

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 (-)-β-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 výtazku 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.