

**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



**RUTHENIUM ALKYLIDENY IMMOBILIZOVANÉ  
NA MESOPOREZNÍCH MOLEKULOVÝCH  
SÍTECH JAKO KATALYZÁTORY  
METATEZE OLEFINŮ**

**M. Tech. Tushar Raghunath Shinde**

Školitel/Supervisor: RNDr. Hynek Balcar, CSc.

Praha, 2014

## Abstrakt

Hlavním cílem doktorské práce je příprava nových heterogenních katalyzátorů metateze olefinů, jejich charakterizace a testování jejich aktivity a selektivity v různých reakcích metatézí. Tato práce byla provedena v oddělení Syntézy a katalýzy na Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR.

Katalyzátor typu Hoveyda-Grubbs, **ZC** (Zhan catalyst 1-B), byl imobilizován na mezoporézních molekulárních sítích s různou architekturou a průměrem pórů,  $d$  (hexagonální MCM-41,  $d = 4.0$  nm; kubický MCM-48,  $d = 6.0$  nm; hexagonální SBA-15,  $d = 6.8$  nm; SBA-15 s velkými póry (LP),  $d = 11.1$  nm) a pro porovnání také na konvenční silice (Merck). Imobilizace byla provedena smícháním roztoku **ZC** s příslušným nosičem za pokojové teploty. Obsah Ru činil 0.93 vah.% u všech katalyzátorů. Nosiče a katalyzátory byly analyzovány pomocí rentgenové difrakce a adsorpce dusíku. Dále byla charakterizace katalyzátorů provedena pomocí X-ray fotoelektronové spektroskopie (XPS) a UV-Vis spektroskopie. Studie **ZC** imobilizovaného na SBA-15 (**ZC/SBA-15**) s použitím těchto dvou metod naznačují, že **ZC** je navázán na povrch mezoporézního síta prostřednictvím nekovalentních interakcí. Imobilizované katalyzátory prokázaly vysokou aktivitu a 100% selektivitu v reakci metateze se zavíráním kruhu (RCM) dietyldiallylmalonátu a 1,7-oktadienu, v metatezi methyloleátu a methyl-10-undecenoátu a v reakci metatezní polymerizace s otevíráním kruhu (ROMP) cyklooktenu. Vymývání Ru do kapalné fáze záviselo na rozpouštědle a na substrátu použitých v reakci. V nepolárním systému vymývání Ru bylo zanedbatelné (0.04% počátečního množství Ru v RCM 1,7-oktadienu v cyklohexanu), kdežto největší vymývání Ru bylo pozorováno v polárním systému (14% v RCM dietyldiallylmalonátu v dichlormethanu). Filtrační experiment, provedený v případě metateze se zavíráním kruhu 1,7-oktadienu a citronellenu, prokázal, že katalytická aktivita v nepolárním rozpouštědle byla zcela spojená s pevnou fází.

Pozitivní vliv velikosti pórů nosiče na katalytickou aktivitu byl pozorován v RCM (-)- $\beta$ -citronellenu, v metatezi 1-decenu, v metatezní polymerizaci 1,9-dekadienu a v ROMP cyklooktenu. Ve všech případech počáteční rychlost reakce se zvyšovala s rostoucím průměrem pórů nosiče, kdežto architektura nosiče neměla žádný významný vliv.

Aktivity nového heterogenního katalyzátoru typu Grubbs druhé generace, imobilizovaného na SBA-15 prostřednictvím fosfinového linkeru, **G.II/SBA-15**, a **ZC/SBA-15** byly testovány v reakcích metateze a cross-metateze kardanolu (hlavní složky výtažku ze skořápek ořechů kešu). Oba heterogenní katalyzátory se ukázaly jako vysoce aktivní a selektivní v reakcích metateze a cross-metateze kardanolu s ethenem a cis-1,4-diacetoxy-2-butenem. Snadné oddělení obou katalyzátorů od produktů a malé vymývání Ru (0.5% v případě **G.II/SBA-15** a 2.5% v případě **ZC/SBA-15**) zajišťují přípravu produktů s minimálním obsahem Ru.

## 1. Úvod

Metateze olefinů se stala jednou z nejužitečnějších organických reakcí, které byly objeveny během posledních padesáti let. Od jejího objevení, byla tato reakce podrobně zkoumána a našla využití v petrochemii, syntéze polymerů a také při syntéze velkého počtu léčiv a přírodních látek [1]. Slovo metateze pochází z řečtiny, meta (změna) tithemi (místo). Zde se to vztahuje na výměnu alkyldenových fragmentů mezi dvěma molekulami olefinů. Reakce metateze olefinů jsou katalyzované karbenovými komplexy přechodových kovů, obsahujícími Mo, W, Re, Ti a Ru [2]. Katalytické systémy lze rozdělit do dvou hlavních skupin, nazývaných „dobře definované“ a „špatně definované“ systémy. Dvou- nebo tříslučkové systémy, ve kterých karbeny kovu vznikají reakcí jednotlivých komponent v iniciačním kroku, byly označeny jako špatně definované katalyzátory. Stabilní alkyldenové komplexy (katalyzátory Schrocka a Grubbsa) jsou označovány jako dobře definované metatezní katalyzátory. Hlavní výhodou dobře definovaných, jednosložkových katalyzátorů, oproti katalyzátorům špatně definovaným, je to, že umožňují kontrolovat iniciaci metatezní reakce. Kompatibilita katalyzátoru a funkčních skupin substrátu závisí na přechodovém kovu a narůstá směrem od W k Ru ( $W < Mo < Ru$ ). Alkyldenové komplexy molybdenu a wolframu vyvinuté Schrockem a spol. a alkyldenové komplexy ruthenia vyvinuté Grubbssem a spol. jsou nejpobulárnějšími katalyzátory reakcí metateze [3]. Tyto komplexy jsou rozpustné v reakčním médiu, což komplikuje oddělování produktů od katalyzátoru. Nicméně, tento problém může být vyřešen imobilizací na pevném nosiči [4,5]. Vzniklý heterogenní katalyzátor má i další výhody ve srovnání s homogenním katalyzátorem: lze ho využívat vícekrát (kromě polymerizačních reakcí) a také může být součástí průtokového reaktoru [6].

## 2. Cíle práce

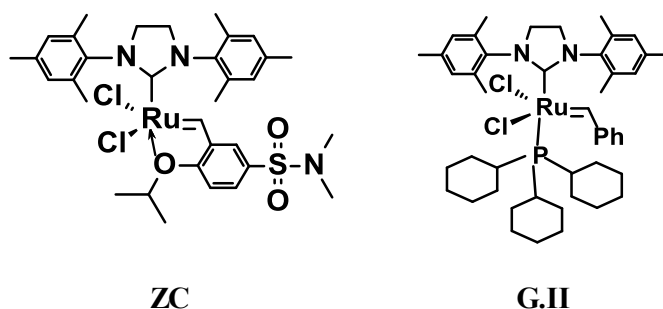
Hlavní cíle této doktorské práce lze shrnout takto:

- Příprava nových heterogenních katalyzátorů metateze pomocí imobilizace dobře definovaných alkyldenových komplexů ruthenia na různých typech mezoporézních molekulárních sít, jako SBA-15, velkopórezní SBA-15 (SBA-LP), MCM-48, MCM-41 a konvenční silika pro porovnání.
- Charakterizace katalyzátorů pomocí rozmanitých technik, jako sorpce dusíku, prášková rentgenová difrakce, spektroskopie UV-Vis, X-ray fotoelektronová spektroskopie (XPS) a spektroskopie NMR.
- Prozkoumání aktivity a selektivity imobilizovaných katalyzátorů v následujících reakcích: metatezní polymerizace s otevíráním kruhu (ROMP), cross-metateze, self-metateze, metateze se zavíráním kruhu (RCM), metatezní polymerizace acyklických dienů, enyn metateze a ethenolýza.

- Nalezení optimálních reakčních podmínek, zjištění stability katalyzátoru, míry uvolňování Ru do kapalné fáze v průběhu reakce a možnosti opakovaného použití katalyzátoru. Určení vlivu architektury a velikosti pórů nosiče na aktivitu a selektivitu v metatezních reakcích.
- Prozkoumání metateze a ethenolýzy kardanolu s použitím alkylidenových homogenních a heterogenních katalyzátorů na bázi Ru.

