

Przemysłowe zastosowania metatezy olefin

dr hab. inż. Włodzimierz Buchowicz

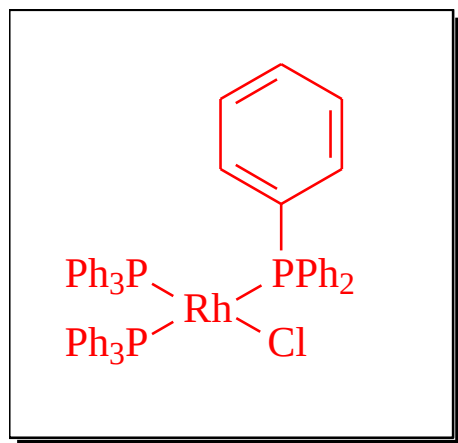
Katedra Chemii Organicznej
Wydział Chemiczny PW, ul. Noakowskiego 3
Gmach Chemii, pokój 143

Email: wbuch@ch.pw.edu.pl

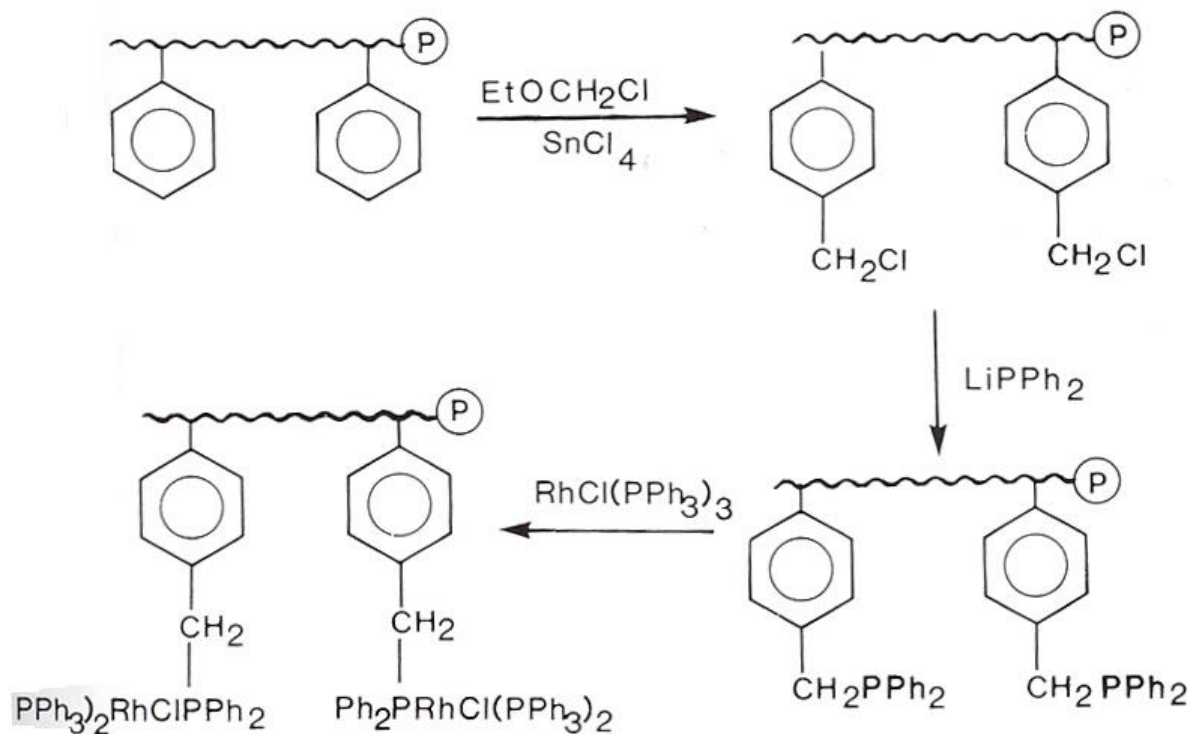
Tel.: 22 234 5150

Konsultacje: czwartki, godz. 12-14

Heterogenizowane katalizatory homogeniczne



*katalizator
Wilkinsona*

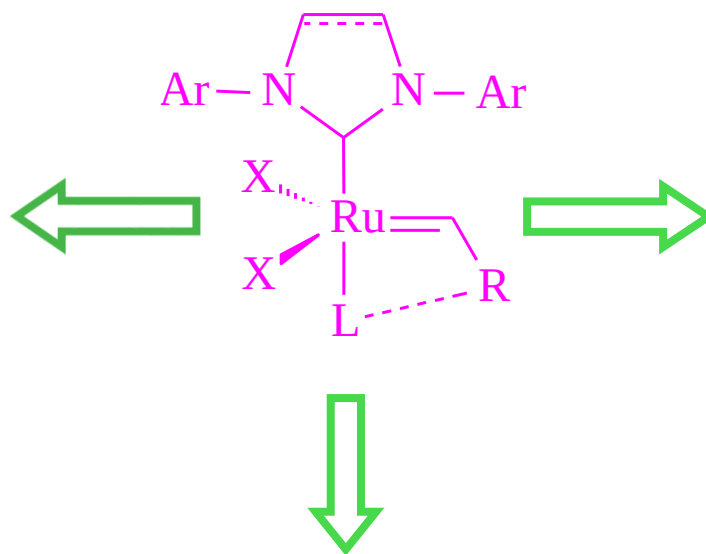


*heterogenizowany
katalizator
Wilkinsona*

Heterogenizowane katalizatory metatezy

