

**Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta
Katedra fyzikální a makromolekulární chemie**

**Charles University in Prague, Faculty of Science
Department of Physical and Macromolecular Chemistry**

Doktorský studijní program: Fyzikální chemie
Ph.D. study program: Physical chemistry

Autoreferát disertační práce
Summary of the Ph.D. Thesis



**Příprava a charakterizace nových materiálů pro metatéze a adsorpci
Preparation and characterization of new materials for metathesis and
adsorption**

Mgr. Jakub Pastva

Školitel/Supervisor: Prof. Ing. Jiří Čejka, DrSc.

Školitel-konzultant/Supervisor-consultant: RNDr. Balcar Hynek, CSc.

Praha, 2016

Abstrakt

Hlavním cílem této práce bylo ukázat univerzální použití křemičitých mezoporezních materiálů s pravidelnou strukturou, zejména v adsorpci a katalýze. Z těchto důvodů byla zvolena čtyři mezoporezní molekulová síta (SBA-15, SBA-16, MCM-41 a MCM-48) s různou strukturou a texturními vlastnostmi.

Abychom dokázali, že molekulová síta jsou vhodná pro adsorpci CO₂, oxid hořečnatý a uhličitán draselný byly včleňovány (inkorporovány) do různých druhů silikátových materiálů: SBA-15, SBA-16 a MCM-48. K zamezení destrukce mezoporezního materiálu byl vyvinut nový proces přípravy založený na srážení octanu hořečnatého na silikátovém povrchu používaných molekulových sít. Chemická konverze (*in situ*) octanu hořečnatého poskytla šřavelan hořečnatý. Po kalcinaci takto modifikovaných materiálů bylo dosaženo vzniku oxidu hořečnatého na jejich povrchu. Silika obsahující MgO byla impregnována šřavelanem draselným, který byl následně přeměněn (konvertován) na uhličitán draselný. Všechny syntetizované adsorbenty si zachovaly charakteristické vlastnosti mezoporezních molekulových sít (velký objem a úzká distribuce velikosti pórů). Porovnáním adsorpčních izoterm CO₂ získaných na připravených materiálech vyplývá, že adsorpční vlastnosti těchto materiálů jsou závislé na typu mezoporezní struktury. Silika SBA-15 obsahující MgO s uhličitánem draselným vykazovala nejstrmější adsorpční izotermu. Adsorpční kapacita pro CO₂ tohoto vzorku byla větší než obdobně připravené vzorky z SBA-16 a MCM-48. Adsorbované množství CO₂ při tlaku 100 kPa a teplotě 20 °C vzrostlo v pořadí: Mg/K-SBA-16 (10,3 cm³/g) < Mg/K-MCM-48 (12,7 cm³/g) < Mg/K-SBA-15 (18,8 cm³/g).

Mezoporezní molekulová síta byla použita jako nosiče pro nové heterogenní metatezní katalyzátory, které byly připraveny imobilizací homogenních Ru alkyldenů (jenž jsou velmi aktivní a odolné vzhledem k velkému množství organických funkčních skupin). Nové heterogenní metatezní katalyzátory byly připraveny pomocí imobilizace přes fosfinový linker nebo cestou přímé nekovalentní interakce. Nově připravené katalyzátory byly připraveny imobilizací Ru alkylidenu Grubbs-Hoveyda první generace (**RC-304**) a Grubbs druhé generace (**G-II**) na povrchu mezoporezních molekulových sít obsahujících funkční skupiny dicyklohexylfosfinu (PCy₂). Alkylden typu Grubbs-Hoveyda druhé generace mající polární kvartérní amoniovou skupinu v NHC ligandu byl také imobilizován na povrchu molekulových sít přímou cestou nekovalentní interakce (pravděpodobně se jedná o adsorpci s participací povrchových OH skupin použitých nosníků).

K určení struktury heterogenních katalyzátorů byly použity tyto fyzikálně chemické metody: UV-Vis spektroskopie, NMR spektroskopie pevné fáze, rentgenová difrakce a elementární analýza. Stanovení texturních vlastností heterogenních katalyzátorů bylo provedeno pomocí adsorpcce dusíku. Ve všech případech nově připravených heterogenních katalyzátorů byla zachována struktura a morfologie použitých mezoporezních sít. Připravené katalyzátory byly testovány v několika metatezních reakcích. Byly vysoce aktivní v RCM 1,7-oktadienu, diethyl diallylmalonatu, *N,N*-diallyl-2,2,2-trifluoroacetamidu, *tert*-butyl *N,N*-

diallylcarbamatu, (-)- β -citronellenu a allyletheru; v self-metatezi 5-hexenylacetátu, metyl-10-undecenoátu, 1-decenu, metyloleátu, v cross-metatezi (CM) allylbenzenu s *cis*-1,4-diacetoxy-2-butene; a v ROMP cyklooktenu. V mnoha případech bylo dosaženo TON až 16 000 s prakticky 100 % selektivitou na žádané produkty. V závislosti na použitém nosiči, katalytická aktivita stoupala se zvětšující se velikostí pórů použitých mezoporézních molekulových sít. Všechny katalyzátory bylo možno snadno odseparovat z reakční směsi. V některých případech vykazovaly velmi nízký stupeň vymývání Ru do reakční směsi, čímž umožňovaly snadnou přípravu metatézních produktů s obsahem Ru nižším než 10 ppm (což je akceptovatelná úroveň pro farmaceutický průmysl). Ve většině případů byly katalyzátory úspěšně vícenásobně používány. Tyto katalyzátory vykazovaly následující vlastnosti: (i) vysoká aktivita a selektivita; (ii) jednoduchá separace katalyzátorů z reakční směsi; (iii) několikanásobné použití katalyzátorů; (iv) nízký obsah Ru v metatézních produktech.

1. Úvod

Mezoporézní molekulová síta jsou materiály s regulérní strukturou, velkým adsorpčním povrchem (S_{BET}) (větší než 1000 m²/g), velkým objemem pórů (do 1 cm³/g) a průměrem pórů v rozmezí od 2 do 50 nm s úzkou distribucí velikosti pórů [1]. Objev těchto mezoporézních molekulových sít poskytl nové možnosti aplikací, zejména v adsorpci a katalýze [2]. Mezoporézní molekulová síta (SBA-15, MCM-48) reprezentují progresivní podloží pro nové heterogenní katalyzátory metateze [3]. Mezoporézní molekulová síta byla testována jako: (i) adsorbenty pro odstraňování nečistot z kapalné fáze; (ii) adsorbenty pro separaci a čištění plynů; (iii) nosníky pro imobilizaci homogenních katalyzátorů; a (iv) katalyzátory a nosníky pro bifunkční katalyzátory [4]. Čtyři typy mezoporézních molekulových sít byly použity v této práci, a to MCM-41, MCM-48, SBA-15 a SBA-16. Tyto materiály mohou být modifikovány pro zvýšení jejich adsorpční kapacity vůči CO₂, anebo na jejich povrchu mohou být imobilizovány homogenní metatézni katalyzátory.

Metateze olefinů

Metateze olefinů je jedna z nejdůležitějších organických reakcí pro tvorbu vazby uhlík-uhlík, jenž má široké použití v organické chemii, polymerní chemii i materiálové chemii [5]. Slovo metateze pochází z řeckých slov *meta* (změna) a *tithemi* (místo). Toto spojení reflektuje mechanismus metatézni reakce (změna alkylidenových fragmentů mezi dvěma molekulami olefinů). Metateze alkenů má vysokou aktivační energii, a proto tato reakce probíhá pouze v přítomnosti kovového katalyzátorů [6]. Jako katalyzátory mohou být používány jak homogenní, tak i heterogenní katalyzátory. Nejaktivnějšími katalyzátory jsou komplexy wolframu, molybdenu, rhenia a ruthenia [7, 8]. Nejčastěji je reakce katalyzována komplexy ruthenia (tzv. Grubbsovy katalyzátory) a komplexy wolframu a molybdenu (tzv. Schrockovy katalyzátory) [9].

2. Cíle disertační práce

1. Příprava mezoporézních molekulových sít SBA-15, SBA-16, MCM-41 a MCM-48.
2. Posyntézní modifikace připravených sít pro použití v adsorbci CO₂.
3. Příprava vysoce aktivních a selektivních Ru heterogenních metatezních katalyzátorů pomocí imobilizace na mezoporézní síta s různou architekturou a velikosti pórů.
4. Fyzikálně-chemická charakterizace nově připravených Ru heterogenních katalyzátorů.
5. Testování aktivity a selektivity nově připravených heterogenních katalyzátorů v metatezním zamykání kruhu (RCM), self-metateze a cross-metateze (CM).
6. Určení „leachingu“ ruthenia během metateze. Testování opakovaného použití heterogenních katalyzátorů s možnou aplikací v průtokových reakcích.

3. Příprava materiálů a metody charakterizace

Syntéza mezoporézních molekulových sít

Mezoporézní síta byla připravena pomocí hydrotermální syntézy. Reakční roztoky byly připraveny v jednolitrových láhvích Nalgane. Po syntéze byly produkty syntézy zfiltrvány, promyty vodou a sušeny přes noc. Templáty byly odstraněny kalcinací (540 °C po dobu 8 h s teplotním nárůstem 1 °C/min).

Modifikace mezoporézních molekulových sít pro imobilizaci metatezních katalyzátorů

Mezoporézní molekulová síta byla modifikována linkrem obsahujícím dicyklohexylphosphinovou skupinu. Typická modifikace SBA-15: 15 ml toluenu bylo smícháno s 900 mg SBA-15 (SBA-15 bylo předsušeno při 300 °C po dobu 3 h) v Schlenkově nádobě. Poté bylo přidáno 650 µl 2-(dicyclohexylphosphine)ethyltriethoxysilanu. Směs byla míchána po dobu 23 h při 60 °C. Po ukončení reakce byl odfiltrován toluen a modifikované síta SBA-15 (**M1**) byly čtyřikrát promyty 10 ml toluenu a jedenkrát dichlormetanem. Promyté síto **M1** bylo sušeno ve vakuu při laboratorní teplotě.

