

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

Zaliczenie przedmiotu

23 stycznia: drugi sprawdzian, A. Czochrańskiego, godz. 15¹⁵

30 stycznia: termin poprawkowy, A. Czochrańskiego, godz. 15¹⁵, można poprawiać jeden sprawdzian (w wyjątkowych przypadkach dwa)

Chemoselektywna metateza krzyżowa

olefiny są klasyfikowane według reaktywności wobec katalizatorów metatezy; na reaktywność mają wpływ zawady steryczne i grupy elektrono-akceptorowe w pobliżu wiązania C=C



typ 1: szybka homodimeryzacja, homodimery są reaktywne
(olefiny terminalne, pierwszorzędowe alkohole allilowe)

typ 2: powolna homodimeryzacja, homodimery reagują powoli
(styreny, akrylany, ketony winylowe)

typ 3: nie ulegają homodimeryzacji
(1,1-dipodstawione olefiny)

typ 4: nie ulegają metatezie krzyżowej, nie deaktywują katalizatora
(winylowe nitro olefiny)

wzrost
reaktywności

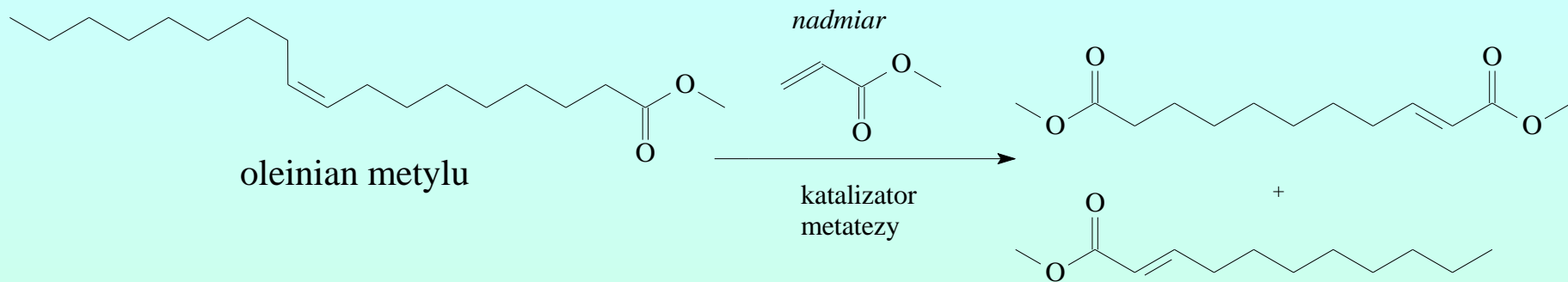


metateza między dwoma olefinami typu 1: *statystyczna metateza krzyżowa*

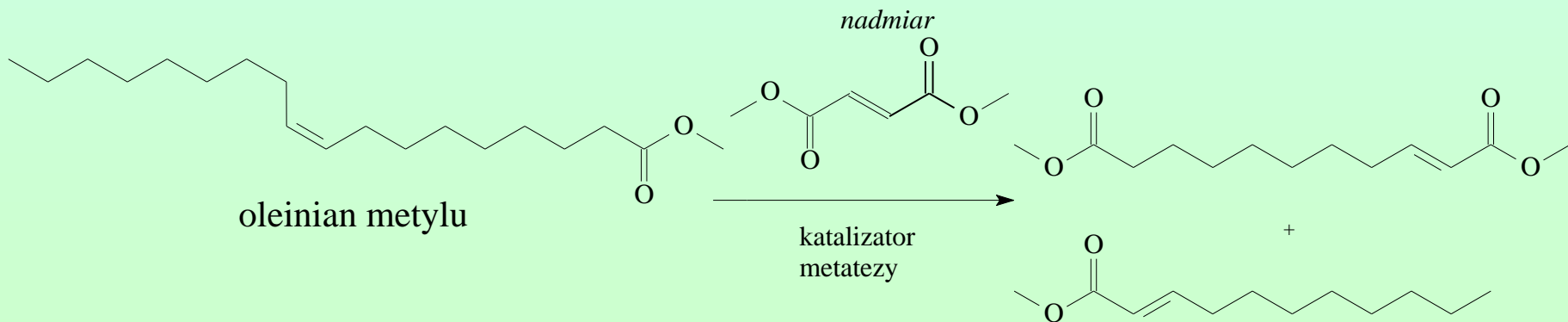
metateza między dwoma olefinami tego samego typu oprócz typu 1: *nieselektywna metateza krzyżowa*

metateza między olefinami różnych typów: *selektywna metateza krzyżowa*

Syntezy α,ω -dikwasów karboksylowych z surowców odnawialnych



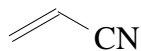
katalizator Grubbsa-Hoveydy II, poniżej 0.5% mol, 100% konwersji, bez rozpuszczalnika



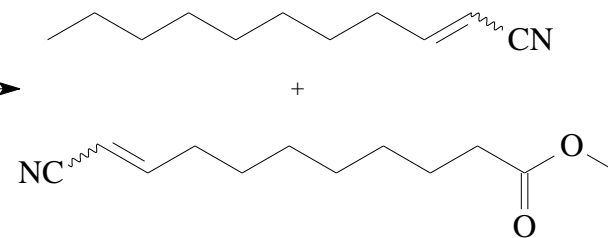
Syntezy nitryli z surowców odnawialnych

oleinian metylu

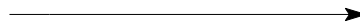
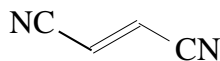
nadmiar



