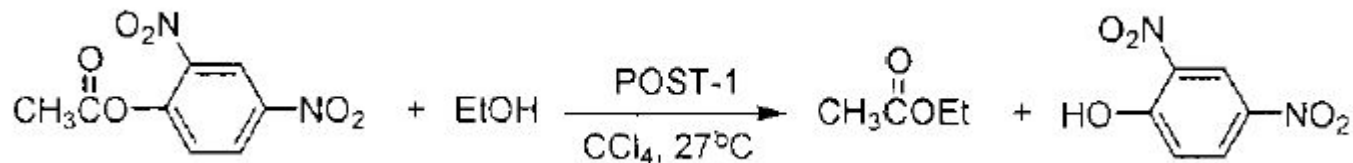
Пористий координаційний полімер на основі тартрату

J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim
Nature, 2000, 404, 982



ОБМЕЖЕННЯ ПО РОЗМІРУ СУБСТРАТУ

Пористий координаційний полімер на основі тартрату



a) Переетерифікація ефіру динітрофенолу етанолом у присутності POST-1 або метильованого POST-1

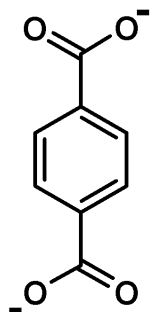
b) Переетерифікація ефіру динітрофенолу різними спиртами

Все в CCl₄, 27 C

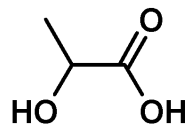
ОБМЕЖЕННЯ ПО РОЗМІРУ СУБСТРАТУ

Хіральні пористі координаційні полімери на основі лактатів

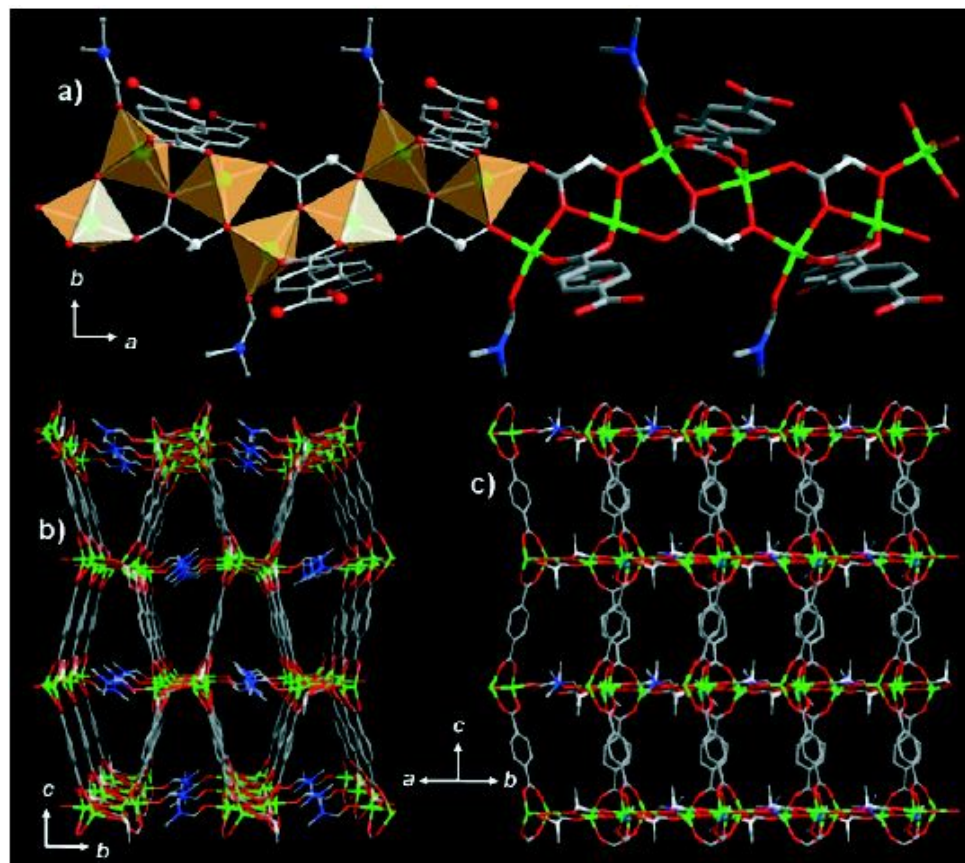
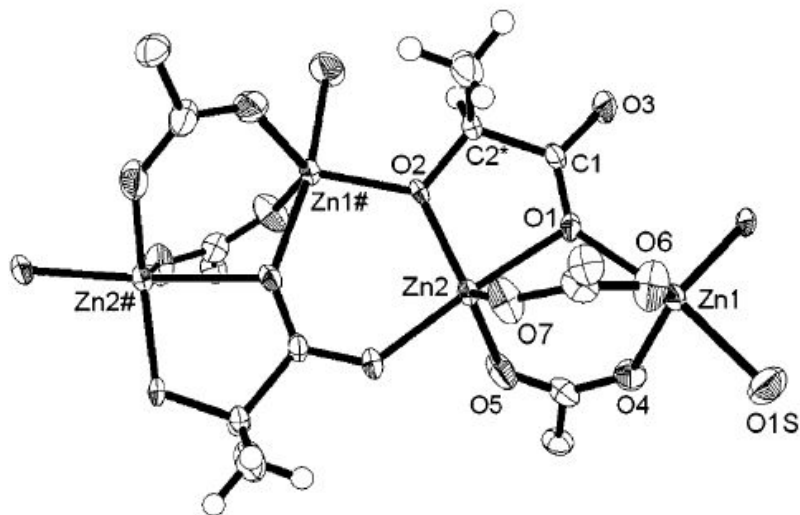
D. N. Dybtsev, A. L. Nuzhdin, H. Chun, K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, V. P. Fedin,
K. Kim *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 916–920