Modifikace mezoporézních molekulových sít pro adsorbci CO₂

Materiály obsahující MgO byly připraveny z SBA-15, MCM-41 a MCM-48. V syntéze byly 2 g molekulového síta rozpuštěny v roztoku 5 ml etanolu, 5 ml vody a 2 g tetrahydrátu octanu hořečnatého. Po 5 min byla směs zfiltrována a sušena po dobu 1 h při teplotách od 60 do 90 °C. Následně byl vzorek dosušen při 115 °C po dobu 8 min. Suchý vzorek byl vložen do 10 ml roztoku kyseliny šťavelové (30 g kyseliny šťavelové ve 100 ml etanolu) na 10 min. Poté byl vzorek zfiltrován, usušen při 75 °C a kalcinován při 300 °C po dobu 10 h (teplotní nárůst 1 °C/min). Materiál obsahující MgO byl impregnován šťavelanem draselným: 0,5 g MgO-SBA-15 bylo přes noc namočeno ve 3 ml 0,5 M roztoku šťavelanu draselného (4,5 g kyseliny šťavelové, 5,02 g KOH v 100 ml destilované vody). Vzorek byl sušen ve vakuu při laboratorní teplotě. Kalcinace byla provedena při 300 °C po dobu 6 h (teplotní nárůst 1 °C/min).

Příprava heterogenních metatezních katalyzátorů

Typická příprava heterogenního katalyzátoru: 1,2 g modifikovaného síta SBA-15 (**M1**) bylo rozpuštěno v 13 ml toluenu. Poté bylo přidáno 109,2 mg **RC-304**. Následně byla suspenze míchána při laboratorní teplotě po dobu 24 hodin. Produkt **C01** byl několikrát promýván toluenem a CH_2Cl_2 , a vysušen ve vakuu.

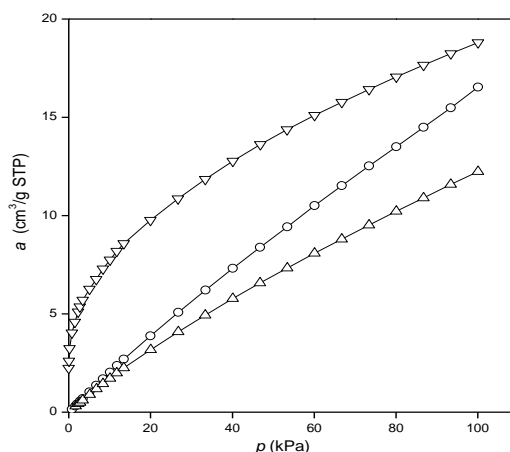
Charakterizační techniky

Adsorpční izotermy dusíku (při $-196\text{ }^\circ\text{C}$) byly změřeny na přístroji Micromeritics ASAP 2020. Rentgenova prášková difrakce byla provedena na difraktometru Bruker AXS D8 Advance vybaveným grafitovým monochromátorem a Vântec-1 detektorem s $\text{CuK}\alpha$ zdrojem záření a Bragg–Brentano geometrií. Morfologie mezoporézních molekulových sít byla analyzována pomocí skenovacího elektronového mikroskopu JEOL, JSM-5500LV. UV-VIS spektra homogenních katalyzátorů byla změřena na spektrometru Perkin-Elmer Lambda 950. FTIR spektra byla získána s použitím FTIR spektrometru Nicolet Avatar 320. Koncentrace Mg, Ru a P byla stanovena pomocí hmotnostní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou Elan DRC-e (Perkin Elmer, Concord, Kanada). K analýze produktů byla použita plynová chromatografie s velkým rozlišením Agilent 6890 s kolonou DB-5 (délka: 50 m, vnitřní průměr: 320 μm).

4. Výsledky a diskuze

Modifikace mezoporézních molekulových sít pro adsorpci CO_2

V této části práce byly vzorky mezoporézní siliky (SBA-15, SBA-16 a MCM-48) obsahující MgO modifikovány uhličitánem draselným. K tomu, aby se adsorpční kapacita vůči CO_2 zvýšila, byla vyvinuta nová metoda pro modifikaci Mg-SBA-15, Mg-SBA-16 a Mg-MCM-48 draselnými kationty. Adsorpční izotermy CO_2 při $20\text{ }^\circ\text{C}$ (Obrázek 4.1.) ukazovaly rozdíly v adsorpčních vlastnostech čistého materiálu SBA-15, vzorku MgO-SBA-15 a vzorku K/Mg-SBA-15. Izotermy, jenž byly změřené na vzorcích SBA-15 a Mg-SBA-15 naznačovaly, že v oblasti nízkých tlaků tyto materiály neinteragovaly silně s CO_2 , jelikož povrchové OH skupiny nebyly schopné silně interagovat s CO_2 a skutečná adsorpční místa chyběla. Rovněž byla zaznamenána slabá interakce CO_2 s povrchem Al-SBA-15 [10]. Také velikost pórů byla velká, a proto nemohla ovlivnit adsorpci tzv. efektem “from the top” nedávno popsáno Nachtigallem *et al.* [11, 12]. Tento efekt je důležitý při adsorpci CO_2 u mikroporézních zeolitů. Izoterma CO_2 na vzorku K/Mg-SBA-15 vykazovala nelineární konkávní tvar s klesající tendencí, což je typické pro adsorpci CO_2 na anorganických materiálech (zeolity, mezoporézní absorbenty).



Obrázek 4.1. Adsorbční isotermy CO₂ při 20 °C na SBA-15 (○), Mg-SBA-15 (△), K/Mg-SBA-15 (▽).

Isosterické adsorpční teplo Q_{st} bylo určeno ze sklonu adsorpčních isoster pomocí Clausius–Clapeyronovy rovnice. Adsorpční isostery byly v koordinátách $\log p$ vs. $1/T$ lineární, a proto isosterické adsorpční teplo nebylo závislé na teplotě, ale pouze na adsorbovaném množství. Malé hodnoty Q_{st} pro SBA-15 a Mg-SBA-15 (maximální hodnoty pro oba vzorky byly 27 kJ/mol) naznačovaly slabou interakci CO₂ s materiálem bez draselných kationtů. Vzorek Mg-SBA-15, který byl modifikován draselnými kationty, vykazoval hodnoty Q_{st} až 46.5 kJ/mol pro malé množství adsorbovaného CO₂. Tato hodnota byla porovnatelná s hodnotami Q_{st} pro různé nízkosilikátové zeolity obsahující alkalické ionty, kde Q_{st} je v rozmezí 40 až 50 kJ/mol [13].

Hoveyda-Grubbsův typ katalyzátoru imobilizovaný pomocí výměny L ligandu

Byl připraven nový typ heterogenního katalyzátoru pomocí imobilizace Hoveyda-Grubbs katalyzátoru první generace (**RC-304**) na různé mezoporézní síta: SBA-15, SBA-16, MCM-41 a MCM-48. Síta použitá pro imobilizaci byla modifikována linkrem obsahujícím dicyklohexylphosphinovou skupinu (**M1** - **M4**). Připravené katalyzátory byly testovány v různých metatetických reakcích. Také byl zkoumán „leaching“ ruthenia, opakované použití katalyzátorů a vliv nosiče na katalytickou aktivitu.

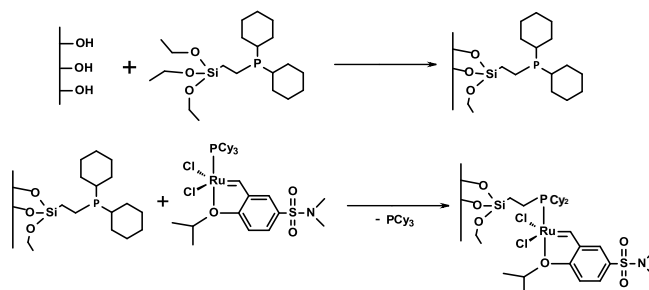
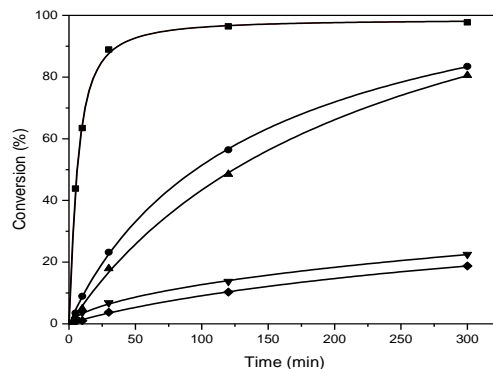


Schéma 4.1. Imobilizace **RC-304** na SBA-15 (**M1**), SBA-16 (**M2**), MCM-48 (**M3**) a MCM-41 (**M4**), jež byly modifikovány s PCy₂ linkrem.

Metatéze zamykání kruhu (RCM)

Na obrázku 4.2. jsou zobrazeny konverzní křivky v reakci 1,7-oktadienu s **RC-304** a heterogenními katalyzátory **C01** (SBA-15), **C02** (SBA-16), **C03** (MCM-48) a **C04** (MCM-

41) při 0 °C. Počáteční reakční rychlost pro **RC-304** vyjádřená pomocí TOF_5 byla $0,143 \text{ s}^{-1}$. Celková konverze substrátu byla dokončena po 2 h. V případě heterogenních katalyzátorů, počáteční reakční rychlost vyjádřená pomocí TOF_{30} rostla v tomto pořadí: **C04** ($\text{TOF}_{30} = 0,002 \text{ s}^{-1}$) \leq **C02** ($\text{TOF}_{30} = 0,004 \text{ s}^{-1}$) $<$ **C03** ($\text{TOF}_{30} = 0,010 \text{ s}^{-1}$) \leq **C01** ($\text{TOF}_{30} = 0,012 \text{ s}^{-1}$). Konverze substrátu po 5 h rostla ve stejném pořadí.



