

**POLITECHNIKA ŚLĄSKA  
WYDZIAŁ CHEMICZNY  
KATEDRA TECHNOLOGII CHEMICZNEJ ORGANICZNEJ  
I PETROCHEMII**

**mgr inż. Natalia Barteczko**

**Inżynieria Chemiczna**

## **ROZPRAWA DOKTORSKA**

**Badania nad zastosowaniem alternatywnych  
układów katalitycznych w metatezie olefinowej**

**The studies on use of alternative catalytic  
systems in olefin metathesis**

**Promotor pracy: prof. dr hab. inż. Anna Chrobok**

**Promotor pomocniczy: dr inż. Mirosława Grymel**

**GLIWICE 2023**

*Pragnę serdecznie podziękować mojej Promotor **prof. dr hab. inż. Annie Chrobok** za wieloletnią inspirację, opiekę merytoryczną, wyrozumiałość oraz przekazaną wiedzę, bez której zakończenie tej pracy byłoby niemożliwe. Dziękuję również za wiarę w moje możliwości oraz stworzenie mi wielu ścieżek rozwoju w przyjaznym otoczeniu.*

*Dziękuję mojej Promotor **dr inż. Mirosławie Grymel** za inspirujące rady, dobre słowo oraz pomoc merytoryczną w trakcie studiów doktoranckich, a także za poświęcony czas i cenne uwagi, które pozwoliły mi ukończyć rozprawę doktorską.*

*Składam serdeczne podziękowania: **dr inż. Alinie Brzęczek-Szafran, dr inż. Karolowi Erfurtowi, mgr inż. Bartłomiejowi Gaidzie, mgr inż. Annie Wolny, dr hab. inż. Agacie Jakóbiak-Kolon, dr Sebastianowi Jurczykowi oraz Takeshiemu Kobayashi** za owocną współpracę naukową.*

*Dziękuję również centrum badawczemu **QUILL (Queen's University Ionic Liquids Laboratories)** w Belfaście, w szczególności **prof. dr hab. inż. Małgorzacie Swadźbie-Kwaśny** za współpracę naukową i umożliwienie odbycia stażu.*

*Serdecznie dziękuję wszystkim **Pracownikom Katedry Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii**, z którymi miałam okazję współpracować w trakcie studiów doktoranckich, a w szczególności **dr inż. Agnieszce Siewniak, dr inż. Karolinie Matuszek, dr inż. Magdalenie Sitko, dr inż. Piotrowi Latosowi, mgr inż. Annie Szelwickiej, mgr inż. Justynie Więclawik oraz mgr inż. Magdalenie Gwóźdź** za ogromną życzliwość i okazaną pomoc, a także za to, że każdy dzień w pracy dawał mi wiele radości.*

*Chciałabym w szczególności podziękować **Mężowi, Rodzicom, Dziadkom** oraz **Bratu** za nieustającą wiarę w moje możliwości, motywowanie do pokonywania słabości oraz wieloletnie wsparcie, które pozwoliły mi się znaleźć w tym miejscu, w którym obecnie się znajduję.*

## Spis treści

WYKAZ SKRÓTÓW I AKRONIMÓW .....	6
1. WPROWADZENIE I CEL PRACY .....	7
2. PRZEGLĄD LITERATUROWY .....	9
<b>2.1. Wprowadzenie do metatezy olefin .....</b>	<b>9</b>
2.1.1. Metateza olefin w przemyśle.....	13
2.1.2. Katalizatory metatezy.....	16
2.1.3. Bariery i ograniczenia metatezy olefin.....	20
<b>2.2. Ciecze jonowe w metatezie olefin .....</b>	<b>22</b>
2.2.1. Ciecze jonowe (ILs) – budowa i właściwości .....	22
2.2.2. ILs jako rozpuszczalniki.....	24
2.2.3. Wybrane aplikacje ILs.....	25
2.2.4. Ciecze jonowe na bazie surowców naturalnych .....	29
2.2.5. Zastosowanie cieczy jonowych w metatezie olefin.....	35
2.2.6. Przyszłe kierunki i rozwój cieczy jonowych w metatezie olefin.....	40
2.2.7. Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne (DES) w metatezie olefin.....	41
<b>2.3. Metateza olefin w i „na” wodzie .....</b>	<b>44</b>
<b>2.4. Kataliza heterogeniczna w metatezie olefin.....</b>	<b>49</b>
2.4.1. Katalizatory heterogeniczne .....	49
2.4.2. Heterogeniczna struktura katalizatora .....	50
2.4.3. Nanorurki węglowe .....	52
2.4.4. Modyfikacje CNT.....	53
2.4.5. CNT jako nośniki w katalizie heterogenicznej.....	54
2.4.6. Heterogeniczne katalizatory metatezy olefin .....	54
2.4.7. Zastosowanie heterogenicznych katalizatorów w metatezie olefin.....	57
2.4.8. Katalizatory na bazie cieczy jonowych – SCIL, SILP oraz SILLP w metatezie olefin.....	64
3. OMÓWIENIE WYNIKÓW .....	70
<b>3.1. Badania nad zastosowaniem cieczy jonowych jako rozpuszczalników w metatezie olefin .....</b>	<b>72</b>
3.1.1. Klasyczne ciecze jonowe w reakcji metatezy .....	73
3.1.2. Ciecze jonowe na bazie surowców naturalnych w reakcji metatezy .....	76
3.1.3. Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne w reakcji metatezy.....	82

<b>3.2. Badania nad zastosowaniem cieczy jonowych jako surfaktantów w metatezie olefin „na wodzie”</b> .....	<b>86</b>
3.2.1. Zastosowanie Bio-ILs na bazie $\beta$ -D-glukozy z anionem bromkowym .....	88
3.2.2. Badania mechanizmu katalizy micelarnej .....	97
3.2.3. Zastosowanie Bio-ILs na bazie $\beta$ -D-glukozy z anionem dodecylosulfonowym .....	100
3.2.4. Porównanie aktywności surfaktantów na bazie Bio-ILs z komercyjnymi surfaktantami w reakcji RCM .....	104
<b>3.3. Badania nad zastosowaniem katalizatorów heterogenicznych w metatezie olefin</b>	<b>105</b>
3.3.1. Modelowanie .....	106
3.3.2. Synteza katalizatorów SILP/SILLP .....	108
3.3.3. Charakterystyka katalizatorów SILP i SILLP .....	112
3.3.4. Aktywność katalityczna HG2_CNT, HG2_SILP i HG2_SILLP w reakcji RCM .....	114
3.3.5. Wpływ katalizatorów SILP i SILLP na zanieczyszczenie produktu Ru .....	121
3.3.6. Aktywność katalizatorów SILLP w homometatezie .....	123
4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI .....	125
5. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA .....	129
<b>5.1. Metody i techniki analityczne</b> .....	<b>129</b>
5.1.1. Chromatografia gazowa (GC) .....	129
5.1.2. Spektrometria mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP MS) .....	131
5.1.3. Spektrometria masowa (MS) .....	132
5.1.4. Magnetyczny rezonans jądrowy (NMR) .....	132
5.1.5. Analiza termogravimetryczna (TGA) .....	133
5.1.6. Skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) .....	133
5.1.7. Transmisyjny mikroskop elektronowy (TEM) .....	133
5.1.8. $S_{BET}$ .....	133
<b>5.2. Synteza cieczy jonowych na bazie <math>\beta</math>-D-glukozy modyfikowanej na anomerycznym atomie węgla</b> .....	<b>134</b>
5.2.1. Synteza 2-bromoetylo-2,3,4,6-tetra-O-acetylo- $\beta$ -D-glukopiranozydu .....	134
5.2.2. Ogólna procedura reakcji czwartorzędowania .....	134
5.2.3. Ogólna procedura odbezpieczania grup hydroksylowych .....	137
5.2.4. Ogólna procedura wymiany anionu bromkowego na anion bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy .....	138

5.2.5. Synteza cieczy jonowych na bazie $\beta$ -D-glukozy z anionem dodecylosulfonowym .....	139
<b>5.3. Synteza cieczy jonowych na bazie <math>\beta</math>-D-glukozy modyfikowanej na terminalnym atomie węgla .....</b>	<b>140</b>
5.3.1. Synteza 6-O-tritylo- $\alpha$ -D-glukopiranozydu metylu.....	140
5.3.2. Synteza 6-O-tritylo-2,3,4-O-metylo- $\alpha$ -D-glukopiranozydu metylu.....	141
5.3.3. Synteza 2,3,4-O-metylo- $\alpha$ -D-glukopiranozydu metylu .....	141
5.3.4. Synteza 2,3,4-O-metylo-6-bromo- $\alpha$ -D-glukopiranozydu metylu .....	142
5.3.5. Synteza bromku <i>N</i> -(2,3,4-O-metylo-6-deoksy- $\alpha$ -D-glukopiranoz-6-ylo)- <i>N,N,N</i> -trimetyloamoniowego ([TM-Glu]Br) .....	142
<b>5.4. Synteza cieczy jonowych na bazie kwasów cukrowych .....</b>	<b>143</b>
<b>5.5. Synteza cieczy jonowych na bazie aminokwasów .....</b>	<b>143</b>
<b>5.6. Synteza rozpuszczalników głęboko eutektycznych (DES) .....</b>	<b>145</b>
5.6.1. Synteza DES na bazie kwasu cytrynowego i TOPO .....	145
5.6.2. Synteza DES na bazie [TM-Glu]Br i glikolu etylenowego.....	145
<b>5.7. Procedura reakcji RCM diallilomalonianu dietylu z zastosowaniem cieczy jonowych jako rozpuszczalników .....</b>	<b>146</b>
<b>5.8. Ogólna procedura reakcji RCM „na wodzie” z zastosowaniem cieczy jonowych jako surfaktantów .....</b>	<b>148</b>
5.8.1. Wyznaczanie napięcia powierzchniowego Bio-ILs na bazie $\beta$ -D-glukozy .....	150
<b>5.9. RCM diallilomalonianu dietylu z zastosowaniem katalizatorów heterogenicznych na bazie ILs .....</b>	<b>151</b>
5.9.1. Ogólna procedura fizycznej immobilizacji cieczy jonowych na MWCNTs – otrzymanie SILP .....	151
5.9.2. Ogólna procedura chemicznej immobilizacji cieczy jonowych na MWCNTs – otrzymanie SILLP .....	151
5.9.3. Ogólna procedura fizycznej immobilizacji HG2 na MWCNTs, SILP oraz SILLP .....	152
5.9.4. Ogólna procedura reakcji RCM z zastosowaniem katalizatorów heterogenicznych na bazie ILs .....	152
5.9.5. Recykling katalizatorów heterogenicznych.....	153
<b>5.10. Ogólna procedura dodatkowego oczyszczania produktów metatezy.....</b>	<b>153</b>
<b>6. LITERATURA.....</b>	<b>154</b>
<b>STOSOWANE ODCZYNNIKI .....</b>	<b>175</b>
<b>WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO.....</b>	<b>176</b>