bdc



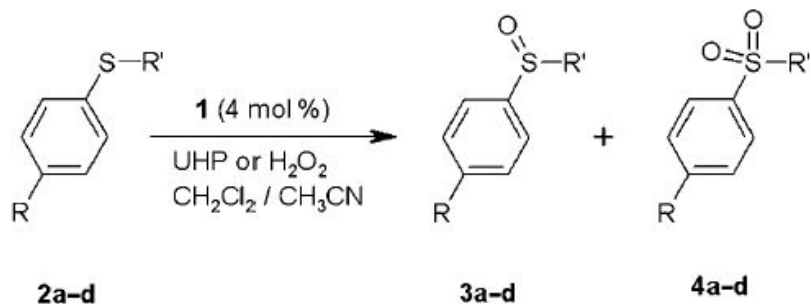
LactH



ОБМЕЖЕННЯ ПО РОЗМІРУ СУБСТРАТУ



UHP = гідропероксид сечовини



- a:** R = H, R' = Me;
b: R = Br, R' = Me;
c: R = NO₂, R' = Me;
d: R = H, R' = CH₂Ph

Table 1: Oxidation of sulfides **2a-d** catalyzed by **1**.^[a]

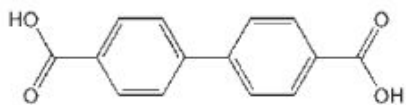
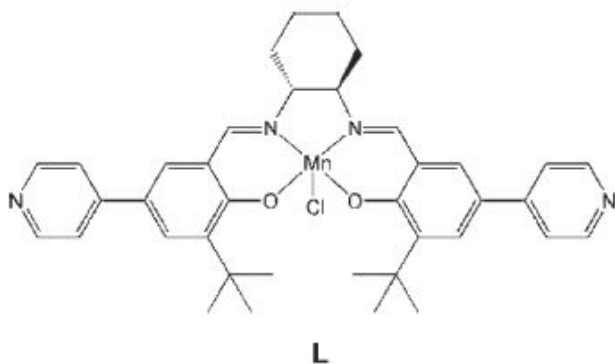
Entry	Sulfide	Oxidant (equiv)	1/Sulfide	Solvent	Conversion [%] ^[b]	Selectivity [%] ^[c]
1	2a	UHP (2)	1:2	CH ₂ Cl ₂	64	92
2	2b	UHP (2)	1:2	CH ₂ Cl ₂	58	83
3	2c	UHP (2)	1:2	CH ₂ Cl ₂	7	90
4	2d	UHP (2)	1:2	CH ₂ Cl ₂	3	[d]
5	2a	H ₂ O ₂ 30% (3)	1:3	CH ₃ CN	92	100
6	2a	H ₂ O ₂ 90% (3)	1:3	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ CN 10:1	100	87
7	2b	H ₂ O ₂ 90% (3)	1:3	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ CN 10:1	85	100
8	2b	H ₂ O ₂ 90% (3)	1:50	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ CN 10:1	58	100

[a] Reaction conditions: sulfide concentration 0.05 mol L⁻¹, room temperature, 16 h. [b] Calculated as ([sulfone] + [sulfoxide])/([sulfide] + [sulfoxide] + [sulfone]). [c] Calculated as [sulfoxide]/([sulfoxide] + [sulfone]). [d] Not measured.

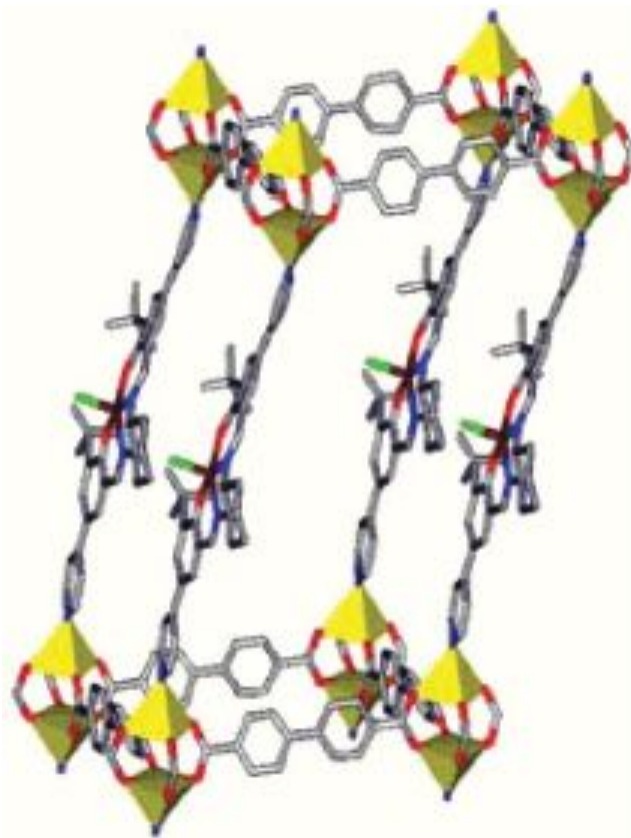
Асиметричний (хіральний) каталіз

Енантіоселективне епоксидування олефінів на $\text{Zn}_2(\text{bpdc})_2\text{L}\cdot 10\text{DMF}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$

