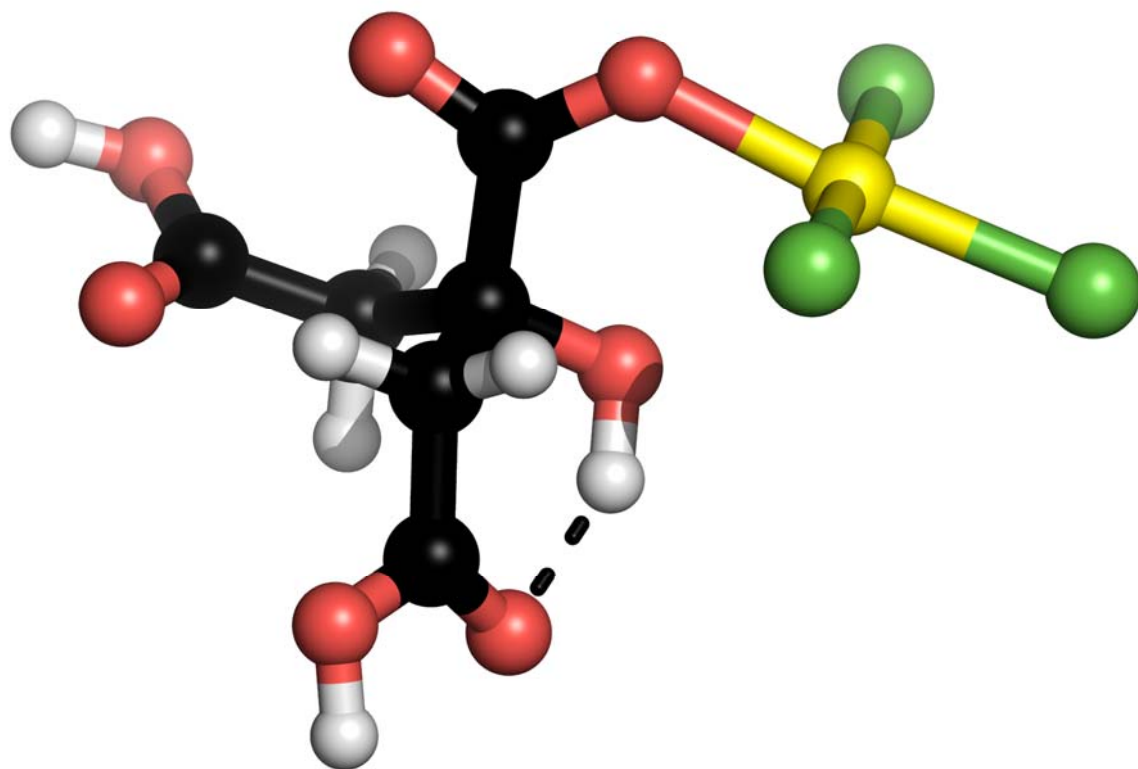
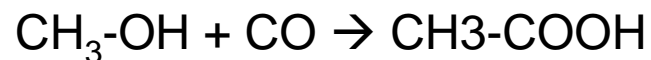


MODELATGE MOLECULAR DE REACCIONS CATALÍTIQUES AMB METALLS: ENTENDRE PER QUÈ L'IMPOSSIBLE ÉS POSSIBLE



Josep M. Campanera Alsina
Departament de Fisicoquímica ·
Facultat de Farmàcia
Universitat de Barcelona
29 d'Abril 2014

Per què és important la catàlisi de les reaccions?