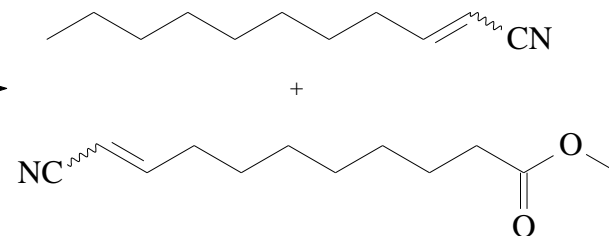
katalizator
metatezy,
toluen,
100 °C



nadmiar



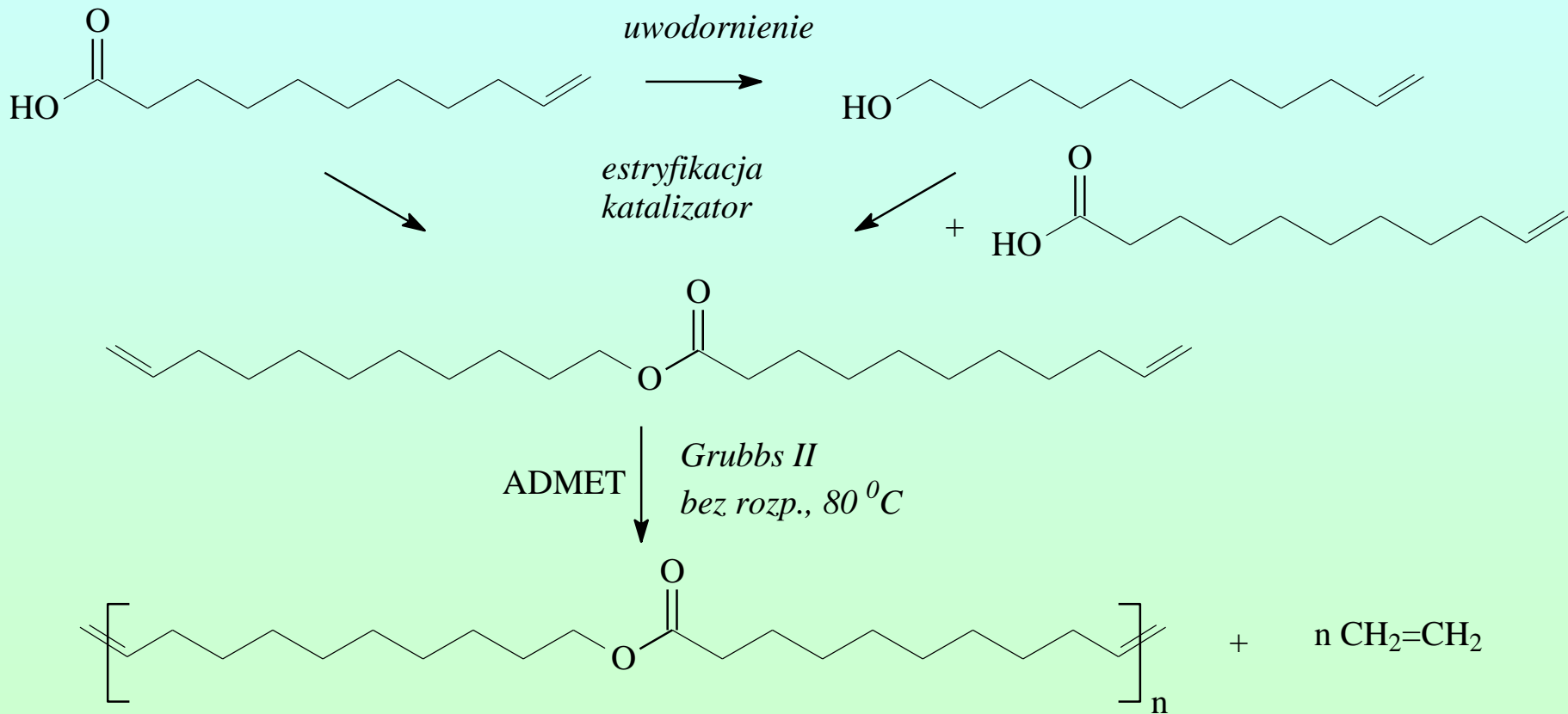
katalizator
metatezy,
toluen,
100 °C



Synteza poliestru z surowców odnawialnych

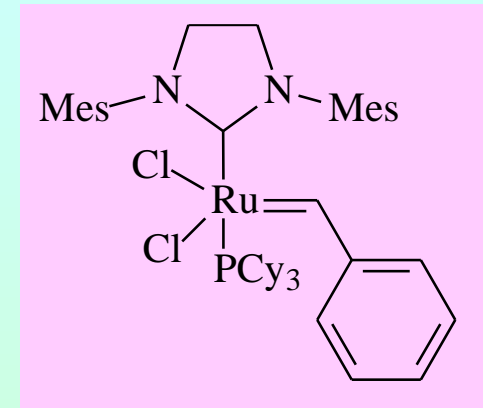
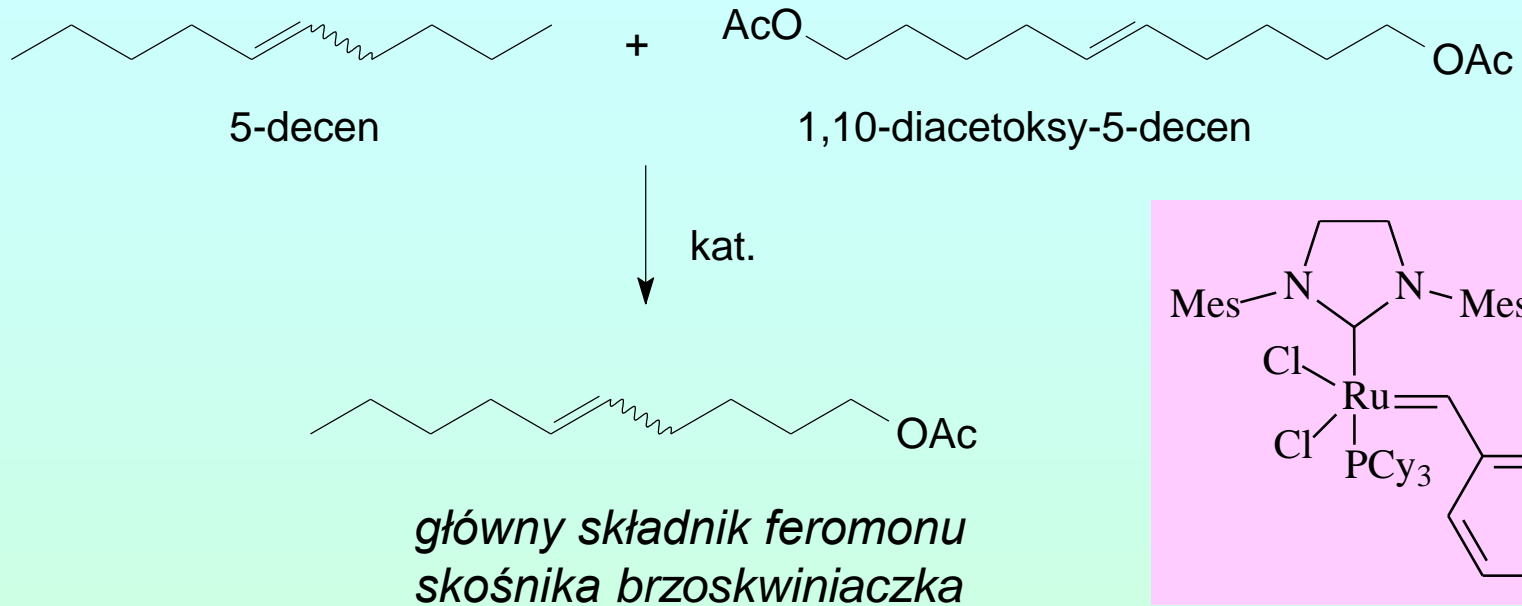
nienasycone kwasy tłuszczowe