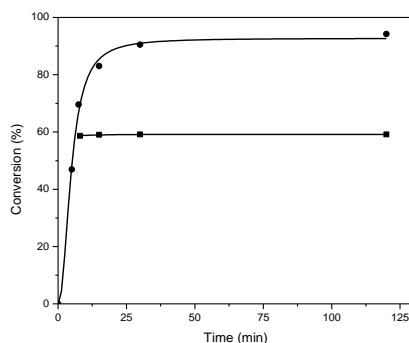
Obrázek 4.2. RCM 1,7-oktadienu s **RC-304** (■), **C01** (●), **C02** (▼), **C03** (▲) a **C04** (◆). 0 °C, Ru/1,7-oktadien = 1:100, toluen, c^0 (1,7-oktadien) = 0,15 mol/l.

Chování heterogenních katalyzátorů se odvíjí od typu podloží. Ukázalo se, že katalytická aktivita vzrůstá se vzrůstající velikostí pórů v reakci s (-)- β -citronellene [14] a methyl oleátem [15]. Z literatury je známo, že 3D systémy (MCM-48 a SBA-16) mají výhodu v molekulární difúzi než systémy, které mají 1D kanálovou strukturu (MCM-41 a SBA-15) [16]. Také bylo zjištěno, že Ru katalyzátory lokalizované v uzavřeném prostoru 3D materiálů byly stabilnější [17]. V našem případě se ukázalo, že nejdůležitější je velikost pórů, jelikož katalytická aktivita vzrůstala se vzrůstající velikostí pórů. Efekt velikosti póru na konverzi byl rovněž sledován v reakcích s *N,N*-diallyl-2,2,2-trifluoroacetamidem a *tert*-butyl *N,N*-diallylkarbamátem. Konverze po 5 h vzrůstala v následujícím pořadí: **C04** $<$ **C02** $<$ **C03** \leq **C01** \leq **RC-304** pro *N,N*-diallyl-2,2,2-trifluoroacetamid a pro *tert*-butyl *N,N*-diallylkarbamát následovně **C04** $<$ **C02** = **C03** $<$ **C01** \leq **RC-304**. Toto pořadí prakticky kopíruje vzrůstající velikost póru tak jako při reakci s 1,7-oktadienem při 0 °C.

Filtrační test, leaching a opakované použití katalyzátorů

K posouzení heterogenity katalyzátoru se často používá filtrační test [18]. Z testu (Obrázek 4.3.) vyplývá, že za katalytickou aktivitu je zodpovědný pouze heterogenní katalyzátor. Leaching katalyzátoru **C01** v reakci s 1,7-oktadienem (toluen, 40 °C, 5 h) byl pouze 0,1 % z počátečního množství Ru v reakci (Obrázek 4.3.). Kontaminace produktu rutheniem byla pouze 5,6 ppm.

Opakované použití katalyzátoru **C01** bylo studováno v reakci s 1,7-oktadienem 5 h od počátku reakce (Tabulka 4.1.). Katalyzátor byl zfiltrován, promyt toluenem, a poté byla přidána nová dávka toluenu a substrátu. Katalyzátor byl úspěšně 5krát použit (pokles konverze byl pouze 6 %), nicméně menší ztráty katalyzátoru při filtraci a deaktivace určitého množství katalyzátoru měly za následek pokles konverze na 54 % v poslední reakci.



Obrázek 4.3. Filtrační test katalyzátoru **C01** v reakci s 1,7-oktadienem. Kapalná fáze v kontaktu s heterogenním katalyzátorem (kruh), kapalná fáze po filtraci (čtverec), toluen, 40 °C, molární poměr Ru/1,7-oktadien = 1:250, c^0 (1,7-oktadien) = 0,15 mol/l.

Tabulka 4.1. Opakované použití katalyzátoru **C01** v reakci s 1,7-oktadienem.

Reakce	1	2	3	4	5	6
Konverze (%)	98,0	97,9	97,9	97,7	92,0	54,1

RCM 1,7-oktadienu, 40 °C, 5 h, toluen, Ru/1,7-oktadien = 1:100, c^0 (1,7-oktadien) = 0,15 mol/l.

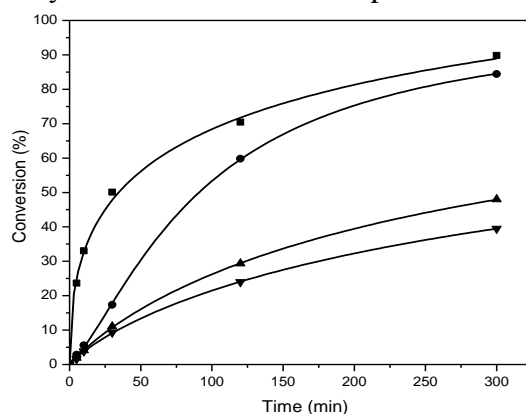
Imobilizace Ru komplexů pomocí nekovalentních interakcí

Další možný způsob imobilizace Ru alkylidenu na povrch mezoporézních molekulových sít je s použitím nekovalentních interakcí Ru alkylidenu s povrchovými OH skupinami. Jako nosiče byly zvoleny SBA-15, MCM-41 a konvenční Silikagel 40. Pro tento způsob imobilizace byl vybrán komerčně dostupný Ru alkylden **CI-HG-II** obsahující kvartérní amoniové skupiny umístěné na NHC ligandu. Imobilizace **CI-HG-II** na SBA-15 (katalyzátor **C05**) a MCM-41 (katalyzátor **C06**) proběhla téměř kvantitativně, 99 % použitého množství **CI-HG-II** se nanoslo na povrch použitého nosníku (obsah Ru v katalyzátoru byl 1,17 %). V případě amorfního Silikagelu 40 (katalyzátor **C07**) se nanoslo na povrch pouze 75 % použitého množství **CI-HG-II** (obsah Ru v katalyzátoru byl 0,92 %). V tomto případě bylo imobilizováno menší množství Ru v důsledku nižší dostupnosti povrchu amorfního Silikagelu 40.

Katalytická aktivita - vliv použitých nosičů

V reakci s 1,7-oktadienem (Obrazek 4.4.) vzrůstala počáteční rychlost reakce v následujícím pořadí: **C07** = **C06** < **C05** < **CI-HG-II**. Rozdíly v konverzi 1,7-oktadienu vyplývají z různé velikosti pórů. Nejlepším nosíkem byl materiál SBA-15, jelikož má regulární mezoporézní strukturu, a také největší průměr pórů námi testovaných podloží. Pozitivní efekt velikosti pórů byl dále pozorován v reakci s (-)- β -citronellenem a methyl oleátem. I v této reakci počáteční reakční rychlost klesala v závislosti na použitém katalyzátoru v totožném pořadí: **CI-HG-II** > **C05** > **C06** > **C07**. Katalyzátor **C05** byl

nejaktivnější z heterogenních katalyzátorů s počáteční rychlostí reakce blíží se počáteční rychlosti homogennímu katalyzátoru **CI-HG-II**. V reakci s (-)- β -citronellenem byl TOF_{10} pro **CI-HG-II** $3,06 \text{ s}^{-1}$ a pro **C05** byl 3 s^{-1} , v reakci s methyl oleátem TOF_{10} pro **CI-HG-II** $0,188 \text{ s}^{-1}$ a pro **C05** byl $0,154 \text{ s}^{-1}$. U všech katalyzátorů reakce probíhaly selektivně, jedinými produkty reakcí byly methylcyklopenten a dimethyl oktadecenyldioat. Snížení počáteční reakční rychlosti heterogenního katalyzátoru vůči homogennímu katalyzátoru je z důvodu difúze reaktantů ke katalyticky aktivním částím uvnitř pórů nosiče.



Obrázek 4.4. RCM 1,7-oktadienu s **CI-HGII** (■), **C05** (●), **C06** (▲) a **C07** (▼). $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$, molární poměr Ru/1,7-oktadien = 1:250, toluen, $c^0(1,7\text{-oktadien}) = 0,15 \text{ mol/l}$.

Pro potvrzení heterogenity katalyzátoru **C05** byl proveden standardní filtrační test (RCM s 1,7-oktadienem při $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Leaching ruthenia byl v této reakci pouze 2,6 % z počátečního množství Ru v reakci, tzn. 17 ppm Ru bylo v produktu. Hodnoty konverze se ve filtrátu neměnily, což svědčí o tom, že Ru vymývané do kapalné fáze bylo metateticky neaktivní.

Katalytická aktivita – vliv reakčních podmínek

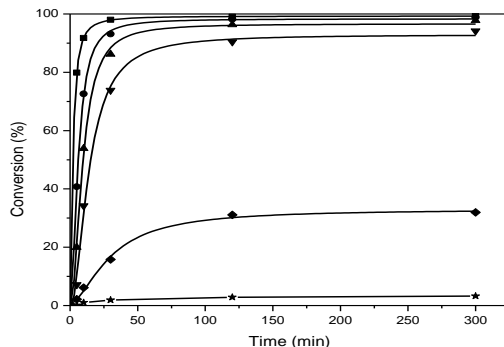
Katalyzátor **C05** se ukázal jako nejlepší heterogenní katalyzátor z testovaných katalyzátorů. Pro hlubší porozumění připraveného katalyzátoru **C05** byly testovány vlivy reakčního prostředí na tento katalyzátor. Jako modelový substrát byl vybrán (-)- β -citronellen.

Ukázalo se, že katalyzátor **C05** je možné použít opakovaně v reakci s (-)- β -citronellenem nejen při vysoké koncentraci katalyzátoru (1:250), ale také i při snížené koncentraci katalyzátoru na 1:1000. V prvním případě byly úspěšně dokončeny 4 reakce s konverzí přes 90 %. V druhém případě bylo dosaženo konverze přes 90 % pouze v první reakci.