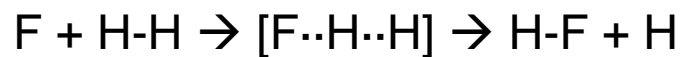


Procés	Catalitzador	Selectivitat (%)	T (°C)	P (atm)
Oxidació Nafta (BP)		65	185	48
Carbonilació del metanol (BASF)	Cobalt	90	230	600
Carbonilació del metanol (Monsanto)	Rodi	>99	200	60
Carbonilació del metanol (BP)	Acetat de metil/ Rodi	>>99	150	30

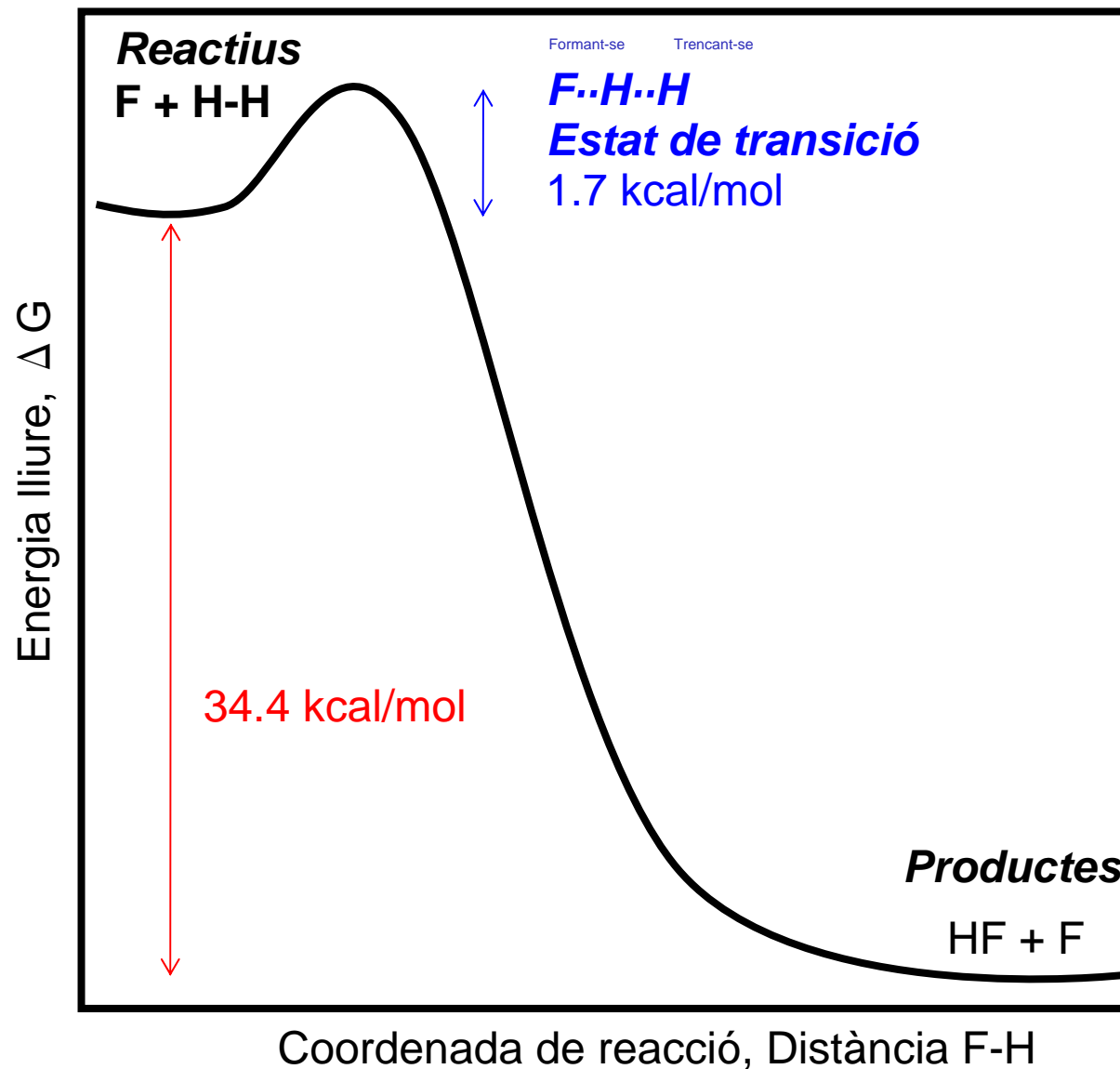
-són utilitzats en el 80% dels processos de manufacturació de productes químics.