karben NHC: „*permanently immobilized catalyst*”

ligandy anionowe:
możliwość trwałego
związania z nośnikiem
(ligandy X nie dysocjują
w czasie cyklu
katalitycznego)



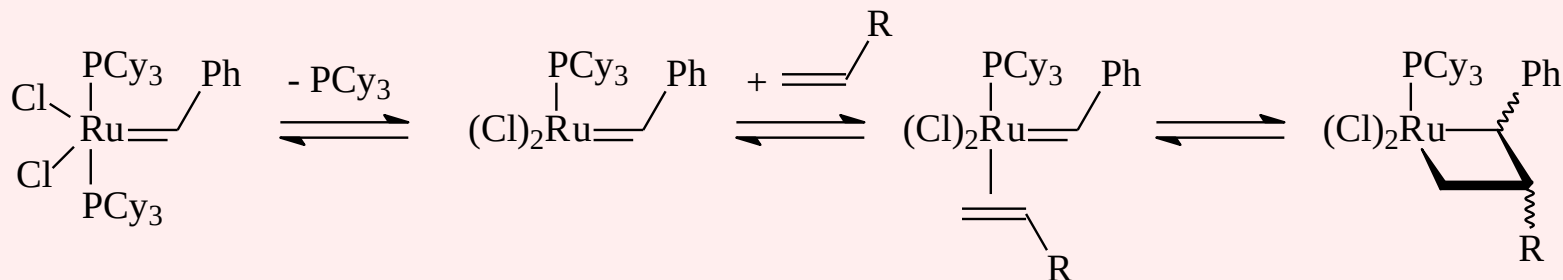
ligand benzyldenowy
„*boomerang catalyst*”
nieodpowiedni dla reakcji w
reaktorach przepływowych

ligandy fosfinowe:
wymywanie katalizatora na skutek
dysocjacji fosfiny zgodnie z
badaniami nad mechanizmem

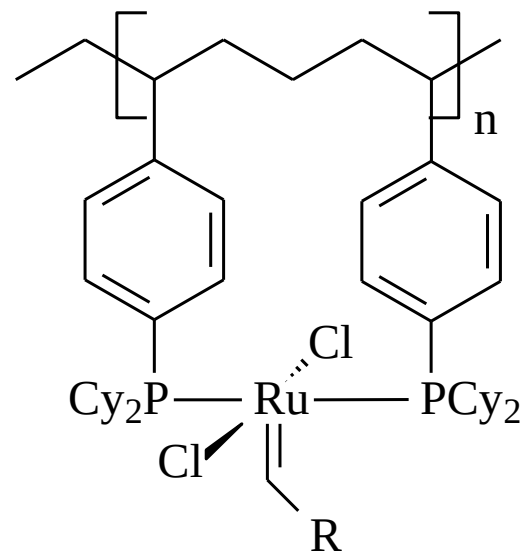
adsorpcja/okluzja na nośnikach (matrycach) przez oddziaływania niekowalencyjne