Poté byl zkoumán vliv koncentrace substrátu v reakci s (-)- β -citronellenem při $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ s molárním poměrem Ru/substrát = 1:2000. Zvyšující se koncentrace substrátu od 0,15 mol/l do reakce pouze se substrátem měla za následek zvýšení TONu a TOFu. Při koncentraci 0,15 mol/l byl maximální TON 1623 a TOF_{10} $0,93 \text{ s}^{-1}$. Zvýšení koncentrace na 1 mol/l zvýšilo TON na 2000 a TOF_{10} na $3,1 \text{ s}^{-1}$. V reakci bez rozpouštědla bylo dosaženo nejvyšších TON a TOF, ale selektivita klesla na 70 % z důvodu tvorby oligomerů při vyšších koncentracích RCM substrátů [19].

Ukázalo se, že při koncentraci substrátu 1 mol/l (Obrázek 4.5.) je možné dosáhnout maximálního TONu s vysokou selektivitou. V reakcích s molárním poměrem Ru/substrát od

1:2000 do 1:12000 bylo dosaženo podobných konverzí. Počáteční reakční rychlost (TOF_{30}) vzrůstala v následujícím pořadí: 1:2000 ($TOF_{30}= 1.05 \text{ s}^{-1}$) < 1:4000 ($TOF_{30}= 2.04 \text{ s}^{-1}$) < 1:8000 ($TOF_{30}= 3.86 \text{ s}^{-1}$) < 1:12000 ($TOF_{30}= 4.8 \text{ s}^{-1}$). Konverze substrátu v reakci s molárním poměrem 1:12000 dosahovala hodnoty 94 % (TON = 11300). Snížení koncentrace katalyzátoru (1:16000) způsobilo snížení konverze substrátu (konečná konverze byla 32 %).



Obrázek 4.5. Vliv koncentrace katalyzátoru **C05** v RCM (-)- β -citronellenu. Toluén, c^0 ((-)- β -citronellene) = 1 mol/l, 60 °C, molární poměr Ru/(-)- β -citronellene = 1:2000 (■), 1:4000 (●), 1:8000 (▲), 1:12000 (▼), 1:16000 (◆), 1:24000 (★).

Katalytická aktivita – vliv rozpouštědla

Katalyzátor **C05** byl testován v RCM s (-)- β -citronellenu, 1,7-oktadienu a self-metatéze methyl oleátu v různých rozpouštědlech (toluén, CH_2Cl_2 , ethylacetát a THF). Počáteční reakční rychlost a konverze po 5 h ve všech testovaných systémech vzrůstala v následujícím pořadí: THF < CH_2Cl_2 < ethylacetát < toluén. Jedinou výjimkou byla reakce 1,7-oktadienu v ethylacetátu, kde počáteční reakční rychlost byla vyšší než v toluenu (Tabulka 4.2.). Tyto experimenty ukázaly, že toluén je možné nahradit za méně zdravotně nebezpečný ethylacetát.

Tabulka 4.2. TOF_y a TONy **C05** katalyzátoru v reakcích s toluénem a ethylacetátem.

<i>Substrat</i>	<i>Rozpouštědlo</i>	<i>TON</i>	<i>TOF₃₀</i>
(-)-β-citronellen	Toluén	1080	$0,16 \text{ s}^{-1}$
	Ethylacetát	960	$0,11 \text{ s}^{-1}$
1,7-oktadien	Toluén	207	$0,025 \text{ s}^{-1}$
	Ethylacetát	185	$0,041 \text{ s}^{-1}$
methyl oleát	Toluén	137	$0,036 \text{ s}^{-1}$
	Ethylacetát	125	$0,033 \text{ s}^{-1}$

5. Závěr

Byla vyvinuta nová metoda modifikace mezoporézních sít SBA-15, SBA-16 a MCM-48 s MgO a uhličitanem draselným. Během modifikace nedocházelo ke kolapsu struktury mezoporézních sít. Tato procedura byla založena na precipitaci octanu hořečnatého na povrchu mezoporézního síta a následné chemické konverzi na šřavelan hořečnatý, který se rozloží na MgO. Bylo zjištěno, že adsorbční vlastnosti modifikovaných vzorků závisí na typu mezoporézní struktury. Síto SBA-15 modifikované s MgO a uhličitanem draselným

vykazovalo nejstrmější adsorbční izotermu. Adsorbční kapacita vůči CO₂ byla vyšší než pro analogické materiály připravené z SBA-16 a MCM-48.

Hlavní část práce byla věnovaná přípravě nových heterogenních metatezních katalyzátorů za použití mezoporézních molekulových sít, jenž reprezentují vhodný materiál pro imobilizaci. Jako nosiče byly testovány: Silikagel 40, mezoporézní síta SBA-15, SBA-16, MCM-41 a MCM-48. Testované Ru alkylidény byly imobilizované pomocí linkrů nebo přímou nekovalentní interakcí s povrchem použitých materiálů. Připravené heterogenní katalyzátory byly vysoce aktivní a selektivní v různých typech metatezních reakcí (RCM, CM, self-metateze) s různými typy substrátů. I přes pomalejší počáteční rychlost reakce v porovnání s homogenními katalyzátory, připravené heterogenní katalyzátory vykazovaly všechny důležité charakteristické vlastnosti pro dobré heterogenní katalyzátory, tzn. malý leaching ruthenia a opakované použití katalyzátoru. Bylo zjištěno, že aktivita připravených heterogenních katalyzátorů závisí na použitém nosníku. Nezávisle na použitém Ru alkylidénu či modu imobilizace, mezoporézní síto SBA-15 bylo vždy nejlepším nosníkem pro nově připravené heterogenní katalyzátory.

6. Použitá literatura

- [1] V. L. Zholobenko, A. Y. Khodakov, M. Imperor-Clerc, D. Durand, I. Grillo, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 142 (2008) 67
- [2] A. Zukal, J. Mayerová, J. Čejka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010) 5240
- [3] H. Balcar, J. Čejka, *Coord. Chem. Rev.*, 257 (2013) 3107
- [4] J. Cossy, S. Arseniyadis, C. Meyer, *Metathesis in natural product synthesis: strategies, substrates and catalysts*, Wiley: New Jersey, USA, 2010; Vol. 1
- [5] K. Grela, *Olefin Metathesis: Theory and Practise*, Wiley: New Jersey, USA, 2014; Vol. 1
- [6] K. J. Ivin, J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, London, 1997
- [7] L. Delaude, A. F. Noels, 2005. Metathesis. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.
- [8] K. Grela, *Olefin Metathesis: Theory and Practise*, Wiley: New Jersey, USA, 2014; Vol. 1
- [9] A. Zukal, J. Jagiello, J. Mayerová, J. Čejka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011) 15468
- [10] D. Nachtigallová, O. Bludský, C. O. Arean, R. Bulanek, P. Nachtigall, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 (2006) 4849
- [11] P. Nachtigall, M. R. Delgado, D. Nachtigallová, C. O. Arean, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 (2012) 1552
- [12] A. Zukal, A. Pulido, B. Gil, P. Nachtigall, O. Bludský, M. Rubeš, J. Čejka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010), 6413
- [13] L. Jafarpour, M. P. Heck, C. Baylon, H. M. Lee, C. Mioskowski, S. P. Nolan, *Organometallics*, 21 (2002) 671
- [14] D. Bek, H. Balcar, N. Žilková, A. Zukal, M. Horáček, J. Čejka, *ACS Catal.*, 1 (2011) 709
- [15] S. B. Pu, J. B. Kim, M. Seno, T. Inui, *Microporous Mater.*, 10 (1997) 25
- [16] H. Yang, Z. Ma, Y. Wang, Y. Wang, L. Fang, *Chem. Commun.*, 46 (2010) 8659
- [17] N. T. S. Phan, M. Van Der Sluys, C. W. Jones, *Adv. Synth. Catal.*, 348 (2006) 609
- [18] E. B. Pentzer, T. Gadzikwa, S. T. Nguyen, *Org. Lett.*, 10 (2008) 5613
- [19] N. T. S. Phan, M. Van Der Sluys, C. W. Jones, *Adv. Synth. Catal.*, 348 (2006) 609

Abstract

The main objective of this work was to evidence versatile applications of ordered siliceous mesoporous materials, especially in adsorption and catalysis. For these reasons four mesoporous molecular sieves (SBA-15, SBA-16, MCM-41, and MCM-48) with different structures and textural properties have been chosen.

To show the possible application of mesoporous molecular sieves as a CO₂ adsorbent, magnesium oxide, and potassium carbonate were incorporated into SBA-15, SBA-16, and MCM-48 silicas. In order to avoid destruction of silica supports, a novel procedure based on the precipitation of magnesium acetate on the silica surface was developed. Subsequent *in situ* chemical conversion of magnesium acetate provided magnesium oxalate, while magnesium oxide was formed by calcination. To introduce potassium carbonate, silica modified with MgO was impregnated with potassium oxalate followed by its conversion to carbonate. All prepared mesoporous adsorbents preserved characteristic features of mesoporous molecular sieve (large surface areas, narrow pore size distributions). The comparison of carbon dioxide isotherms obtained on prepared samples revealed that their adsorption properties are decisively influenced by the type of mesoporous structure. The SBA-15 silica containing magnesium oxide and promoted by potassium carbonate exhibited the steepest adsorption isotherm. The CO₂ adsorption capacity of this sample was higher than those of analogous samples prepared from SBA-16, and MCM-48. The amount adsorbed at 100 kPa and 20 °C increased in the order Mg/K-SBA-16 (10.3 cm³/g) < Mg/K-MCM-48 (12.7 cm³/g) < Mg/K-SBA-15 (18.8 cm³/g).