-Permeten treballar en condicions menys cares i perilloses, i a més, generen menys residus

Superfície d'energia potencial: de reactius a productes

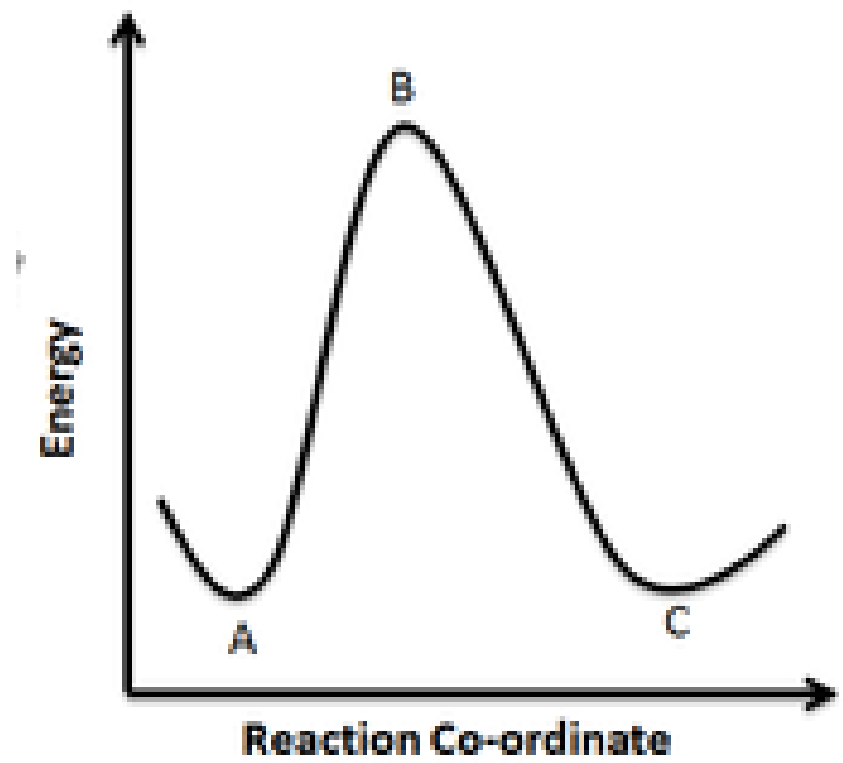
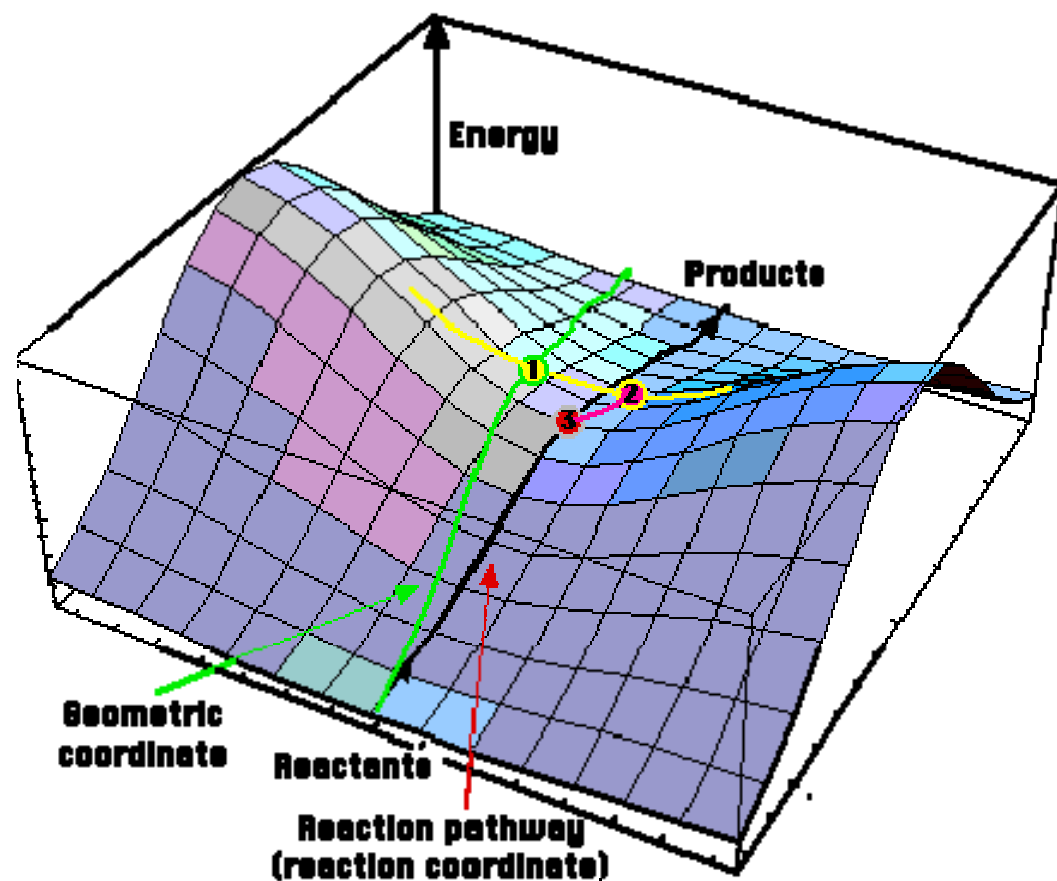