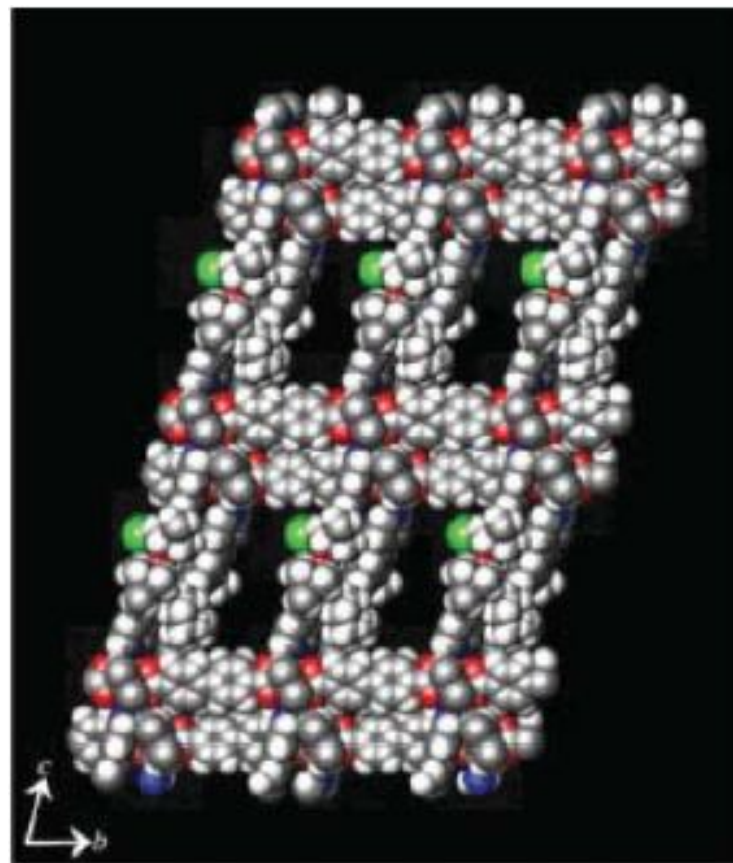
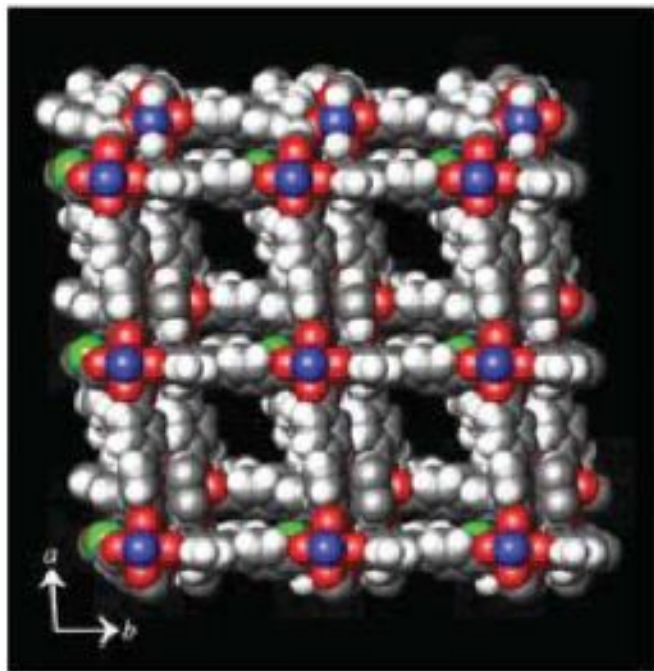
S.-H. Cho, B. Ma, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, T. E. Albrecht-Schmitt
Chem. Commun., 2006, 2563