etenoliza
katalizator
metatezy



M_n do 45 kDa, 100% konwersji

Syntezy feromonów



warunki: faza ciekła (bez rozpuszczalnika), 0.2 mol% katalizatora, 5 °C, 18 h,

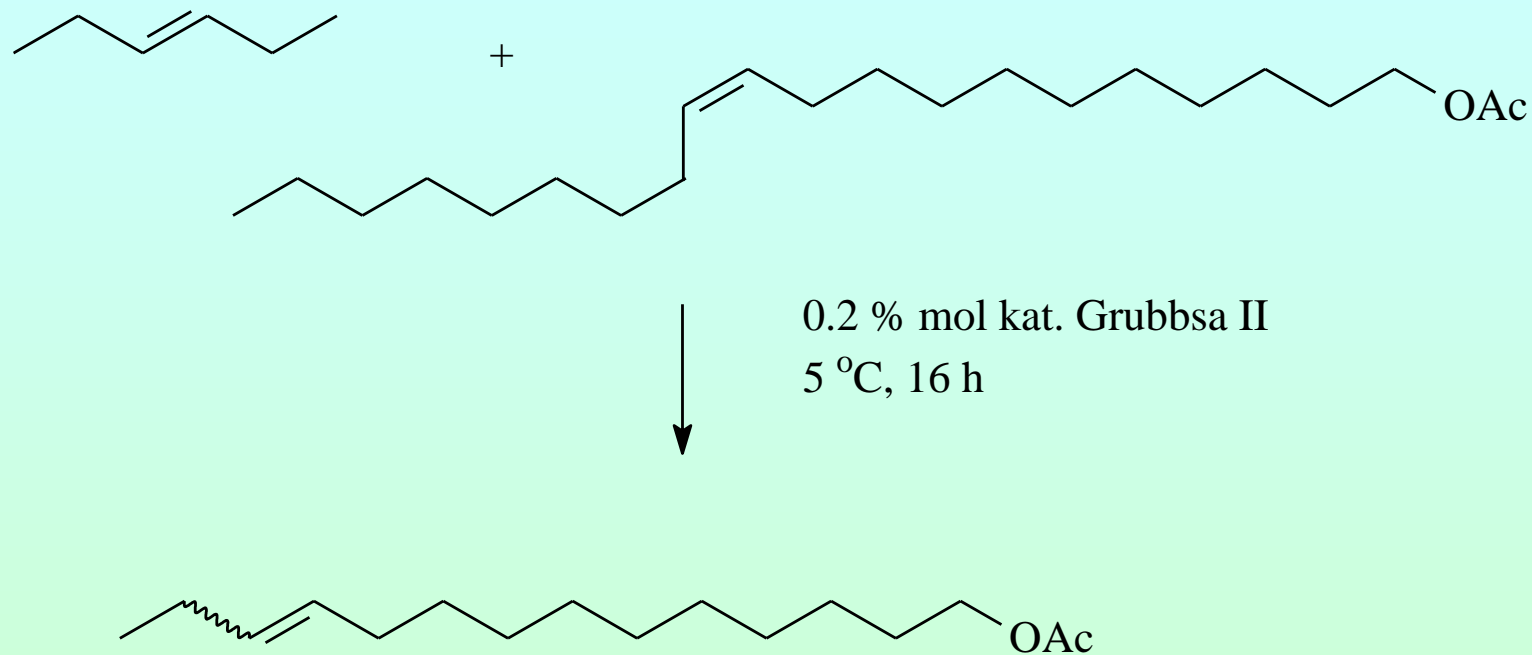
wydajność: 49%

selektywność: < 0.1% produktów ubocznych po migracji wiązania podwójnego

