

Homogene katalyse: reactiviteit op maat

De industriële toepassing van homogene katalyse met overgangsmetaalverbindingen heeft in het laatste decennium een belangrijke vlucht genomen. Grootschalige processen met hoge selectiviteit en snelheid voor de synthese van azijnzuur en butanal op basis van rhodiumkatalysatoren zijn hiervan voorbeelden. Parallel hieraan heeft de snelle ontwikkeling van het coördinatie- en organometaalchemische onderzoek ervoor gezorgd dat over het verloop van deze processen veel in detail bekend is geworden. Dit brengt de toepassing van homogene katalyse met organometaalverbindingen voor de tailor-made synthese van fijnchemicaliën snel dichterbij.

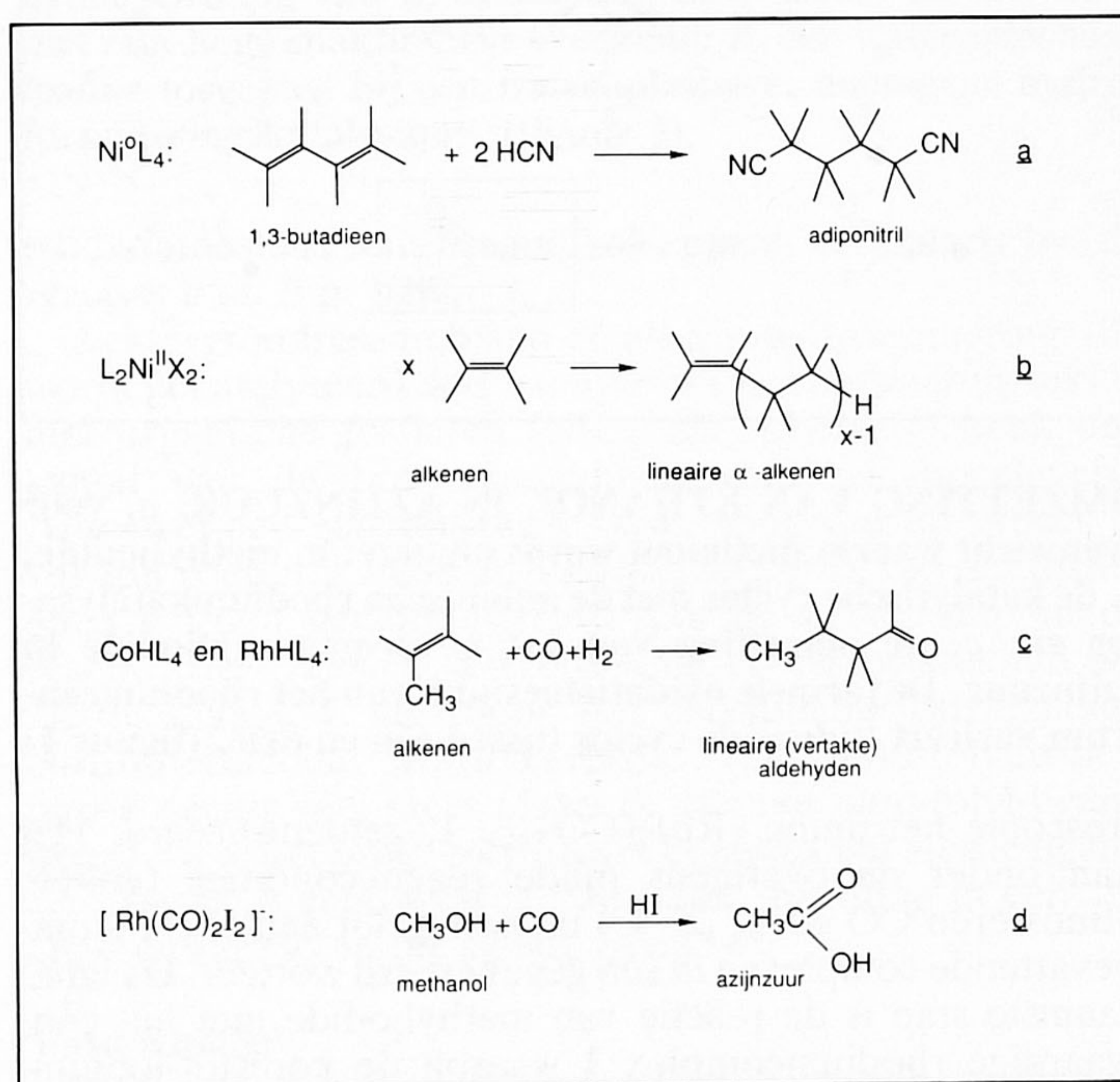
De toepassing van katalyse in de industrie begon rond 1900. Het gebruik van heterogene katalysatoren nam vanaf het begin direct een grote vlucht doordat vaste katalysatoren werden toegepast in bulkprocessen zoals bv. hydrogeneringsreacties in de synthese van ammoniak, aniline, etc. De homogene katalyse werd pas in de 70er jaren op grotere schaal gebruikt toen een viertal industriële processen werden gestart die geheel waren gebaseerd op de toepassing van oplosbare organometaalverbindingen als katalysator, zie *Schema 1*.