H₂bpdc

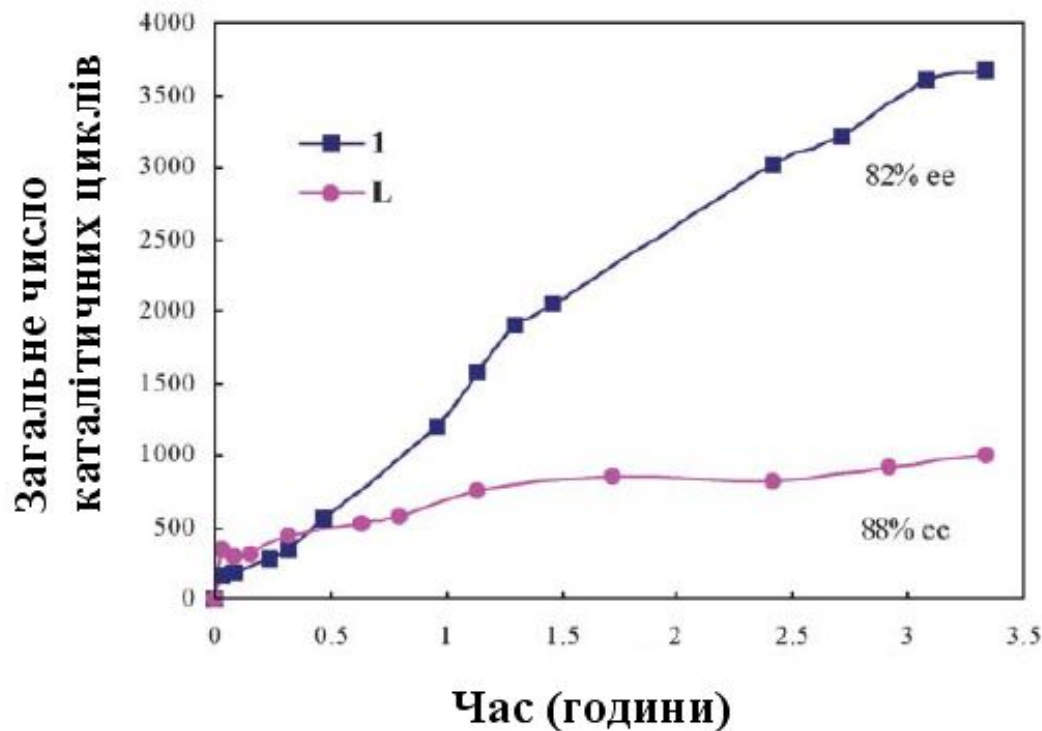
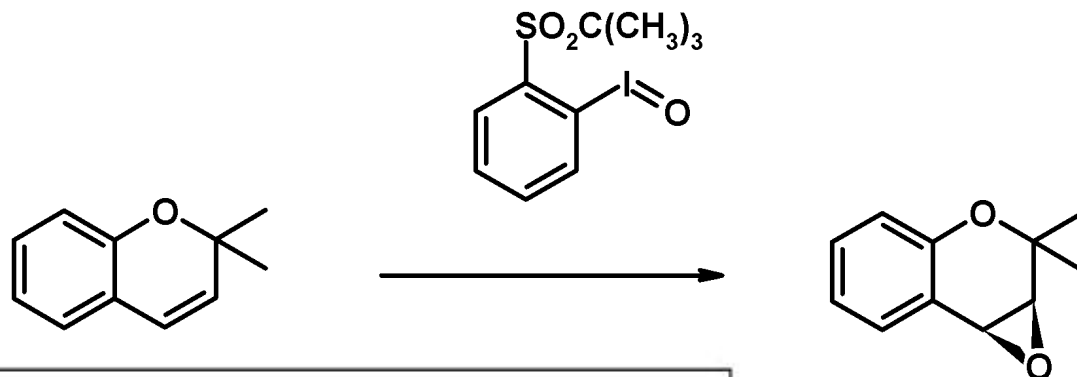


Будова кристалічної ґратки $\text{Zn}_2(\text{bpdcc})_2\text{L}\cdot 10\text{DMF}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$



Канали $6,2 \times 15,7$ и $6,2 \times 6,2$ А

Енантіоселективне епоксидування олефінів на $Zn_2(bpdc)_2L \cdot 10DMF \cdot 8H_2O$

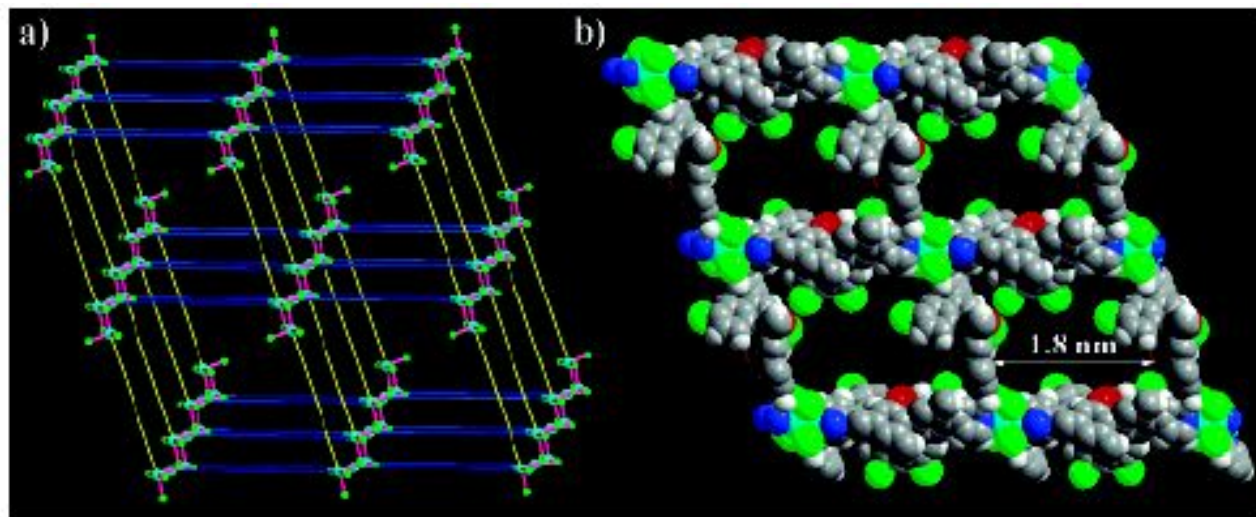
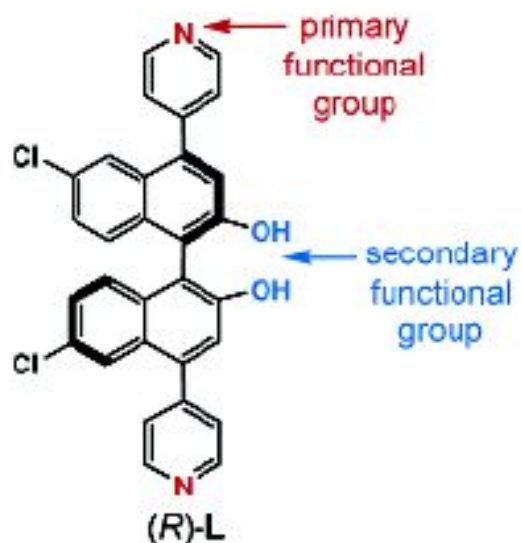