firma: Materia, Inc., USA

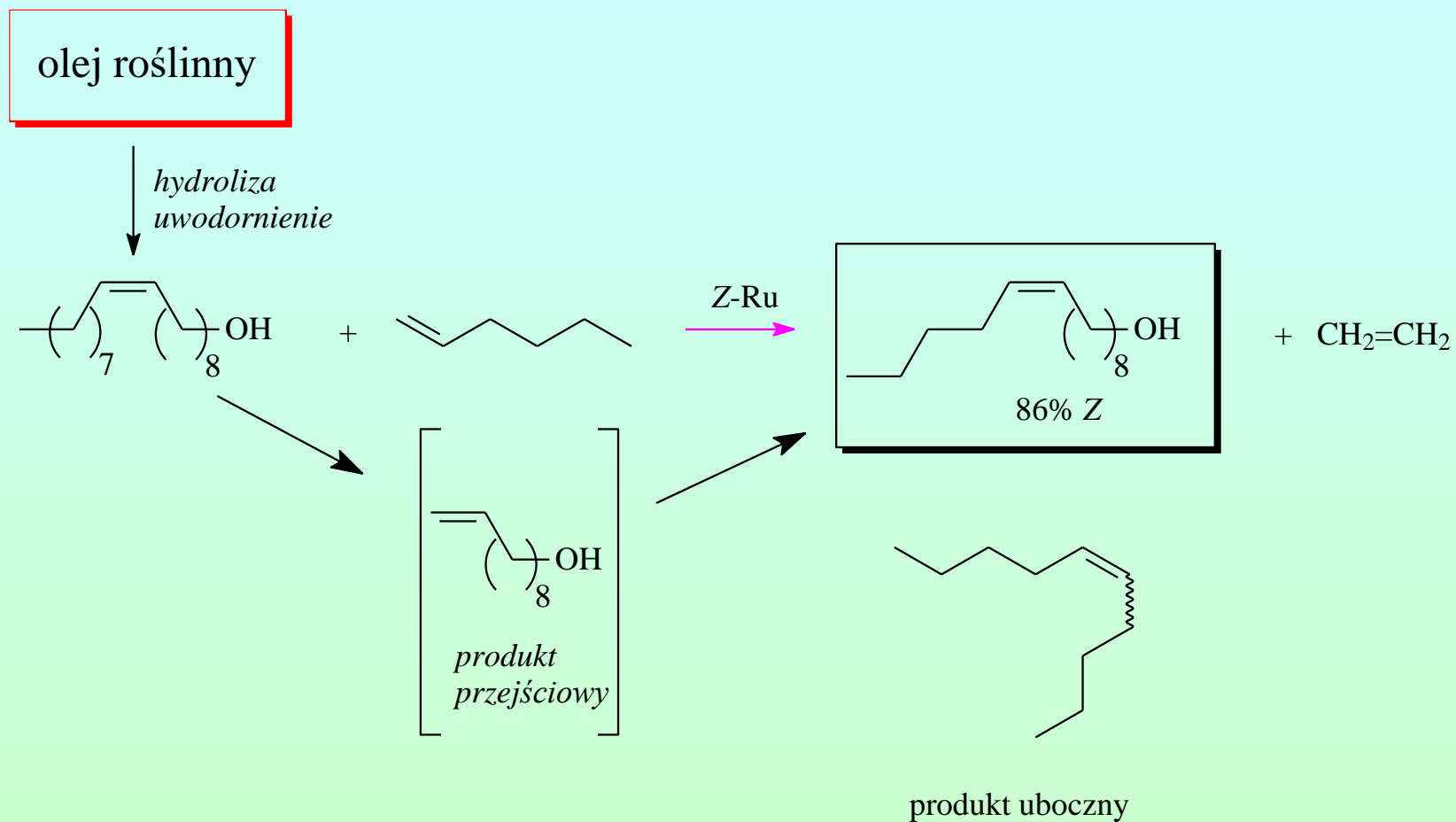
skala: ok. 1000 kg/rok

Syntezy feromonów

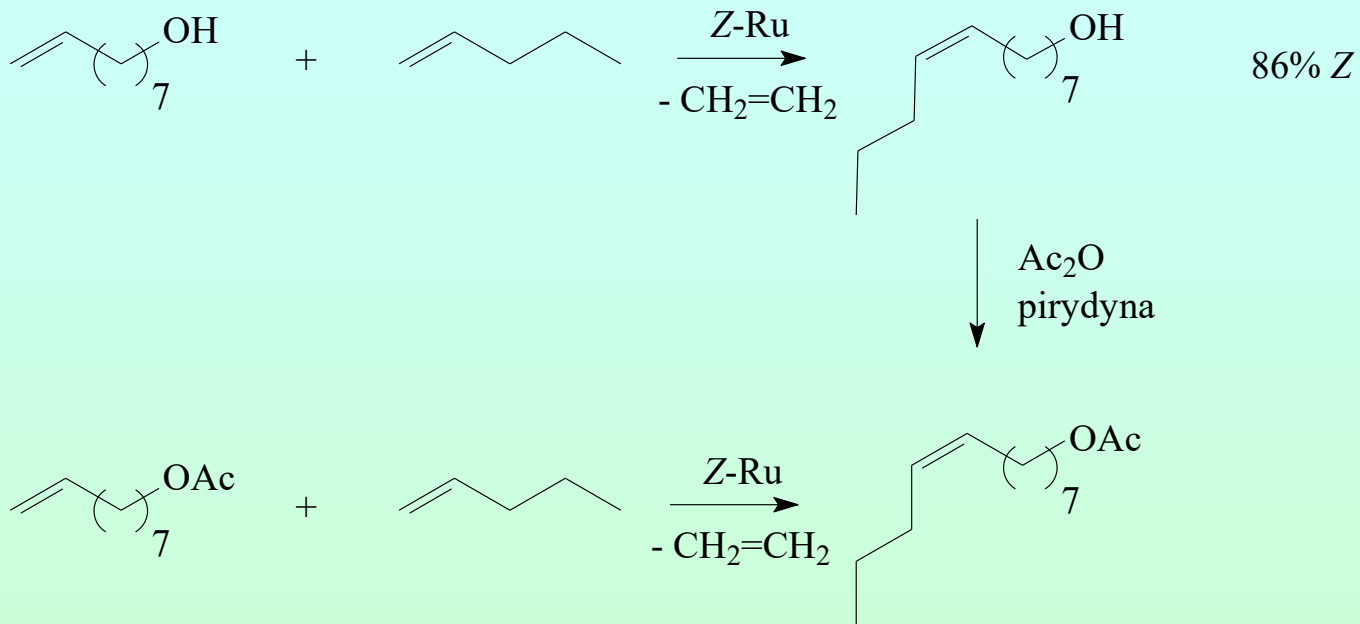


wydajność 50% po destylacji próżniowej, czystość > 95%
feromon motyla *Platynota stultana* ($E:Z = 80:20$)