## WYKAZ SKRÓTÓW I AKRONIMÓW

AA	aminokwasy (ang. <i>aminoacids</i> )
ADMET	polimeryzacja metatetyczna acyklicznych dienów (ang. <i>acyclic diene metathesis polymerization</i> )
Bio-ILs	biokompatybilne ciecze jonowe (ang. <i>biocompatible ionic liquids</i> )
CHILs	chiralne ciecze jonowe (ang. <i>chiral ionic liquids</i> )
CM	metateza krzyżowa (ang. <i>cross metathesis</i> )
CNT	nanorurki węglowe (ang. <i>carbon nanotubes</i> )
DTAB	bromek dodecylotrimetyloamoniowy (ang. <i>dodecyltrimethylammonium bromide</i> )
DCM	dichlorometan
GC	chromatografia gazowa
Gru1	katalizator Grubbsa I generacji
Gru2	katalizator Grubbsa II generacji
HG1	katalizator Hoveydy-Grubbsa I generacji
HG2	katalizator Hoveydy-Grubbsa II generacji
ILs	ciecze jonowe (ang. <i>ionic liquids</i> )
MO	metateza olefin (ang. <i>olefin metathesis</i> )
MOF	szkielety metalo-organiczne (ang. <i>metal-organic framework</i> )
MWCNT	wielosściennne nanorurki węglowe (ang. <i>multi-wall carbon nanotubes</i> )
NHC	<i>N</i> -heterocykliczny karben
Ph	grupa fenyłowa
PMF	potencjał średniej siły
PTS	sebacynian polioksyetanylo- $\alpha$ -tokoferylu (ang. <i>polyoxyethanyl-<math>\alpha</math>-tocopheryl sebacate</i> )
RCM	metateza zamykania pierścienia (ang. <i>ring closing metathesis</i> )
ROM	metateza otwierania pierścienia (ang. <i>ring opening metathesis</i> )
ROMP	polimeryzacja z metatetycznym otwarciem pierścienia (ang. <i>ring opening metathesis polymerization</i> )
RTILs	ciecze jonowe ciekłe w temperaturze pokojowej (ang. <i>room temperature ionic liquids</i> )
SDS	laurylosiarczan sodu (ang. <i>sodium dodecyl sulfate</i> )
SCILL	stały katalizator z warstwą cieczy jonowej (ang. <i>solid catalyst with ionic liquid layer</i> )
SILC	(ang. <i>supported ionic liquid catalysts</i> )
SILLP	(ang. <i>supported ionic liquid like-phase</i> )
SILP	(ang. <i>supported ionic liquid phase</i> )
SM	homometateza (ang. <i>self-metathesis</i> )
SWCNT	jednosściennne nanorurki węglowe (ang. <i>single-wall carbon nanotubes</i> )
TOF	częstotliwość cykli katalitycznych (ang. <i>turnover frequency</i> )
TON	liczba cykli katalitycznych (ang. <i>turnover number</i> )
TSILs	specjalistyczne ciecze jonowe (ang. <i>task specific ionic liquids</i> )

## 1. WPROWADZENIE I CEL PRACY

Metateza olefin to jedna z najważniejszych reakcji chemicznych odkrytych w XX wieku. W oparciu o tę reakcję można otrzymać szereg różnorodnych produktów o wszechstronnym zastosowaniu, co istotne, również na skalę przemysłową. Umożliwia ona m.in. syntezę leków, tworzyw sztucznych, herbicydów, dodatków do paliw oraz feromonów. Największy rozwój metatezy nastąpił na przełomie XX i XXI wieku, kiedy to Chauvin, Schrock i Grubbs wprowadzili nowe katalizatory, bardziej odporne na wilgoć i tlen, oraz pozwalające na prowadzenie procesów w zdecydowanie łagodniejszych warunkach temperatury i ciśnienia. Niestety katalizatory te nie rozwiązały wszystkich problemów, dlatego w dalszym ciągu prowadzone są intensywne badania nad ich modyfikacjami, w celu poprawy wydajności i selektywności reakcji, a także zwiększenia aktywności i stabilności. Reakcja metatezy ze względu na swoje różnorodne zastosowanie odgrywa kluczową rolę w wielu gałęziach przemysłu chemicznego. Jej powszechne zastosowanie mogłoby sugerować, że jest już dobrze poznana. Jednakże, pomimo wielu lat badań nad tą reakcją wciąż kilka fundamentalnych aspektów pozostaje nierozwiązanych. To właśnie te nierozwiązane problemy stały się obiektem moich zainteresowań.

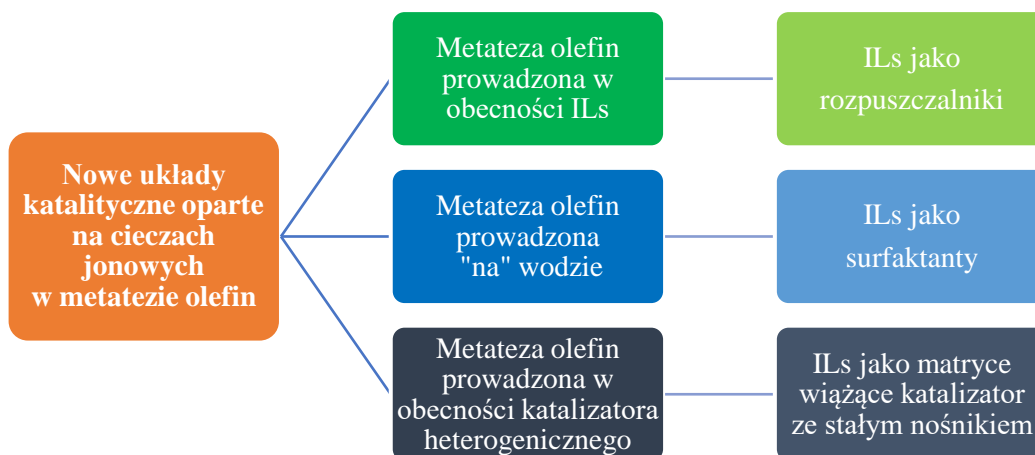
Głównym celem mojej rozprawy doktorskiej było opracowanie i zastosowanie w metatezie olefin alternatywnych układów katalitycznych, które pozwoliłyby na prowadzenie procesu z wysoką wydajnością i selektywnością, a także obniżyłyby lub wyeliminowały zanieczyszczenie produktu katalizatorem. Ze względu na wysoki koszt katalizatorów metatezy, równie istotną kwestią było zaprojektowanie układów w taki sposób, aby umożliwić łatwy odzysk katalizatora z mieszaniny poreakcyjnej, a następnie jego ponowne użycie. Ważnym elementem realizowanej pracy było uwzględnienie trendów, dotyczących zielonej chemii oraz aspektów ekonomicznych opracowywanych metod.

Wiele doniesień literaturowych skupia się na poszukiwaniu zależności pomiędzy strukturą katalizatora a jego aktywnością. Jedną z alternatyw dla kosztownych i pracochłonnych modyfikacji katalizatorów mogą być ciecze jonowe, które dzięki takim właściwościom jak wysoka temperatura wrzenia, niska prężność par, możliwość projektowania pod kątem właściwości, dobra rozpuszczalność związków organicznych,

nieorganicznych i metaloorganicznych oraz zdolność do tworzenia układów dwufazowych, mogą pełnić funkcję zielonych rozpuszczalników poprawiających rozpuszczalność i aktywność komercyjnie dostępnych katalizatorów, a także matrycy unieruchamiającej katalizator.

W swoich badaniach skupiłam się na opracowaniu i zastosowaniu w metatezie olefin nowych układów katalitycznych homo- i heterogenicznych opartych na cieczach jonowych jako alternatywnych rozpuszczalnikach oraz materiałach węglowych, pełniących funkcję nośnika katalizatora, aby wyeliminować konieczność stosowania drogiej i skomplikowanej modyfikacji katalizatorów metatezy, umożliwić ich efektywny zawrót oraz zapewnić wysoką czystość produktu zaraz po reakcji, co wpłynęłoby pozytywnie na ekonomikę procesu. Odpowiadając na aktualne wyzwania środowiskowe, zastosowałam ciecze jonowe lub rozpuszczalniki głęboko eutektyczne oparte na surowcach naturalnych, takich jak węglowodany, kwasy cukrowe czy aminokwasy. Zaproponowane przeze mnie w ramach rozprawy doktorskiej innowacyjne układy katalityczne mogą być bardziej ekonomiczną i ekologiczną alternatywą dla standardowych katalizatorów procesów metatezy.