### 3. Materiál a metodika

Katalyzátory **ZC/SBA-15 LP**, **ZC/SBA-15**, **ZC/MCM-48**, **ZC/MCM-41**, **ZC/SiO<sub>2</sub>** byly připraveny přímou imobilizací komplexu **ZC** (viz. Fig. 3.1.) na povrchu různých mezoporézních molekulárních sít (SBA-15 LP, SBA-15, MCM-41, MCM-48), lišících se velikostí pórů a vnitřní architekturou. Konvenční SiO<sub>2</sub> bylo použito pro porovnání. Obsah Ru v katalyzátorech byl 0,93 hm.%.



**Obr.3.1:** Struktura použitých komplexů.

V další fázi, mezoporézní molekulární síto SBA-15 bylo modifikováno fosfinovým linkerem, obsahujícím triethoxysilanovou skupinu a následně byl imobilizován katalyzátor Grubbsa druhé generace (**G.II** - Obr.3.1) za vzniku **G.II/SBA-15** [7]. Katalytická aktivita tohoto katalyzátoru byla měřena v metatezi kardanolu a také v cross-metatezi kardanolu s ethenem a *cis*-1,4-diacetoxy-2-butenem.

Charakterizace mezoporézních molekulárních sít a imobilizovaných katalyzátorů byla provedena pomocí rentgenové difrakce, adsorpce dusíku, spektroskopie UV-Vis, X-ray fotoelektronové spektroskopie (XPS) a NMR spektroskopie.

Pro měření rentgenové difrakce byl využit práškový difraktometr Bruker AXS D8 Advance diffractometer s grafitovým monochromátorem a detektorem Vântec-1, v uspořádání na odraz (Bragg-Brentano geometrie), s rentgenovým zářením Cu-K $\alpha$ . Texturní parametry nosičů a katalyzátorů byly určeny na základě izotermie adsorpce dusíku při bodu varu tohoto plynu (-196 °C, Micrometrics ASAP 2020). Data byla analyzována s použitím metody Brunauer-Emmett-Teller (BET) pro určení měrného povrchu a s použitím metody Barrett-Joyner-Halenda (BJH) pro určení velikosti a objemu pórů. UV-Vis spektra homogenních a heterogenních katalyzátorů byla získána pomocí spektrometru

Perkin-Elmer Lambda 950. Pro měření difuzních spekter práškových vzorků byl přístroj vybaven integrační sférou Spectralon. Spectralon byl použit také jako reference. Fotoelektronová spektra vzorků byla měřena na spektrometru ESCA 310 (Scienta, Sweden), vybaveném hemisférickým analyzátozem elektronů, v transmisním módu. Pro excitaci elektronů bylo použito monochromatické záření Al-K $\alpha$ . Spektra byla získána za pokojové teploty. Byly měřeny následující fotoelektrony: Si 2p, O 1s, Cl 2p, Br 3d, P 2p, P 2s, N 1s, C 1s and Ru 3d. NMR spektra  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  byla získána na spektrometrech Varian Unity Inova 400 MHz nebo na Varian Unity 300 MHz při 293 K.

Veškeré metatezní reakce a manipulace s katalyzátorem byly prováděny v ochranné atmosféře argonu s použitím standartní techniky Schlenka. Reakce ROMP cyklooktenu (COE) byla provedena s využitím homogenních (**ZC**) a heterogenních katalyzátorů (**ZC/SBA-15 LP**, **ZC/SBA-15**, **ZC/MCM-48**, **ZC/MCM-41** a **ZC/SiO<sub>2</sub>**). Konverze COE byla stanovena pomocí GC s ethylvinyletherem jako vnitřním standardem. Pro charakterizaci polycyklooktenu byly použity infračervená spektroskopie a SEC. V některých případech byl polymer izolován v metanolu. Reakce DEDAM, 1,7-oktadienu a (-)- $\beta$ -citronellenu (cyklohexan, substrát/Ru = 600,  $C^\circ_{\text{substrát}} = 0.2 \text{ mol/L}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ) byly provedeny s použitím homogenních a heterogenních katalyzátorů. V určených časových intervalech byly odebírány 0.1 mL vzorky, ve kterých byla reakce ukončena přidávkem ethylvinyletheru. Vzorky byly následně analyzovány na GC a produkty byly identifikovány s využitím GC-MS. Reakce metatezí methyloleátu a methyl-10-undecenoátu s katalyzátorem **ZC/SBA-15** (molární poměr substrát/Ru = 500,  $C^\circ_{\text{substrát}} = 0.15 \text{ mol/L}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ , cyklohexan) byly provedené podobným způsobem. Metateze 1,9-dekadienu ( $C^\circ_{1,9\text{-dekadien}} = 0.6 \text{ mol/L}$ , molární poměr 1,9-dekadien/Ru = 600,  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a metateze 1-decenu (molární poměr 1-decen/Ru = 500,  $C^\circ_{1\text{-decen}} = 0.6 \text{ mol/L}$ ,  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ) byly provedeny v cyklohexanu s použitím homogenních a heterogenních katalyzátorů. Vzorky byly analyzovány pomocí GC. Produkty acyklické metateze 1,9-dekadienu byly identifikovány pomocí GC-MS a nízkomolekulární oligomery byly stanoveny pomocí SEC.

Self-metateze kardanolu s katalyzátorem **ZC/SBA-15** (molární poměr kardanol/Ru = 50,  $C^\circ_{\text{kardanol}} = 0.6 \text{ mol/L}$ ) proběhla analogickým způsobem jako metateze methyloleátu, při  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ethylvinylether (terminační činidlo) nebyl použit, neboť bylo zjištěno, že reaguje s hydroxylovou skupinou kardanolu za vzniku etherový produkt ( $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ ). Cross-metateze kardanolu s ethenem (ethenolýza), byla prováděna za konstantního tlaku ethenu (300 kPa) a za teploty  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , v 250 mL skleněném autoklávu (Buchi) s dvojitou stěnou a magnetickým míchadlem (800 rpm). Vyhřátý autokláv byl dvakrát evakuován a naplněn argonem, následně byl naplněn toluenem a roztokem kardanolu (0.025 mol/L). Po 15 minutách míchaní za příslušného tlaku ethenu a příslušné teploty byl reaktor otevřen a reakce byla iniciována přidávkem požadovaného množství katalyzátoru (toluenová suspenze imobilizovaného katalyzátoru). Ihned poté byl reaktor zase natlakován na 300

kPa. Konečný reakční objem činil 50 mL. Po 2 hodinách byl reaktor odvětrán, reakční směs byla oddělena od katalyzátoru a analyzována pomocí GC, GC-MS a HPLC-MS. Cross-metateze kardanolu s DAB proběhla v atmosféře argonu, technikou Schlenka. V typickém experimentu cross-metateze, (ZC, ZC/SBA-15, G.II/SBA-15,  $C^{\circ}_{\text{kardanol}} = 0.025 \text{ mol/L}$ , kardanol/Ru = 50 nebo 500, molární poměr DAB:kardanol = 5:1) kardanol a DAB byly přidány současně do toluenu s katalyzátorem, za míchání při 60 °C. Vzorčky reakční směsi byly odebírány v určitých časových intervalech a dále analyzovány pomocí GC, GC-MS a HPLC-MS.

Pro analýzu produktů reakcí byla použita kolona DB-5 (délka: 50 m, vnitřní průměr: 320  $\mu\text{m}$ , tloušťka stacionární fáze: 1  $\mu\text{m}$ ) a chromatograf s vysokým rozlišením Agilent 6890. n-Nonan byl použit jako vnitřní standard. Jednotlivé produkty byly identifikovány pomocí GC-MS. Metoda HPLC-MS byla použita pouze pro analýzu produktů metateze kardanolu. Měření GC-MS bylo prováděno na Thermo Finnigan, Focus DSQ II single quadrupole, s využitím kapilární kolony Thermo TR-5MS (15 m  $\times$  0.25 mm ID  $\times$  0.25 mm). Analýzy HPLC-MS proběhly na Waters 1525  $\mu\text{m}$ , s binární HPLC pumpou napojenou na Waters 2487 dual  $\lambda$  absorbance UV detektor a hmotnostní spektrometr Quattro Premiere XE tandem quadrupole (Waters). Byla použita kolona Hypersil BDS C18 (130  $\times$  3 mm, 3  $\mu\text{m}$ ). Infračervené spektra polymerních produktů byla měřena technikou KBr tablet na spektrofotometru Nicolet Avatar 320 s detektorem DTGS-KBr. Pro gelovou chromatografii (SEC) byl využit chromatograf Watrex, vybavený diferenciálním refraktometrem Shodex RI 101. Bylo použito série dvou kolon PL-gel (mixed-B a mixed-C, Polymer Laboratories Bristol, UK), a jako eluent posloužil THF (0.7 mL/min). Průměrné molekulová hmotnosti, vahový průměr  $M_w$  a číselný průměr  $M_n$ , byly stanoveny na základě polystyrenových standardů. Měření proběhlo na katedře fyzikální a makromolekulární chemie, Karlovy univerzity v Praze. Obsah Ru v supernatantech byl stanoven metodou ICP-MS na VŠCHT v Praze .

