

Warszawa, 28 września 2020 r.

mgr inż. Mariusz Milewski

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

Pracownia Chemii Metaloorganicznej

### **Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.**

*Szkielety metalo-organiczne jako nowatorskie nośniki dla katalizatorów metatezy olefin:*

*Zastosowania w reakcjach metatezy krzyżowej i z zamknięciem pierścienia*

Promotor: prof. dr hab. inż. Karol Grela

Promotor pomocniczy: dr inż. Anna Kajetanowicz

Potrzeba było ponad pół wieku badań by metateza olefin z ciekawostki naukowej stała się jedną z podstawowych przemian katalitycznych stosowanych w syntezie organicznej. Dzięki wnikliwemu poznaniu reguł kierujących działaniem tej reakcji badacze mają możliwość zastosowania metatezy w coraz bardziej wymagających warunkach. Do takich należy m. in. wykorzystanie dienów w syntezie dużych pierścieni, które z uwagi na ich cenne właściwości zapachowe są szczególnie interesujące dla przemysłu perfumeryjnego. Aby uzyskać zadowalającą wydajność w tym procesie, należy prowadzić reakcję w bardzo wysokim rozcieńczeniu (typowo ok. 5 mM). Pozwala to uniknąć konkurencyjnej reakcji ADMET (*ang.* acyclic diene metathesis) prowadzącej do powstania polimerów.

Inspirując się wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi zdecydowałem się sprawdzić, czy możliwe jest wykorzystanie układu heterogenicznego składającego się z kompleksu rutenu umieszczonego w klatce MOF-a (*ang.* Metal-Organic Framework), aby w kontrolowany sposób ograniczyć dostęp substratu do katalizatora. Dzięki temu w danej chwili tylko jedna cząsteczka dienu miałaby możliwość kontaktu z kompleksem rutenu, co prowadziłoby wyłącznie do powstania produktu makrocyclizacji. W tym celu wykorzystałem komercyjnie dostępny katalizator FixCat, który osadziłem na MOFie (Al)MIL-101-NH<sub>3</sub>Cl. Jako substrat modelowy wybrałem dek-9-enian heks-5-en-1-ylu, który ze względu na wyższą trudność w formowaniu docelowego pierścienia cieszy się mniejszą popularnością niż inne prekursory układów makrocyclicznych. Zanim przystąpiłem do badania zachowania układu w rosnącym stężeniu mieszaniny reakcyjnej, dokonałem krótkiej optymalizacji warunków reakcji, włączając w to badanie wpływu rozpuszczalnika i temperatury na przebieg reakcji. Przeprowadzone badania nie wykazały, aby układ FixCat@(Al)MIL-101-NH<sub>3</sub>Cl faworyzował powstawanie makrocyclicznego laktonu.

Porównując aktywność badanego układu z analogicznym kompleksem homogenicznym zauważyłem, że zakotwiczony na nośniku katalizator FixCat pozwala na otrzymanie produktów z nadzwyczaj wysoką selektywnością. Innymi słowy nie obserwowałem produktów izomeryzacji wiązania podwójnego w mieszaninie reakcyjnej. Jest to dotychczas nieopisany wpływ nośnika na selektywność reakcji. Problem przemieszczania się wiązania podwójnego w trakcie reakcji jest bardzo dobrze znany w literaturze. W rezultacie powstają olefiny różniące się długością łańcucha alkilowego, które z uwagi na bardzo podobne właściwości fizykochemiczne względem głównego produktu stanowią trudny do usunięcia produkt uboczny. Aby w klarowny sposób wykazać skuteczność oraz użyteczność badanego przeze mnie układu sprawdziłem czy jego wysoka selektywność będzie widoczna również w reakcjach metatezy krzyżowej terminalnych olefin.

Metateza krzyżowa może posłużyć jako metoda waloryzacji niższych olefin. Ścieżka ta pozwala w tani sposób otrzymać produkty szeroko stosowane jako plastyfikatory lub po odpowiednim przetworzeniu – detergenty. Ze względu na skalę produkcji kluczowe jest zminimalizowanie kosztów syntezy. W związku z tym poszukiwane są aktywne i trwałe katalizatory, które można użyć w śladowych ilościach (rzędu kilku części na milion), a praca w warunkach bezrozpuszczalnikowych nie prowadzi do ich przedwczesnego rozpadu. Co więcej, w wymaganiach stawianych przez przemysł często pojawia się warunek, aby otrzymany produkt był wolny od produktów izomeryzacji wiązania podwójnego. Badany przeze mnie układ katalityczny spełniał ostatni z wymienionych warunków. W dalszej części dysertacji zdecydowałem się sprawdzić pozostałe wymagania oraz porównać uzyskane wyniki z rezultatami otrzymanymi przy zastosowaniu komercyjnie dostępnych kompleksów, których nie osadzałem na nośnikach. Związkiem modelowym był 1-okten, którego budowa pozwalała na łatwe i jednoznaczne porównanie aktywności oraz selektywności przy użyciu prostych instrumentów analitycznych, takich jak chromatografia gazowa. W swojej pracy zbadałem również inne nośniki, takie jak UiO-76 czy NU-1000, a następnie wyznaczyłem zakres stosowalności układu FixCat@(Al)MIL-101-NH<sub>3</sub>Cl prowadząc reakcje olefin zawierających różne grupy funkcyjne. Dla wybranych przykładów sfunkcjonalizowanych olefin sprawdziłem w jakim stopniu produkty reakcji są zanieczyszczone produktami rozpadu katalizatora.

Wraz z postępem reakcji rośnie stosunek produktu do substratu rośnie, co ze względu na równowagowy charakter tej przemiany, przekłada się na coraz większą ilość cykli nieproduktywnych w reakcji metatezy. Dlatego dalsze próby zwiększenia produktywności układu katalitycznego skłoniły mnie do zmiany podejścia w prowadzeniu reakcji metatezy krzyżowej. Wykorzystałem fakt, że używane przeze mnie substraty i otrzymywane z nich produkty różnią się temperaturą wrzenia i przeprowadziłem szereg reakcji wykorzystując ideę ekstrakcji ciągłej. W ten sposób raz utworzona cząsteczka substratu nie ma możliwości ponownego kontaktu z katalizatorem. Pozwoliło mi to uży-

skać bardzo wysokie wartości TON, jednakże selektywność w przypadku wyżej wrzących olefin nie była już tak korzystna, jak w reakcjach prowadzonych w klasyczny sposób.

Podsumowując, badany przeze mnie układ katalityczny mimo pewnych mankamentów okazał się wartym uwagi w kontekście przetwórstwa olefin, zwłaszcza w warunkach wysokiej temperatury i wysokiego stężenia. Uzyskane wyniki posłużyły do przygotowania zgłoszenia patentowego oraz będą opublikowane.