Realizując postawione cele pracy doktorskiej, przeprowadziłam badania, które w pracy podzieliłam na trzy główne rozdziały ze względu na sposób prowadzenia reakcji metatezy olefin: a) w obecności cieczy jonowych jako rozpuszczalników, b) „na” wodzie w obecności cieczy jonowych jako surfaktantów, c) w obecności katalizatora heterogenicznego opartego na cieczy jonowej jako matrycy wiążącej fazę aktywną (Schemat 1.1).



**Schemat 1.1.** Stosowane w pracy układy katalityczne.



## 2. PRZEGLĄD LITERATUROWY

### 2.1. Wprowadzenie do metatezy olefin

Metateza olefin (MO) jest jedną z najnowocześniejszych, wydajnych i dynamicznie rozwijających się metod syntezy w chemii metaloorganicznej. Została odkryta w drugiej połowie ubiegłego wieku i od tego czasu pełni funkcję skutecznego narzędzia do tworzenia wiązań C=C. Prężny rozwój metatezy olefin, którego wyrazem są stabilne oraz dobrze zdefiniowane katalizatory homogeniczne sprawił, że MO znajduje zastosowanie w syntezie związków organicznych i biologicznie czynnych od dwóch dekad [1]. Przypieczętowaniem stwierdzenia, że MO jest standardowym narzędziem syntetycznym, było przyznanie w 2005 roku Nagrody Nobla dla Yves Chauvina, Richarda Schrocka oraz Roberta Grubbsa za pracę w tej dziedzinie (Fotografia 2.1) [2].

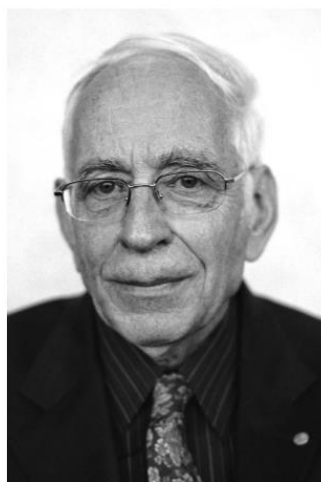


Photo: U. Montan  
Yves Chauvin



Photo: R. Paz  
Robert H. Grubbs



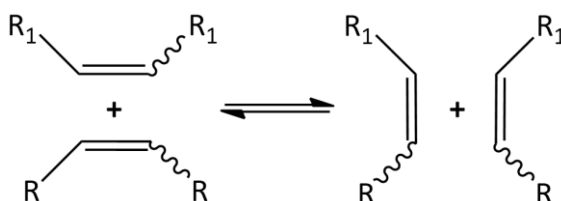
Photo: L.B. Hetherington  
Richard R. Schrock

**Fotografia 2.1.** Laureaci Nagrody Nobla z chemii w 2005 roku [3].

W 1954 roku, przedstawiciele koncernu DuPont Anderson i Merckling opracowali pierwszą katalityczną reakcję metatezy na przykładzie polimeryzacji norbornenu w obecności  $\text{TiCl}_4$  jako katalizatora [4]. Wiele źródeł jako datę odkrycia MO podaje rok 1964, bazując na publikacji wydanej przez Banksa i Bailey'a z *Phillips Petroleum* [5]. Zespół *Phillipsa* odkrył reakcję metatezę, szukając skutecznego katalizatora, który zastąpiłby toksyczny HF. W wyniku reakcji metatezy etenu z but-2-enem otrzymywano propen. Natomiast na przełomie lat 60-tych i 70-tych, ze względu na mniejsze

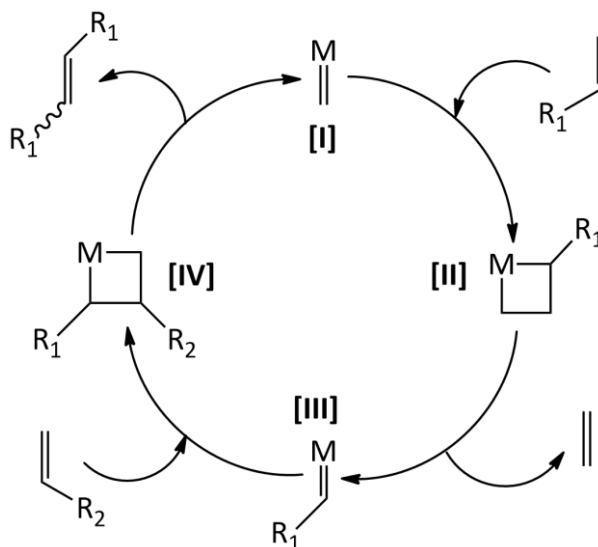
zapotrzebowanie na propen poddawano go konwersji do etenu i but-2-enu w obecności katalizatora na bazie molibdenu  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  (*Phillips Triolefin Process*). Technologia wykorzystująca olefiny do produkcji propenu jest obecnie oferowana przez firmę *ABB Lummus Global* [6].

Metateza olefin oznacza zamianę miejscami, wymianę lub transpozycję. Termin ten został po raz pierwszy użyty w 1967 roku przez Calderona, który opisał przekształcenie pent-2-enu w but-2-en i heks-2-en w obecności układu katalitycznego  $\text{WCl}_6/\text{EtAlCl}_2/\text{EtOH}$  [7]. Reakcja MO polega na wymianie podstawników pomiędzy dwoma reagującymi olefinami, w wyniku czego powstają dwa nowe produkty zawierające wiązania podwójne między atomami węgla (Schemat 2.1).



**Schemat 2.1.** Schemat reakcji metatezy olefin [8].

Jednym z największych wyzwań dla naukowców było zdefiniowanie poprawnego mechanizmu metatezy olefin, dlatego przez wiele lat pojawiało się wiele teorii. Pierwsze badania zmierzające do jego poznania przeprowadził Calderon w 1968 r., opierając swoją teorię na tworzeniu stanu przejściowego w wyniku koordynacji cyklobutanu do metalu [9]. Kolejna teoria Pettita zakładała tetrametylenowy stan pośredni z metalem przejściowym ulokowanym w centrum układu [10]. Trzecią teorię, postulującą istnienie metalocyklopentanu przedstawił w 1972 roku Grubbs, jednak nie znalazła ona potwierdzenia [11]. Dopiero w 1971 roku grupa Chauvina [9], opierając się na pracach Fischera, Natty, Banksa i Baileya [9, 12, 13], zaproponowała mechanizm składający się z szeregu odwracalnych reakcji cykloaddycji i cykloeliminacji, w których bierze udział alkilidenowy kompleks metalu. Powstający metalocyklobutan ulega rozpadowi, tworząc produkt metatezy z jednoczesnym odtworzeniem katalizatora (Schemat 2.2).



**Schemat 2.2.** Mechanizm metatezy zaproponowany przez Chauvina [9].

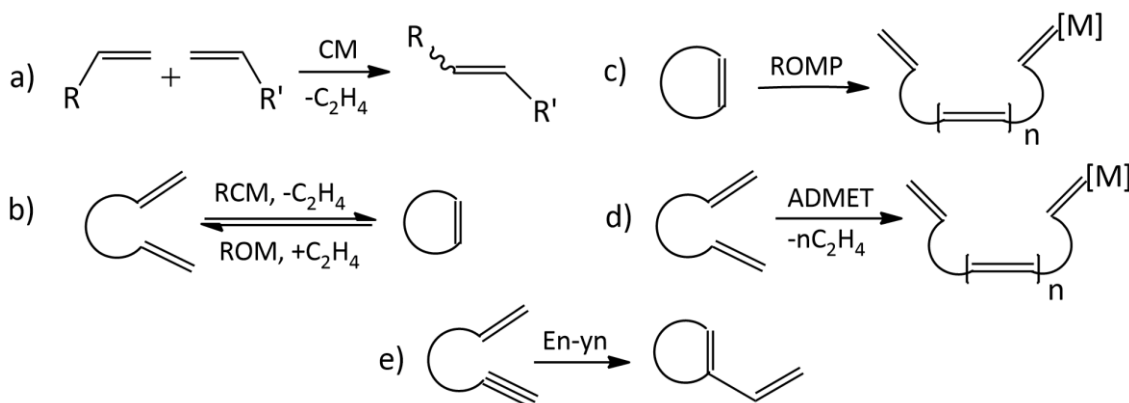
W pierwszym etapie olefina (R<sub>1</sub> - podstawniki) reaguje z metaloorganicznym kompleksem (I) dając związek metalocykliczny (II). Następnie produkt ulega rozłożeniu do etylenu i innego organometalicznego związku (III), który następnie reaguje z drugą olefiną (R<sub>2</sub> - podstawnik). W rezultacie powstaje kolejny metalocykliczny związek (IV), który rozpada się na początkowy katalizator metaloorganiczny (I) i produkt końcowy, nową olefinę podstawioną przez R<sub>1</sub>-R<sub>2</sub>. Ponieważ wszystkie te etapy są odwracalne, metateza olefin również jest procesem odwracalnym [12].

Przedstawiony przez Chauvina mechanizm metatezy okazał się właściwy, gdy w latach 80-tych zsyntezowano katalizatory na bazie molibdenu i wolframu [8], a jego założenia są nadal aktualne.