Mesoporous molecular sieves were used as supports for the preparation of new heterogeneous metathesis catalysts by immobilization of Ru alkylidenes (homogeneous catalysts highly active and tolerant towards a variety of functional groups in substrates). New heterogeneous catalysts for metathesis reactions were prepared either by immobilization *via* phosphine linkers or *via* non-covalent interactions. New catalysts were prepared by immobilization of the Hoveyda-Grubbs 1st generation-type catalyst (**RC-304**), and the Grubbs 2nd generation catalyst (**G-II**) onto the surface of mesoporous molecular sieves bearing dicyclohexylphosphine groups (PCy₂). The Hoveyda-Grubbs 2nd generation-type catalysts bearing a polar quaternary ammonium group in *N*-heterocyclic ligand were immobilized *via* non-covalent interaction onto the surface of mesoporous molecular sieves. The catalysts are bound to the silica surface by adsorption probably with a participation of surface silanol bonds.

UV-Vis spectroscopy, solid state NMR, X-ray powder diffraction and elemental analysis were used to determine structures of prepared heterogeneous catalysts. For textural characterization of the catalysts, nitrogen adsorption measurement was used. In all cases, the mesoporous structure and morphology of the support remained unaffected by the immobilization process.

The activity of prepared catalysts was tested in various metathesis reactions. They were highly active in ring-closing metathesis (RCM) of 1,7-octadiene, diethyl diallylmalonate, *N,N*-diallyl-2,2,2-trifluoroacetamide, *tert*-butyl *N,N*-diallylcarbamate, (-)- β -citronellene, and allyl ether, self-metathesis and cross-metathesis (CM) of 5-hexenyl acetate, methyl 10-undecenoate, 1-decene, methyl oleate; allylbenzene with *cis*-1,4-diacetoxy-2-butene, and in ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of cyclooctene. In many cases, high TONs (up to 16 000) at nearly 100 % selectivity were achieved. Depending on the support used, the catalyst activity was found to increase with increasing pore size of mesoporous molecular sieves.

All catalysts were easily separable from reaction mixtures, and in some cases they exhibited very low Ru leaching, enabling easy preparation of products with Ru content below 10 ppm (which is an acceptable level for pharmaceutical use). Successful catalyst reusing was achieved in most cases. These catalysts proved to have those properties: (i) preservation of high activity and selectivity of the parent homogeneous catalysts; (ii) easy catalyst separation; (iii) (multiple) catalyst reusing; and (iv) catalyst residue-free products.

1. Introduction

Siliceous mesoporous molecular sieves are materials with regular structures, large BET areas (S_{BET}) (often higher than 1000 m²/g), high void volumes (up to 1 cm³/g), and pores in mesoporous region (diameter from 2 nm to 50 nm) with narrow pore size distribution [1]. The discovery of mesoporous molecular sieves opened new possibilities in many areas of chemistry and material science (adsorption, catalysis, drug delivery) [2]. Siliceous mesoporous molecular sieves (SBA-15, MCM-48) represent progressive supports for new heterogeneous catalysts for olefin metathesis and metathesis polymerization [3]. The mesoporous molecular sieves were investigated as: (i) adsorbents for removal of pollutants from liquid phase; (ii) adsorbents for gas separation, and purification; (iii) drug delivery systems; (iv) supports for the heterogenization of homogeneous catalysts; and (v) catalysts or supports for bifunctional catalysts [4]. Four types of mesoporous molecular sieves were used in this work, namely MCM-41, MCM-48, SBA-15, and SBA-16, which can be modified in order to enhance their adsorption capacity for carbon dioxide and as support materials for highly active homogeneous metathesis catalysts.

Olefin metathesis

Olefin metathesis is considered as one of the most important reactions for the formation of carbon-carbon bonds having a wide range of applications in organic chemistry, polymer chemistry, and materials science (adhesives, flame retardants) [5]. Word metathesis comes from Greek's *meta* (change) and *tithemi* (place), which reflects the general mechanism of metathesis reaction (exchanging alkylidene fragments between two molecules of olefin). Metathesis of alkenes has high activation energy and therefore proceeds only in the presence of transition metal catalysts [6]. Both homogeneous and heterogeneous catalysts can be employed. The most active ones are based on tungsten, molybdenum, rhenium and ruthenium

compounds [7, 8]. The reaction is catalysed by compounds of transition metals such as ruthenium (Grubbs-type alkylidene), tungsten, and molybdenum (Schrock-type alkylidene) [9].

2. Aims of the thesis

The Ph.D. thesis objectives can be summarized as follows:

1. Synthesis of high quality siliceous mesoporous molecular sieves SBA-15, SBA-16, MCM-41, and MCM-48.
2. Post-synthesis modification of mesoporous molecular sieves for adsorption of carbon dioxide.
3. Preparation of new type highly active and selective heterogeneous catalysts for olefin metathesis based on ruthenium complexes immobilized on mesoporous molecular sieves of various architecture and pore size.
4. New well-defined Ru metathesis catalysts immobilized on mesoporous molecular sieves characterization using physicochemical methods.
5. Testing of the activity and selectivity of new well-defined Ru metathesis catalysts immobilized on mesoporous molecular sieves in ring-closing metathesis (RCM), self-metathesis, and cross-metathesis (CM).
6. Ru leaching determination during the metathesis reactions, in order to test the possibility of catalyst reusing and to check the possibility of the catalyst application under flow conditions.

3. Materials and methods

Synthesis of mesoporous molecular sieves

Mesoporous silicas were prepared *via* hydrothermal synthesis. Reaction mixtures were prepared in 1 L autoclavable Nalgene bottles. After the synthesis, the solid product was recovered by filtration, thoroughly washed with distilled water and dried overnight in air. Structure-directing agents were removed by calcination in air carried out at 540 °C for 8 h with a temperature ramp of 1 °C/min.

Modification of mesoporous sieves for immobilization of metathesis catalysts

Mesoporous molecular sieves were modified with phosphine linker containing triethoxysilane group. Typical modification of SBA-15: 15 mL of toluene was added to 900 mg of SBA-15 (predried under vacuum at 300 °C for 3 h) in a Schlenk tube, then 650 µL of 2-(dicyclohexylphosphine)ethyltriethoxysilane was added, and the mixture was stirred for 23 h at 60 °C. Supernatant was filtered off and the modified SBA-15 (**M1**) was 4 times washed under the argon atmosphere with 10 ml of toluene and dichloromethane and finally the rest of solvent was removed by drying of the modified SBA-15 in vacuum at room temperature.

Modification of mesoporous sieves for adsorption of carbon dioxide

Magnesium oxide-grafted materials were prepared from purely siliceous SBA-15. To prepare magnesium oxides-grafted material, 2 g of the SBA-15 silica were added to a solution containing 5 mL of ethanol, 5 mL of distilled water and 2 g of magnesium acetate tetrahydrate. This mixture was filtered after 5 min and dried at 60-90 °C for 1 h. The sample was dried at 115 °C for 8 min. The dried composite was soaked in 10 mL of oxalic acid solution (30 g oxalic acid in 100 mL of ethanol) for 5-10 min. The powder was filtered, dried at 75 °C, and calcined in air at 300 °C for 10 h (temperature ramp of 1 °C/min). Magnesium oxides-grafted materials were impregnated with potassium oxalate: 0.5 g of MgO-SBA-15 was soaked in 3 ml of 0.5 M solution of potassium oxalate (4.5 g oxalic acid, and 5.02 g KOH in 100 mL of distilled water) overnight. Samples were dried by vacuum filtration at room temperature. Calcination was carried out in air at 300 °C for 6 h (temperature ramp of 1 °C/min).

Preparation of heterogeneous metathesis catalysts

Typical preparation of heterogeneous catalyst: 1.2 g of linker modified SBA-15 (**M1**) was suspended in 13 mL of dry toluene and 109.2 mg **RC-304** was added. The suspension was stirred at room temperature for 24 h. The product was several times washed with toluene and CH₂Cl₂. The product **C01** was dried in vacuum.

Characterization techniques

Adsorption isotherms of nitrogen at -196 °C (*i.e.*, 77.35 K) on materials under study were determined using an ASAP 2020 (Micromeritics) instrument. X-ray powder diffraction (XRD) data were obtained on a Bruker AXS D8 Advance diffractometer with a graphite monochromator and a position sensitive detector Vantec-1 using Cu K α radiation (at 40 kV and 30 mA) in Bragg-Brentano geometry. The morphology of mesoporous molecular sieve particles was examined by scanning electron microscopy (SEM) on a JEOL, JSM-5500LV microscope. UV-Vis spectra of homogeneous catalysts were recorded using a Perkin-Elmer Lambda 950 spectrometer. FTIR spectra were recorded on FTIR spectrometer Nicolet Avatar 320. Concentration of magnesia species, ruthenium, and phosphorus was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) using an Elan DRC-e (Perkin Elmer, Concord, Canada) spectrometer. A high-resolution gas chromatography Agilent 6890 with DB-5 column (length: 50 m, inner diameter: 320 μ m) was used for the product analysis.

4. Results and discussion

Modification of mesoporous molecular sieves for CO₂ adsorption

In this contribution, we have promoted magnesium oxide containing mesoporous silicas (SBA-15, SBA-16, and MCM-48) with potassium carbonate. For that purpose, a novel procedure for the preparation of mesoporous Mg-SBA-15, Mg-SBA-15, and Mg-MCM-48 adsorbents with further introduction of potassium cations was developed to enhance the adsorption capacity over CO₂. Adsorption isotherms of carbon dioxide at 20 °C displayed in

Figure 4.1. show distinct differences in the adsorption properties of parent siliceous SBA-15, Mg-SBA-15, and K/Mg-SBA-15. Isotherms recorded on SBA-15, and Mg-SBA-15 indicate that in the low pressure region these materials do not interact very strongly with CO₂ because the surface hydroxyl groups are not able to induce sufficiently strong interaction and real adsorption sites are missing. The weak interaction of CO₂ with the surface of Al-SBA-15 silica was also reported [10]. In addition, the size of the pores is too large to influence the adsorption by the effect “from the top” as recently described by Nachtigall *et al.* [11, 12], which is really important in the case of CO₂ adsorption in microporous zeolites. The CO₂ isotherms on modified samples with exhibit nonlinear concave decreasing course typical for adsorption of CO₂ on inorganic materials (zeolites, mesoporous adsorbents, hydrotalcite-like compounds).