Heterogenizowane katalizatory metatezy

akceptowany mechanizm dla katalizatorów homogenicznych

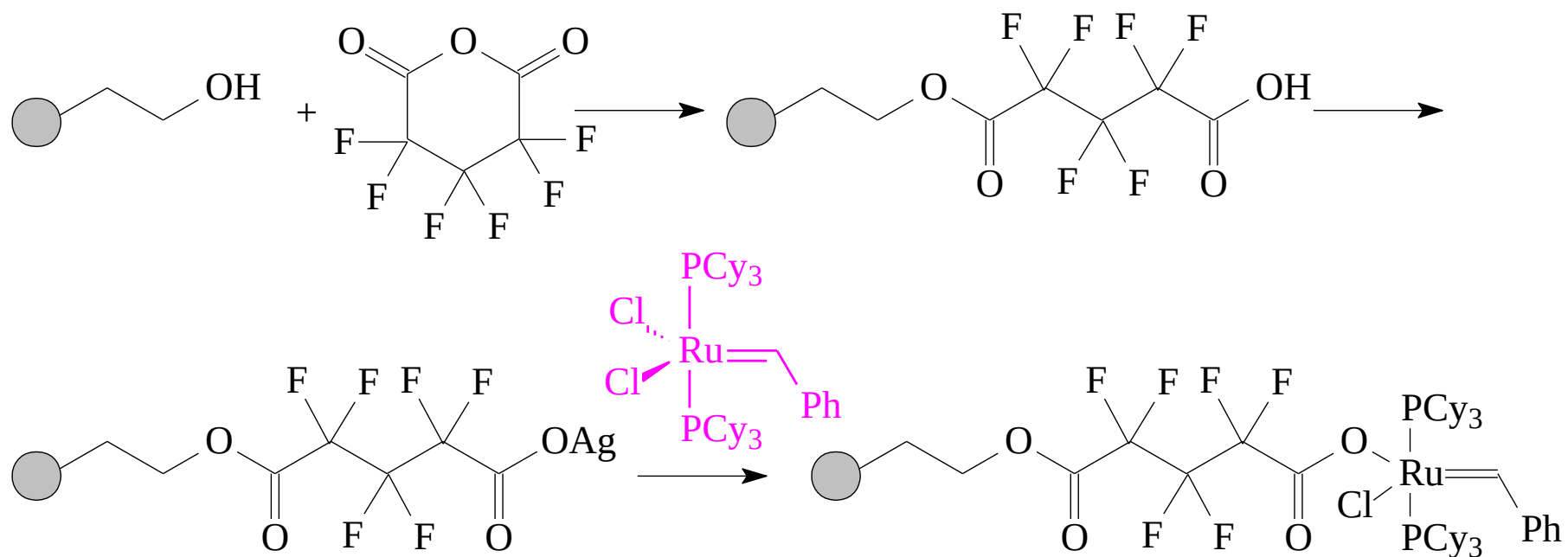


immobilizacja przez dwa ligandy fosfinowe:
katalizator jest trudno dostępny dla substratów
w fazie ciekłej, stąd mała szybkość reakcji