Określenie metateza olefin odnosi się do grupy reakcji, które spełniają jej definicje. Dotychczas scharakteryzowano kilka typów reakcji MO do których zaliczamy (Rysunek 2.1) [12-14]:

- metatezę krzyżową (CM – *cross metathesis*) – reakcja metatezy dwóch różnych olefin,
- metatezę z zamknięciem pierścienia (RCM – *ring closing metathesis*), metatezę z otwarciem pierścienia (ROM – *ring opening metathesis*),
- polimeryzację z metatetycznym otwarciem pierścienia (ROMP – *ring opening metathesis polimerization*),

- d) polimeryzację metatetycznych acyklicznych dienów (ADMET – *acyclic diene metathesis polymerization*),
- e) metateza en-yn - w której reagentami są alkin i alken, a produktem dien ze sprzężonym układem wiązań podwójnych (w tym przypadku nie powstają żadne produkty uboczne),
- f) homometatezę (SM – *self metathesis*) – CM tego samego alkeny,
- g) etylenolizę (reakcja odwrotna do CM) – jest to CM olefiny z etenem.



**Rysunek 2.1.** Typy reakcji metatezy olefin [15].

Reakcje RCM i CM są szeroko stosowane w syntezie biologicznie aktywnych związków kompleksowych. CM zachodzi pomiędzy dwoma olefinami, z uwolnieniem gazowego etylenu, który jest siłą napędową procesu (przesunięcie równowagi). Największą wadą CM jest kłopotliwa kontrola selektywności E/Z, prowadząca do wytwarzania niepożądanych produktów homodimeryzacji. Gdy dien ulega wewnątrzcząsteczkowej metatezie i powstaje cykliczna olefina zachodzi reakcja RCM, natomiast, gdy cykliczna olefina ulega reakcji z inną olefiną, ma miejsce metateza z otwarciem pierścienia (ROM). W pewnych warunkach cykliczne olefiny mogą polimeryzować, powodując utworzenie nienasyconego polimeru (ROMP). Reakcja charakteryzuje się dużą selektywnością i produktami o dobrze kontrolowanej długości łańcuchów. Podobną reakcją, ale nieodwracalną jest oligomeryzacja acyklicznych dienów, ADMET. Natomiast metateza en-yn zachodzi, gdy alkin i alken reagują, tworząc 1,3-dien. Ta sama wewnątrzcząsteczkowa reakcja enynu jest czasami nazywana cykloizomeryzacją enynu lub en-ynem metatezy z zamknięciem pierścienia [6, 8].

Reakcje metatezy znajdują zastosowanie w zaawansowanej syntezie organicznej, biologii chemicznej, chemii medycznej, syntezie prostych cząsteczek, a także w jednoetapowej syntezie produktów naturalnych [1, 16]. MO stosowana jest do produkcji petrochemikaliów, olechemikaliów, polimerów i produktów typu fine chemicals takich jak: kosmetyki, środki zapachowe, leki, smary, oleje itp. [17] (Rysunek 2.2).



**Rysunek 2.2.** Przykłady zastosowania metatezy olefin.

### 2.1.1. Metateza olefin w przemyśle

Początkowo metatezę olefin stosowano wyłącznie w petrochemicznych procesach przemysłowych do produkcji olefin. Klasycznym przykładem jest proces firmy *Phillips Petroleum Co.*, która jako pierwsza przyczyniła się do odkrycia MO [4] (Rysunek 2.3). Najważniejszym procesem na skalę przemysłową, w którym do produkcji liniowych wyższych olefin wykorzystuje się metatezę etenu jest proces *SHOP* (*Shell higher olefin proces*) [8] (Rysunek 2.3), składający się z trzech głównych etapów: oligomeryzacji, izomeryzacji i metatezy. Opracowanie i wdrożenie tej technologii w 1979 roku zapoczątkowało powstanie zakładów produkcyjnych o mocy przerobowej ponad 100 000 t/r [18]. W 2002 roku globalna zdolność produkcyjna liniowych olefin *Shell Chemicals* wzrosła do 190 000 t/r [19]. Stosując metatezę na skalę przemysłową, w wyniku reakcji 2,4,4-trimetylopentenu z etanem, otrzymuje się neoheksen [20],  $\alpha,\omega$ -diolefiny [21] jako środki sieciujące do polimeryzacji, a także cykliczne diolefiny, które zawierają dwukrotnie większą liczbę atomów węgla (ekspansja pierścienia cyklicznych olefin). Kolejnym przykładem zastosowania metatezy olefin w przemyśle chemicznym jest polimeryzacja olefin. Do najważniejszych można zaliczyć proces Norsorex firmy CDF-Chimie oraz proces Hüls-Vestenamer (Rysunek 2.3), polegające na polimeryzacji z otwarciem pierścienia norbornenu i cyklooktenu [22, 23].

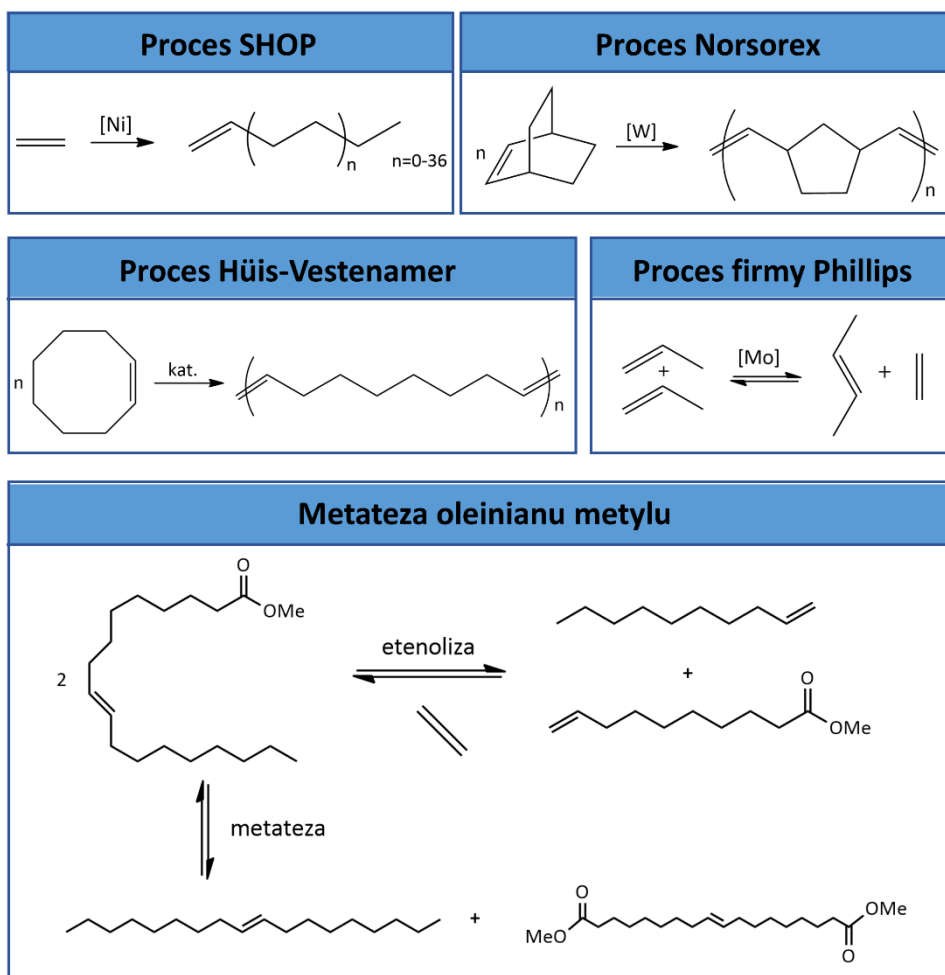
Dodatkowo w przemyśle oleochemicznym można wyróżnić wiele ciekawych zastosowań MO. Szczególnie interesujące wydają się procesy uzupełniania i poszerzania bazy surowcowej. Metateza naturalnych nienasyconych tłuszczów i olejów oferuje atrakcyjne sposoby syntezy nowych, cennych i szeroko stosowanych substancji chemicznych pozyskiwanych z odnawialnych zasobów o dużej chemiselektywności oraz co ważne z ekonomicznie opłacalnych surowców [24]. Poprzez reakcje metatezy możliwe jest przekształcenie estrów nienasyconych kwasów tłuszczowych w krótkołańcuchowe kwasy tłuszczowe, długołańcuchowe kwasy dikarboksylowe lub syntetyczne trójglicerydy [25-29].

Pierwszą udaną próbę zastosowania surowców odnawialnych w reakcji metatezy przeprowadził Boelhouwer [30]. Była to reakcja homometatezy oleinianu metylu prowadzona o obecności  $WCl_6/Me_4Sn$  w temperaturze  $70\text{ }^\circ\text{C}$ , w wyniku której otrzymano dwa produkty w równomolowych ilościach, oktadec-9-en oraz oktadec-9-eno-1,18-dionian dimetylu.

Estry kwasów tłuszczowych wykorzystuje się również do produkcji cywetonu. Najpierw przeksztala się oleinian metylu poprzez kondensację Claisena w podwójnie nienasycony oleoketon (pentatriakonta-9,26-dien-18-on), który w kolejnym etapie poddaje się metatezie z zamknięciem pierścienia, otrzymując oktadec-9-en oraz mieszaninę cis-trans 9-cykloheptadec-9-enu-1-onu. Reakcję można przeprowadzić w temperaturze pokojowej w obecności heterogenicznego katalizatora na bazie  $Re_2O_7$ .