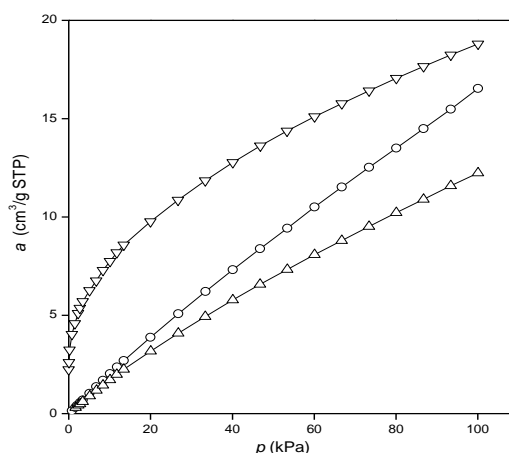
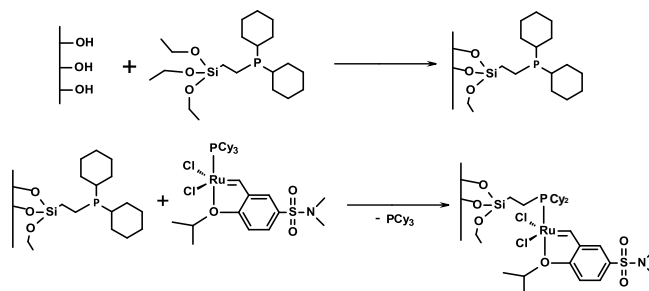


Figure 4.1. Adsorption isotherms of carbon dioxide at 20 °C on SBA-15 (○), Mg-SBA-15 (△), K/Mg-SBA-15 (▽).

Isosteric adsorption heats Q_{st} were then determined from the slopes of adsorption isosteres using Clausius–Clapeyron equation. The adsorption isosteres in coordinates $\log p$ vs. $1/T$ were linear, isosteric adsorption heats did not depend on temperature; it depends only on the amount adsorbed. Low values of Q_{st} for SBA-15 and Mg-SBA-15 (maximal values about 27 kJ/mol for both samples) indicate a weak interaction of CO₂ molecule with the materials without potassium cations. Mg-SBA-15 sample promoted with potassium cations showed maximal values of Q_{st} of 46.5 kJ/mol for the small amount adsorbed. It is comparable with isosteric heats found for different alkali-metal exchanged low-silica zeolites, which is in the range from 40 to 50 kJ/mol [13].

Hoveyda-Grubbs type catalysts immobilized *via* exchange of L ligand

A new type of heterogeneous metathesis catalysts was prepared by the immobilization of the Hoveyda-Grubbs 1st generation-type catalyst (**RC-304**) on the mesoporous molecular sieves SBA-15, SBA-16, MCM-41, and MCM-48 modified with molecules bearing dicyclohexylphosphine groups (PCy₂) on the surface (**M1 - M4**). The prepared catalysts were tested in various metathesis reactions. Ru leaching, possibility of catalyst reusing and the influence of the support on the catalyst activity were studied.



Scheme 4.1. Immobilization of **RC-304** on SBA-15 (**M1**), SBA-16 (**M2**), MCM-48 (**M3**), and MCM-41 (**M4**) modified with PCy₂ linker.

Ring closing metathesis

Figure 4.2. shows conversion curves for RCM of 1,7-octadiene with Ru alkylidene **RC-304** and heterogenized catalysts **C01** (SBA-15), **C02** (SBA-16), **C03** (MCM-48), and **C04** (MCM-41) at the temperature of 0 °C. The initial reaction rate of reaction promoted by **RC-304** expressed in TOF₅ values was 0.143 s⁻¹, the full substrate conversion was achieved in 2 h. In the case of the reaction catalysed with **C01** – **C04** catalysts, the initial reaction rate expressed in TOF₃₀ values, increased in the order **C04** (TOF₃₀= 0.002 s⁻¹) ≤ **C02** (TOF₃₀= 0.004 s⁻¹) < **C03** (TOF₃₀= 0.010 s⁻¹) ≤ **C01** (TOF₃₀= 0.012 s⁻¹). Conversions obtained in 5 h increased in the same order.

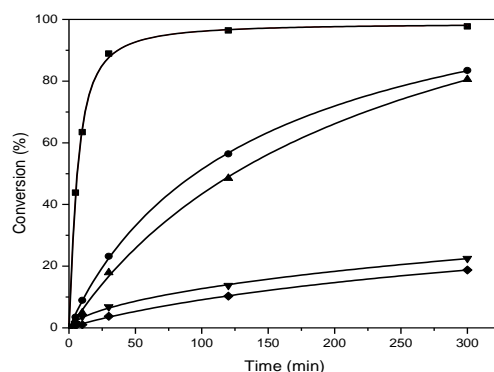


Figure 4.2. RCM of 1,7-octadiene over **RC-304** (■), **C01** (●), **C02** (▼), **C03** (▲), and **C04** (◆). 0 °C, Ru/1,7-octadiene = 1:100, toluene, c⁰ (1,7-octadiene) = 0.15 mol/L.

The different behaviour of immobilized catalysts can be explained by the effect of supports used. As concerns immobilized Ru alkylidenes, it was found that the activity increased with the pore size for RCM of (-)-β-citronellene [14] and for the metathesis of methyl oleate [15]. In addition, three-dimensional pore systems (MCM-48, SBA-16) can be more advantageous for molecular diffusion than one-dimensional channel-like pore systems (MCM-41 and SBA-15) [16]. Locating Hoveyda–Grubbs alkylidene into confined space of cage-like system contributed to catalyst stability and prolonged its life time [17]. In our case, when the pore size seems to be decisive, catalyst activity increased with the increasing pore entrance diameter. The effect of increasing pore size on conversion was also observed in RCM of DAF and DAC. Conversions after 5 h reaction increased in the order **C04** < **C02** <

$C03 \leq C01 \leq RC-304$ for DAF, and $C04 < C02 = C03 < C01 \leq RC-304$ for DAC. This order practically followed the increasing pore size similarly as for 1,7-octadiene at 0 °C.

Filtration test, catalyst leaching and reusing

Filtration tests are often used for the examination of heterogeneity in transition metal catalysed reactions [18]. It is shown that solid catalyst is responsible for the catalytic activity (Figure 4.3.).

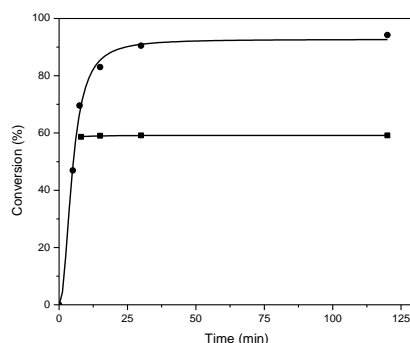


Figure 4.3. Filtration experiment for RCM of 1,7-octadiene with catalyst **C01**. Liquid phase in contact with solid catalyst (circles), liquid phase after filtration (squares), toluene, 40 °C, molar ratio Ru/1,7-octadiene = 1:250, c^0 (1,7-octadiene) = 0.15 mol/L.

For the catalyst **C01**, Ru leaching in the course of RCM of 1,7-octadiene in toluene (40 °C, 5 h, Ru/1,7-octadiene = 1:250, c^0 (1,7-octadiene) = 0.15 mol/L) was 0.1 % of the original Ru content in the catalyst, which corresponds to the maximum product contamination equal to 5.6 ppm of Ru. Reusing of catalyst **C01** was studied in RCM of 1,7-octadiene (Table 4.1.). After 5 h of the reaction, the catalyst was separated by filtration, washed with toluene, then new portions of toluene, and 1,7-octadiene were added. The catalyst was used 5 times without practically any decrease in the conversion achieved after 5 h (drop in conversion was 6 %). Nevertheless, certain losses in catalyst amount during its separation as well as the possible catalyst deactivation caused a gradual decrease in catalyst activity, which was manifested in the last run.

Table 4.1. Catalyst **C01** reusing in RCM of 1,7-octadiene.

Runs	1	2	3	4	5	6
Conversion (%)	98.0	97.9	97.9	97.7	92.0	54.1

RCM of 1,7-octadiene, 40 °C, 5 h, toluene, Ru/1,7-octadiene = 1:100, c^0 (1,7-octadiene) = 0.15 mol/L.

Immobilization of Ru complexes *via* non-covalent interaction

Another strategy for immobilization of highly active Ru alkylidenes on the surface of mesoporous molecular sieves is the immobilization *via* direct non-covalent interactions of Ru alkylidenes with surface OH groups of the used supports. For this purpose, we used highly ordered SBA-15, MCM-41, and conventional Silicagel 40 as support materials. As Ru

alkylidene, we used commercially available **Cl-HG-II** catalyst bearing quaternary ammonium groups placed in NHC ligand.

Immobilization of the **Cl-HG-II** on to SBA-15, and MCM-41 proceeded almost quantitatively, as 99 % of initial amount of **Cl-HG-II** was immobilized (Ru content in catalyst = 1.17 wt. % of Ru). In the case of amorphous Silicagel 40, only 75 % of initial **Cl-HG-II** was immobilized due to the lower accessibility of surface of amorphous Silicagel 40, which resulted in lower Ru alkylidene immobilization (Ru content in catalyst = 0.92 wt. % of Ru).