Control Termodinàmic
-Energia lliure de reacció ΔG
-Constant d'equilibri
-Espontaneïtat

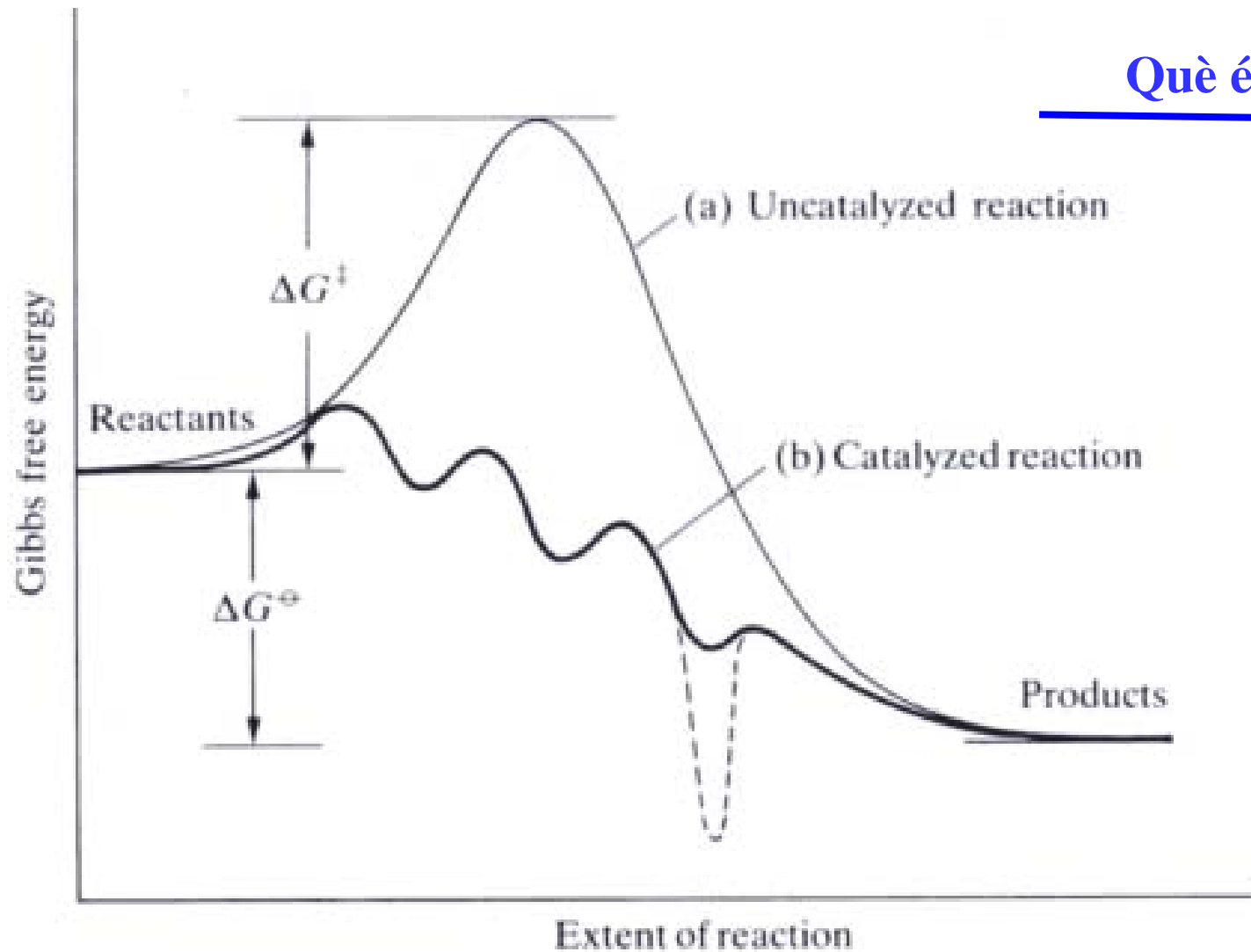


Control Cinètic
-Velocitat de reacció
-Constant cinètica
-Mecanisme de reacció
-Energia d'activació ΔG^\ddagger , E_a

Superfície d'energia potencial: de reactius a productes



Què és doncs la catàlisi?