Duże znaczenie przemysłowe ma również reakcja etenolizy oleinianu metylu, w której powstają dek-9-enian metylu i dek-1-en [31, 32]. Dek-9-enian metylu jest kluczowym półproduktem w syntezie wiele produktów chemicznych. Po hydrolizie i uwodornieniu daje kwas dekanowy lub dekanol, substancje wykorzystywane do syntezy smarów i plastyfikatorów. Można go również wykorzystać do produkcji substancji zapachowych (np. dek-9-en-1-ol) czy feromonów (np. kwas okso-trans 2-dek-9-enowy, feromon pszczoły miodnej) [33, 34]. Dek-9-enian metylu może być także prekursorem wielu polimerów i kopolimerów, a przekształcony w kwas 10-aminodekanowy znajduje zastosowanie w produkcji nylonu-10 [35]. Natomiast dek-1-en jest ważnym półproduktem w syntezach organicznych i znajduje zastosowanie w produkcji polimerów, środków powierzchniowo-czynnych i smarów [24].

Odnawialnymi i stosunkowo niedrogimi surowcami do metatezy olefin są oleje schnące i półschnące (takie jak olej lniany i olej sojowy), wykorzystywane do produkcji farb olejnych, drukarskich lub żywic syntetycznych [36]. Metateza tych olejów (zawierających trójglicerydy kwasu oleinowego, kwasu linolowego i linolenowego) powoduje wzrost masy cząsteczkowej bez zmniejszenia liczby wiązań podwójnych, i powstanie olejów schnących o podwyższonej lepkości. Uzyskane w ten sposób oleje mają bardziej wyraźne właściwości suszące niż w przypadku olejów polimeryzowanych termicznie [34]. Poddanie metatezie oleju sojowego prowadzonej w obecności układu katalitycznego  $WCl_6/Me_4Sn$  drastycznie zmniejszyło jego czas schnięcia, który stanowi korzystny parametr dla np. nośników farb drukarskich [37].



**Rysunek 2.3.** Procesy przemysłowe wykorzystujące metatezę olefin.

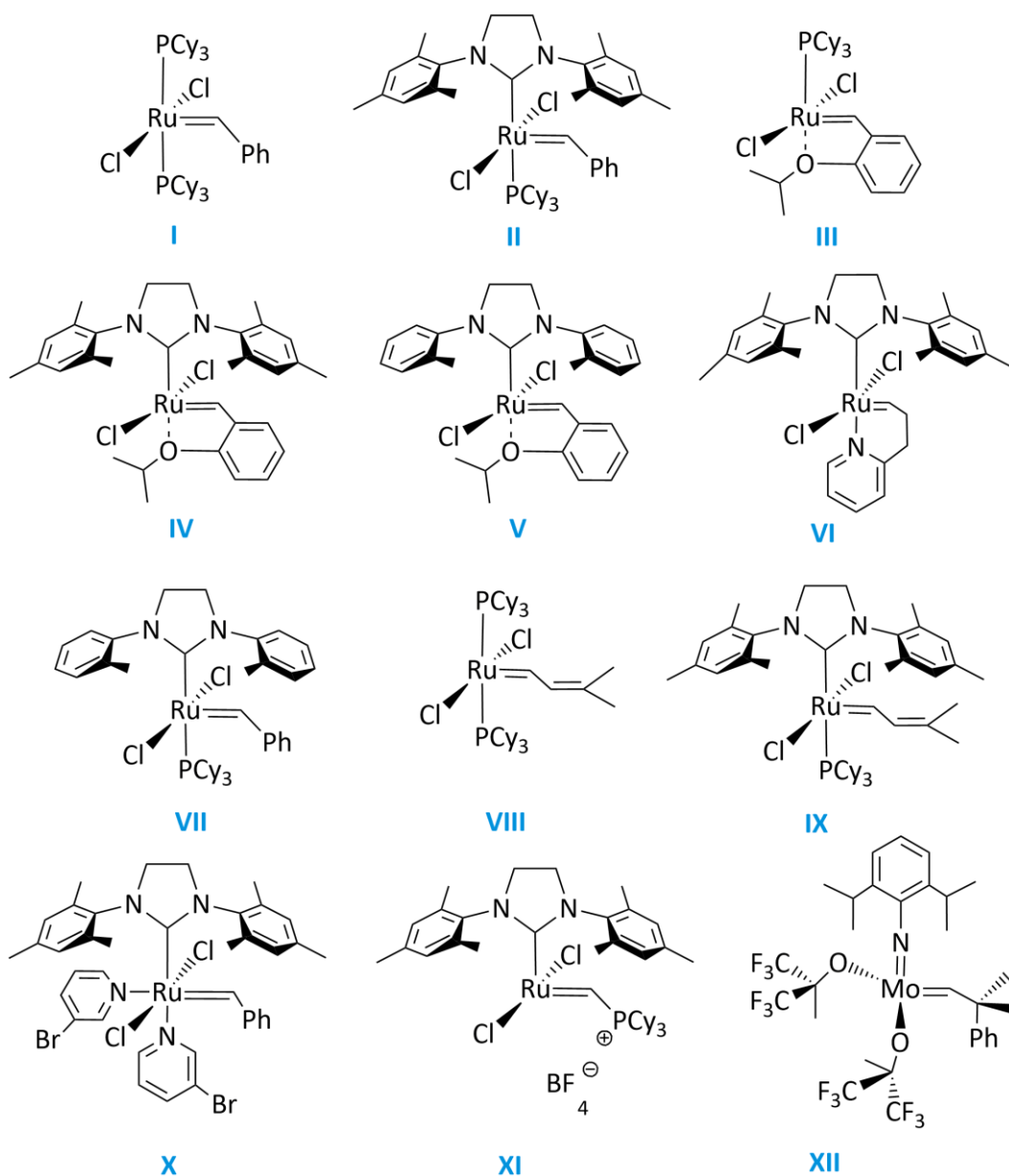
Rozwój wydajnych homogenicznych i heterogenicznych katalizatorów metatezy miał decydujący wpływ na zastosowanie MO w produkcji polimerów, agrochemikaliów, feromonów, perfum i półproduktów farmaceutycznych.

### 2.1.2. Katalizatory metatezy

Ciągły rozwój metatezy olefin związany jest z ciągłym poszukiwaniem nowych, skutecznych katalizatorów umożliwiających przeprowadzenie MO w łagodnych warunkach, w sposób wydajny i selektywny. Szereg badań naukowych doprowadził do odkrycia wielu doskonałych katalizatorów przeznaczonych do konkretnych zastosowań syntetycznym, takich jak: reakcji polimeryzacji (ROMP i ADMET), transformacji enancjo- i diastereoselektywnych, procesów nisko- oraz wysokotemperaturowych [38].

Na przestrzeni lat powstało wiele rodzajów katalizatorów metatezy olefin. Na samym początku jako katalizatory stosowano układy, takie jak:  $\text{MoCl}_5/\text{AlEt}_3$ ,  $\text{WCl}_6/\text{AlEt}_3$ ,  $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$  lub  $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3$  [5, 39, 40]. Niski koszt oraz prosta synteza były powodem dla którego znalazły zastosowanie w procesach metatezy prowadzonych na dużą skalę. Natomiast, katalizatory tego typu są najczęściej mocnymi kwasami Lewisa, które wymagają stosowania trudnych warunków prowadzenia procesu (wysoka temperatura i podwyższone ciśnienie). Katalizatorami nowej generacji, które zmieniły oblicze metatezy są dostępne na rynku alkilidenowe kompleksy metali przejściowych takich jak rutenu i molibdenu opracowane przez Grubbsa i Schrocka (Rysunek 2.4) [41-43]. Wśród nich można wyróżnić następujące katalizatory: Grubbsa I generacji (Gru1) **I**, Grubbsa II generacji (Gru2) **II**, Hoveydy-Grubbsa I generacji (HG1) **III**, Hoveydy-Grubbsa II generacji (HG2) **IV**, katalizatory rutenowo-alkilidenowe Hoveydy-Grubbsa **V-X**, Piersa II generacji **XI**, a także katalizator molibdenowo-alkilidenowy Schrocka **XII**. Do najpopularniejszych katalizatorów zaliczamy katalizator molibdenowy Schrocka, Gru1, Gru2 oraz HG2. W metatezie olefin stosowane są również kompleksy innych metali, takich jak ren, osm czy wolfram, ale wykazują zdecydowanie mniejszą reaktywność. Molibdenowy katalizator Schrocka jest bardziej reaktywny niż katalizator rutenowy, wymaga jednak zastosowania inertnych i bezwodnych warunków, co nie jest wymagane w przypadku kompleksów Ru, ze względu na ich wysoką stabilność i tolerancję grup funkcyjnych, szeroki zakres temperatur stosowania oraz kompatybilność z wodnym środowiskiem, a także brak konieczności stosowania gazu obojętnego [1, 44-46].



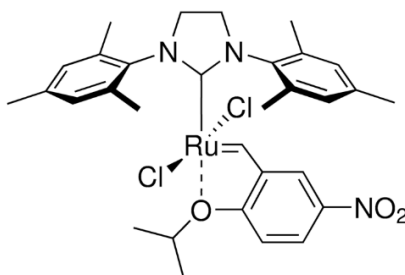


**Rysunek 2.4.** Komercyjnie dostępne katalizatory metatezy olefin na bazie Ru i Mo [47].

Kompleks Gru1 jest jednym z najczęściej stosowanych kompleksów w syntezie organicznej [48-50], bardzo aktywnym, a przy tym trwałym i prostym w syntezie. Do jego wad można zaliczyć niską aktywność wobec podstawionych wiązań podwójnych. Pod tym kątem znacznie skuteczniejsze są kompleksy na bazie molibdenu [51, 52]. Gru2 wykazuje podobne właściwości do Gru1, ale jest bardziej stabilny w warunkach tlenu i wilgoci [53]. Kompleksy na bazie rutenu są bardziej odporne na tlen i wilgoć, ale są mniej reaktywne i nadal niewystarczająco odporne na ciepło i chemikalia.