Ефективність каталітичного центру в ПКП (кількість циклів в одиницю часу) росте у порівнянні з чистим "лігандом", але чистота продукту дещо падає

Асиметричний (хіральний) каталіз

Утворення асиметричних спиртів при реакції діалкілцинку з ароматичними альдегідами

C.-D. Wu, A. Hu, L. Zhang, W. Lin *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 8940



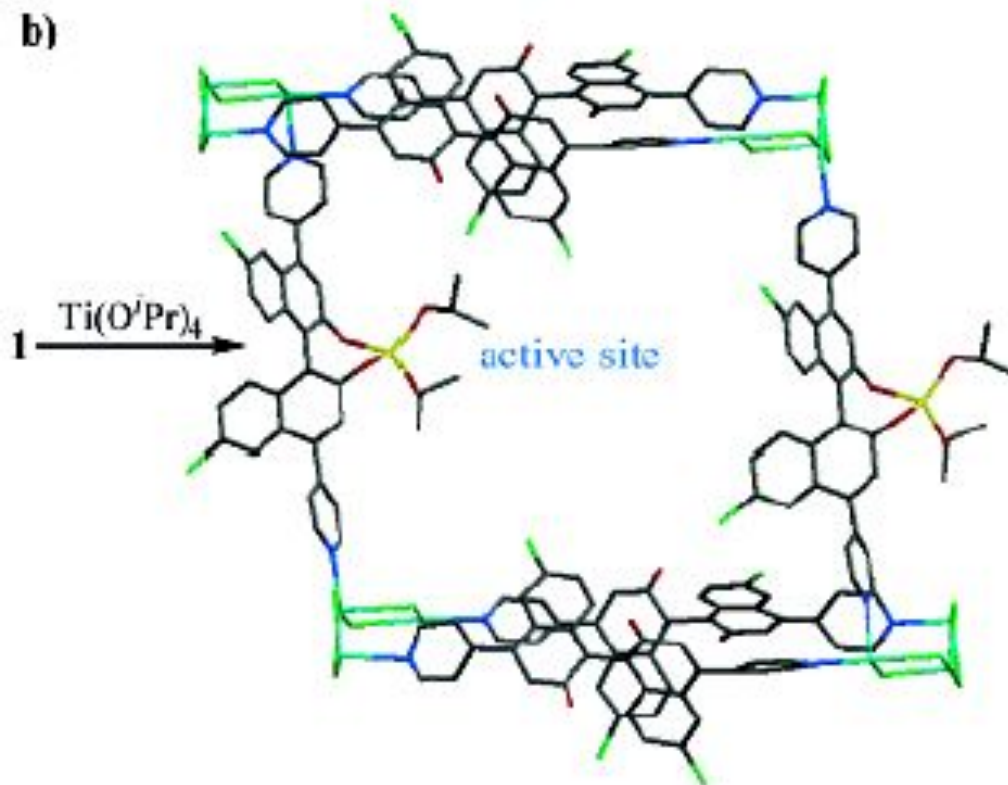
Кристалічна структура $[\text{Cd}_3\text{Cl}_6\text{L}_3] \cdot 4\text{DMF} \cdot 6\text{MeOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,

Cd блакитний Cl зелений
O червоний N синій
C сірий H білий

$[\text{Cd}_3\text{Cl}_6\text{L}_3] \cdot 4\text{DMF} \cdot 6\text{MeOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Асиметричний (хіральний) каталіз

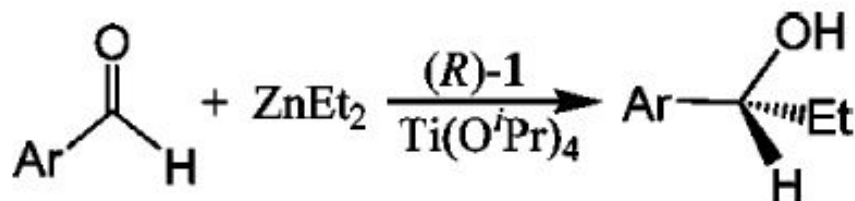
Утворення асиметричних спиртів при реакції діалкілцинку з ароматичними альдегідами