#### 4. Výsledky a diskuze

Mezoporézní molekulární síta dvou různých architektur byla použita jako nosiče: hexagonální, MCM-41, SBA- 15, SBA-15 LP a kubický MCM-48. Sorpční izotermy ukázaly pravidelnou strukturu s mezopóry uniformní velikosti. Adsorpčně-desorpční izotermy dusíku byly charakteristické pro typ IV s hysterezi odpovídající mezoporézním materiálům. Konvenční silika (d = 4.5 nm) s širokou distribucí velikosti pórů, včetně mikropórů, posloužila pro porovnání. Texturní vlastností jednotlivých nosičů jsou uvedené v tabulce 4.1.

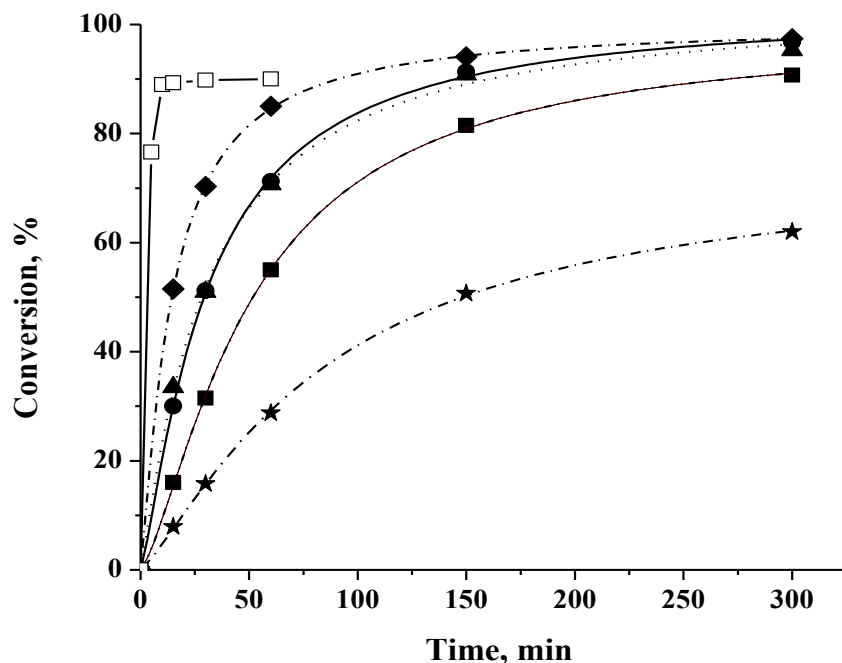
**Tabulka 4.1:** Texturní vlastnosti nosičů

Vzorek	Měrný povrch, $S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Objem pórů, $V$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Průměrná velikost pórů, $d$ , (nm)
SBA-15 LP	609	1.58	11.1
SBA-15	933	0.96	6.9
MCM-48	756	0.91	6.0
MCM-41	972	1.14	4.0
Silicagel 40 (Merck)	559	0.47	4.5

Byly připraveny nové, hybridní katalyzátory: i) přímou imobilizací **ZC** na mezoporézních molekulárních sítích (SBA-15 LP, SBA-15, MCM-41, MCM-48), ii) imobilizací **G.II** na SBA-15 přes 2-(dicyklohexylfosfino)ethyltriethoxysilanový linker. Bylo zjištěno, že pravidelná mezoporézní struktura nosičů byla zachována u všech připravených heterogenních katalyzátorů. Struktury komplexů Ru byly charakterizovány před a po imobilizaci pomocí UV-Vis spektroskopie a X-ray fotoelektronové spektroskopie (XPS). Tyto studie indikovaly, že **ZC** byl navázaný na povrch síta prostřednictvím nekovalentních interakcí, kdežto katalyzátor **G.II** byl navázán prostřednictvím fosfinového linkeru. NMR spektroskopie ukázala, že přibližně 76% Ru bylo uvolněno přivymývání vzorku **ZC/SBA-15** tetrahydrofuranem při pokojové teplotě jako původní **ZC**.

Katalytická aktivita **ZC/SBA-15** a **ZC/MCM-41** byla testována v reakci RCM 1,7-oktadienu a dietyldiallylmalonátu (DEDAM), dále v metatezi methyloleátu a methyl-10-undecenoátu a také v reakci ROMP cyklooktenu. Ve všech těchto reakcích katalyzátor projevil velmi vysokou aktivitu (např. v reakci RCM DEDAM, hodnota  $\text{TOF}_{10\text{min}}$  dosáhla přibližně  $2500 \text{ h}^{-1}$ ). Filtrační experimenty, provedené u vzorku **ZC/SBA-15** prokázaly, že veškerá katalytická aktivita byly spojená s pevnou fází (reakce RCM 1,7-oktadienu v cyklohexanu). Vymývání Ru závisí na polaritě rozpouštědla a na substrátu použitých v reakci. Nejvyšší vymývání bylo zjištěno během reakce RCM DEDAMu v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (14%), kdežto v reakci RCM 1,7-oktadienu v cyklohexanu vymývání Ru bylo naprosto zanedbatelné (0.04%). Hlavní předností těchto katalyzátorů je jejich jednoduchá příprava, bez nutnosti modifikaci nosiče speciálním linkerem.

Vliv velikosti pórů na aktivitu katalyzátoru byl studován v reakcích různých substrátů s objemnějšími molekulami, jako citronellen, 1,9-dekadien, 1-decen a COE, s použitím **ZC/SBA-15 LP**, **ZC/SBA-15**, **ZC/MCM-41**, **ZC/MCM-48** a **ZC/SiO<sub>2</sub>**.

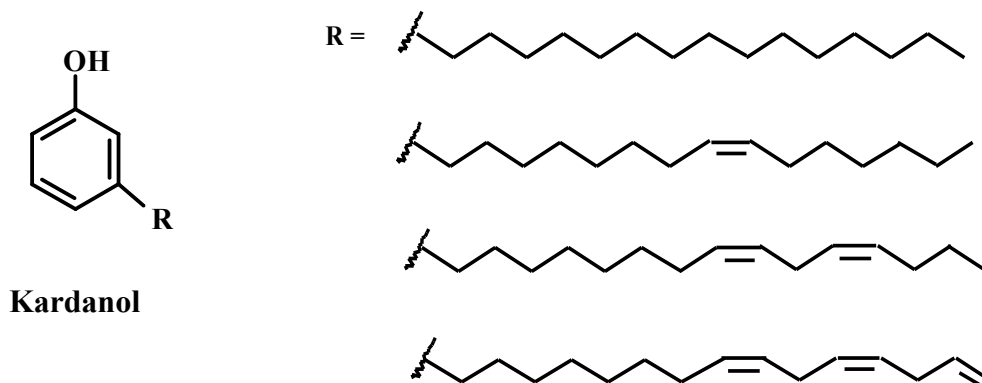


**Obr. 4.1:** Konverzní křivky pro RCM (-)-β-citronellenu s **ZC** (□), **ZC/SBA-15 LP** (◆), **ZC/SBA-15** (●), **ZC/MCM-48** (▲), **ZC/MCM-41** (■), **ZC/SiO<sub>2</sub>** (★). Podmínky reakce: cyklohexan, T = 30 °C, molární poměr citronellen/Ru = 600, C<sup>o</sup><sub>citronellen</sub> = 0.2 mol/L.