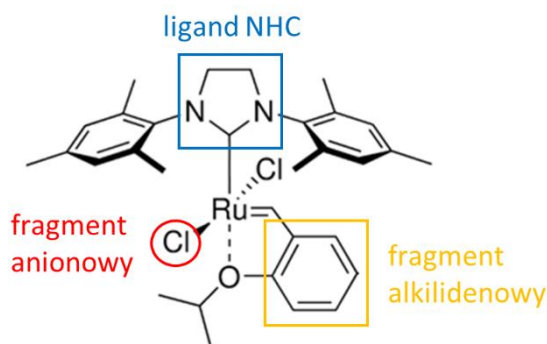
Problemy te rozwiązują katalizatory drugiej generacji, a konkretnie katalizatory Hoveydy i Grubbsa. Kompleks HG2 zawierając w swojej strukturze cząsteczkę nukleofilowego heterocyklicznego karbenu (NHC), jest znacznie bardziej odporny na wilgoć, a jednocześnie jest tak samo aktywny jak Gru1 pod względem wiązania podwójnego C=C. Niestety zastosowanie kompleksu HG2 wiąże się z dłuższymi czasami reakcji i koniecznością stosowania wyższych temperatur, aby uzyskać zadowalające wyniki reakcji [12, 54-56].

Jednym z najnowszych uniwersalnych katalizatorów metatezy na bazie Ru jest katalizator opracowany przez prof. Karola Grełę. Jest on modyfikacją katalizatora Hoveydy-Grubbsa II generacji, w którym na ligandzie alkilidenu wprowadzono grupę nitrową (Schemat 2.4). Nitro-Grela pozwala uzyskać dobre wyniki w szerokim spektrum reakcji. Wykazuje dużo wyższą aktywność i selektywność reakcji RCM i CM w niższych temperaturach niż z katalizatorami Gru2 lub HG2. Ponadto, umożliwia uzyskanie 2,5 razy wyższej konwersji reakcji en-yn niż w przypadku katalizatorów HG [57, 58].



**Schemat 2.4.** Struktura katalizatora prof. Greli.

Aby osiągnąć większą efektywność reakcji MO, wiele grup badawczych modyfikowało znane i opisane katalizatory. Przekształcenia polegające na wprowadzeniu nowych grup funkcyjnych można podzielić na trzy podstawowe typy: modyfikacje w obrębie alkilidenu, modyfikacje liganda NHC (N-heterocykliczny karben) i modyfikację fragmentu anionowego (Schemat 2.5).



**Schemat 2.5.** Miejsca modyfikacji katalizatorów metatezy na przykładzie kompleksu HG2.

Najpopularniejszym sposobem modyfikacji liganda benzylidenu jest zastąpienie jednego z atomów wodoru w pierścieniu aromatycznym grupą elektronoakceptorową. Wprowadzenie tego typu grupy prowadzi do zmniejszenia gęstości elektronowej na atomie tlenu grupy izopropoksylowej, tym samym powodując zwiększenie aktywności katalitycznej kompleksu. Dotychczas ligand alkilidenu modyfikowano następującymi grupami:  $-\text{NO}_2$  [59],  $-\text{SO}_2\text{NMe}_2$  [60],  $-\text{Ph}$  [61] oraz czwartorzędową grupą amonową [62].

Kolejnym sposobem modyfikacji katalizatorów drugiej generacji jest zmiana liganda NHC. Po raz pierwszy został wprowadzony do struktury katalizatorów metatezy w 1998 roku [63]. W pierwszych katalizatorach II generacji ligandem NHC były ligandy IMes oraz SIMes. Ligand mezytylowy najczęściej podmieniany jest na ligand 2,6-diizopropylfenylowy [64] lub 2-metylofenylowy [65].

Ostatnim typem modyfikacji są zmiany części anionowej w kompleksach Ru. W większości opisanych katalizatorów metatezy podstawnikami anionowymi są chlorki. Najprostszym sposobem ich modyfikacji jest podmiana na jony halogenkowe [66], natomiast powoduje to obniżenie aktywności kompleksu. Innym przykładem może być wymiana ligandów anionowych na jony fluorokarboksyłanowe [61]. Niestety większość tego typu modyfikacji nie daje satysfakcjonujących rezultatów.

Rozwiązaniem, które pozwala uniknąć modyfikacji struktury katalizatora i zastosować dostępny handlowo katalizator rutenowy w wymagających reakcjach metatezy olefin jest optymalizacja warunków prowadzenia procesu. Odpowiednio dobierając temperaturę, stężenie, rodzaj rozpuszczalnika, sposób ogrzewania i dostarczania katalizatora oraz reagenty pomocnicze, można skutecznie zrealizować

procesy, które dotychczas były uznawane za bardzo trudne lub niemożliwe do przeprowadzenia [67].

Rozwój stabilnych i dobrze zdefiniowanych katalizatorów oraz optymalizacja warunków reakcji doprowadziły do opracowania skutecznej metody prowadzenia meatezy olefin, która stała się prostym i skutecznym narzędziem do syntezy związków, dla których konwencjonalne metody syntezy obejmują wiele etapów, dywersyfikując w ten sposób obszary jej zastosowań.

### 2.1.3. Bariery i ograniczenia metatezy olefin

MO jest z powodzeniem stosowana w wielu gałęziach przemysłu chemicznego (od syntezy prostych olefin po produkcję feromonów [54]), ale nie oznacza to, że nie posiada wad (Schemat 2.6). Na przykład, wiele dobrze zdefiniowanych katalizatorów metatezy jest dostępnych na rynku od dwóch dekad, natomiast ich stosowanie nadal jest obarczone problemami, takimi jak konieczność stosowania internej i bezwodnej atmosfery lub słaba stabilność w wysokich temperaturach [15]. Dodatkowo, MO składa się z kilku podtypów reakcji, dlatego katalizator musi być każdorazowo dobierany do konkretnego rodzaju substratu.



**Schemat 2.6.** Wyzwania i bariery metatezy olefin.

Główną wadą nowoczesnych homogenicznych katalizatorów metatezy jest to, że tworzą one często zabarwione produkty uboczne zawierające ruten, które trudno usunąć z produktów reakcji. Ponadto, związki te mogą powodować niepożądane reakcje izomeryzacji lub rozkładu produktu podczas jego wydzielania oraz oczyszczania [68]. Dobry przykład stanowi reakcja RCM uznawana za skuteczną metodą tworzenia związków heterocyklicznych, organicznych peptydów czy innych złożonych produktów naturalnych. Przeprowadzenie reakcji RCM diallilomalonianu dietylu przy użyciu 5 %mol katalizatora skutkuje uzyskaniem produktu, który zawiera od 14316 do 21600 ppm Ru. Oczyszczenie takiego surowego produktu przy użyciu standardowej chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym pozwala obniżyć poziom Ru do 1900 ppm, który w dalszym ciągu jest znacznie wyższy niż dopuszczalne normy dla jakichkolwiek zastosowań farmaceutycznych (<10 ppm) [69, 70].

Zanieczyszczenie produktu toksycznymi związkami rutenu stanowi duży problem podczas syntezy leków i utrudnia ich wykorzystanie w procesach przemysłowych. W związku z tym, opracowano specjalne metody oczyszczania produktów metatezy olefin. Pierwsza z nich polega na przekształceniu soli rutenu w kompleks rozpuszczalny w wodzie, a następnie jego ekstrakcję do fazy wodnej. Pozostałe metody opierają się na immobilizacji katalizatora na stałym nośniku lub usunięciu katalizatora poprzez zastosowanie dodatkowych substancji trwale wiążących ruten takich jak  $Pb(OAc)_4$ ,  $Ph_3PO$  lub DMSO w chromatografii kolumnowej [71, 72]. Metody te pozwalają zmniejszyć zawartość rutenu w produkcie od 100 do 2000 ppm, natomiast w wielu przypadkach nie eliminują problemu pomimo wielu dodatkowych operacji lub skomplikowanych modyfikacji.

Dobór odpowiedniego rozpuszczalnika jest kluczowym aspektem podczas przeprowadzania dowolnego rodzaju reakcji chemicznej. Generalnie, proste węglowodany alifatyczne są uważane za nieodpowiednie rozpuszczalniki w reakcjach MO ze względu na ich niską polarność [73], dlatego powszechnie stosuje się chlorowane alkany takie jak: dichlorometan (DCM) czy 1,2-dichloroetan [67,74]. Oprócz negatywnego wpływu na środowisko tradycyjnych rozpuszczalników organicznych, napotyka się również na problemy natury praktycznej, takie jak znaczne ograniczenie temperatury procesu w przypadku niskowrzącego DCM (39,6 °C) lub rozkład katalizatora dla reakcji prowadzonych w 1,2-dichloroetanie [65, 75]. W literaturze można

jednak znaleźć przykłady metatezy prowadzonej z użyciem bardziej ekologicznych rozpuszczalników, jak octan etylu [76] czy wysokowrzący dekanian metylu [77]. Niestety w większości przedstawionych badań rozpuszczalniki te obniżają aktywność katalizatora [67]. Natomiast woda, najbardziej ekologiczny rozpuszczalnik, nie może być stosowana w reakcjach metatezy z wieloma komercyjnymi katalizatorami ze względu na ich wrażliwość na wilgoć [78].

Kolejnym wyzwaniem jakie stawia MO jest łatwe i skuteczne oddzielenie drogiego katalizatora rutenowego po zakończeniu reakcji, w celu jego ponownego użycia. Jest to możliwe, choć technicznie trudne do wykonania, ze względu na stosowanie niewielkich ilości katalizatora w procesie (zwykle <5 %mol w przypadku HG2). Próbą rozwiązania tych problemów jest heterogenizacja układu katalitycznego [79].