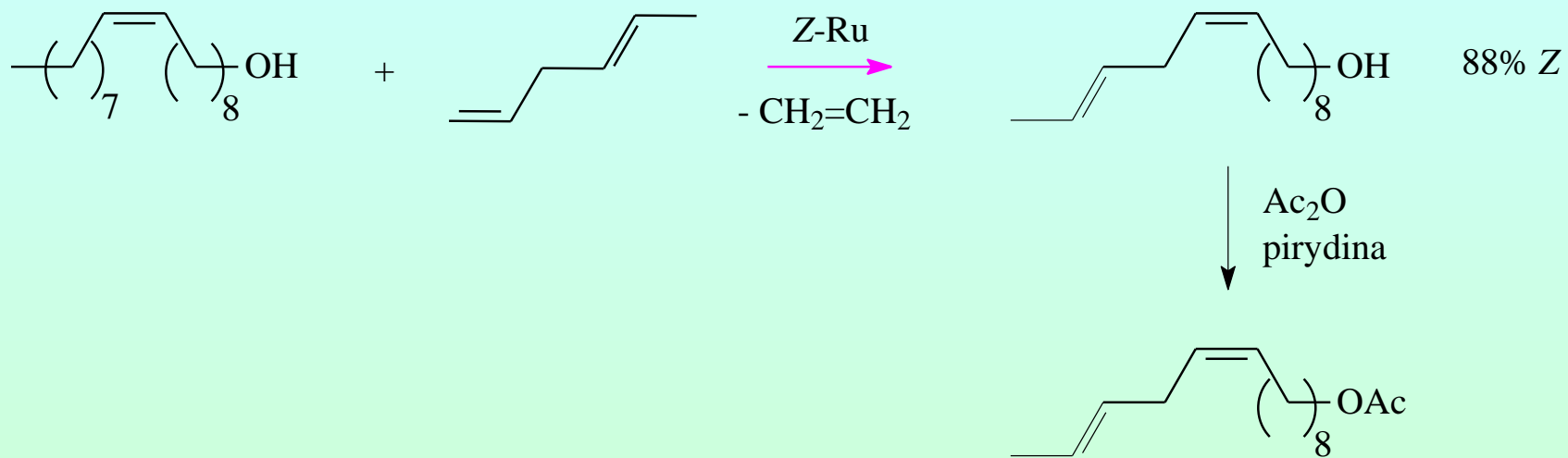
Z-selektywna synteza feromonów z surowców odnawialnych



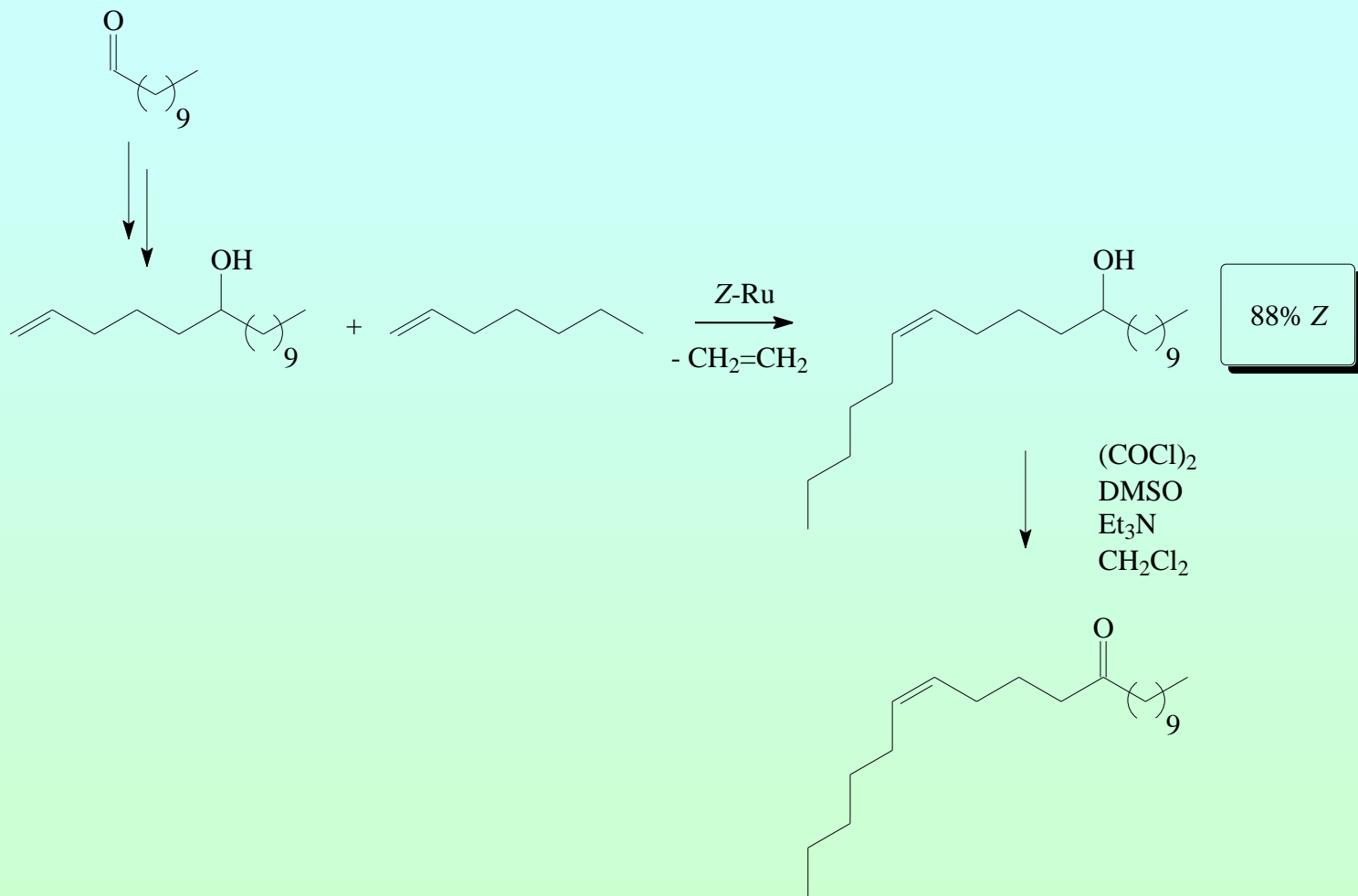
Z-selektywna synteza feromonów z surowców odnawialnych



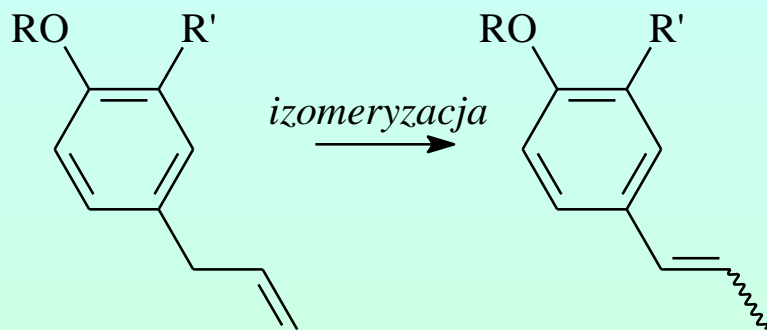
Z-selektywna synteza feromonów z surowców odnawialnych