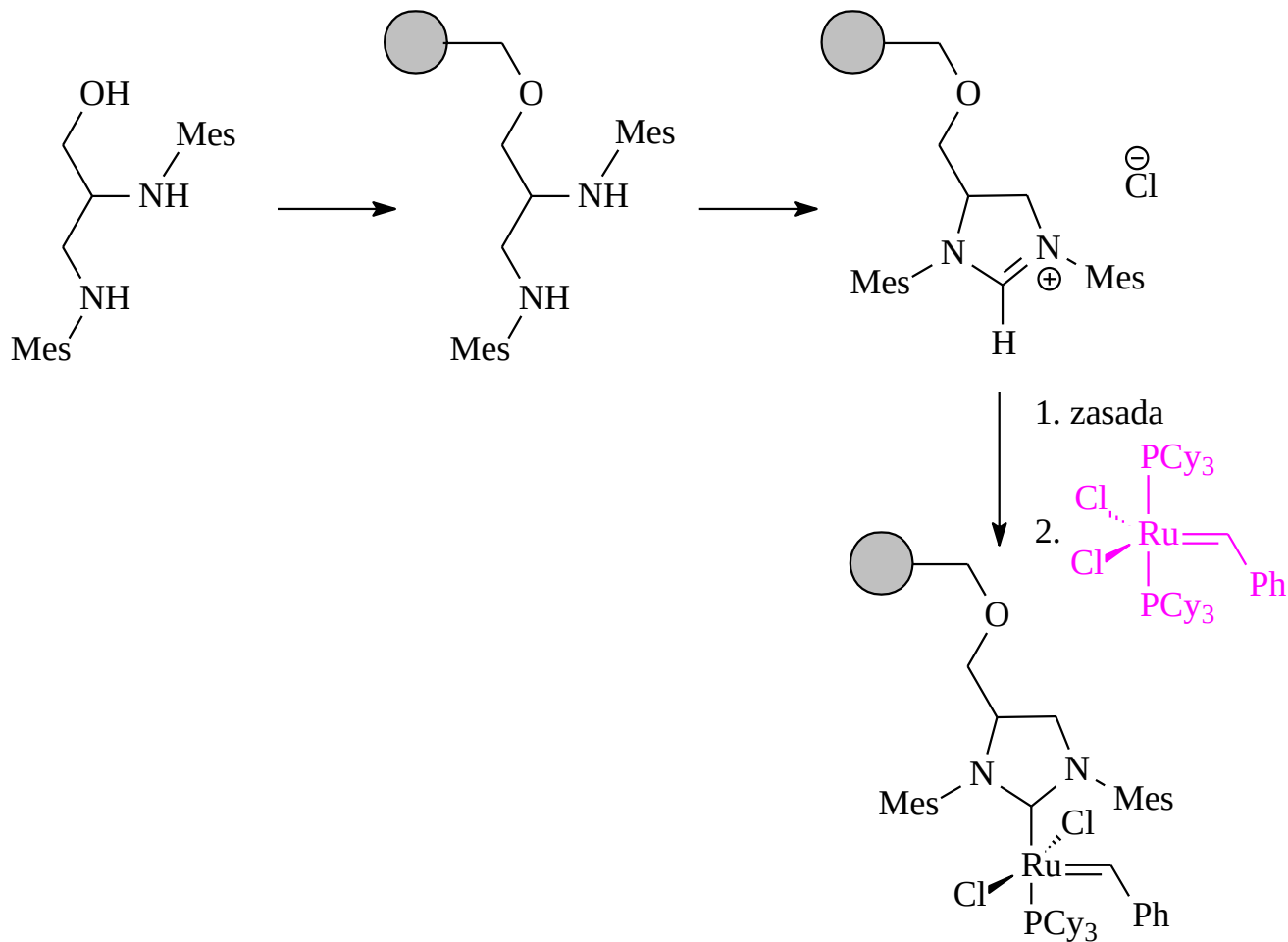
Heterogenizowane katalizatory metatezy

kowalencyjne połączenie przez zmodyfikowane ligandy anionowe



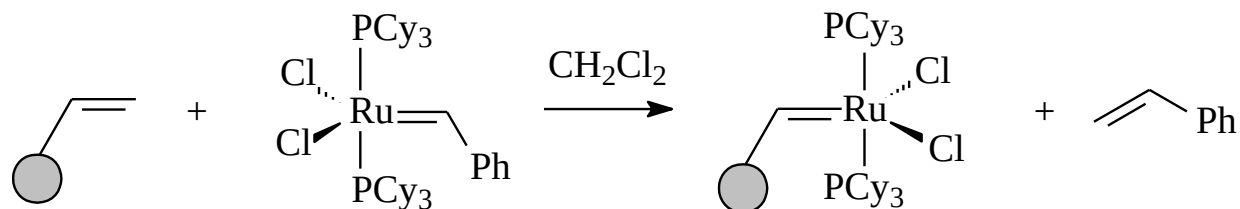
Heterogenizowane katalizatory metatezy