Catalytic activity – influence of support

In RCM of 1,7-octadiene (Figure 4.4.) the initial reaction rate increased in the order **C07 = C06 < C05 < Cl-HG-II**. Differences of substrate conversions depend on the pore size of supports used and show the advantage of the SBA-15 as a support. It is attributed to the regular mesoporous structure of SBA-15 with the largest pore diameter among all used supports. The positive effects of pore size of catalyst was also observed in RCM of (-)- β -citronellene and self-metathesis of methyl oleate. Also, in these reactions, the initial reaction rates decreased with the type of catalysts in the following order: **Cl-HG-II > C05 > C06 > C07**. The **C05** proved to be the most active heterogeneous catalyst, producing the initial reaction rate almost as high as that observed for homogeneous **Cl-HG-II** (in RCM of (-)- β -citronellene TOF₁₀ was 3.06 s⁻¹ for **Cl-HG-II** and 3 s⁻¹ for **C05**; in self-metathesis of methyl oleate TOF₁₀ was 0.188 s⁻¹ for **Cl-HG-II** and 0.154 s⁻¹ for **C05**). With all catalysts, reactions proceeded selectively to methylcyclopentene and dimethyl octadecenyldioate, respectively, as the only reaction products. The drop of the initial reaction rate of the heterogeneous catalysts compared to the homogeneous ones is connected with the diffusion of the reactant to the catalytically active species inside of the pores of support materials.

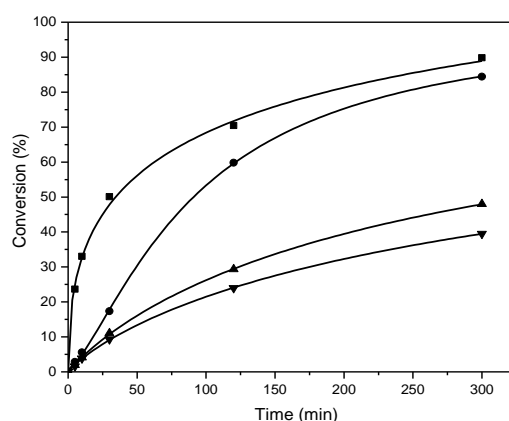


Figure 4.4. RCM of 1,7-octadiene with catalysts **Cl-HGII** (■), **C05** (●), **C06** (▲), and **C07** (▼). 0 °C, molar ratio Ru/1,7-octadiene = 1:250, toluene, c^0 (1,7-octadiene) = 0.15 mol/L.

To confirm the heterogeneity of prepared catalyst **C05**, the standard filtration test was carried out (RCM of 1,7-octadiene at 40 °C). Ruthenium leaching in this experiment was only 2.6 % of the initial amount of Ru which corresponds to the maximum 17 ppm of Ru in the product. The values of substrate conversion in the filtrate suggested that Ru species that were leached into the liquid phase could not catalyse metathesis reactions.

Catalytic activity - influence of reaction conditions

Catalyst **C05** proved to be the best heterogeneous catalyst tested. In accordance with evaluation of good heterogeneous catalyst for particular reaction (activity, stability, and reusability) we decided to check the influence of reaction conditions in order to increase maximal TON. RCM of (-)- β -citronellene was taken as a model reaction. The catalyst **C05** also turns out to be reusable in RCM of (-)- β -citronellene not only at high catalyst concentration Ru/(-)- β -citronellene 1:250, but also when lower concentration of catalyst was applied (Ru/(-)- β -citronellene 1:1000). In the first case, **C05** was able to sufficiently accomplish four runs in RCM of (-)- β -citronellene with conversion of the substrate over 90 %. In the second case, conversion over 90 % was accomplished just in the first reaction.

Then, RCM of (-)- β -citronellene at 60 °C with molar ratio Ru/(-)- β -citronellene = 1:2000 at different substrate concentrations was performed. Increased substrate concentration from 0.15 mol/L to neat substrate resulted in higher TON and especially in higher TOF. Maximum TON and TOF in reaction carried out at 0.15 mol/L reached 1623 (5 h reaction time) and 0.93 s⁻¹ (TOF calculated after 10 min), respectively. In contrast, at 1 mol/L concentration TON 2000 (5 h) and TOF₁₀ 3.1 s⁻¹ were found. Reaction performed in neat substrate exhibited the highest TON and TOF, but with distinctive drop of selectivity over 70 %. The drop of selectivity towards RCM product was due to RCM substrates at high reaction concentration can form ADMET oligomers [19].

It turned out that substrate concentration of 1 mol/L (Figure 4.5.) is convenient to get maximal TON with selective formation of ring closing metathesis products. Reactions with molar ratio Ru/substrate in the range 1:2000 to 1:12000 showed similar final conversions. The initial reaction rate expressed in TOF₃₀ values increased in the order 1:2000 (TOF₃₀= 1.05 s⁻¹) < 1:4000 (TOF₃₀= 2.04 s⁻¹) < 1:8000 (TOF₃₀= 3.86 s⁻¹) < 1:12000 (TOF₃₀= 4.8 s⁻¹). Conversion in reaction with Ru/molar ratio 1:12000 reached to 94 %, which corresponds to excellent TON of 11300. Subsequent decrease in the catalyst concentration to molar ratio 1:16000 caused decrease in substrate conversion (final conversion was 32 %).

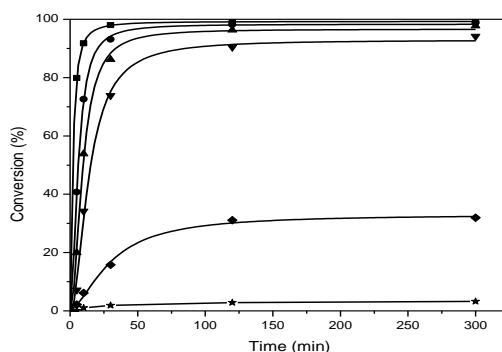


Figure 4.5. RCM of (-)- β -citronellene over **C05** loading dependence. Toluene, c⁰((-)- β -citronellene) = 1 mol/L, 60 °C, molar ratio Ru/(-)- β -citronellene = 1:2000 (■), 1:4000 (●), 1:8000 (▲), 1:12000 (▼), 1:16000 (◆), 1:24000 (★).

Catalytic activity – influence of solvent

The catalyst **C05** was tested in RCM of (-)- β -citronellene, 1,7-octadiene, and self-metathesis of methyl oleate in different solvents (toluene, CH₂Cl₂, ethyl acetate, and THF). The initial reaction rate and conversion after 300 min in all tested systems increased in order THF < CH₂Cl₂ < ethyl acetate < toluene. The catalyst **C05** showed one exception, in RCM of 1,7-octadiene in ethyl acetate, the initial reaction rate was higher than for toluene (Table 4.2). The experiments revealed the possibility of replacement of the solvent from toluene to more environmentally and user friendly ethyl acetate due to TON and TOF not changing significantly in the reactions carried out in toluene and ethyl acetate (Table 4.3).

Table 4.2. **C05** TOFs and TONs in reactions with toluene and ethyl acetate.

<i>Substrate</i>	<i>Solvent</i>	<i>TON</i>	<i>TOF</i> ₃₀
(-)-β-citronellene	Toluene	1080	0.16 s ⁻¹
	Ethyl acetate	960	0.11 s ⁻¹
1,7-octadiene	Toluene	207	0.025 s ⁻¹
	Ethyl acetate	185	0.041 s ⁻¹
methyl oleate	Toluene	137	0.036 s ⁻¹
	Ethyl acetate	125	0.033 s ⁻¹

5. Conclusions

A special method was developed to introduce magnesium oxide and potassium carbonate into the different structure types of mesoporous silica (SBA-15, SBA-16, MCM-48) without causing a collapse of their porous systems. This procedure is based on the precipitation of magnesium acetate on the silica surface and its subsequent chemical conversion to magnesium oxalate, which decomposes directly to form magnesium oxide. It was shown that adsorption properties of prepared materials modified by magnesium oxide and promoted with potassium carbonate are decisively influenced by the type of mesoporous structure. The SBA-15 silica containing magnesium oxide and promoted by potassium carbonate exhibited the steepest adsorption isotherm. The CO₂ adsorption capacity of this sample was higher than that of analogous samples prepared from SBA-16, and MCM-48 silicas.

The main part of the thesis was devoted to the preparation of new heterogeneous metathesis catalysts evidencing that mesoporous molecular sieves represent progressive supports for new heterogeneous catalysts for olefin metathesis. As supports, conventional silica (Silicagel 40) and mesoporous molecular sieves (SBA-15, SBA-16, MCM-41, and MCM-48) were used. Used Ru alkylidenes were immobilized *via* linker or *via* direct non-covalent interaction with the surface of the used solids. The prepared heterogeneous catalysts exhibited high activity and selectivity in metathesis reactions of different types (RCM, CM, self-metathesis, and ROMP) with various types of olefinic substrates. Despite lower reaction rate of the reactions promoted by heterogeneous catalysts in comparison with those promoted by homogeneous Ru alkylidene catalysts, the most important advantages of the heterogenized catalysts were confirmed: (i) the prepared catalysts show low Ru leaching; and (ii) can be

used repeatedly. The activity of prepared catalysts depends on the catalysts support. Independently on used Ru alkylidenes and methods of their immobilization, the SBA-15 proved to be the best support material for new heterogeneous metathesis catalysts.