Z-selektywna synteza feromonów z surowców odnawialnych

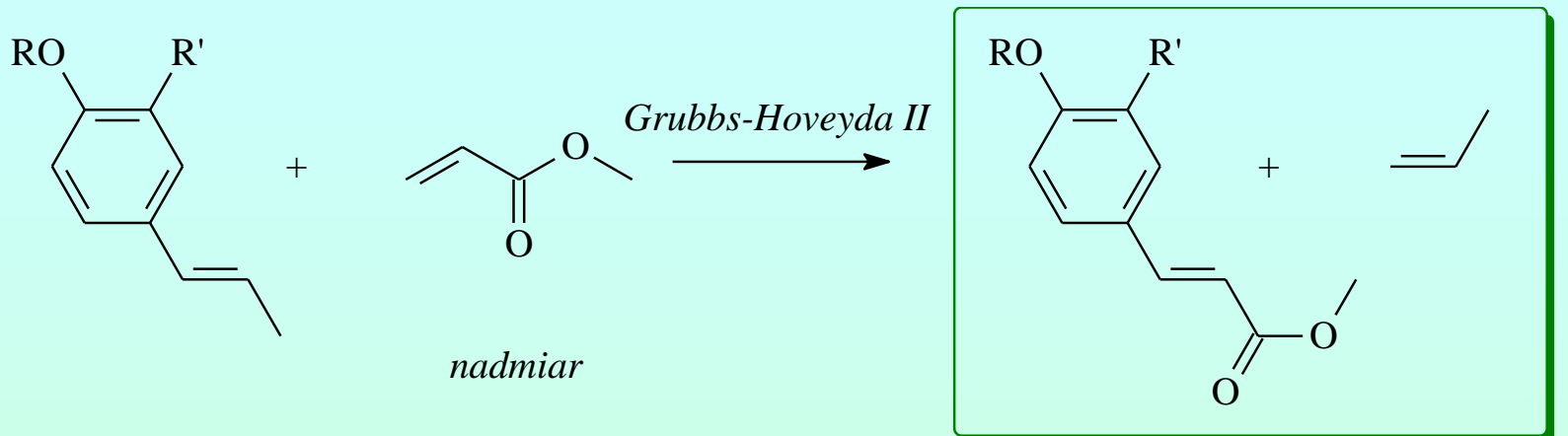


Olejki eteryczne: źródło odnawialnych olefin

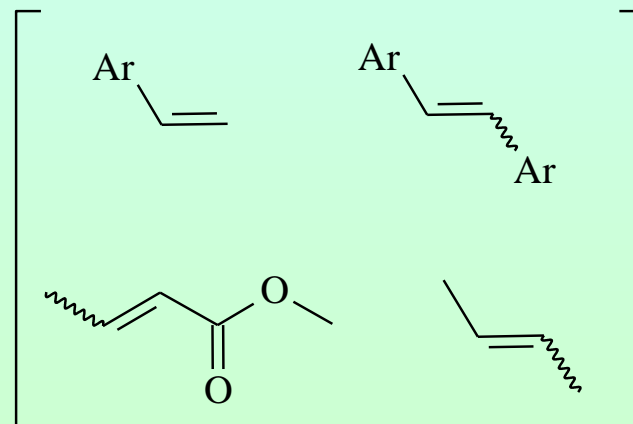


propenylowe pochodne fenoli, na przykład:
eugenol, estragol, izoeugenol, anetol, safrol
skala produkcji: 750 000 ton/rok (anetol)
2000 ton/rok (eugenol)

Syntezy estrów kwasu cynamonowego z terpenów

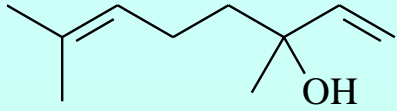


wydajności do 99%
97 – 99% *E*

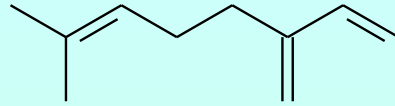


(produkty uboczne)