V reakci RCM u citronellenu (viz obr. 4.1) katalytická aktivita (vyjádřená jako počáteční TOF) narůstá s rostoucím průměrem pórů katalyzátoru, ve směru: **ZC/SiO<sub>2</sub>** (3.1 min<sup>-1</sup>) < **ZC/MCM-41** (6.4 min<sup>-1</sup>) < **ZC/SBA-15** (12.0 min<sup>-1</sup>) ≈ **ZC/MCM-48** (13.2 min<sup>-1</sup>) < **ZC/SBA-15 LP** (20.4 min<sup>-1</sup>) [8]. Pravděpodobně to je způsobeno rychlejší difuzí substrátu většími póry. Podobná závislost byla pozorována v metatezi 1,9-dekadienu a v metatezi 1-decenu. V reakci ROMP cyklooktenu s použitím katalyzátoru na bázi mezoporézního nosiče byl získán polymer s vysokou molekulovou hmotností ( $M_w = 300,000$ ), ve vysokém výtěžku (70–80%), Oproti tomu, pouze 40-ti procentní výtěžek byl dosažen v případě **ZC/SiO<sub>2</sub>**. Aktivita **ZC/SiO<sub>2</sub>** byla ve všech případech nižší než aktivita katalyzátorů na bázi mezoporézních sít, což pravděpodobně souviselo s širší distribucí velikosti pórů, s významným počtem mikropórů. Možnost opětovného použití katalyzátoru byla zkoumána v reakci RCM (-)-β-citronellenu s katalyzátorem **ZC/SBA-15** (cyklohexan, T = 30 °C, čas = 2.5 h, citronellen/Ru = 600, C<sup>o</sup><sub>citronellen</sub> = 0.2 mol/L). Katalyzátor byl úspěšně použit čtyřikrát, nicméně byl pozorován postupný pokles jeho aktivity. Mohlo to být způsobeno deaktivací katalyticky aktivních Ru center. V posledním kole experimentu dosažená konverze byla 48% po čase 12.5 h.

Kardanol je hlavní složkou výtazku ze skořápek ořechů kešu (CNSL). Jedná se o směs čtyř látek znázorněných na obrázku 4.2.





**Obr. 4.2:** Složky výtažku ze skořápek ořechů kešu

Kardanol byl studován ze dvou důvodů. Za prvé, CNSL se vyrábí ve velkém množství, ale jeho chemické transformace nejsou příliš známé. Za druhé, jako přírodní produkt, mohl by sloužit jako obnovitelný zdroj fenolických látek. Připravené katalyzátory se ukázaly jako aktivní v metatezi kardanolu, dokonce bez chránění OH skupin. Vysoký stupeň konverze (78%) byl dosažen s **ZC/SBA-15**. **ZC/SBA-15** (0.93 hm.% Ru) a s **G.II/SBA-15** (0.3 hm.% Ru) se ukázaly jako aktivní (TON = 650 a 330) a vysoce selektivní (téměř 100% a 85%) v reakci ethenolýzy kardanolu. Nízké vymývání ruthenia poskytuje možnost získávat produkty beze zbytků katalyzátoru. V reakcích ethenolýze a cross-metatezi kardanolu s diacetoxybutenem, byl **G.II/SBA-15** méně aktivní než **ZC/SBA-15**, avšak vymývání Ru bylo u **ZC/SBA-15**, významně menší (0.8% oproti 2.5% původního obsahu ruthenia).

## 5. Závěry

Katalyzátor typu Hoveyda-Grubbs, **ZC** (Zhan catalyst 1-B), byl imobilizován na mezoporézních molekulárních sítích s různou architekturou a průměrem pórů, d (hexagonální MCM-41, d=4.0nm; kubický MCM-48, d=6.0nm; hexagonální SBA-15, d=6.8nm; SBA-15 s velkými póry (LP), d=11.1nm) a pro porovnání také na konvenční silice (Merck). Imobilizace byla provedena smícháním suchého nosiče s roztokem katalyzátoru. Proběhla téměř kvantitativně a obsah Ru činil 0.93hm.%. Výhodou těchto imobilizovaných katalyzátorů je jejich jednoduchá příprava, bez nutnosti modifikace nosiče speciálním linkerem. Všechny hybridní katalyzátory, připravené metodou imobilizace na mesoporézních sítích, vykázaly vysokou aktivitu a 100% selektivitu v reakci metateze se zavíráním kruhu dietyldiallylmalonátu a 1,7-oktadienu, v metatezi methyloléátu a methyl-10-undecenoátu a v reakci metatezní polymerizace s otevíráním kruhu cyklooktenu. Vymývání ruthenia záviselo na rozpouštědle a na substrátu použitých v reakci. Nejnižší vymývání bylo zjištěno během metateze se zavíráním kruhu u 1,7-oktadienu v cyklohexanu (0.04%), kdežto největší vymývání Ru bylo pozorováno v metatezi se zavíráním kruhu u dietyldiallylmalonátu v dichloromethanu (vymývání dosáhlo 14%

původního obsahu Ru v katalyzátorech). Filtrační experiment provedený v případě reakce RCM 1,7-oktadienu v cyklohexanu prokázal, že katalyticky aktivní centra byla pevně spojená s pevnou fází.

Studie UV–Vis a XPS na **ZC** imobilizovaném na SBA-15 (**ZC/SBA-15**) a **G.II** imobilizovaném na SBA-15 přes fosfinový linker (**G.II/SBA-15**) ukázaly, že **ZC** a **G.II** byly navázané na povrch zeolitu prostřednictvím nekovalentních interakcí v prvním případě a kovalentní vazby v případě druhém. Vliv velikosti pórů nosiče na aktivitu katalyzátoru byl zkoumán v metatezi se zavíráním kruhu (-)- $\beta$ -citronellenu, metatezi 1-decenu, acyklické metateze 1,9-dekadienu a v reakci polymerizace s otevíráním kruhu cyklooktenu. Ve všech případech počáteční hodnoty TOF narůstaly se zvětšujícím se průměrem pórů nosiče, přičemž architektura nosiče neměla významný vliv. Mesoporézní katalyzátory vždy projevovaly vyšší aktivitu než katalyzátory na bázi konvenční siliky. V reakci polymerizaci s otevíráním kruhu cyklooktenu, byl s použitím mesoporézních hybridních katalyzátorů připraven polymer s vysokou molekulovou hmotností ( $M_w$  cca. 300,000) ve vysokém výtěžku (70–80%).

Použitelnost v praxi hybridních katalyzátorů **ZC/SBA-15** a **G.II/SBA-15** byla ověřena v metatezi a v ethenolýze kardanolu. V metatezi kardanolu se **ZC/SBA-15** ukázal jako aktivnější (TON=2075) než **G.II/SBA-15** (TON=1125), nicméně ztráta Ru vymýváním byla u **ZC/SBA-15** větší (2.5%) než u **G.II/SBA-15** (0.5%). S oběma katalyzátory, ethenolýza kardanolu a cross-metateze kardanolu s diacetoxy-2-butenem proběhly v mírných podmínkách, s vysokou selektivitou a vzniklé produkty mají použití jako prekurzory detergentů a také jako složky příchutí a parfémů. Snadné oddělení obou katalyzátorů od produktů a malé vymývání Ru do reakční směsi zajišťují přípravu produktů s minimálním obsahem Ru.

## 6. Použitá literatura

- <sup>1</sup> R. H. Grubbs, (Ed.), Handbook of Metathesis, Wiley-VCH, Weinheim, (2003).
- <sup>2</sup> K. J. Ivin, J. C. Mol, Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization, Academic Press, London, (1997).
- <sup>3</sup> R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. Dimare, M. O. Regan, J. Am. Chem. Soc., 112 (1990) 3875.
- <sup>4</sup> J. M. Thomas, R. Raja, J. Organomet. Chem., 689 (2004) 4110.
- <sup>5</sup> J. M. Basset, R. Psaro, D. Roberto, R. Ugo (Eds.), Modern Surface Organometallic Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- <sup>6</sup> B. Van Berlo, K. Houthoofd, B. F. Sels, P. A. Jacobs, Adv. Synth. Catal., 350 (2008) 1949.
- <sup>7</sup> D. Bek, H. Balcar, N. Žilková, A. Zukal, M. Horáček, J. Čejka, ACS Catal., 1 (2011) 709.
- <sup>8</sup> T. Shinde, N. Žilková, H. Balcar, Catal. Today, 179 (2012) 123.