Формування каталітичного центру при реакції $[\text{Cd}_3\text{Cl}_6\text{L}_3]$ з тетракіс-ізопропілтитаном

Асиметричний (хіральний) каталіз

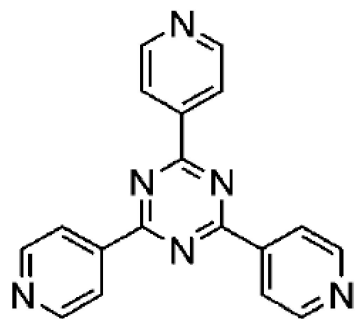
Утворення асиметричних спиртів при реакції діалкілцінку з ароматичними альдегідами



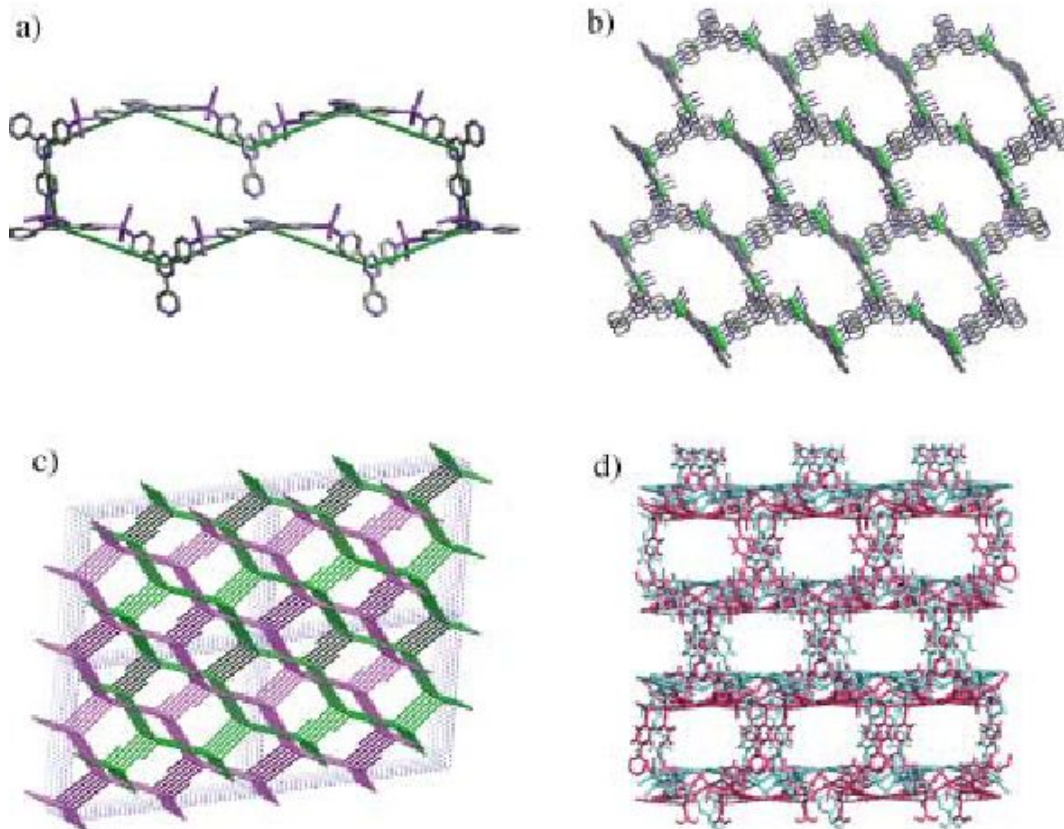
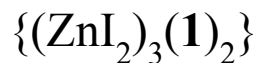
Ar	BINOL/Ti(O ⁱ Pr) ₄		1·Ti	
	conv %	ee %	conv %	ee %
1-Naph	> 99	94	> 99	93
Ph	> 99	88	> 99	83
4-Cl-Ph	> 99	86	> 99	80
3-Br-Ph	> 99	84	> 99	80
4'-G ₀ OPh	> 99	80	> 99	88
4'-G ₁ 'OPh	> 99	75	73	77
4'-G ₁ OPh	> 99	78	63	81
4'-G ₂ 'OPh	95 ^b	67 ^b	0	—

ФОТОСЕНСБІЛІЗАЦІЯ ОРГАНІЧНИХ РЕАКЦІЙ В ПОРИСТИХ КООРДИНАЦІЙНИХ ПОЛІМЕРАХ

К. Ohara, Y. Inokuma, M. Fujita *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 1

