

mgr inż. Andrzej Tracz

Promotor: prof. dr hab. inż. Paweł Kafarski

„Optymalizacja reakcji metatezy olefin katalizowanej związkami kompleksowymi rutenu dla zastosowań przemysłowych”

Metateza olefin stanowi jedną z najważniejszych reakcji katalitycznych stosowanych w nowoczesnej chemii organicznej. Wzrost jej znaczenia na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat zawdzięcza się nieustannemu powstawaniu nowych, efektywnych i stabilnych katalizatorów, pozwalających na przekraczanie kolejnych granic w ich zastosowaniu. Wszechstronność tej metody zwróciła uwagę przemysłu chemicznego, poszukującego przystępnych metod syntezy związków biologicznie czynnych, nowych polimerów czy sposobów na pozyskanie wartościowych produktów z surowców odnawialnych. Implementacja metatezy w wielkoskalowych procesach przemysłowych wymaga jednak sprostaniu szeregu wyzwań związanych z jego opłacalnością oraz wpływem na środowisko. Do głównych wymagań stawianych przez przemysł zalicza się wysoką efektywność katalizatora umożliwiającą redukcję jego załadunku, wysoką stabilność w obecności zanieczyszczeń i gazowych produktów ubocznych, możliwość stosowania rozpuszczalników przyjaznych dla środowiska oraz łatwego usuwania rutenu z mieszaniny poreakcyjnej.

W pierwszym etapie badań skoncentrowano się na ewaluacji powszechnie stosowanych, komercyjnie dostępnych katalizatorów w reakcji metatezy przebiegającej z zamknięciem pierścienia (RCM) oraz metatezy krzyżowej (CM), w rozpuszczalnikach łagodnych dla środowiska. Na szeregu przykładów pokazano przewagę kompleksów o sterycznie bardziej rozbudowanym ligandzie N-heterocyklicznym (NHC), w sytuacji gdy stosowany jest rozpuszczalnik o jakości technicznej, a reakcja prowadzona jest bez ochronnej atmosfery gazu inertnego. Jako alternatywne media reakcyjne, które z powodzeniem mogą zastąpić w reakcji metatezy szkodliwy dla środowiska toluen i dichlorometan (DCM) wskazano octan etylu (AcOEt) oraz węglan dimetylu (DMC). Dalsze poszukiwania bardziej stabilnych inicjatorów były skoncentrowane na badaniu wpływu ligandów anionowych na aktywność katalityczną kompleksów rutenowych. W efekcie zaproponowano dwa nowe kompleksy dijdokowe, cechujące się wyższą efektywnością w reakcjach RCM i CM terminalnych olefin w stosunku do ich komercyjnie dostępnych chlorkowych analogów. Badane katalizatory wykazały się podniesioną odpornością na zanieczyszczenia oraz wysoką selektywnością w wymagających warunkach, sprzyjających powstawaniu produktów ubocznych (np. izomerów o odmiennym

położeniu wiązania podwójnego węgiel-węgiel). Dla kompleksu diiodkowego, zawierającego ligand NHC typu SIMes, pokazano jego wysoką stabilność i selektywność w obecności etylenu, wydzielającego się w przypadku metatezy pomiędzy dwiema terminalnymi olefinami. Cecha ta ma szczególne znaczenie w dużych reaktorach, gdzie wolno usuwany gazowy produkt uboczny może ingerować w cykl katalityczny. Wysoka stabilność tego kompleksu została wykorzystana z powodzeniem w reakcji makrocyklizacji, gdzie ujemny wpływ etylenu jest szczególnie widoczny.

Dalsza poprawa efektywności w szczególnie trudnych reakcjach była możliwa dzięki zastosowaniu kompleksów zawierających w swojej strukturze cykliczny (alkilo)(amino) karben (CAAC). W reakcji makrocyklizacji prowadzącej do szesnastocłonowego laktonu, będącym prekursorem związku zapachowego uzyskano najlepszy odnotowany TON (ang. „turnover number”) wynoszący 62 000 przy niskim załadunku katalizatora, równym zaledwie 10 ppm. Co więcej, wynik ten osiągnięto w krótkim czasie reakcji (20 min.) oraz przy marginalnej ilości izomerów będących produktami ubocznymi (~1%).

Kolejną istotną zależność pomiędzy strukturą katalizatora a wynikiem reakcji makrocyklizacji obserwowano z udziałem kompleksu NHC, rozbudowanym o fragment zawierający czwartorzędową grupę amoniową. Aktywna forma tego kompleksu wykazywała się zmniejszoną selektywnością względem konkurencyjnych, wtórnych reakcji, pozwalając na osiągnięcie wyższych wydajności w reakcjach makrocyklizacji prowadzonych w wysokim stężeniu, w porównaniu z konwencjonalnym inicjatorem.

Rutenowe kompleksy posiadające czwartorzędową grupę amoniową zostały również zbadane pod kątem wpływu przeciwjonu na ich efektywność w reakcjach RCM i CM. Kompleksy posiadające anion BF_4^- oraz PF_6^- umożliwiły efektywne prowadzenie reakcji w takich rozpuszczalnikach jak AcOEt i CPME. W przypadku kompleksów z przeciwjonem chlorkowym opracowano procedurę pozwalającą na efektywne usuwanie resztkowego rutenu do niskiego poziomu ($\text{Ru} < 5$ ppm) za pomocą ekstrakcji wodą lub poprzez wymianę przeciwjonu *in situ*, a następnie ekstrakcję niepolarnym rozpuszczalnikiem. Zastosowanie katalizatorów z czwartorzędową grupą amoniową w połączeniu z cieczą jonową BMIM- PF_6 pozwoliło dla prowadzenie reakcji RCM z niskim załadunkiem katalizatora (100 ppm) w dwufazowym układzie ciecz jonowa/toluen. Dzięki wysokiemu powinowactwu tych kompleksów do cieczy jonowej możliwe było uzyskanie niskiej zawartości rutenu (< 5 ppm) w końcowym produkcie. Opisane w tej rozprawie badania pokazały przewagę zastosowania w reakcji metatezy szeregu rutenowych kompleksów, które zostały wprowadzone na rynek i znalazły zastosowanie zarówno w ośrodkach badawczych, jak i w procesach przemysłowych.

Zestawienie prac stanowiących podstawę rozprawy:

Publikacja I: *An attempt to provide an environmentally friendly solvent selection guide for olefin metathesis*, K. Skowerski, J. Białecki, A. Tracz, T. K. Olszewski, *Green Chemistry*, 2014, 16, 1125-1130.

Publikacja II: *Nitro-Grela-type complexes containing iodides – robust and selective catalysts for olefin metathesis under challenging conditions*, A. Tracz, M. Matczak, K. Urbaniak, K. Skowerski, *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2015, 11, 1823-1832.

Publikacja III: *Cyclic Alkyl Amino Ruthenium Complexes - Efficient Catalysts for Macrocyclization and Acrylonitrile Cross Metathesis*, R. Gawin, A. Tracz, M. Chwalba, A. Kozakiewicz, B. Trzaskowski, K. Skowerski, *ACS Catalysis*, 2017, 7, 5443-5449.

Publikacja IV: *Ammonium NHC-tagged olefin metathesis catalysts – influence of counter-ions on catalytic activity*, A. Tracz, A. Gawin, M. Bieniek, T. K. Olszewski, K. Skowerski, *New Journal of Chemistry*, 2018, 42, 8609-8614.