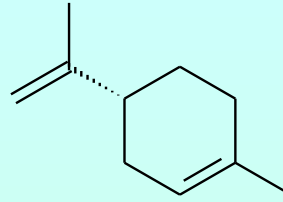
Terpeny



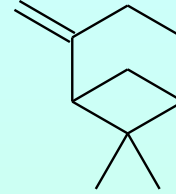
linalol



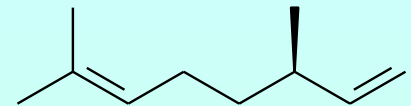
myrcen



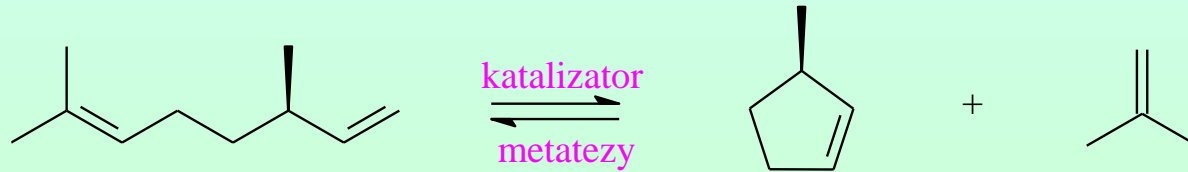
limonen



β -pinen

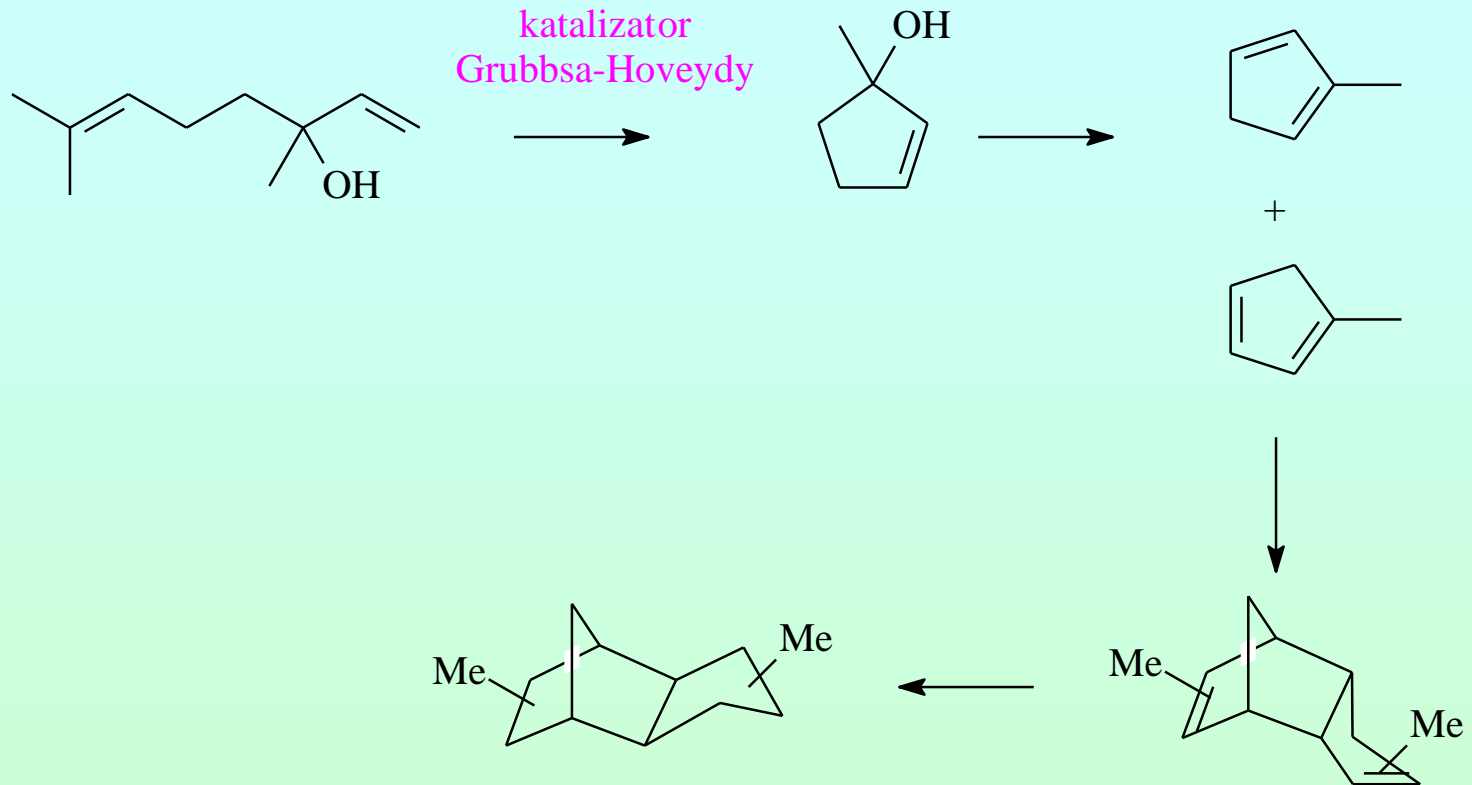


citronellene



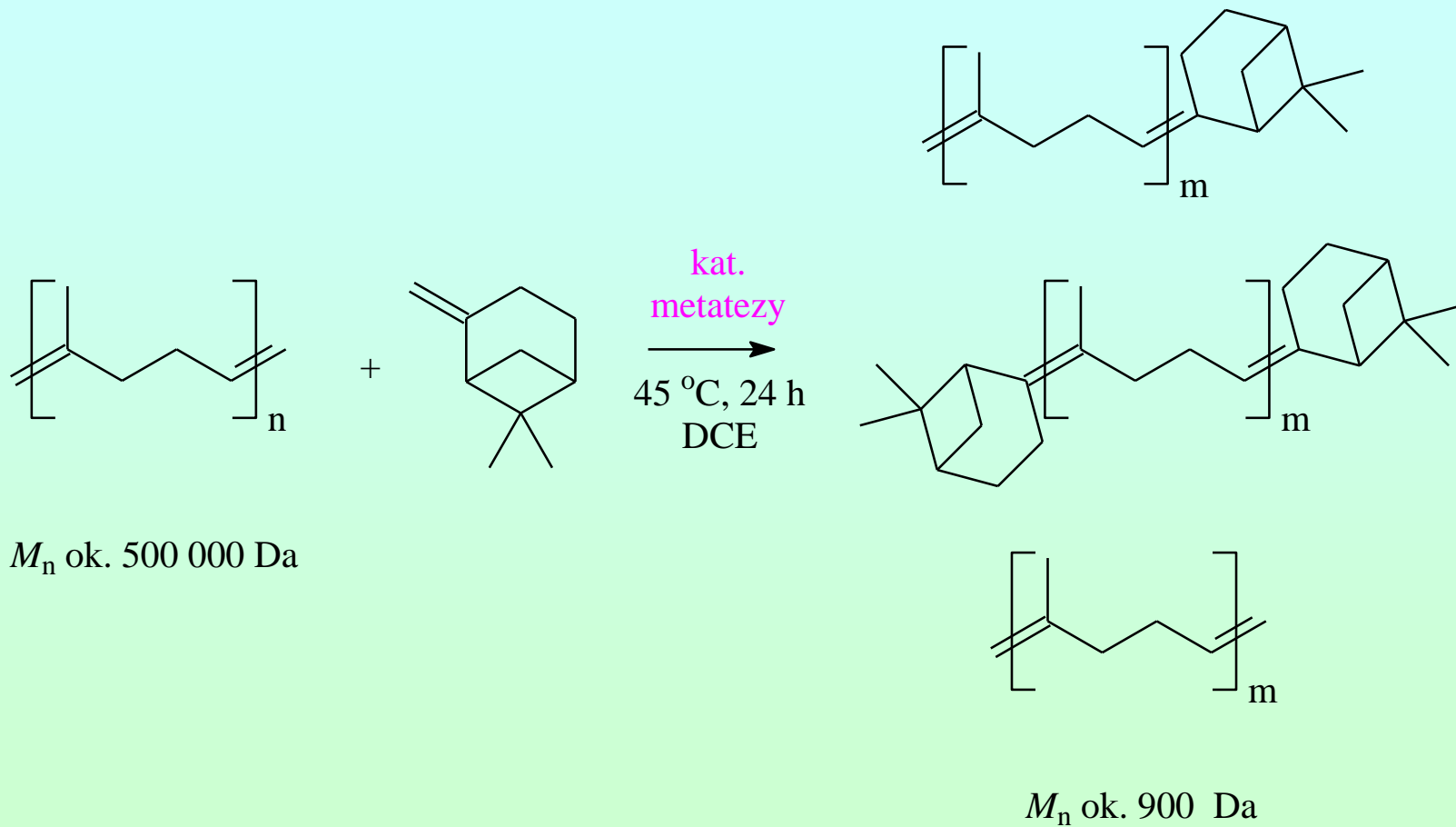
wyd. 68%
97% ee

Synteza paliwa z terpenu

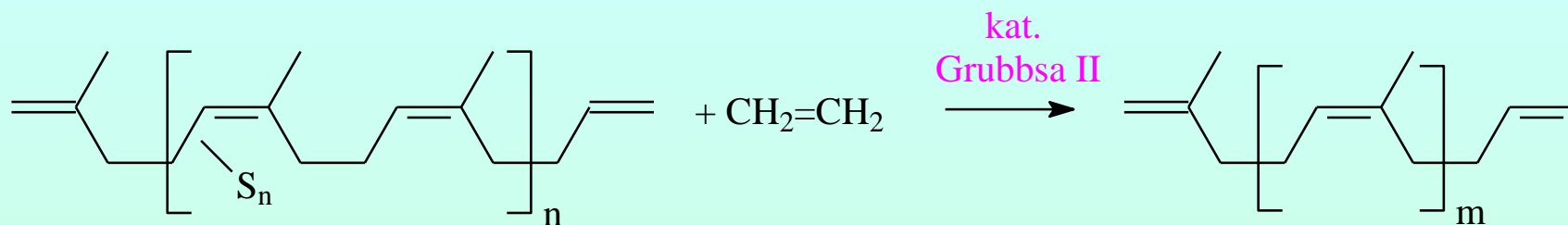


paliwo lotnicze i raketowe o