Jedną z największych barier w metatezie olefin jest niska selektywność reakcji metatezy łańcuchowych olefin oraz nieefektywna cyklizacja większych pierścieni. W wyniku reakcji powstają izomery (*Z*) i (*E*), których stosunek bardzo trudno kontrolować. Pomimo przeprowadzenia wielu badań w tym temacie, w dalszym ciągu jest to ogromne wyzwanie dla naukowców [80].

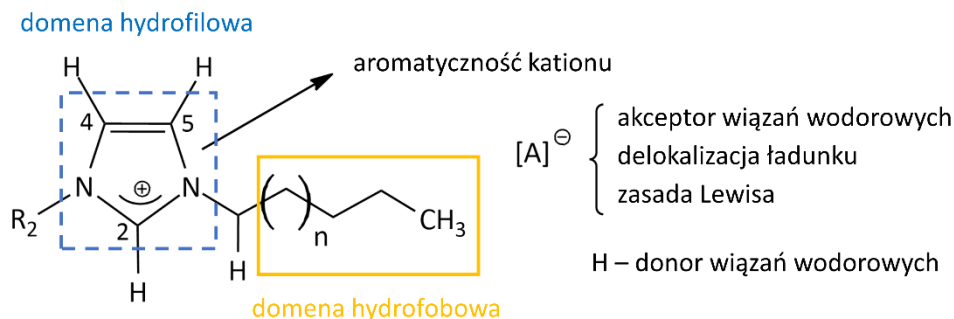
## 2.2. Ciecze jonowe w metatezie olefin

### 2.2.1. Ciecze jonowe (ILs) – budowa i właściwości

W 1914 roku, Paul Walden protonując trietyloaminę kwasem azotowym otrzymał pierwszą ciecz jonową, azotan etyloamoniowy  $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$  o temperaturze topnienia  $12\text{ }^\circ\text{C}$  [81], która zapoczątkowała nową klasę związków.

Ciecze jonowe (*Ionic liquids* - ILs) to sole składające się z organicznych kationów i organicznych lub nieorganicznych anionów, których temperatura topnienia jest niższa niż  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , natomiast wiele z nich jest w postaci ciekłej już w temperaturze pokojowej (RTILs) [82]. Taka kombinacja jonów pozwala uzyskać związki o innych właściwościach niż sole nieorganiczne. Kationami ILs są najczęściej duże, niesymetryczne cząsteczki np. kation amoniowy, imidazoliowy, piperidyniowy, pirydyniowy lub fosfoniowy, a funkcję anionu pełnią najczęściej proste aniony halogenkowe ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) lub bardziej rozbudowane aniony takie jak heksafluorofosforanowy, tetrafluoroboranowy lub trifluorometanosulfonianowy [83]. Dysproporcja w wielkości kationu i anionu,

rozproszony ładunek na atomach kationu oraz niesymetryczny kształt nie sprzyjają powstaniu jednorodnej sieci krystalicznej, a tym samym obniżają temperaturę krzepnięcia [84].

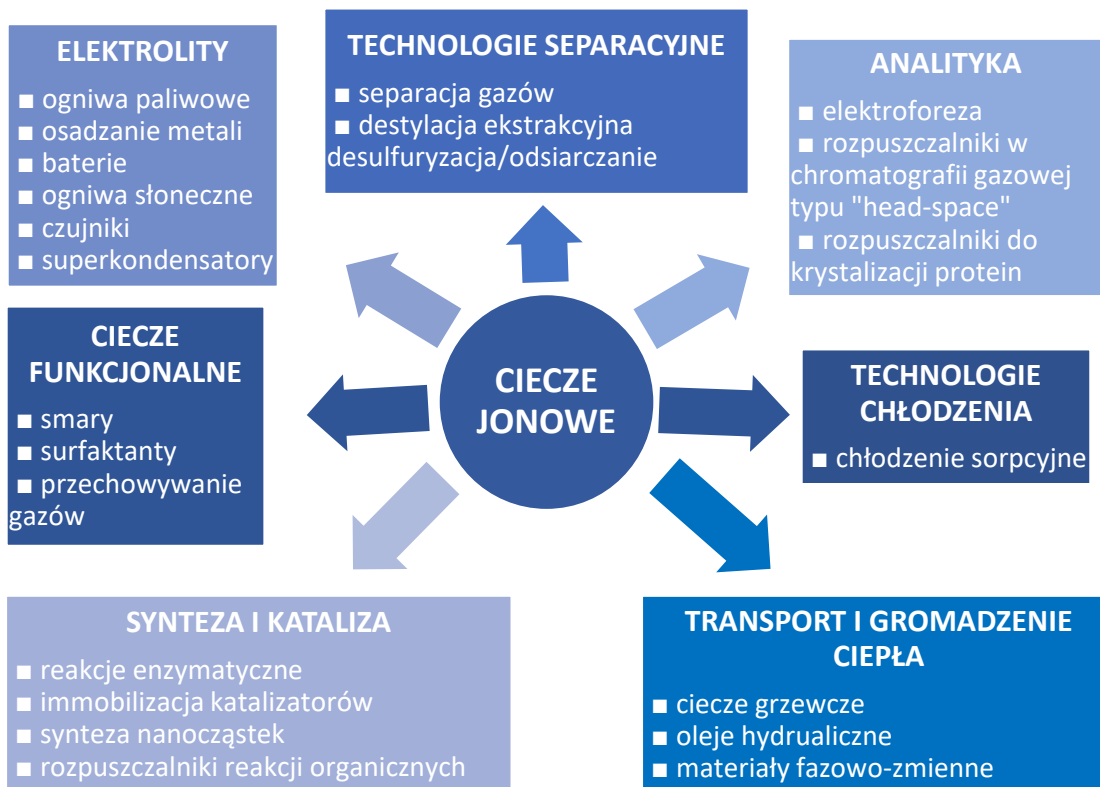


**Rysunek. 2.5.** Budowa ILs na przykładzie 1,3-dialkylimidazoliowej cieczy jonowej [85].

Budowa ILs (Schemat 2.5) ma wpływ na ich właściwości, dlatego dobierając odpowiednio kation oraz anion można je projektować pod kątem konkretnych zastosowań, dobierając odpowiednie aniony lub wprowadzając do kationu określone grupy funkcyjne. Zmiany te nie tylko poprawiają ich właściwości, ale także zapewniają nowe, unikalne funkcje. Właściwości kationu i anionu determinują kwasowość, zasadowość, mieszalność z wodą, hydrofilowość lub hydrofobowość cieczy jonowej. Rodzaj anionu wpływa na gęstość, lepkość i zdolność do solwatacji. Natomiast kation definiuje takie własności jak stabilność chemiczna i jonowa. Również obecność łańcucha alkilowego w anionie lub kationie, ma istotny wpływ na właściwości cieczy jonowych, gdyż wraz ze wzrostem jego długości zwiększa się hydrofobowość cząsteczki, a tym samym zmniejsza się rozpuszczalność cieczy jonowej w rozpuszczalnikach polarnych [86].

ILs są niepalne i charakteryzują się dużą stabilnością termiczną, chemiczną i elektrochemiczną, a ich niska prężność par ułatwia oddzielenie od substancji lotnych. Oprócz tego są doskonałymi rozpuszczalnikami substancji organicznych, nieorganicznych i metaloorganicznych, które zwiększają trwałość katalizatora, ponieważ nie konkurują z substratem o centrum koordynacyjne. Mogą pełnić funkcje katalizatora reakcji lub katalizatora i rozpuszczalnika jednocześnie. Ponadto, ILs mają zdolność do tworzenia układów dwufazowych, bo nie mieszają się wieloma rozpuszczalnikami organicznymi. Dzięki tej własności można je łatwo wydzielić z mieszaniny reakcyjnej

poprzez ekstrakcję lub dekantację [87]. Wszechstronność i możliwość zaprojektowania, sprawiły, że ILs znajdują wiele zastosowań, w tym głównie jako nowoczesne zielone rozpuszczalniki [88, 89] (Schemat 2.7).



**Schemat 2.7.** Zastosowania ILs.

### 2.2.2. ILs jako rozpuszczalniki

Jednym z najważniejszych kryteriów doboru rozpuszczalnika jest jego polarność, a ILs nie stanowią w tym przypadku wyjątku. Ciecze jonowe mogą być polarne lub niepolarne, hydrofobowe lub hydrofilowe [90]. Dzięki specjalnym właściwościom, takim jak niska prężność par, nielotność i stabilność termiczna, stosowanie ILs jako rozpuszczalników w różnych układach chemicznych pozwala obniżyć lub wyeliminować emisję lotnych związków organicznych do atmosfery [91]. Co więcej, ze względu na ich nielotność, możliwe jest stosowanie destylacji jako metody wydzielenia produktu z mieszaniny reakcyjnej [92]. Możliwość uzyskania niemal nieskończonej liczby różnych ILs poprzez prostą zamianę jednego ze składowych jonów sprawia, że ILs stanowią uniwersalne medium reakcyjne w porównaniu z ograniczonym zakresem stosowania tradycyjnych rozpuszczalników organicznych [91, 91]. Ta ostatnia właściwość pozwala



na projektowanie rozpuszczalnika dedykowanego do przeprowadzenia ściśle określonego procesu katalitycznego w układzie dwufazowym, a takie rozwiązanie ułatwia zawrót katalizatora, co jest dużym krokiem w kierunku bardziej zrównoważonego i ekologicznego rozwoju [92].