De moleculaire samenstelling van de overgangsmetaalkatalysatoren in deze reacties kan globaal als volgt worden aangegeven: in de hydrocyanering van butadieen (Du Pont), *a*, gaat het om verbindingen van nulwaardig nikkel met organische fosfieten; bij de synthese van α -alkenen uit etheen (Shell), *b*, om een nikkel-fosfine-katalysator; bij de hydroformylering van alkenen met CO en H₂ (Shell, Union Carbide, Celanese), *c*, om kobaltcarbonyl of éénwaardige rhodiumverbindingen; en bij de synthese van azijnzuur uit methanol en CO (Monsanto), *d*, wordt gebruik gemaakt van rhodiumjodide met HI als cokatalysator.

Ieder van deze processen wordt gekenmerkt door hoge opbrengsten, die worden verkregen onder relatief milde omstandigheden, en een hoge selectiviteit in de produktvorming waardoor scheidingsproblemen en een inefficiënt gebruik van de voeding worden voorkomen. De vier processen in *Schema 1* waren gebaseerd op het vrij gedetailleerde inzicht, dat in de jaren 70 in de organometaalchemie al bestond ten aanzien van processen die op het metaalcentrum van een overgangsmetaalkatalysator kunnen plaatsvinden. Daar homogeen gekatalyseerde reacties zich in oplossing afspelen aan goed gedefinieerde metaalcentra, kunnen deze met behulp van spectroscopische technieken (bv. NMR en IR-spectroscopie) worden gevolgd. Bovendien kunnen soms intermediëren uit de reactie worden geïsoleerd en gekarakteriseerd, waardoor een indruk kan worden verkregen van de factoren die een rol spelen bij de produktvorming aan een metaalcentrum.

G. van Koten. Promoveerde (cum laude) aan de RUU bij prof. dr. G. J. M. van der Kerk. Hij was werkzaam aan het Organisch Chemisch Instituut TNO (1968-1977) en aan de UvA (1977-1986) bij de Vakgroep Anorganische Chemie. Momenteel is hij hoogleraar en leider van het project Organische Synthese van de Vakgroep Organische Chemie aan de RUU. Tevens is hij hoogleraar (1 dag per week) bij de Vakgroep Anorganische Chemie aan de UvA. In 1982 ontving hij de Gouden KNCV-medaille.

P. W. N. M. van Leeuwen is in 1967 in Leiden gepromoveerd op een coördinatie-chemisch onderwerp. In 1968 is hij in dienst getreden bij het Koninklijke/Shell-Laboratorium te Amsterdam. Thans leidt hij daar een sectie die zich voornamelijk bezighoudt met organometaalchemie en fundamentele aspecten van de homogene katalyse met metalen.