## Abstract

The main emphasis of the dissertation focuses on the preparation of new heterogeneous metathesis catalysts, their characterization, and testing their activity and selectivity in different metathesis reactions. This work has been completed at the Department of Synthesis and Catalysis, J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, AS CR.

Hoveyda-Grubbs type catalyst **ZC** (Zhan catalyst 1-B) was immobilized on mesoporous molecular sieves of different architecture and pore diameter,  $d$ , (hexagonal: MCM-41,  $d = 4.0$  nm; SBA-15,  $d = 6.8$  nm; SBA-15 large pore (LP),  $d = 11.1$  nm and cubic: MCM-48,  $d = 6.0$  nm) and conventional silica (Merck) for comparison. The immobilization was done by simple mixing of **ZC** solution with appropriate support at room temperature. Ru loading in all immobilized catalyst was 0.93 wt%. The catalysts and supports were characterized by X-ray diffraction and nitrogen adsorption measurement. XPS and UV-Vis spectroscopic studies of **ZC** immobilized on SBA-15 (**ZC/SBA-15**) indicated the attachment of **ZC** on mesoporous sieve surface by non-covalent interactions. The immobilized catalysts exhibited high activity and 100% selectivity in ring-closing metathesis of diethyl diallylmalonate and 1,7-octadiene, in metathesis of methyl oleate and methyl 10-undecenoate, and in the ring-opening metathesis polymerization of cyclooctene. Ru leaching was dependent on the solvent and substrate used for the reaction. In non-polar system Ru leaching was negligible (0.04% of starting Ru amount for ring-closing metathesis of 1,7-octadiene in cyclohexane), however, the highest Ru leaching was observed in polar system (14% for ring-closing metathesis of diethyl diallylmalonate in dichloromethane). The filtration experiment carried out for ring-closing metathesis of 1,7-octadiene and citronellene proved that the catalytic active species were completely bound to the solid phase in non-polar solvent. A positive effect of the pore size of the supports on catalyst activity was observed for ring-closing metathesis of  $-(\beta)$ -citronellene, metathesis of 1-decene, acyclic metathesis polymerization of 1,9-decadiene, and ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of cyclooctene. In all cases, the initial reaction rate increased with increasing pore size of the catalyst support; however, support architecture did not play any important role.

The activity of Grubbs second generation catalyst immobilized on SBA-15 via phosphine linker (**G.II/SBA-15**), and **ZC/SBA-15** was tested in metathesis and cross-metathesis of cardanol (the main component of Cashew Nut Shell Liquid). Both heterogeneous catalysts proved to be highly active and selective in cardanol metathesis and cross-metathesis with ethene and cis-1,4-diacetoxy-2-butene. Easy separation of both catalysts from products and low Ru leaching (0.5% for **G.II/SBA-15** and 2.5% for **ZC/SBA-15**) ensure the delivery of products of low contents of Ru residues.

## 1. Introduction

Olefin metathesis has become an increasingly useful synthetic organic reaction discovered in the last 50 years. Since its discovery, olefin metathesis has been widely investigated and found applications in petrochemistry, polymer synthesis and synthesis of numerous drugs as well as natural products [1]. The word metathesis comes from the Greek, meta (change) and tithemi (place). In chemistry it refers to the exchange of alkylidene fragments between two olefin molecules. The olefin metathesis reactions are catalyzed by transition metals carbene complexes containing Mo, W, Re, Ti and Ru [2]. The catalysts system could be divided into two main parts called ill-defined catalyst system and well-defined catalyst system. The two or three component systems where metal carbenes are formed by a mutual reaction of components in an initiation step were labelled as ill-defined catalyst. Well-defined metathesis catalysts are stable alkylidene complexes (Schrock and Grubbs catalysts). The main important advantage of well-defined, single-component catalysts over ill-defined catalysts is that they provide control over reaction initiation. Functional group compatibility depends on transition metals and it increases from W to Ru ( $W < Mo < Ru$ ). Molybdenum and tungsten alkylidene complexes developed by Schrock et al. and Ru alkylidene complexes developed by Grubbs et al. are the most popular catalysts for metathesis reactions [3]. These complexes are soluble in reaction medium and this fact complicates the separation of product from the catalyst residue.. However, this problem can be overcome by immobilizing these soluble transition metal catalysts on a solid support [4,5]. Heterogeneous catalyst has some additionally important advantages in comparison with homogeneous catalyst: easy catalyst reusability (except ROMP), and possibility to be used in flow system [6].

## 2. Aims of the study

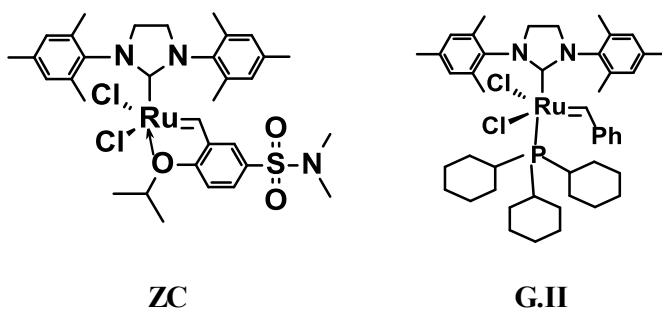
The main objectives of this PhD thesis have been summarized as follows.

- Preparation of new heterogeneous metathesis catalysts by immobilization of well-defined Ru alkylidene complexes on different types of mesoporous molecular sieves as SBA-15 large pore, SBA-15, MCM-48, MCM-41 and conventional silica for comparison.
- To characterize the catalysts by different techniques as nitrogen adsorption measurement, X-ray powder diffraction, UV-Visible spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and nuclear magnetic resonance.
- To test the activity and selectivity of immobilized catalysts in olefin metathesis reactions including ring-opening metathesis polymerization (ROMP), cross-metathesis, self-metathesis, ring-closing metathesis (RCM), acyclic diene metathesis polymerization, enyne metathesis, and ethenolysis reactions.

- To find the optimum reaction conditions, catalyst reusability, durability and Ru leaching in metathesis reactions.
- To determine the influence of support architecture and pore size on the catalyst activity and selectivity in metathesis reactions.
- To study the metathesis and ethenolysis of bulky cardanol molecule using Ru alkylidene homogeneous and heterogeneous catalysts.

### 3. Material and methods

The catalysts **ZC/SBA-15 LP**, **ZC/SBA-15**, **ZC/MCM-48**, **ZC/MCM-41**, **ZC/SiO<sub>2</sub>** were prepared by direct immobilization of **ZC** complex on the surface of different mesoporous molecular sieves (SBA-15 LP, SBA-15, MCM-41, MCM-48) differing in pore size and architecture. The conventional SiO<sub>2</sub> was used for comparison. The Ru content in catalysts was 0.93 wt.%



**Figure 3.1:** Structure of Zhan and Grubbs second generation catalysts.

In addition to this, Mesoporous molecular sieve SBA-15 was modified by phosphine linker containing triethoxysilane group [7] and Grubbs second generation catalyst was immobilized on SBA-15 modified by phosphine linker (**G.II/SBA-15**). The catalytic activity of this catalyst was tested in cardanol metathesis and cross-metathesis of cardanol with ethene and *cis*-1,4-diacetoxy-2-butene.

The characterization of mesoporous molecular sieves and immobilized catalysts were done using X-ray diffraction technique (power diffraction), nitrogen adsorption measurement, UV-Visible spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and nuclear magnetic resonance.

XRD data were obtained from Bruker AXS D8 Advance diffractometer with graphite monochromator and a position sensitive detector Vântec-1 using Cu-K $\alpha$  radiation in Bragg-Brentano geometry. Textural parameters of supports and catalysts were studied from nitrogen adsorption isotherm at the boiling point of the liquid nitrogen (-196 °C) with a Micrometrics ASAP 2020 instrument. The adsorption data were analyzed using Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analysis and Barrett-Joyner-Halenda (BJH)

pore size and volume analysis. UV-Vis spectra of homogeneous and heterogeneous catalysts were recorded using a Perkin-Elmer Lambda 950 spectrometer. Spectralon integration sphere was applied to collect diffuse reflectance spectra of powder samples. Spectralon served also as a reference. Photoelectron spectra of the samples were measured using an ESCA 310 (Scienta, Sweden) spectrometer equipped with a hemispherical electron analyzer operated in a fixed transmission mode. Monochromatic Al-K $\alpha$  radiation was used for electron excitation. The spectra were recorded at room temperature. The Si 2p, O 1s, Cl 2p, Br 3d, P 2p, P 2s, N 1s, C 1s and Ru 3d photoelectrons were measured.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of homogeneous catalyst were recorded on a Varian Unity Inova 400 MHz or a Varian Unity 300 MHz spectrometer at 293 K.