dużej gęstości

Modyfikacja/depolimeryzacja naturalnego kauczuku



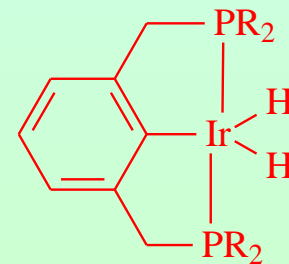
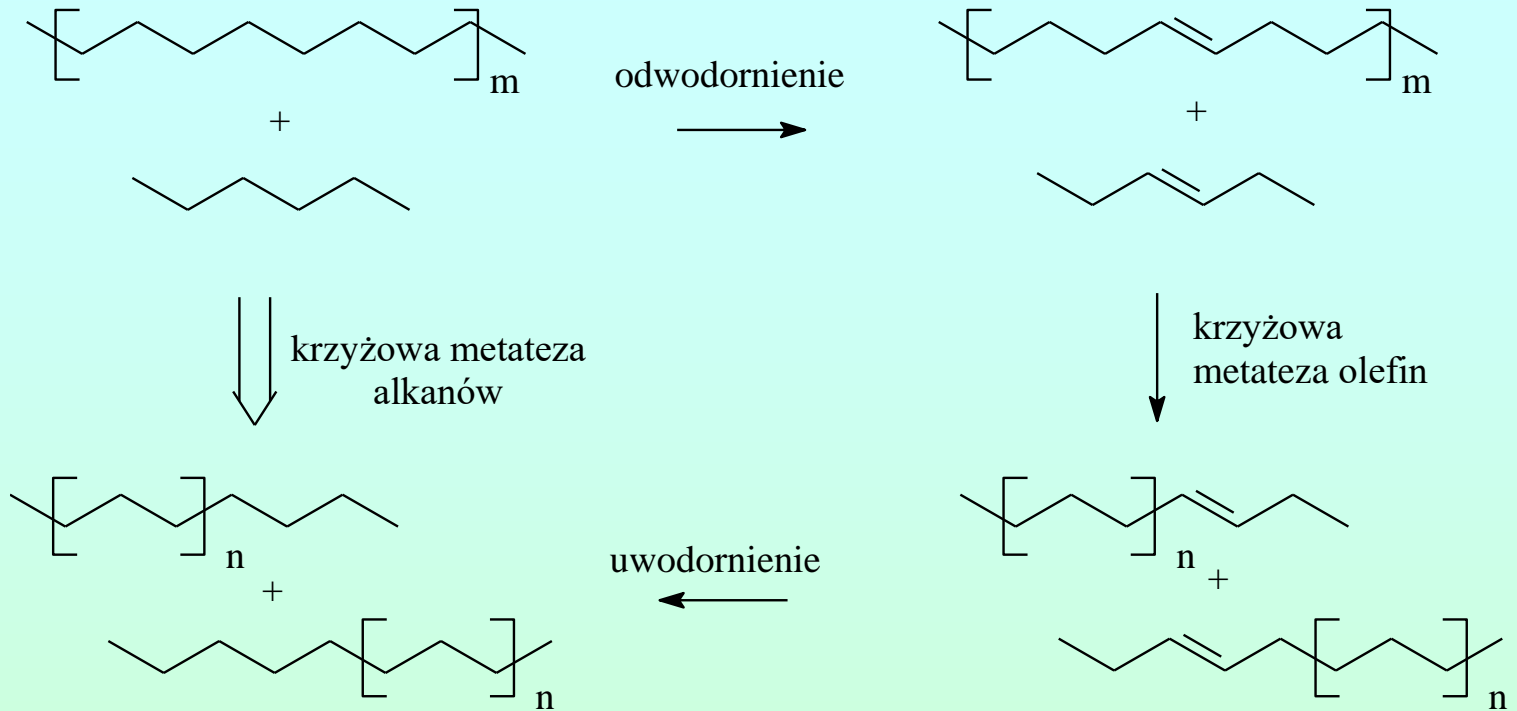
Depolimeryzacja zużytych opon



granulat zużytych opon

$m = 15-22$
rozpuszczalne oligomery
ok. 50% masy substratu

Koncepcja depolimeryzacji polietylenu



katalizator
odwodornienia/
uwodornienia

$\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$

katalizator metatezy olefin