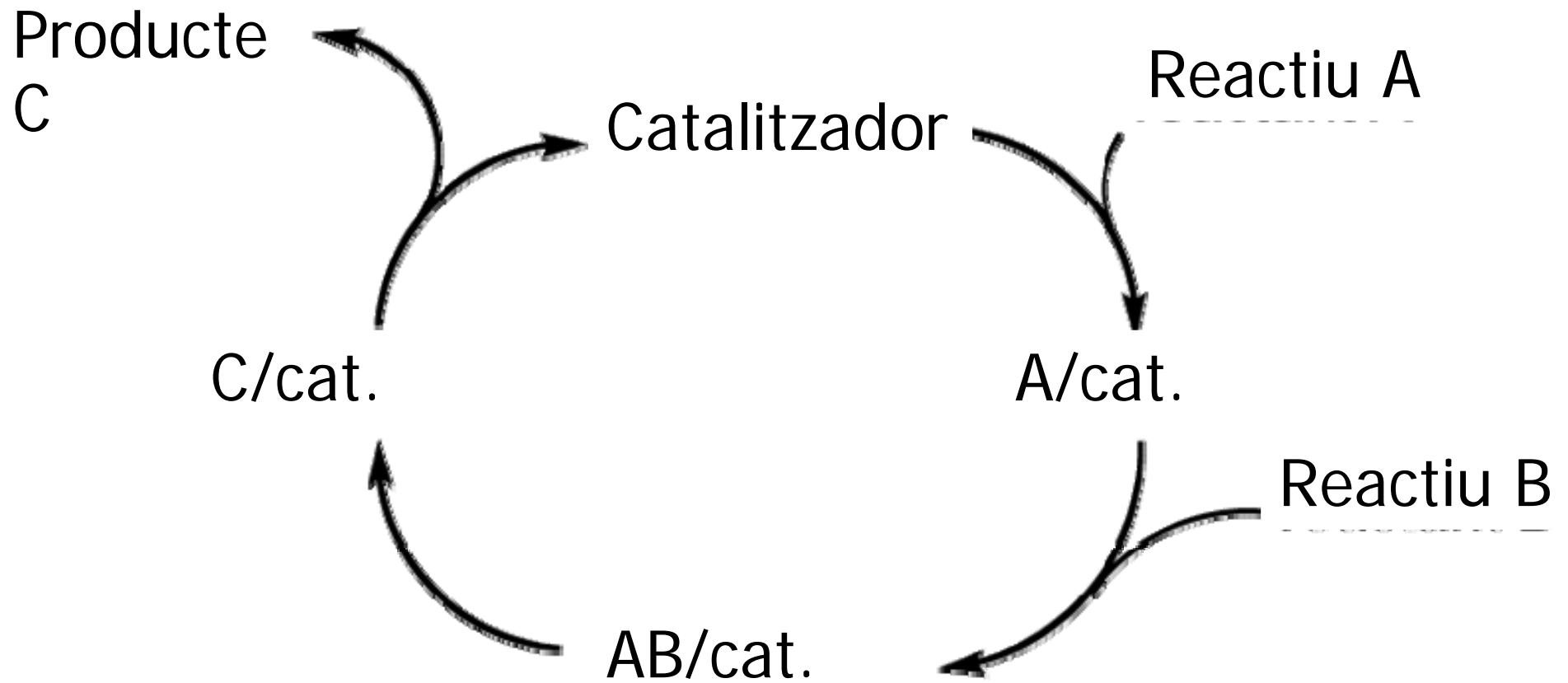


Un catalitzador és una substància que augmenta la velocitat de reacció.

El catalitzador modifica la cinètica de la reacció però deixa intacte la termodinàmica de la reacció.

Què és doncs la catàlisi?

El catalitzador es recupera sense canvi químic al final de la reacció.



Equació d'Arrhenius

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$k(T)$ = constant cinètica,
si és de primer ordre, s^{-1} , $v = k$ [reactius]

A, factor
preexponencial,
Nombre total de
col·lisions, s^{-1}

Fracció de
molècules/col·lisions
amb l'energia necessària
per superar l'energia
d'activació. E_a energia
d'activació, R constant
dels gasos i T
temperatura

1889, Arrhenius, observació empírica

1930, Eyring i col·laboradors, teoria de l'estat de transició (de termodinàmica estadística i teoria cinètica molecular). A i E_a també depenen de la temperatura

Com augmenta la constant cinètica? Canvia la temperatura o l'energia d'activació?