All metathesis reactions and manipulations with the catalysts were performed under argon atmosphere using standard Schlenk tube technique.

ROMP of cyclooctene (COE) was carried out using homogeneous (**ZC**) and heterogeneous catalysts (**ZC/SBA-15 LP**, **ZC/SBA-15**, **ZC/MCM-48**, **ZC/MCM-41**, and **ZC/SiO<sub>2</sub>**). The COE conversion was determined by GC using ethyl vinyl ether as an internal standard. IR spectroscopy and SEC were used for the characterization of poly(COE). In some cases, polymer was isolated in methanol.

RCM of DEDAM, 1,7-octadiene and (-)- $\beta$ -Citronellene (cyclohexane, substrate/Ru = 600,  $C^\circ_{\text{substrate}} = 0.2 \text{ mol/L}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ) were carried out using homogeneous and heterogeneous catalysts. At given time interval the 0.1 mL samples were collected and terminated using ethyl vinyl ether. The samples were analyzed by GC and the products were identified by GC-MS.

Metathesis of methyl oleate and methyl 10-undecenoate with **ZC/SBA-15** catalyst (molar ratio substrate/Ru = 500,  $C^\circ_{\text{substrate}} = 0.15 \text{ mol/L}$ ,  $T =$  , solvent ) were performed similarly. Acyclic diene metathesis of 1,9-decadiene ( $C^\circ_{1,9\text{-decadiene}} = 0.6 \text{ mol/L}$ , molar ratio of 1,9-decadiene/Ru = 600,  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$  ) and metathesis of 1-decene (molar ratio 1-decene/Ru = 500,  $C^\circ_{1\text{-decene}} = 0.6 \text{ mol/L}$ ,  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$  ) were performed in cyclohexane using homogeneous and heterogeneous catalysts. The samples were analyzed by GC. The products of acyclic diene metathesis of 1,9-decadiene were identified by GC-MS and low molecular weight oligomers were determined by SEC.

The self-metathesis of cardanol with **ZC/SBA-15** catalyst (molar ratio cardanol/Ru = 50,  $C^\circ_{\text{cardanol}} = 0.6 \text{ mol/L}$ ) was performed in the similar way as metathesis of methyl oleate at 30  $^\circ\text{C}$ . However, ethyl vinyl ether (terminating agent) was not used because it reacts with hydroxyl group of cardanol and forms ether product ( $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ ).

Cross-metathesis of cardanol with ethene (ethenolysis) was carried out at constant ethene pressure (300 kPa) and temperature (60  $^\circ\text{C}$ ) in a 250 mL Buchi glass double-

jacketed autoclave equipped with a magnetic stirrer (at 800 rpm). The hot autoclave was two times evacuated and filled with argon, charged with toluene and the solution of cardanol (cardanol concentration = 0.025 mol/L). After 15 min stirring at the appropriate pressure of ethene and temperature the reactor was vented and the reaction was started by injecting a desired amount of catalyst (suspension of the supported catalyst in toluene) under a stream of ethene and immediately pressurized to 300 kPa. Final volume of ethenolysis solution was 50 mL. After 2 h the reactor was vented and the reaction mixture was separated from the catalyst and analyzed by GC, GC–MS and HPLC–MS. Cardanol cross-metathesis with DAB was carried out under argon atmosphere using Schlenk tube technique. In a typical cross-metathesis experiment, cardanol and DAB (using **ZC**, **ZC/SBA-15**, **G.II/SBA-15**,  $C^{\circ}_{\text{cardanol}} = 0.025$  mol/L, cardanol/Ru = 50 or 500, DAB:cardanol molar ratio = 5:1) was added simultaneously to the catalyst in toluene at 60 °C under stirring. The samples of the reaction mixtures were collected after given reaction time and analyzed by GC, GC–MS and HPLC–MS.

A high-resolution gas chromatography Agilent 6890 with DB-5 column (length: 50 m, inner diameter: 320  $\mu\text{m}$ , stationary phase thickness: 1  $\mu\text{m}$ ) was used for the reaction product analysis. n-Nonane was used as an internal standard, if required. Individual products were identified by GC-MS. HPLC-MS was used only for the cardanol metathesis products. GC-MS measurements were performed on a Thermo Finnigan, Focus DSQ II single quadrupole using the capillary column Thermo TR-5MS (15 m  $\times$  0.25 mm ID  $\times$  0.25 mm). HPLC–MS analyses were performed using a Waters 1525  $\mu\text{m}$  binary HPLC pump connected to a Waters 2487 dual  $\lambda$  absorbance UV detector and a Quattro Premiere XE tandem quadrupole mass spectrometer (Waters). A Hypersil BDS C18 column (130  $\times$  3 mm, 3  $\mu\text{m}$  particle size) was used.

IR spectra of polymer products were recorded using KBr pellets on a FTIR spectrometer Nicolet Avatar 320 with DTGS-KBr detector. Size-exclusion chromatography (SEC) measurements were carried out mainly on: Watrex Chromatograph fitted with a differential refractometer Shodex RI 101. A series of two PL-gel columns (mixed-B and mixed-C, Polymer Laboratories Bristol, UK) were used, THF (HPLC grade) was used as an eluent (0.7 mL/min). The weight average molecular weight,  $M_w$ , and number average molecular weight,  $M_n$ , relative to polystyrene standards are reported. The measurements were performed at the Department of Physical and Macromolecular Chemistry, Faculty of Science, Charles University in Prague.

Content of Ru in supernatants was determined by Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy (ICP-MS) at the Institute of Chemical Technology, Prague (ICT).

## 4. Results and discussion

Mesoporous molecular sieves of two different architectures were used as supports: hexagonal, MCM-41, SBA-15, SBA-15 LP and cubic MCM-48. The adsorption isotherms showed regular architecture with mesoporous character and uniform pore size of these supports. The N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of all mesoporous sieves are typically of type IV with hysteresis loop characteristic for mesoporous materials. In addition, conventional silica (d = 4.5 nm) with broad pore size distribution (including micropores fraction) was used for comparison. Textural properties of support used are given in Table 4.1.

**Table 4.2:** Texture parameters of supports.

Sample	Surface area, S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume, V (cm <sup>3</sup> /g)	Average pore diameter, d, (nm)
SBA-15 LP	609	1.58	11.1
SBA-15	933	0.96	6.9
MCM-48	756	0.91	6.0
MCM-41	972	1.14	4.0
Silicagel 40 (Merck)	559	0.47	4.5

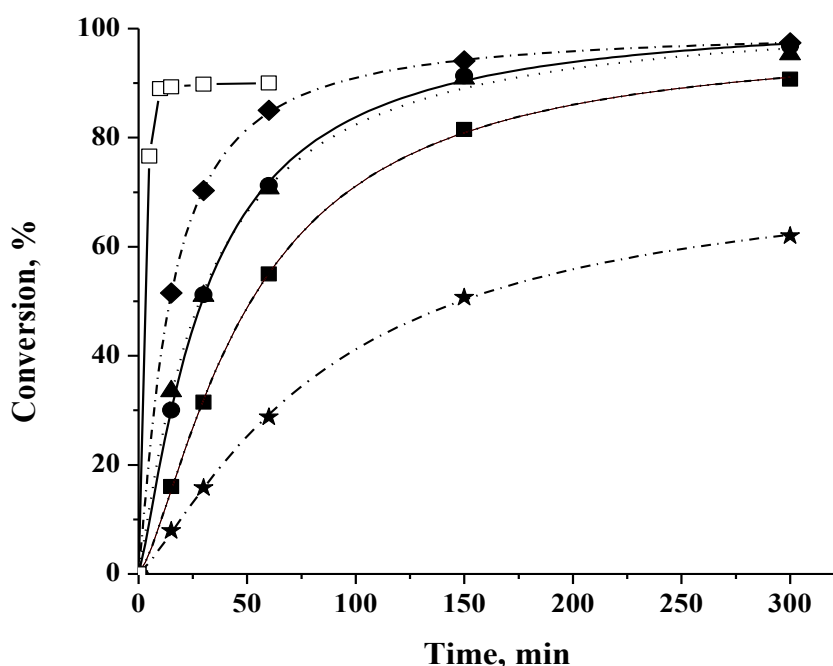
New hybrid heterogeneous catalysts have been prepared: i) by direct immobilization of **ZC** on mesoporous molecular sieves (SBA-15 LP, SBA-15, MCM-41, MCM-48) and conventional silica and ii) by immobilization of **G.II** on SBA-15 mesoporous molecular sieve via 2-(dicyclohexylphosphino)ethyltriethoxysilane linker. It was found that regular mesoporous structure of supports was preserved in all heterogeneous catalysts prepared. The structures of the Ru complexes before and after immobilization were determined using UV-Visible spectroscopy (UV-Vis) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The studies indicated that, **ZC** was attached to the molecular sieve surface by non covalent interaction and **G.II** catalyst was attached to the sieve surface via phosphine linker. NMR spectroscopy study of **ZC/SBA-15** revealed that approximately 76% of **ZC** was recovered by washing the catalyst with THF at room temperature.