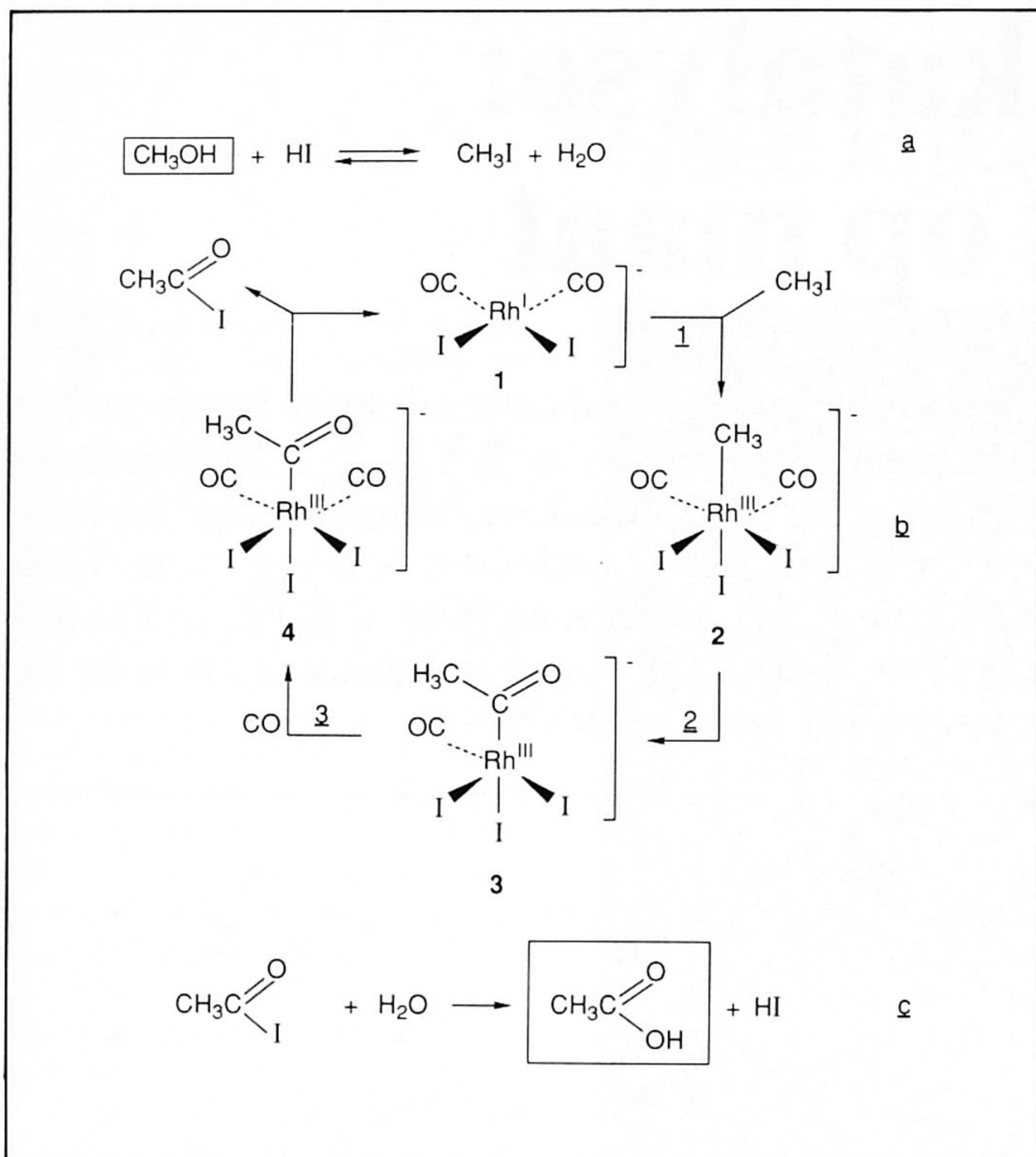
VIER BELANGRIJKE PROCESSEN uit de industriële toepassing van homogene katalyse; a, hydrocyanering; b, synthese van lineaire alkenen; c, hydroformylering (OXO) en d, methanol carbonylering. (schema 1)

Tenslotte is het vaak mogelijk gebleken door geringe modificaties aan de katalysatoren stabiele modelverbindingen te synthetiseren waarmee een bepaalde stap in de produktvorming kan worden nagebootst.

Het doel van deze bijdrage is de lezer een indruk te geven van de huidige inzichten in zowel de homogene katalyse als in de daarmee nauw verwante organometaalchemie en te laten zien hoe deze inzichten worden gebruikt bij het ontwikkelen van processen met een hoge graad van selectiviteit. Voor een meer gedetailleerde behandeling van dit onderwerp wordt verwezen naar ref. 1.

Het azijnzuurproces in 'slow motion'

De carbonylering van methanol met CO tot azijnzuur is een interessant proces dat zeer gedetailleerd is onderzocht. Het katalytische proces omvat de stappen 1-4 in *figuur 1*. De kinetiek van de reactie is onafhankelijk van de CO-druk en is eerste orde in zowel rhodium als methyljodide. Het methyljodide wordt gegenereerd in een voorevenwicht uit methanol en de cokatalysator HI, zie reactie a in *figuur 1*. Als het actieve katalysatorcomplex is met behulp van spec-