6. References

- [1] V. L. Zholobenko, A. Y. Khodakov, M. Imperor-Clerc, D. Durand, I. Grillo, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 142 (2008) 67
- [2] A. Zupal, J. Mayerová, J. Čejka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010) 5240
- [3] H. Balcar, J. Čejka, *Coord. Chem. Rev.*, 257 (2013) 3107
- [4] J. Cossy, S. Arseniyadis, C. Meyer, *Metathesis in natural product synthesis: strategies, substrates and catalysts*, Wiley: New Jersey, USA, 2010; Vol. 1
- [5] K. Grela, *Olefin Metathesis: Theory and Practise*, Wiley: New Jersey, USA, 2014; Vol. 1
- [6] K. J. Ivin, J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, London, 1997
- [7] L. Delaude, A. F. Noels, 2005. Metathesis. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.
- [8] K. Grela, *Olefin Metathesis: Theory and Practise*, Wiley: New Jersey, USA, 2014; Vol. 1
- [9] A. Zupal, J. Jagiello, J. Mayerová, J. Čejka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011) 15468
- [10] D. Nachtigallová, O. Bludský, C. O. Arean, R. Bulanek, P. Nachtigall, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 (2006) 4849
- [11] P. Nachtigall, M. R. Delgado, D. Nachtigallová, C. O. Arean, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 (2012) 1552
- [12] A. Zupal, A. Pulido, B. Gil, P. Nachtigall, O. Bludský, M. Rubeš, J. Čejka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010), 6413
- [13] L. Jafarpour, M. P. Heck, C. Baylon, H. M. Lee, C. Mioskowski, S. P. Nolan, *Organometallics*, 21 (2002) 671
- [14] D. Bek, H. Balcar, N. Žilková, A. Zupal, M. Horáček, J. Čejka, *ACS Catal.*, 1 (2011) 709
- [15] S. B. Pu, J. B. Kim, M. Seno, T. Inui, *Microporous Mater.*, 10 (1997) 25
- [16] H. Yang, Z. Ma, Y. Wang, Y. Wang, L. Fang, *Chem. Commun.*, 46 (2010) 8659
- [17] N. T. S. Phan, M. Van Der Sluys, C. W. Jones, *Adv. Synth. Catal.*, 348 (2006) 609
- [18] E. B. Pentzer, T. Gadzikwa, S. T. Nguyen, *Org. Lett.*, 10 (2008) 5613
- [19] N. T. S. Phan, M. Van Der Sluys, C. W. Jones, *Adv. Synth. Catal.*, 348 (2006) 609

Životopis:

Jméno a příjmení, titul: Mgr. Jakub Pastva
Datum narození: 14.11.1985
Místo narození: Havířov, Česká republika
Státní příslušnost: ČR
Trvalé bydliště: U Hráze 30, Dolní Těrlicko, 735 42, Česká republika
Kontaktní adresa: Za Slovankou 3, Praha 8, 182 00, Česká republika
E-mail: jakub.pastva@gmail.com
Telefon: +420 735 836 794

Vzdělání:

2010 – 2016 **Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Praha, ČR**
Doktorské studium v oboru Fyzikální chemie
Vedoucí doktorské práce: Prof. Ing. Jiří Čejka, DrSc., v Oddělení syntézy a katalýzy Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského Akademie věd ČR
Disertační práce: Příprava a charakterizace nových materiálů pro metatéze a adsorpci

2008 – 2010 **Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Olomouc, ČR**
Magisterské studium oboru Anorganická Chemie
Vedoucí diplomové práce: RNDr. Miroslava Matíková-Mařarová, Ph.D.
Diplomová práce: Komplexy ruthenia a rhodia s O a N-donorovými ligandy, jejich příprava, charakterizace a biologická aktivita

2005 – 2008 **Ostravská univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ostrava, ČR**
Bakalářské studium oboru Chemie
Vedoucí diplomové práce: doc. Mgr. Roman Maršálek, Ph.D.
Diplomová práce: Adsorbce kadmia na hnědém uhlí

Pracovní zkušenost:

2014 – 2016 **Apeiron Synthesis S. A., Duńska 9, 54-427 Wrocław, Polsko**
Vědecký pracovník

Jazykové znalosti:

Angličtina: Certifikovaná zkouška z anglického jazyka - Cambridge English – PET (2013)
Čeština: Rodný jazyk

Curriculum vitae:

Name and surname, title: Mgr. Jakub Pastva
Date of birth: 14.11.1985
Place of birth: Havirov, Czech Republic
Nationality: Czech
Address: U Hraze 30, Dolni Terlicko, 735 42, Czech Republic
Contact address: Za Slovankou 3, Praha 8, 182 00, Czech Republic
E-mail: jakub.pastva@gmail.com
Phone: +420 735 836 794

Education:

2010 – 2016 **Charles University, Department of Physical and Macromolecular Chemistry, Prague, Czech Republic**
Doctoral study in Physical Chemistry
Supervisor: Prof. Ing. Jiří Čejka, DrSc., at The Department of Synthesis and Catalysis, J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Science of the Czech Republic
PhD Thesis: Preparation and characterization of new materials for metathesis and adsorption

2008 – 2010 **Palacký University Olomouc, Faculty of science, Olomouc, Czech Republic**
Master study of Inorganic Chemistry
Supervisor: RNDr. Miroslava Matiková-Mařarová, Ph.D.
Thesis: Ruthenium and rhodium complexes with O and N-donor ligands, their preparation, characterization and biological activity

2005 – 2010 **University of Ostrava, Faculty of science, Ostrava, Czech Republic**
Bachelor study in Chemistry
Supervisor: doc. Mgr. Roman Maršálek, Ph.D.
Thesis: Adsorption of cadmium on subbituminous coal

Work experience: **Apeiron Synthesis S. A., Dunska 9, 54-427 Wroclaw, Poland**
Researcher

Language skills:

English: Cambridge First Certificate in English - PET (2013)
Czech: mother tongue

Konference / Attendance in conferences:

Přednášky na mezinárodních konferencích / Presentations at international conferences:

1. 43. Symposium on Catalysis 2011, Prague, Czech Republic, “*Mesoporous catalyst for olefin metathesis*”

Postery na mezinárodních konferencích / Posters at international conferences:

1. 19th International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry 2011, Rennes, France, “*Preparation and characterization of new materials for metathesis*”
2. School Adsorption on porous Materials 2011, Prague, Czech Republic, “*Grafting of aluminium and magnesium oxides on SBA-15: new materials for carbon dioxide adsorption*”
3. School of Molecular Sieves 2012, Prague, Czech Republic, “*MgO-modified mesoporous silicas for carbon dioxide adsorption*”
4. 18th International Symposium on Homogeneous Catalysis 2012, Toulouse, France, “*Preparation of mesoporous catalyst for olefin metathesis*”
5. 4th EuCheMS Chemistry Congress 2012, Prague, Czech Republic, “*Preparation of mesoporous catalyst for olefin metathesis*”
6. 44. Symposium on Catalysis 2012, Prague, Czech Republic, “*Hoveyda-Grubbs catalyst immobilized on mesoporous molecular sieves: activity in ring-closing metathesis*”
7. School of Molecular Sieves 2013, Prague, Czech Republic, “*MCM-36 zeolite for carbon dioxide adsorption*”
8. 20th International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry 2013, Nara, Japan, “*Immobilized Hoveyda-Grubbs 1st generation catalyst on MMS: from batch to flow system*”
9. 45. Symposium on Catalysis 2013, Prague, Czech Republic, “*Ruthenium based complexes immobilized on mesoporous silica via quaternary ammonium tags - efficient metathesis catalysts*”
10. School of Molecular Sieves 2013, Prague, Czech Republic, “*Ruthenium Alkylidenes immobilized on mesoporous molecular sieves via quaternary ammonium tags - efficient metathesis catalysts*”

Seznam publikací / List of publications

Disertační práce byla vypracována na základě těchto publikací:

The Ph.D. thesis is based on the following publications:

- 1) Arnošt Zukal, Jakub Pastva, Jiří Čejka.
MgO-modified mesoporous silica's impregnated by potassium carbonate for carbon dioxide adsorption.
Microporous and Mesoporous Materials 167 (2013) 44 – 50.
- 2) Jakub Pastva, Jiří Čejka, Naděžda Žilková, Oto Mestek, Mojca Rangus, Hynek Balcar.
Hoveyda-Grubbs first generation type catalyst immobilized on mesoporous molecular sieves.
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 378 (2013) 184 – 192.
- 3) Jakub Pastva, Stefan J. Czarnocki, Jiří Čejka, Naděžda Žilková, Krzysztof Skowerski, Hynek Balcar.
Ru based complexes immobilized on mesoporous silica via quaternary ammonium tag.
ACS Catalysis 4 (2014) 3227 – 3236.

Další publikace / Further publications:

- 4) Michal Setnička, Pavel Čičmanec, Roman Bulánek, Arnošt Zukal, Jakub Pastva.
Hexagonal mesoporous titanosilicates as support for vanadium oxide - Promising catalysts for the oxidative dehydrogenation of n-butane.
Catalysis Today 204 (2013) 132 – 139.
- 5) Michal Setnička, Pavel Čičmanec, Roman Bulánek, Arnošt Zukal, Jakub Pastva.
Vanadium mesoporous silica catalyst prepared by direct synthesis as high performing catalyst in oxidative dehydrogenation of n-butane.
Catalysis Letters 144 (2014) 50 – 55.
- 6) Sabina Petrášová, Arnošt Zukal, Jiří Brus, Hynek Balcar, Jakub Pastva, Jiří Zedník, Jan Sedláček.
New hyper-crosslinked partly conjugated networks with tunable composition by spontaneous polymerization of ethynylpyridines with bis(bromomethyl)arenes: synthesis, spectral properties, and activity in CO₂ capture.
Macromolecular Chemistry and Physics 214 (2013) 2856 – 2866.
- 7) Krzysztof Skowerski, Jakub Pastva, Stefan J. Czarnocki, Jana Janošcová.
Exceptionally Stable and Efficient Solid Supported Hoveyda-Type Catalyst.

Organic Process Research and Development 19 (2015) 872–877.

- 8) Š. Botková, L. Čapek, M. Setnička, R. Bulánek, P. Čičmanec, A. Kalužová, J. Pastva, A. Zukal.

VO_x species supported on Al₂O₃–SBA-15 prepared by the grafting of alumina onto SBA-15: structure and activity in the oxidative dehydrogenation of ethane.

Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis 119 (2016) 319–333.