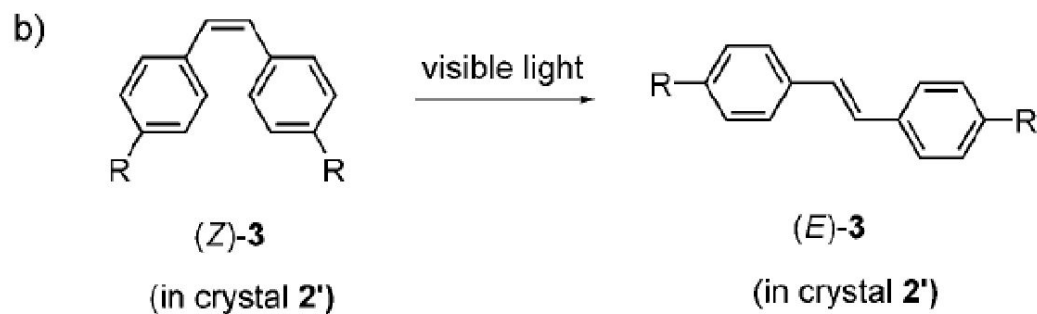
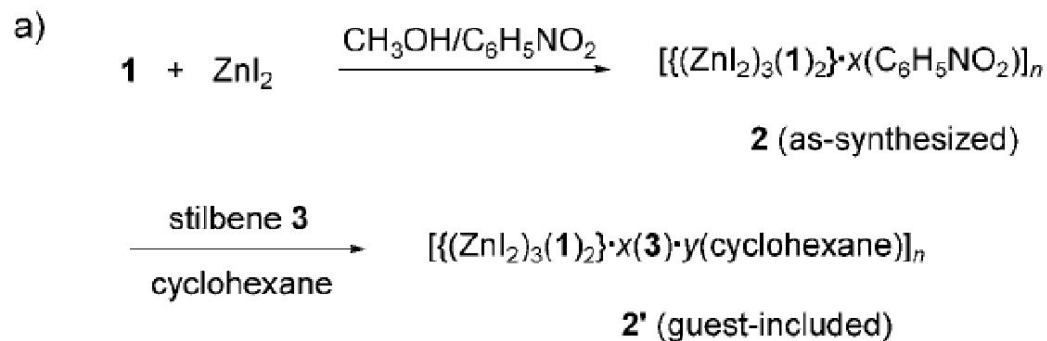


Сполука 1



Кристалічна структура $\{(ZnI_2)_3(\mathbf{1})_2\}$
Рисунок з роботи К. Viradha, М. Fujita
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3392

ФОТОСЕНСБІЛІЗАЦІЯ ОРГАНІЧНИХ РЕАКЦІЙ В ПОРИСТИХ КООРДИНАЦІЙНИХ ПОЛІМЕРАХ



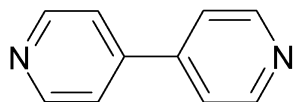
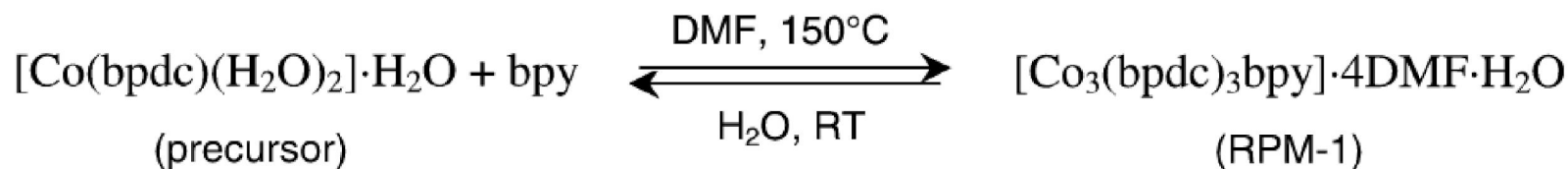
a: R = H; b: R = CH₃; c: R = Br

a) Синтез ПКП **2** і **2'**.

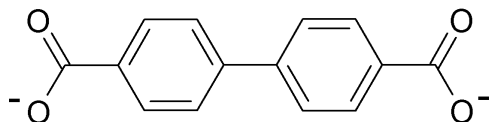
b) Фотоізомеризація *Z*-ізомеру стільбену в *E*-ізомер в порах сполуки **2'**.