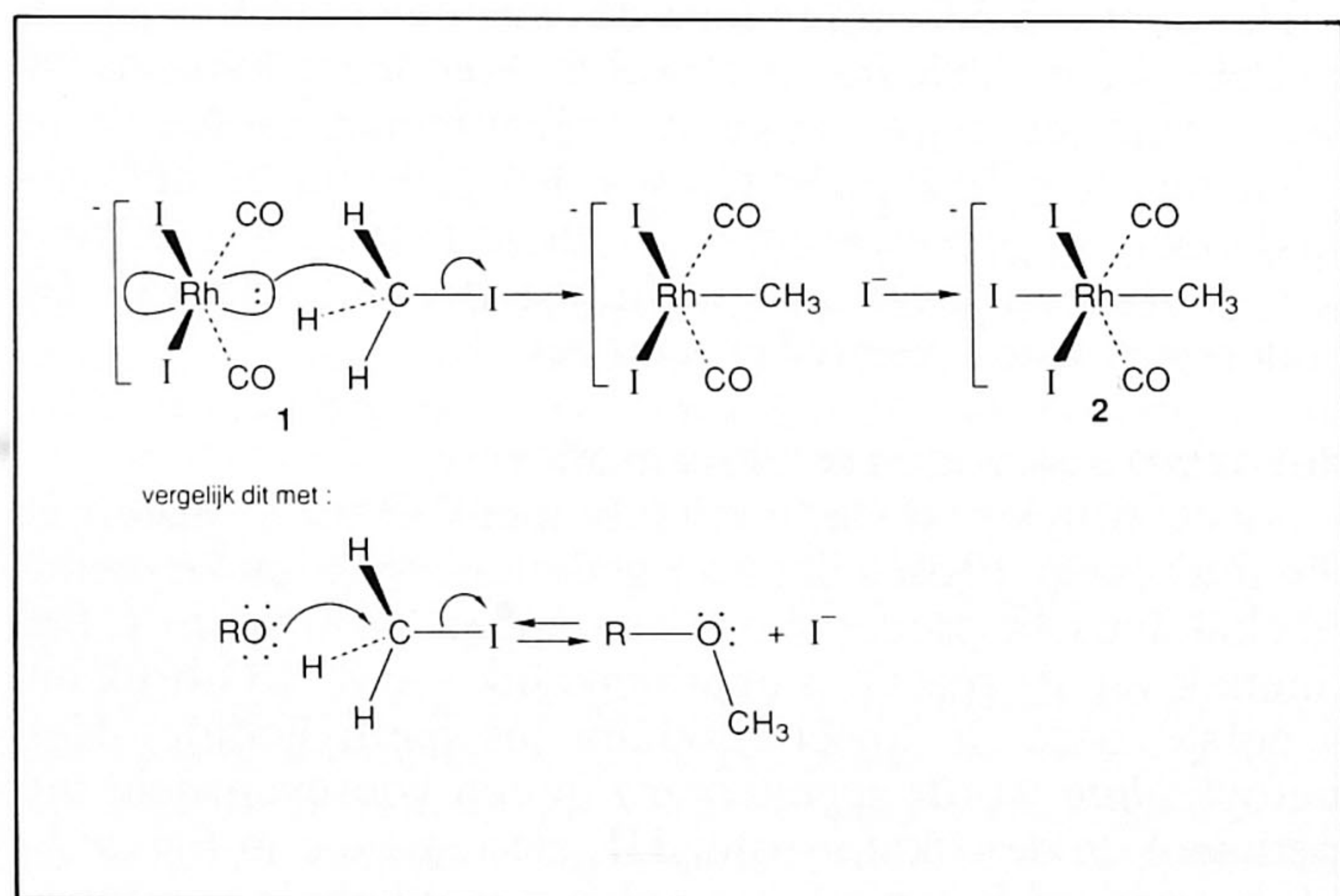


OMZETTING VAN ETHANOL IN AZIJNZUUR: *a.* voor evenwicht waarin methanol wordt omgezet in methyljodide; *b.* de katalytische cyclus met de anionische rhodiumkatalysator en; *c.* de omzetting van het gevormde acyljodide in azijnzuur. De formele oxidatietoestand van het rhodiumcentrum varieert tijdens de cyclus tussen één en drie. (figuur 1)

troscopie het anion $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$, **1**, geïdentificeerd. Het kan onder de overigens milde reactiecondities (enkele atmosferen CO druk, 25 °C) uit een groot aantal rhodium-bevattende complexen *in situ* gegenereerd worden. De langzaamste stap is de reactie van methyljodide met het éénwaardige rhodiumcomplex **1** waarbij de koolstof-jodiumbinding van methyljodide gesplitst wordt onder vorming van het driewaardige rhodiumcomplex **2**.

Het proces in stap 1 wordt een *oxidatieve additie* genoemd en het anion **1** fungeert daarbij als nucleofiel. De aanwezigheid van een negatieve lading op het rhodium verhoogt het

VERGELIJKING VAN DE OXIDATIEVE ADDITIE van methyljodide aan Rh^{I} via een $\text{S}_{\text{N}}2$ -achtige route met dat van de $\text{S}_{\text{N}}2$ -reactie van een alcoholaat-anion met methyljodide. (figuur 2)