„permanentne” połączenie przez ligand NHC

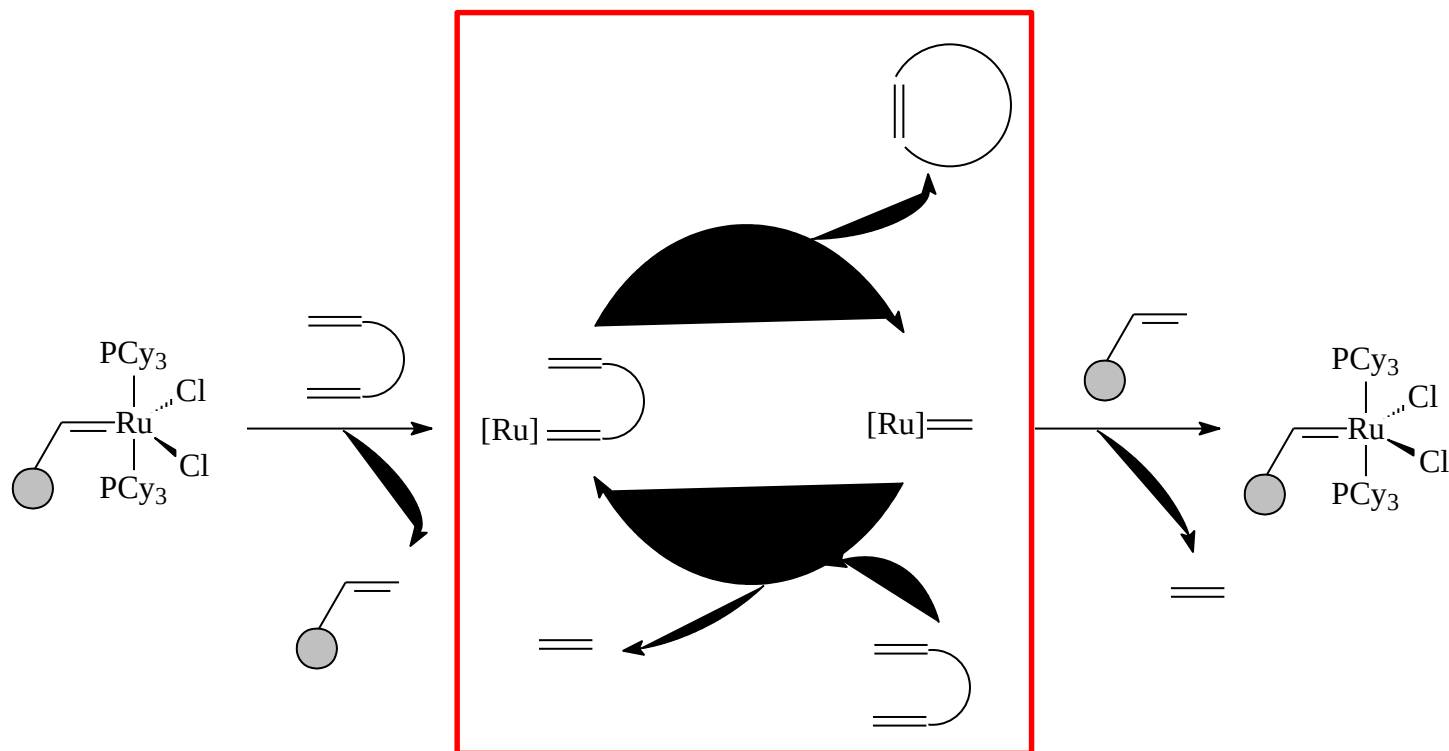


Heterogenizowane katalizatory metatezy

immobilizacja przez ligand benzyldenowy: „*boomerang PS-supported catalyst*”