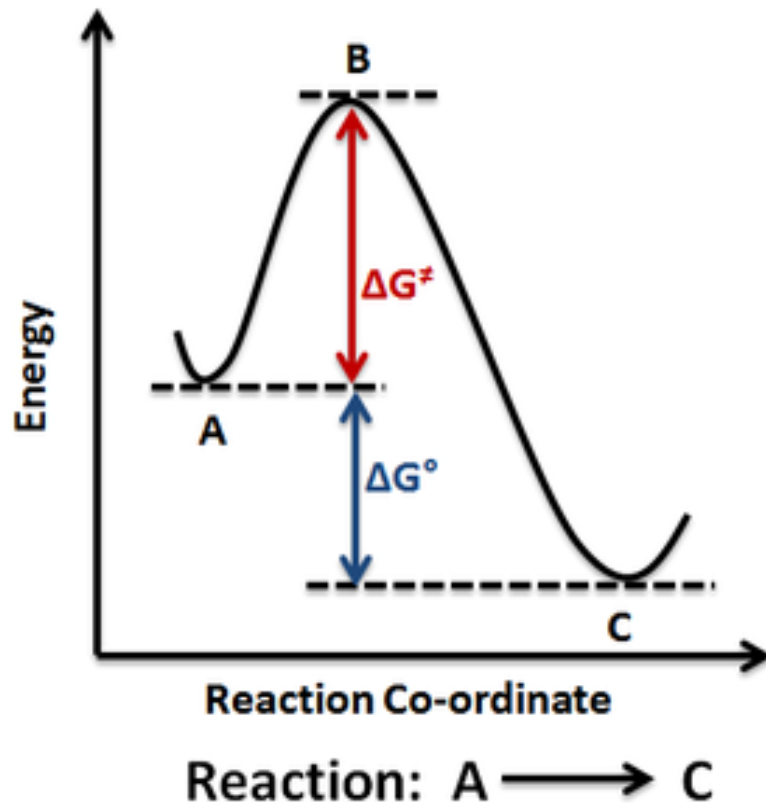


	E_a , kcal/mol	T, K	k, s ⁻¹	k / k _{ref}	Temps vida mitjana
Sense Catalitzador	17	298	0,000018 (k _{ref})	1	10.7 h
Sense Catalitzador	17	303	0.000046	2.6	4.1 h
Pt	12	298	0.082	4586	8.4 s
Fe(II)	10	298	2.4	133692	0.3 s
Enzim catalasa del fetge	2	298	1736952	10 ¹¹	4·10 ⁻⁷ s

Incrementar la temperatura no és la solució, en processos industrials implica grans costos

Benvinguts els catalitzadors, a igual temperatura major velocitat! Fer possible allò que sembla impossible.

Com la química computacional m'ajuda a trobar el mecanisme de reacció i estimar l'energia d'activació



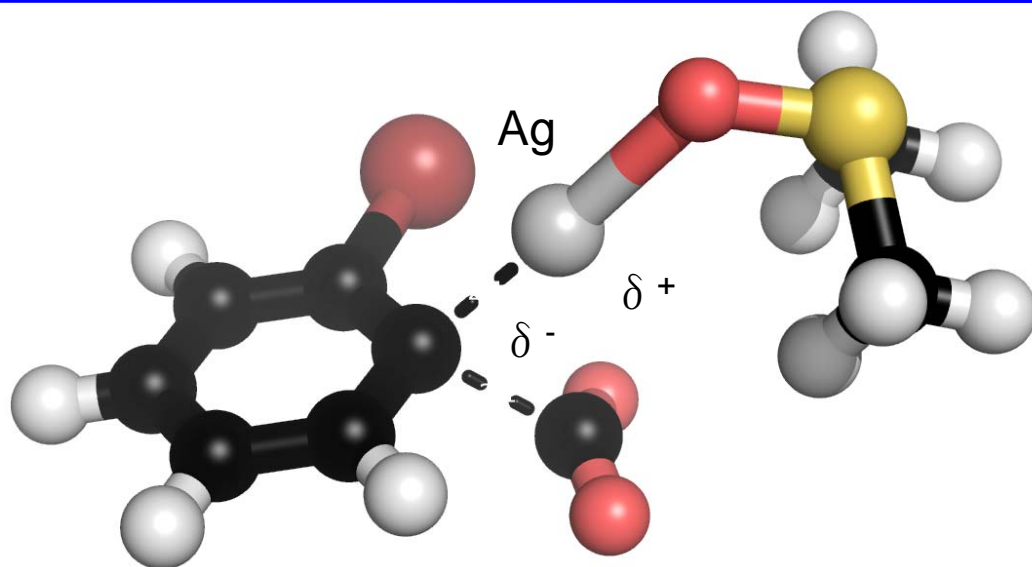
La química computacional dóna les eines per l'estimació de l'energia de Gibbs de reactius, estats de transició i productes mitjançant l'aplicació de la **mecànica quàntica i mecànica estadística**. El punt de partida és la resolució de l'equació Schrödinger.

$$E_a = \Delta G^\ddagger = \Delta G(\text{estat de transició}) - \Delta G(\text{reactius})$$

La metodologia més emprada per compostos organometàl·lics són els càlculs basats en el funcional de la densitat (DFT) que permeten la caracterització energètica i geomètrica de reactius, productes, intermedis i estats de transició.