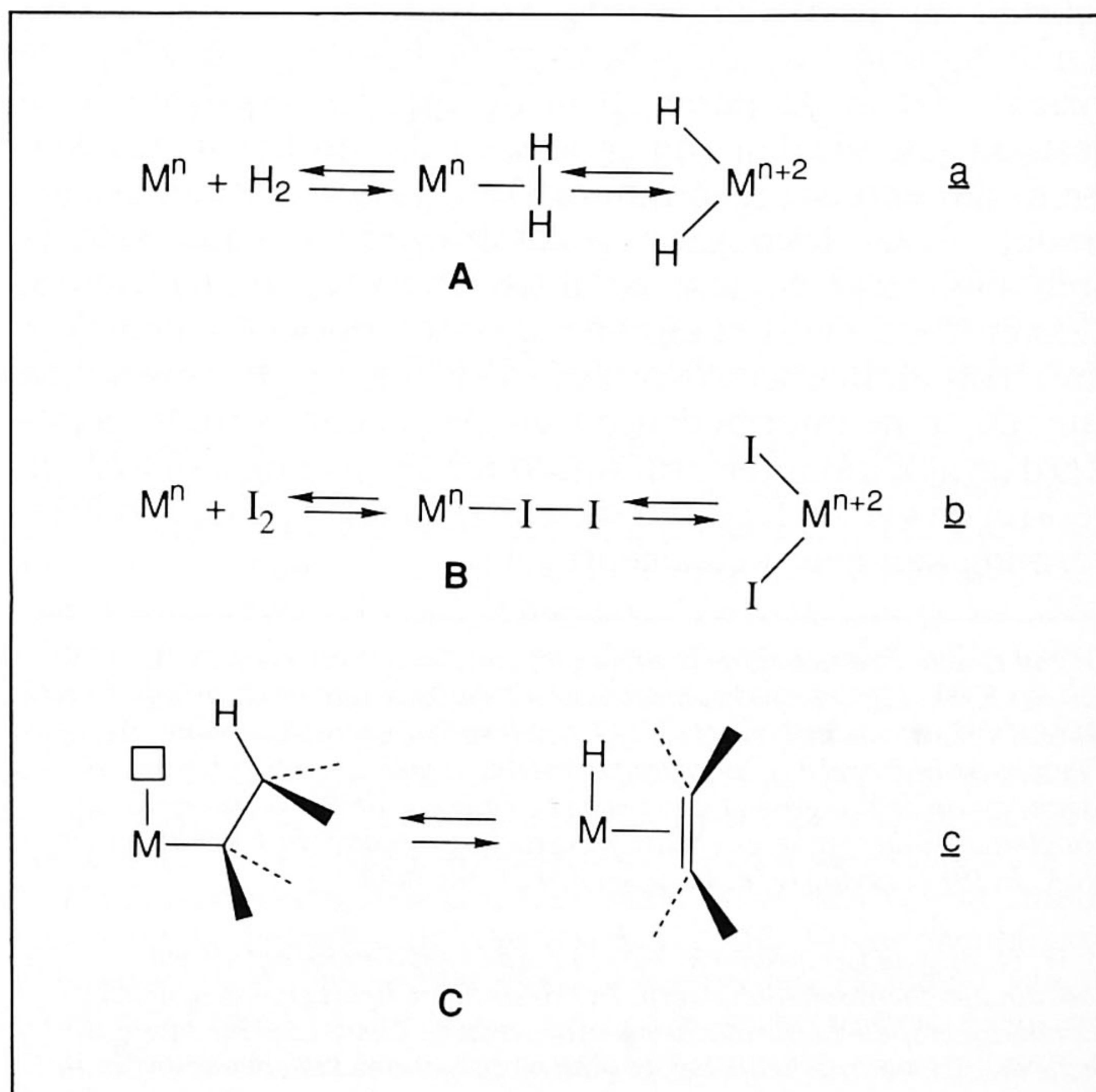


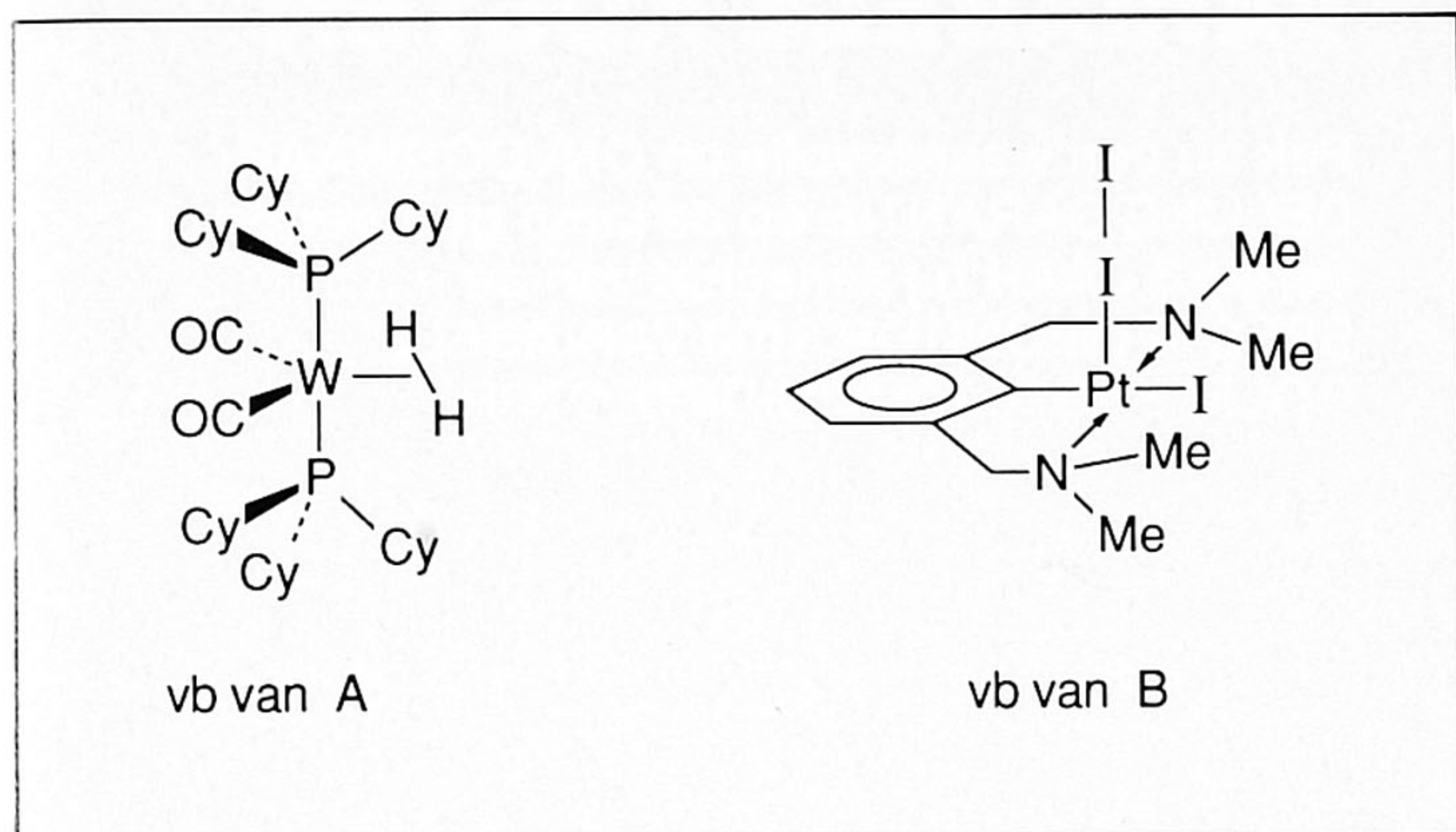
nucleofiele karakter ten opzichte van overeenkomstige neutrale rhodiumcomplexen en is van essentieel belang voor de reactiviteit ten opzichte van methyljodide.

De aanval van het rhodium op het koolstofatoom van methyljodide volgt een $\text{S}_{\text{N}}2$ -type reactiepad, zie *figuur 2*. Frappant is de overeenkomst van dit proces met dat van de bekende $\text{S}_{\text{N}}2$ -reactie van organische halogeniden uit de organische chemie. Dit geldt niet alleen voor de stereochemie van de reactie maar betreft ook de relatieve reactiesnelheden. Als de reactiesnelheid voor de door rhodium gekatalyseerde carbonylering van ethanol op **1** wordt gesteld, dan is die van methanol 21 maal sneller (voor een $\text{S}_{\text{N}}2$ -substitutie van jodium in ethyljodide t.o.v. methyljodide is dit 30 maal).