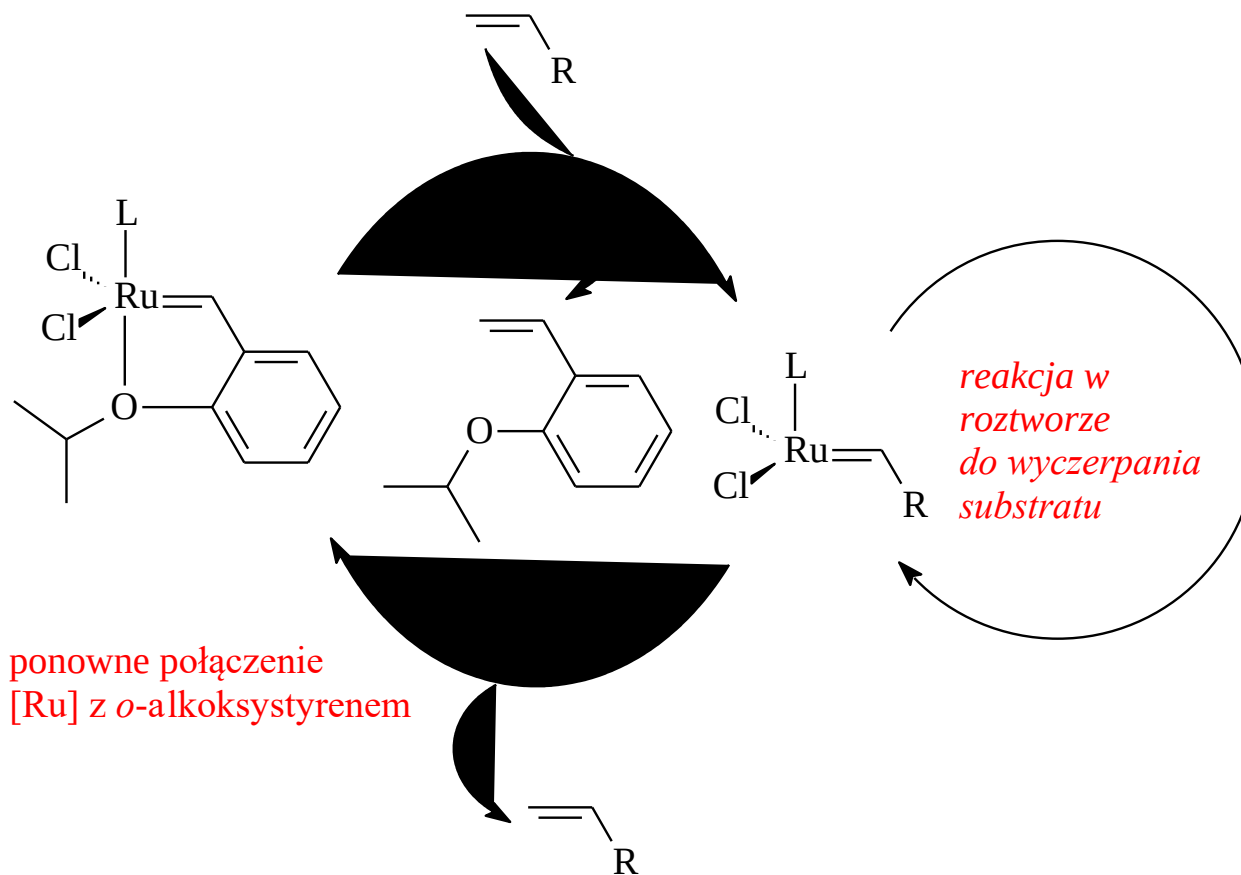


postulowany mechanizm działania



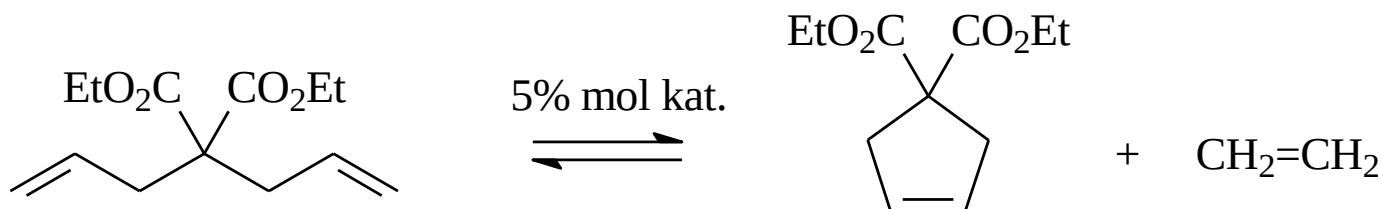
Odzyskiwanie katalizatorów metatezy („release-return mechanism”)

dla katalizatorów Hoveydy-Grubbsa postuluje się podobny mechanizm



Metody usuwania rutenu z mieszaniny poreakcyjnej

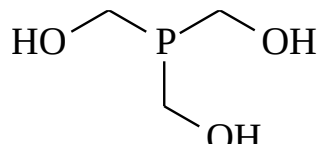
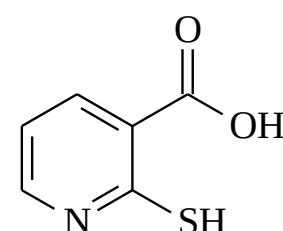
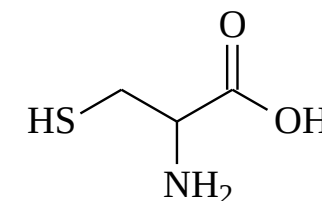
zawartość rutenu w produkcie modelowej RCM



Sposób oczyszczania	Zawartość Ru [ppm]
brak	ok. 18 000
SiO_2	1900
SiO_2 i węgiel	600
SiO_2 , węgiel, ponownie SiO_2	60
różne dodatki	2000 - 200

Metody usuwania rutenu z mieszaniny poreakcyjnej

1. jeżeli produkt jest lotny to można go wydzielić przez destylację, ale ogrzewanie w obecności Ru może prowadzić do izomeryzacji produktu
2. stosowanie dodatków wiążących/kompleksujących jony rutenu

dodatek	zawartość Ru [ppm]
kolumna SiO ₂ /węgiel aktywowany/kolumna SiO ₂	12-100
 + Et ₃ N/ekstrakcja do fazy wodnej	670
 /ekstrakcja aq. HCO ₃ ⁻	50-200
 /ekstrakcja do fazy wodnej NaOH	150