“ЕФЕКТ КЛІТИНИ” В ОРГАНІЧНИХ РЕАКЦІЯХ В ПОРИСТИХ МАТРИЦЯХ

L. Pan, H. Liu, X. Lei, X. Huang, D. H. Olson, N. J. Turro, J. Li
Angew. Chem. Int. Ed. 2003, 42, 542

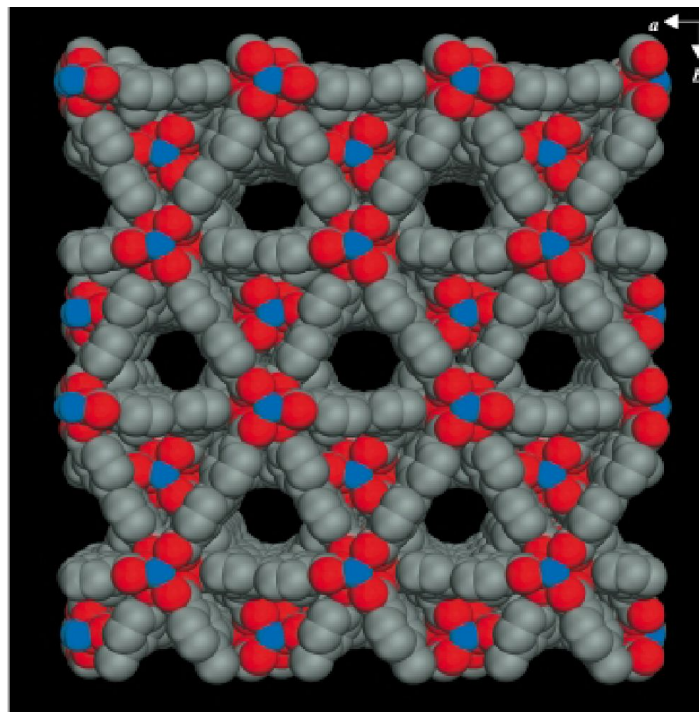


bpy



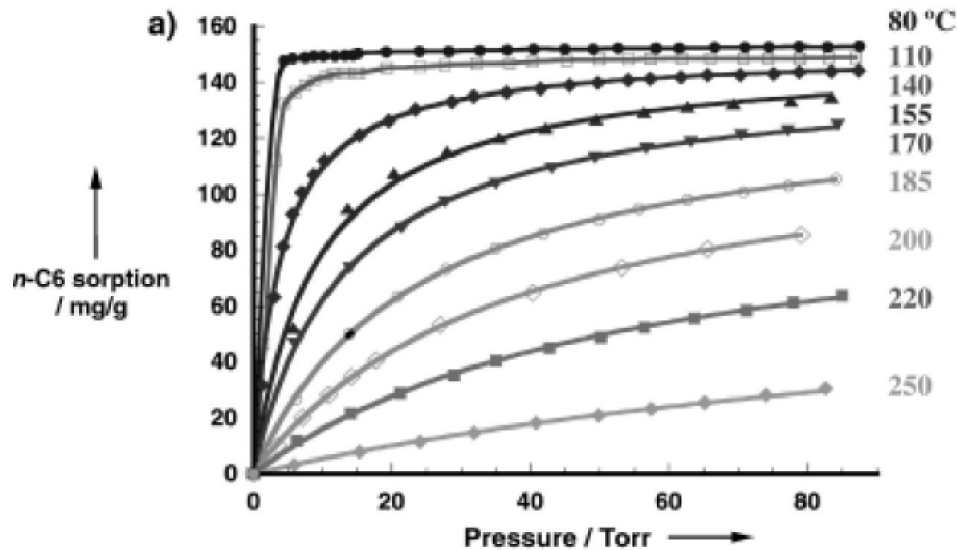
bpdc

Co світло-блакитний,
O червоний,
N блакитний,
C сірий



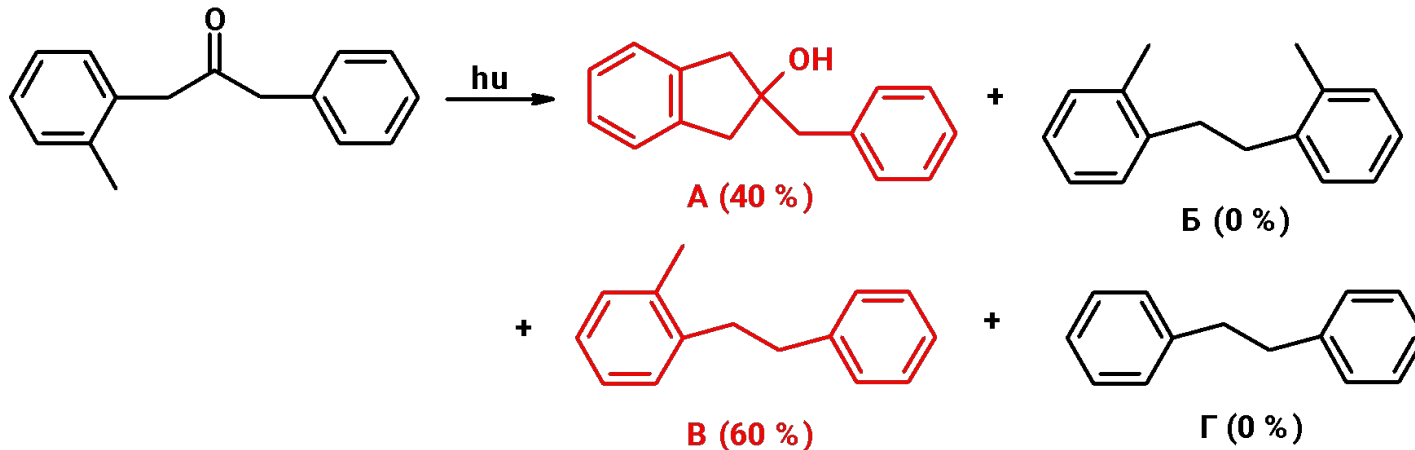
Кристалічна ґратка $\text{Co}_3(\text{bpdc})_3(\text{bpy})$

“ЕФЕКТ КЛІТИНИ” В ОРГАНІЧНИХ РЕАКЦІЯХ В ПОРИСТИХ МАТРИЦЯХ



Ізотерми сорбції н-гексану
 $\text{Co}_3(\text{bprdc})_3(\text{bpy})$

Фотоізомеризація (метилбензіл)(бензіл)кетону



Магнітний носій для каталізатору

T.-J. Yoon, W. Lee, Y.-S. Oh, J.-K. Lee *New J. Chem.*, 2003, 27, 227–229