Na de oxidatieve additiestap volgt een migratie van de methylgroep van rhodium naar het koolstofatoom van de carbonylgroep, stap 2, onder vorming van een Rh^{III} -gebonden Rh -acylgroep (complex **3**). De tijdens deze migratie vrijgekomen coördinatieplaats aan rhodium wordt vervolgens ingenomen door een nieuwe CO-molecuul in stap 3. In stap 4 wordt acyljodide geëlimineerd uit **4** onder terugvorming van het éénwaardige rhodiumcomplex **1**. Dit laatste proces, dat de antipode is van het proces in stap 1, wordt als een *reductieve eliminatie* aangeduid en omvat het breken van een $\text{Rh}-\text{C}$ -binding en het vormen van een binding tussen het koolstofatoom van de acylgroep en een daarnaast (cis) geplaatst joodatoom. Het rhodiumatoom wordt tijdens deze stap weer gereduceerd tot een éénwaardig metaalcentrum waarna de katalytische cyclus opnieuw doorlopen kan worden. De migratie van de methylgroep van rhodium naar koolstof in stap 2 is zo snel dat deze in dit proces spectroscopisch niet gevolgd kon worden. De details van het proces weten we echter uit modelonderzoek, waarbij in overeenkomstige organometaalverbindingen door geschikte keuze