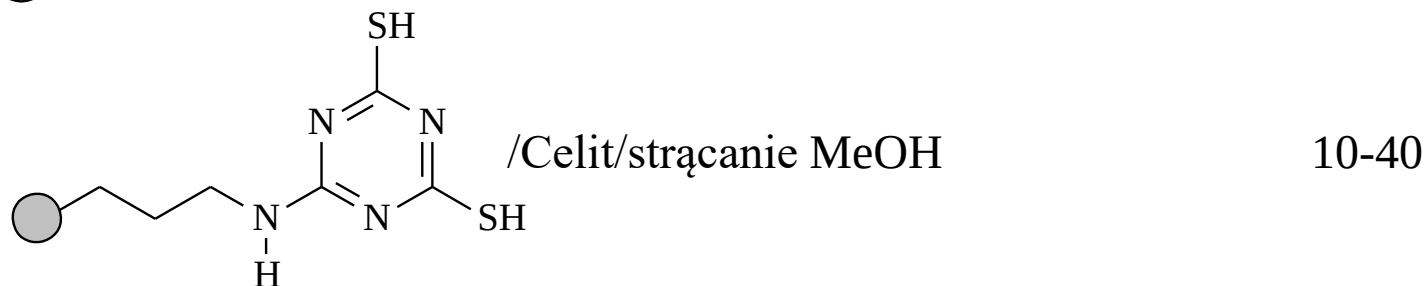
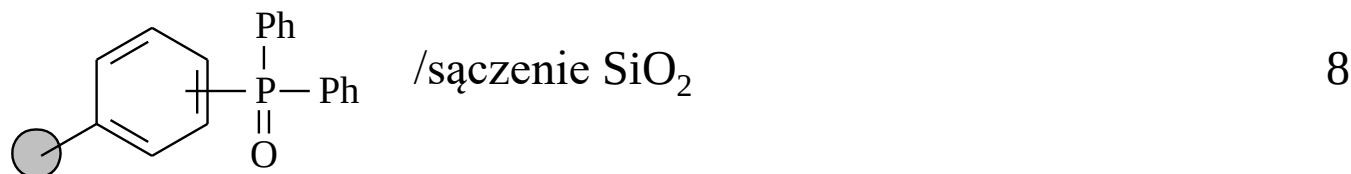
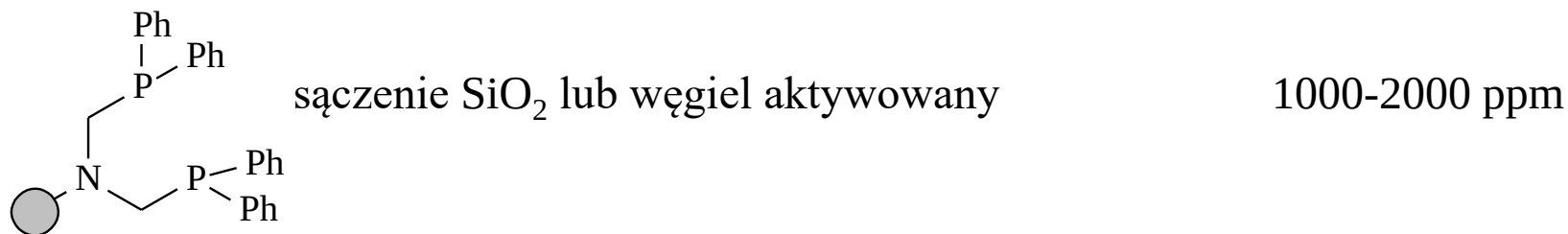
Metody usuwania rutenu z mieszaniny poreakcyjnej

3. stosowanie odczynników utleniających

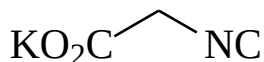
dodatek	zawartość Ru [ppm]
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4/\text{SiO}_2/\text{sączenie}$	60
H_2O_2 (dwa razy)/ $\text{SiO}_2/\text{sączenie}$	500-3000
$\text{PPh}_3=\text{O}$ lub DMSO/kolumna SiO_2	240 lub 360

Metody usuwania rutenu z mieszaniny poreakcyjnej

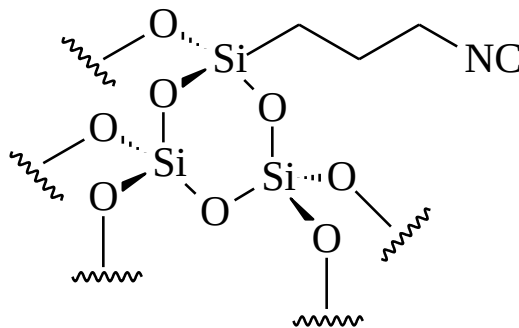
3. stosowanie katalizatorów immobilizowanych/heterogenizowanych
4. katalizatory działające według mechanizmu „*release-return*”
5. immobilizowane/heterogenizowane ligandy/utleniacze



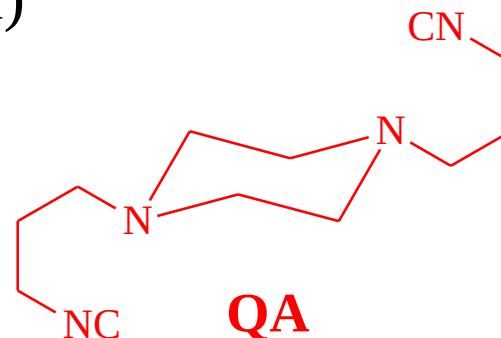
Metody usuwania rutenu z mieszaniny poreakcyjnej izonitryle (izocyjanki)