The catalytic activity of **ZC/SBA-15** and **ZC/MCM-41** was tested in RCM of 1,7-octadiene and diethyl diallylmalonate (DEDAM), in metathesis of methyl oleate and methyl 10-undecenoate, and in ROMP of cyclooctene. In all reactions, catalyst has shown very good activity (For example, in RCM of DEDAM, TOF<sub>10 min</sub> was approximately 2500



$\text{h}^{-1}$ ). The filtration experiments carried out with **ZC/SBA-15** proved that the catalytic activity was completely bound to the solid phase (RCM of 1,7-octadiene in cyclohexane). The Ru leaching depends on the polarity of solvent as well as substrate used in the reaction. The highest leaching was found for RCM of DEDAM in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (14%) and negligible leaching for RCM of 1,7-octadiene in cyclohexane (0.04%). The main advantage of these catalysts is their easy preparation avoiding support modification with special linker molecules.

The effect of pore size on catalyst activity was found in reaction of different bulkier substrates as citronellene, 1,9 decadiene, 1-decene and COE using **ZC/SBA-15 LP**, **ZC/SBA-15**, **ZC/MCM-41**, **ZC/MCM-48** and **ZC/SiO<sub>2</sub>**.



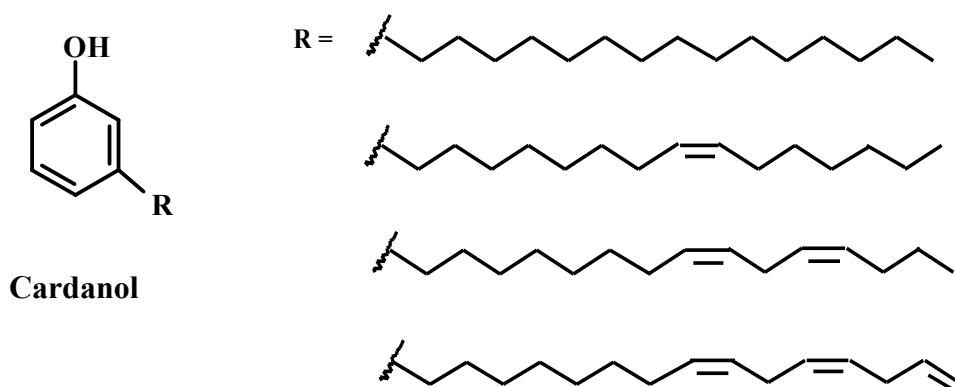
**Figure 4.1:** Conversion curves for RCM of (-)- $\beta$ -citronellene with **ZC** (□), **ZC/SBA-15 LP** (◆), **ZC/SBA-15** (●), **ZC/MCM-48** (▲), **ZC/MCM-41** (■), **ZC/SiO<sub>2</sub>** (★). Reaction conditions: cyclohexane,  $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$ , molar ratio citronellene/Ru = 600,  $C^\circ_{\text{citronellene}} = 0.2\text{ mol/L}$ .

In RCM of citronellene, (see Figure 4.1) the catalytic activity (expressed as initial TOF) was found to increase with increasing pore size of the catalyst in the order **ZC/SiO<sub>2</sub>** ( $3.1\text{ min}^{-1}$ ) < **ZC/MCM-41** ( $6.4\text{ min}^{-1}$ ) < **ZC/SBA-15** ( $12.0\text{ min}^{-1}$ )  $\approx$  **ZC/MCM-48** ( $13.2\text{ min}^{-1}$ ) < **ZC/SBA-15 LP** ( $20.4\text{ min}^{-1}$ ) [8]. This may be probably due to the faster diffusion of substrate into larger pores. Similar dependence was observed for acyclic diene metathesis of 1,9-decadiene and metathesis of 1-decene. In ROMP of cyclooctene, high molecular weight polymer ( $M_w = 300,000$ ) in high yield (70–80%) was obtained with catalysts based on mesoporous supports, however, only 40% polymer yield was obtained

using **ZC/SiO<sub>2</sub>**. The activity of **ZC/SiO<sub>2</sub>** was found lower than that of catalysts based on mesoporous molecular sieves probably because of broad pore size distribution with a number of micropores.

The catalyst reusing was studied in RCM of (-)- $\beta$ -citronellene for the catalyst **ZC/SBA-15** (cyclohexane, T = 30 °C, time = 2.5 h, citronellene/Ru = 600, C<sup>o</sup><sub>citronellene</sub> = 0.2 mol/L). The catalyst was successfully reused 4 times, however, the gradual decrease in the conversion was observed. It may be due to the deactivation of catalytically active Ru species. In the last round, the conversion of 48% was achieved after 12.5 h.

Cardanol is the main constituent of Cashew Nut Shell Liquid (CNSL). It is a mixture of four components as depicted in the Figure 4.2.



**Figure 4.2:** Constituents of cashew nut shell liquid.

There are two reasons for the study of cardanol. Firstly, CNSL are produced in a large quantity but chemical transformations of cardanol are not much known. Secondly, as a natural product it may serve as a renewable source of phenolic compounds. The prepared catalysts proved to be active in cardanol metathesis even without protecting OH groups. In metathesis of cardanol high conversion (78%) was obtained using **ZC/SBA-15**. The both **ZC/SBA-15** (0.93 wt% Ru) and **G.II/SBA-15** (0.3 wt% Ru) catalysts were found to be active (TON = 650 and 330, respectively) and highly selective (nearly 100% and 85%, respectively) in ethenolysis of cardanol. The low Ru leaching gives an opportunity for obtaining products free of catalyst residues. In both cardanol ethenolysis and cross-metathesis of cardanol with diacetoxybutene, **G.II/SBA-15** was found less active than **ZC/SBA-15**, however ruthenium leaching was comparably lower (0.8% in contrast to 2.5% with respect to the original content of Ru).

## 5. Conclusions

Hoveyda-Grubbs type catalyst **ZC** (Zhan catalyst 1-B) was immobilized on mesoporous molecular sieves of different architecture and pore diameter,  $d$ , (hexagonal: MCM-41,  $d = 4.0$  nm; SBA-15,  $d = 6.8$  nm; SBA-15 large pore (LP),  $d = 11.1$  nm and cubic: MCM-48,  $d = 6.0$  nm) and conventional silica (Merck) for comparison. The immobilization was carried out by simple mixing of dried sieve with a solution of catalyst. The immobilization proceeded nearly quantitatively and Ru loading was 0.93 wt%. The advantage of these immobilized catalysts is their simple preparation method without support modification with special linker molecules. All hybrid catalysts prepared by immobilization on mesoporous sieves exhibited high activity and 100% selectivity in ring-closing metathesis of 1,7-octadiene and diethyl diallylmalonate, in metathesis of methyl oleate and methyl 10-undecenoate and in ring-opening metathesis polymerization of cyclooctene. Ru leaching was dependent on solvent as well as substrate used in the reaction. The lowest leaching was found for ring-closing metathesis of 1,7-octadiene in cyclohexane (0.04%) whereas the highest Ru leaching was found for ring-closing metathesis of diethyl diallylmalonate in dichloromethane (leaching reached 14% of initial Ru content in the catalysts). The filtration test carried out for RCM of 1,7-octadiene in cyclohexane indicated that the catalytic active species were strongly bound to the solid phase in non-polar solvent. UV-Vis spectroscopic and XPS studies of **ZC** immobilized on SBA-15 (**ZC/SBA-15**) and **G.II** immobilized on SBA-15 via phosphine linker (**G.II/SBA-15**) indicated that **ZC** and **G.II** was attached to the molecular sieve surface by non-covalent and covalent interactions respectively. The support pore size effect on catalyst activity was studied in ring-closing metathesis of  $\beta$ -citronellene, metathesis of 1-decene, acyclic diene metathesis of 1,9-decadiene, and ring-opening metathesis polymerization of cyclooctene. In all cases, initial TOF values increased with increasing pore size of the support, however, support architecture did not play any important role. In all cases, mesoporous molecular sieves based catalysts has shown higher activity as compared to conventional silica based catalyst. For ring-opening metathesis polymerization of cyclooctene, high molecular weight polymers ( $M_w$  about 300,000) in high yields (70–80%) were obtained using mesoporous molecular sieves based hybrid catalysts.