ENKELE FUNDAMENTELE REACTIESTAPPEN uit de organometaalchemie en de homogene katalyse: heengaande stappen, *a* en *b*, oxidatieve additie, *c* β -H eliminatie; teruggaande stappen, *a* en *b* reductieve eliminatie, *c* insertie. Bij *c* verandert alleen het aantal coördinatieplaatsen rond het metaalcentrum dat voor en na het proces ingenomen wordt, bij *a* en *b* ook nog de formele oxidatietoestand van het metaal. (figuur 3)





VOORBEELDEN VAN 'INGEVROREN' INTERMEDIARREN in de processen uit figuur 3: A, side-on gebonden H_2 (2) en B, end-on gebonden jodium (3). (figuur 4)

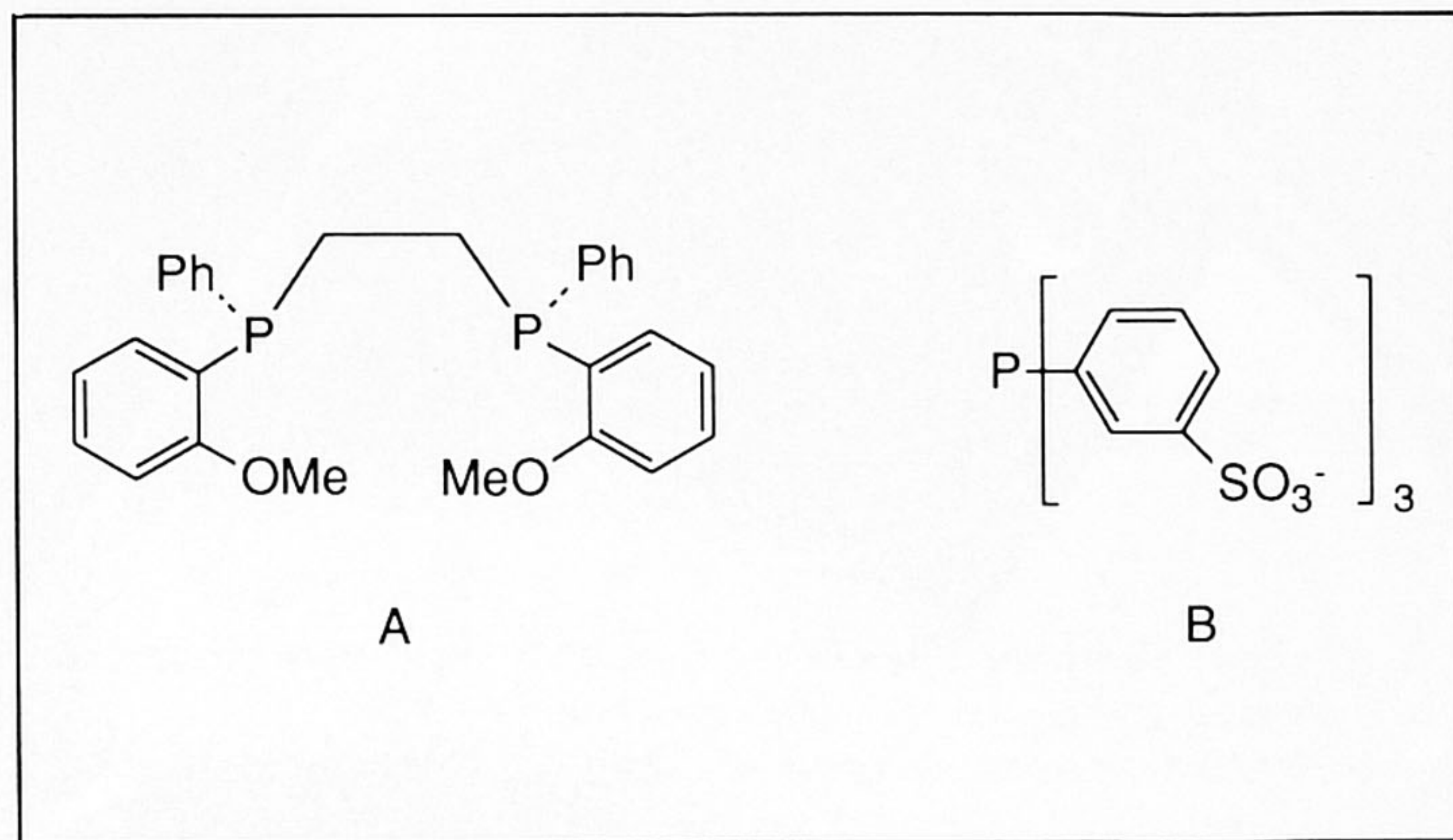
van liganden op het metaalcentrum het migratieproces vertraagd en daardoor bestudeerd kon worden.