Informació fonamental per optimitzar i dissenyar nous catalitzadors (efectes de la diferent natura electrònica i estèrica del catalitzador o del reactiu)

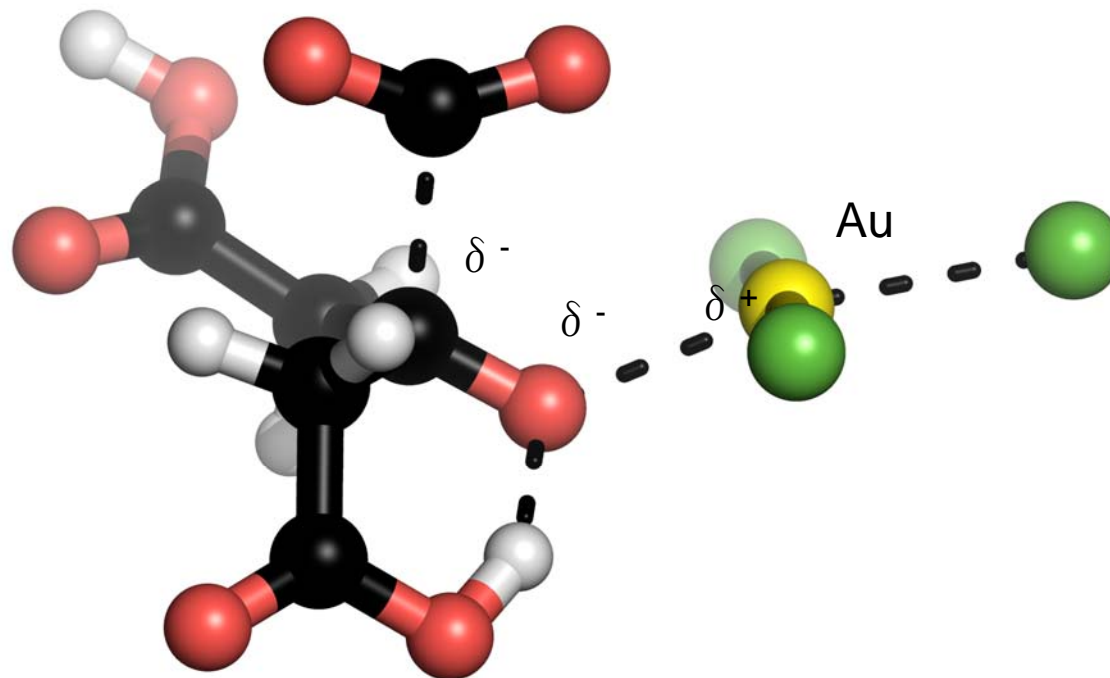
Per què els metalls són bons catalitzadors?



Metalls de transició deficients en electrons d i per tant susceptibles a coordinar-se amb lligands disposats a cedir electrons.

Complexos de coordinació Ag(I) tendeixen a ser lineals

Complexos Au(III) tendeixen plaquadrats



1 First diastereoselective [3+2] cycloaddition reaction of diethyl isocyanomethylphosphonate and meleimides

C Arróniz, J. Molina, S. Abás, E. Molins, J. M. Campanera, F. J. Luque, C. Escolano, *Org. Biomol. Chem.*, **2013**, 11, 1640.

La cicloadició entre isocianometilfosfonat i meleimides és altament diasteroselectiva a diferència del que passa amb isocianoacetat. La resposta és en l'energia d'activació relativa entre els isòmers o bé en les estabilitats relatives dels productes.

Aplicació web, millor amb Google Chrome

<http://science.lsi.upc.edu/#/live/app/@campa:diastereoselectivity/diastereoselectivity/Open>

2 Molecular modeling of the reduction mechanism in the citrate-Mediated Synthesis of Gold Nanoparticles

I. Ojea-Jiménez and J. M. Campanera, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 23682.

La síntesi de nanopartícules d'or té com a etapa limitant l'oxidació del citrat i la reducció d'Au(III) a Au(I). Aquesta reacció és altament depenent del pH del medi, serà que el mecanisme i l'energia d'activació és diferent en cada cas? La descarboxilació del citrat però no és una reacció catalitzada per Au(III) sinó només facilitada ja que no recuperem el metall després de la reacció.

<http://science.lsi.upc.edu/#/live/app/@campa:citrategold/citrategold2/Open>

Molt agrait!