120-2000 ppm Ru
(po kolumnie SiO₂)
Diver i współpracownicy
2007



1.2-1000 ppm Ru
Diver i współpracownicy
2013

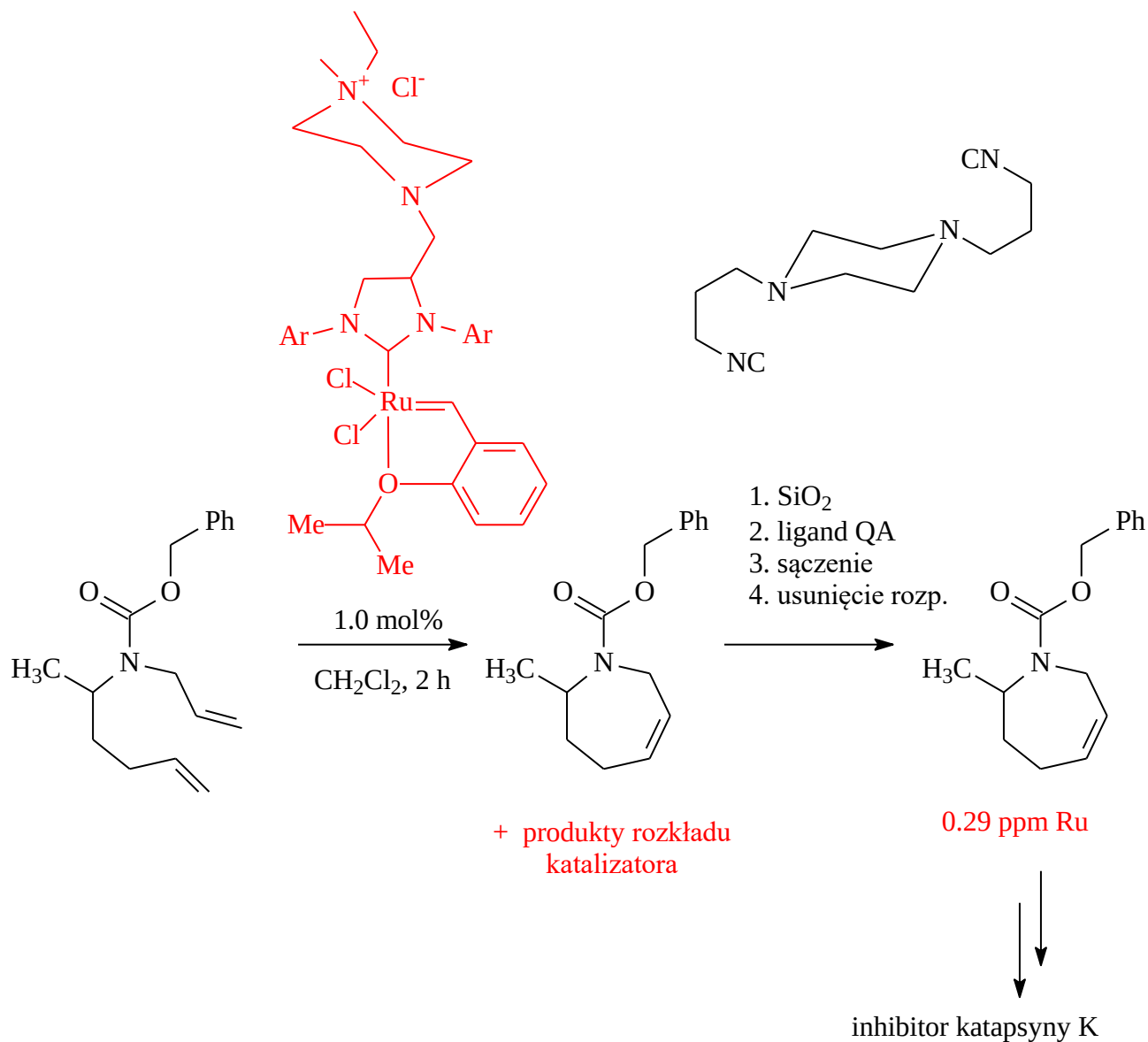


Grela i współpracownicy
2015

„*semiheterogeneous purification protocol*”

1. SiO₂ (100 mg na 0.005 mmol katalizatora)
2. mieszanie przez 30 min w temp. pokojowej
3. pochodna piperazyny **QA** (4.4 mol/mol katalizatora)
4. mieszanie przez 30 min
5. sączenie, oddestylowanie rozpuszczalnika
6. **zawartość Ru w zakresie kilku ppm lub < 1 ppm** (kilkadziesiąt przykładów katalizatorów i substratów)

Spektakularny przykład zastosowania liganda QA w skali 1g



Podsumowanie

- Pomimo obiecujących wyników w skali laboratoryjnej, katalizatory immobilizowane jak dotąd nie znalazły zastosowań w skali przemysłowej
- Opracowano i wdrożono wiele metod usuwania rutenu z mieszanin po reakcjach metatezy prowadzonych w warunkach homogenicznych, przede wszystkim przez stosowanie ligandów kompleksujących i/lub utleniaczy
- Zawartość rutenu w produktach metatezy zależy od zastosowanej metody oczyszczania, typu katalizatora i polarności produktu