Modelreacties

Aan het eind van de bespreking van de carbonylering van methanol werd al verwezen naar de resultaten van modelreacties. *Figuur 3* toont enkele andere voorbeelden van de binding van kleine moleculen aan metaalcentra en hun reacties. In *a* reageren metaalcentra met een geschikte basiciteit met waterstof via een oxidatieve additie tot een metaaldihydridering. Deze reactie verloopt via een coördinatiecomplex A waarin het H_2 -molecuul side-on aan het metaal is gebonden. De oxidatieve additie van halogenen, zie vergelijking *b*, verloopt via een complex waarin het X_2 end-on aan het metaal gebonden is. Tenslotte is ook de derde reactie *c* van belang. Hierin verhuist een β -waterstofatoom van een ethylgroep naar het metaal en wordt etheen geëlimineerd, dat echter via het π -systeem aan het metaal gebonden blijft.

Voorbeelden van de intermediären A en B zijn kort geleden geïsoleerd en hun structuur is met behulp van röntgendiffractie vastgelegd, zie *figuur 4*. Ieder van deze verbindingen kan beschouwd worden als een 'ingevroren' toestand in reacties als *a* en *b* in *figuur 3*. Ook voor theoretici zijn deze verbindingen belangrijke modellen waarop zij de intermediären in hun berekeningen aan oxidatie- en additieprocessen kunnen ijken.

De reacties *a-c* (*figuur 3*) laten zien dat de vorming van een vrije coördinatieplaats aan het metaalcentrum een essentiële voorwaarde is voor het verlopen van het oxidatieve additieproces. In de teruggaande reacties komt deze coördinatieplaats juist weer vrij. Op basis hiervan alleen al zal het duidelijk zijn dat het uitermate belangrijk is hoe de verdere ruimte rond het metaal met liganden is gevuld. Immers als deze ruimte al is opgevuld met zeer omvangrijke liganden, zoals de tricyclohexylfosfine groepen in voorbeeld A in *figuur 4*, wordt de voortgaande reactie (zie *a* in *figuur 3*), naar het dihydride produkt geblokkeerd en wordt de initiële H_2 -coördinatie, een gewoonlijk instabiele intermediaire toestand in de oxidatieve splitsing van H_2 op metaalcentra, ingevroren en zichtbaar gemaakt. Het geeft ook aan hoe we processen, die aan een metaalcentrum plaatsvinden kunnen sturen door de sterische (en elektronische) eigenschappen van de andere liganden aan het metaalcentrum subtiel te variëren. Als deze andere liganden ook nog de elektronendichtheid op het metaalcentrum beïnvloeden door hun elektronenzuigende of stuwende werking, kunnen zij ook een grote invloed hebben op die processen waarbij de formele



ENKELE FOSFINELIGANDEN uit specifieke homogene katalysatoren: A, dit chirale fosfine wordt gebruikt voor de hydrogenering van (*Z*-acetamidokaneelzuur) tot L-DOPA met zeer hoge enantiomere overmaat; B, een wateroplosbaar fosfine toegepast bij een wateroplosbare, homogene hydroformyleringskatalysator. (figuur 5).

oxidatietoestand van het metaalcentrum verandert, bv. de reacties *a* en *b* in *figuur 3*.

Achtergrondresearch aan de alkeen-hydrocyanering, die wordt gekatalyseerd door complexen van nulwaardig nikkel met organische fosfieten (NiL_4 ; zie *schema 1*) heeft een aantal van de bovenaangeduide inzichten opgeleverd. Alhoewel een gedetailleerde bespreking van dit proces te ver zou voeren, kan de invloed van de keuze van het fosfiet goed worden gedemonstreerd aan de eerste stap in de reactie, zie *schema 2*. Deze bestaat uit dissociatie van het vierde Ligand L waardoor een coördinatief onverzadigd NiL_3 -intermediair wordt gevormd. Het *ortho*-tolylfosfietligand neemt veel meer plaats in dan het *para*-tolyl-ligand waardoor in het *ortho*-tolylfosfiet-complex het vierde ligand veel zwakker gebonden is. Dit komt tot uiting in een 10^8 maal grotere k_1 in dit laatste geval (4).

'Fine-tuning'

Zoals we in het bovenstaande zagen, is variatie van ligandomgeving van het metaalion een eenvoudig middel om de reactiviteit te beïnvloeden, en er zijn talloze voorbeelden die (vervolg op pag. 357)

VOORBEELD VAN DE INVLOED VAN DE STERISCHE OMVANG van L (uitgedrukt in de cone angle d.w.z. de hoek die de raaklijnen vanuit het metaalcentrum met de buitenkant van L maken) op de dissociatiesnelheid voor een nikkel(0)-fosfietkatalysator. (*schema 2*)