The practical applicability of hybrid catalysts **ZC/SBA-15** and **G.II/SBA-15** was tested in metathesis and ethenolysis of cardanol. In cardanol metathesis, **ZC/SBA-15** was found to be more active (TON = 2075) than **G.II/SBA-15** (TON = 1125), however, Ru leaching of **ZC/SBA-15** was higher (2.5%) in comparison with that of **G.II/SBA-15** (0.5%). Over both catalysts, cardanol ethenolysis and cross-metathesis with diacetoxy-2-butene proceeded under mild conditions and very selectively to the products having applications as detergent precursors and flavor and fragrance agents. Easy separation of both catalysts from products and low Ru leaching ensure the delivery of products of low contents of Ru residues.

## 6. References

---

- <sup>1</sup> R. H. Grubbs, (Ed.), Handbook of Metathesis, Wiley-VCH, Weinheim, (2003).
- <sup>2</sup> K. J. Ivin, J. C. Mol, Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization, Academic Press, London, (1997).
- <sup>3</sup> R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. Dimare, M. O. Regan, J. Am. Chem. Soc., 112 (1990) 3875.
- <sup>4</sup> J. M. Thomas, R. Raja, J. Organomet. Chem., 689 (2004) 4110.
- <sup>5</sup> J. M. Basset, R. Psaro, D. Roberto, R. Ugo (Eds.), Modern Surface Organometallic Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- <sup>6</sup> B. Van Berlo, K. Houthoofd, B. F. Sels, P. A. Jacobs, Adv. Synth. Catal., 350 (2008) 1949.
- <sup>7</sup> D. Bek, H. Balcar, N. Žilková, A. Zupal, M. Horáček, J. Čejka, ACS Catal., 1 (2011) 709.
- <sup>8</sup> T. Shinde, N. Žilková, H. Balcar, Catal. Today, 179 (2012)123.

## Curriculum vitae

Name **M.Tech Tushar Shinde**  
Adress A/P- Kankraj, Tal- Parola, Dist – Jalgaon, PIN- 425111, India  
Mobil (private) +918007826684  
E-mail tushar\_shindeus@yahoo.com  
Nationality Indian  
Date of birth 16.12.1979

## Education

**2000 - 2002** **Master of Science in Polymer Chemistry**  
North Maharashtra University, Jalgaon, India.

**2006 - 2008** **Master of Technology in Industrial Catalysis (M. Tech.)**  
Cochin University of Science and Technology, India  
*Master Thesis:* “Heterogeneous catalytic transformation of glucose / fructose into 5-hydroxymethyl furfural. ”

**Since 2010** **Charles University, Faculty of Science**  
PhD student of Physical Chemistry.  
*Supervisor:* RNDr. Hynek Balcar, Department of Synthesis and Catalysis, J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry of the ASCR.  
*PhD Thesis:* “Ruthenium alkylidenes immobilized on mesoporous molecular sieves as catalysts for olefin metathesis”.

## Work experience

**03.2008 - 08.2009:** Research assistant in TATA Chemical Innovation Centre, Pune, India.

**11.2004 - 10.2006:** Teaching in private coaching class.

**02.2003 - 10.2004:** Technical Officer in CEAT TYRE LTD, Mumbai, India

**10.2002 – 01.2003:** Chemist in SARA Chemicals Rabale, Thane, India.

## Skills and Courses

International English Language testing System (IELTS) – 2012.

## Attendance in conferences

1. Hoveyda –Grubbs metathesis catalyst immobilized on mesoporous molecular sieves MCM-41 and SBA-15.

**Tushar Shinde**, Naděžda Žilková, Zdeněk Bastl and Hynek Balcar, 42<sup>nd</sup> symposium on catalysis from 1 to 2 November 2010 in J Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Prague, Czech Republic. (Poster)

2. Ring opening metathesis polymerization of vinylbornene and following polymer modifications.

**Tushar Shinde**, Naděžda Žilková and Hynek Balcar, Czech Italian Spanish conference held by J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Prague, Czech Republic effective from 15 to 18 June, 2011. (Poster)

3. Hoveyda-Grubbs type metathesis catalyst immobilized on mesoporous molecular sieves: The influence of pore size on catalyst activity.

**Tushar Shinde**, Naděžda Žilková, Zdeněk Bastl and Hynek Balcar, ISOM 2011 held in University Rennes, France effective from 10<sup>th</sup> to 15 July. (Poster)

4. Activity of non-covalently immobilized Hoveyda-Grubbs type metathesis catalyst on mesoporous sieves.

**Tushar Shinde**, Naděžda Žilková and Hynek Balcar, 43<sup>rd</sup> symposium on catalysis from 7 to 8 November 2011 in J Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Prague, Czech Republic. (Poster)

5. Hoveyda-Grubbs second generation type metathesis catalyst immobilized on different mesoporous molecular sieves: The influence of pore size on catalyst activity

**Tushar Shinde**, Naděžda Žilková and Hynek Balcar, International Symposium on Homogeneous Catalysis held in Toulouse, France effective from 9<sup>th</sup> to 13 July 2012. (Poster)

6. Ring opening metathesis polymerization of vinylbornene using molybdenum and ruthenium catalysts.

**Tushar Shinde**, Martin Lamač, Jan Sedláček, Hynek Balcar, 44<sup>th</sup> symposium on catalysis from 5 to 6 November 2012 in J Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Prague, Czech Republic. (Poster)

7. Immobilization of ruthenium catalyst on SBA-15: Comparative study for the metathesis of cardanol.

**Tushar Shinde**, Naděžda Žilková, Vojtěch Vagrga, Miroslav Polášek, Lenka Kurfiřtová, Hynek Balcar 45<sup>th</sup> symposium on catalysis from 4 to 6 November 2013 in J Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Prague, Czech Republic. (Oral)

8. SBA-15 immobilized ruthenium alkylidene for metathesis of cardanol.

**Tushar Shinde**, Vojtěch Vagrga, Miroslav Polášek, Michel Horáček, Naděžda Žilková and Hynek Balcar, School of molecular sieves 2014 held by J Heyrovsky Institute of Physical Chemistry effective from March 17 to 18, 2014. (Poster)

## Selected publications/ Seznam publikací

The PhD thesis is based on the following publications:

1. Ring opening metathesis Polymerization of vinyl norbornene and following polymer modifications.

Hynek Balcar, **Tushar Shinde**, Martin Lamač, Jan Sedláček, J. Polym. Res, 21 (2014) 557.

2. Metathesis of cardanol over Ru catalysts supported on mesoporous molecular sieve SBA-15.

**Tushar Shinde**, Vojtěch Varga, Miroslav Polášek, Michal Horáček, Naděžda Žilková and Hynek Balcar, Appl. Catal. A: Gen., 478 (2014) 138.

3. Hoveyda Grubbs types Metathesis catalyst immobilized on mesoporous molecular sieves – The influence of pore size on the catalyst activity.

**Tushar Shinde**, Naděžda Žilková, Vladimíra Hanková, Hynek Balcar, Catal. Today, 179 (2012) 123.

4. Hoveyda Grubbs type metathesis catalyst immobilized on mesoporous molecular sieves MCM-41 and SBA-15.

Hynek Balcar, **Tushar Shinde**, Naděžda Žilková, Zdeněk Bastl, Beilstein J. Org. Chem., 7 (2011) 22.