### 2.2.3. Wybrane aplikacje ILs

Szerokie spektrum ciekawych właściwości fizykochemicznych jakie posiadają ciecze jonowe sprawia, że są atrakcyjne dla zastosowań przemysłowych. Dodatkowo spełniają wiele zasad zielonej chemii, dlatego coraz więcej firm, w tym duże firmy takie jak BASF czy Merck, wdraża je do swoich technologii.

Po raz pierwszy ILs zostały zastosowane w skali przemysłowej w 2002 roku przez firmę BASF. W procesie BASIL otrzymywane są alkoksyfenylofosfiny, natomiast jako produkt uboczny tworzy się HCl, które reaguje z 1-metyloimidazolem tworząc *in situ* ciecz jonową, chlorek 1-metyloimidazoliowy. Powstała IL nie miesza się z produktem reakcji, w związku z czym można ją łatwo wydzielić z mieszaniny reakcyjnej. Uproszczenie operacji związanych z separacją produktu pozwoliło zwiększyć zdolność produkcyjną z 8 kg/(m<sup>3</sup>·h) do 690 000 kg/(m<sup>3</sup>·h) i wydajność z 50 do 98 %, dzięki czemu proces stał się efektywny i bardziej opłacalny [93].

W 2011 roku firma Petronas wraz z ośrodkiem badawczym Queens University Ionic Liquid Laboratory Research Centre (QUILL) opracowała proces, w którym ILs są wykorzystywane do wyłapywania Hg z gazu ziemnego. Rtęć reaguje z cieczą jonową, tworząc stabilny anion. Umożliwia to redukcję HG<sub>2</sub> z gazu ziemnego o 20 %mas [94].

Firma Honeywell UOP wdrożyła w 2016 roku technologię firmy Chevron U.S.A. Inc., w której kwasowe ciecze jonowe stosuje się jako katalizatory do produkcji wysokooktanowych składników benzyn. Głównym celem tej technologii było wyeliminowanie toksycznego i niebezpiecznego katalizatora HF. Wprowadzenie ILs do procesu pozwoliło obniżyć temperaturę poniżej 100 °C oraz zmniejszyć 400-krotnie zużycie katalizatora, przy zachowaniu wysokiej wydajności i selektywności otrzymanych produktów [95].

Oprócz tego, pojawiło się wiele instalacji pilotażowych, w których ILs są wykorzystywane w procesach takich jak: alkilowanie benzenu etylenem lub dimeryzacja propenu lub butenów [96]. Pod kierunkiem prof. Chrobok realizowana jest aktualnie

pilotowa instalacja do produkcji  $\epsilon$ -kaprolaktonu w Grupie Azoty, Zakładach Azotowych w Puławach, w której zastosowano ciecze jonowe jako katalizatory [97]. Przykłady zastosowania ILs w przemyśle chemicznym przedstawiłam w tabeli 2.1.

**Tabela 2.1.** Zastosowanie ILs w procesach przemysłowych [85, 98, 99].

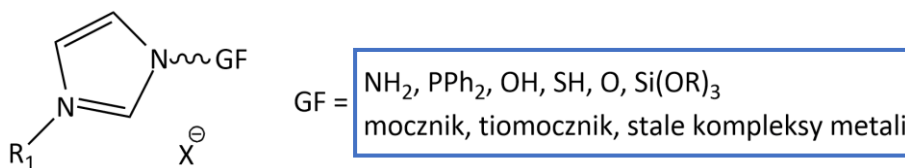
<b>Firma</b>	<b>Proces</b>	<b>Funkcja IL</b>	<b>Skala</b>
<b>Air Products</b>	magazynowanie gazów	stabilizator	przemysłowa
<b>Akzo-Nobel</b>	alkilowanie	katalizator	pilotowa
<b>Arkema</b>	fluorowanie	rozpuszczalnik	przemysłowa
<b>BASF</b>	BASIL - usuwanie kwasu	substancja pomocnicza	przemysłowa
	destylacja ekstrakcyjna	ekstrahent łamiący azeotropy	pilotowa
	chlorowanie	rozpuszczalnik	przemysłowa
<b>BP</b>	alkilowanie	katalizator	pilotowa
<b>Central Glass</b>	sprzęganie	katalizator	pilotowa
<b>Chevron i Honeywell</b>	ISOALKY - alkilowanie	katalizator	przemysłowa
<b>Chevron Phillips</b>	oligomeryzacja olefin	katalizator	pilotowa
<b>Degussa</b>	hydrosililacja	rozpuszczalnik	pilotowa
<b>Eastman Chemical Company</b>	homogenizacja	dodatek	przemysłowa
<b>Eli Lilly</b>	rozszerzanie eterów	katalizator	pilotowa
<b>G24i</b>	ogniwa słoneczne	elektrolit	przemysłowa
<b>IFP</b>	DIFASOL - dimeryzacja olefin	rozpuszczalnik	pilotowa
<b>Iolitec/Wandres</b>	antyseptyczny środek czyszczący	dodatek	przemysłowa
<b>Linde</b>	kompresja cieczy	tłoczenie cieczy	przemysłowa
<b>Nante nergy</b>	baterie cynkowo-powietrzne	elektrolit	przemysłowa
<b>Nohms</b>	baterie litowo-jonowe	elektrolit	przemysłowa
<b>Panasonic</b>	superkondensatory	elektrolit	przemysłowa

<b>PetroChina</b>	Ionikylation proces - alkilowanie	katalizator	przemysłowa
<b>Pionics</b>	ogniwa	elektrolit	przemysłowa
<b>Proionic</b>	sprężanie gazów	smar	przemysłowa
<b>SASOL</b>	metateza i trimeryzacja olefin	katalizator	pilotowa
<b>Scionix</b>	galwanizacja chromu	elektrolit	pilotowa
	elektropolerowanie	elektrolit	pilotowa
<b>Supelco</b>	chromatografia gazowa	faza stacjonarna	przemysłowa
<b>Wien Energie</b>	kompresja cieczy	tłoczenie cieczy	przemysłowa

ILs znalazły również zastosowanie w technikach analitycznych, np. jako dodatki do faz ruchomych w chromatografii cieczowej, czy jako środki zmniejszające lepkość w chromatografii przeciwprądowej. Wysoka lepkość, ciekły stan w szerokim zakresie temperatur oraz zdolność do interakcji z różnymi rozpuszczonymi substancjami to cechy ILs na bazie imidazolu, które czynią je odpowiednimi materiałami do faz stacjonarnych w chromatografii gazowej (GC) [100, 101].

Inne obszary praktycznego zastosowania ILs to: nośniki w membranach ciekłych na podłożu, ekstrakcja jonów metali i cząsteczek organicznych z roztworów wodnych, głębokie odsiarczanie paliw [102]. Jednym z najbardziej interesujących kierunków nad, którym prowadzone są wciąż intensywne badania jest zastosowaniem ILs jako adsorbentów CO<sub>2</sub>/gazów [101, 103]. Przeprowadzono wiele efektywnych badań nad skutecznym wychwyceniem CO<sub>2</sub> przez ILs w celu ograniczenia emisji gazów cieplarnianych do atmosfery, natomiast w dalszym ciągu prowadzone są prace związane z uwolnieniem CO<sub>2</sub> z IL, w celu jego dalszego zastosowania.

Szczególną klasę ILs, określaną jako „specjalistyczne ciecze jonowe” (TSILs, *task specific ionic liquids*) opisał James Davis w 1999 roku (Rysunek 2.6) [104]. TSILs posiadają grupy funkcyjne, które nadają im dodatkowe właściwości, lub zwiększają reaktywność, a co za tym idzie, poszerzają ich funkcjonalność [104]. Znane są przykłady TSILs pełniących rolę rozpuszczalników-ekstrahentów [102] oraz rozpuszczalników-katalizatorów [104]. TSILs były również stosowane jako materiały do baterii lub emulsji o wysokiej stabilności, a także jako nośniki w syntezie organicznej do otrzymywania związków heterocyklicznych [104, 105].



**Rysunek 2.6.** Wielozadaniowe ciecze jonowe (TSILs), GF – grupy funkcyjne [6].

Zastosowanie ILs w syntezie organicznej zmierza w dwóch kierunkach. Pierwszym z nich jest zastąpienie rozpuszczalników organicznych, ze względu na ich unikalne właściwości, a drugim zastąpienie konwencjonalnych kwasów ze względu na ich silne właściwości korozyjne. W porównaniu do powszechnie stosowanych katalizatorów, ILs pozwalają na otrzymywanie oczekiwanych produktów z wyższymi wydajnościami niż w warunkach konwencjonalnych oraz wykazują potencjał do zastosowania ich w procesach ciągłych [88].

Wprowadzenie do syntezy cieczy jonowych pozwoliło na poprawienie obecnych dwufazowych systemów wodno-organicznych. Niedogodnością tych układów jest to, że ligandy muszą być modyfikowane tak, aby zapewnić odpowiednią rozpuszczalność katalizatora w wodzie. Dodatkowo słaba rozpuszczalność niektórych substratów w wodzie powoduje niskie szybkości reakcji, gdyż dyfundują one wtedy wolniej do powierzchni katalizatora. Kolejnym problemem jest fakt, że woda w wielu przypadkach reaguje z metaloorganicznymi katalizatorami ze względu na ich wysoce polarny charakter i powoduje ich dezaktywację, dlatego też reakcje te powinny być prowadzone w ściśle bezwodnych warunkach. Jeżeli zastosujemy ciecze jonowe zamiast wody, to mogą one utworzyć układ ciecz jonowa-rozpuszczalnik organiczny, bez konieczności zmiany lub modyfikacji obu ligandów fazy organicznej [88].

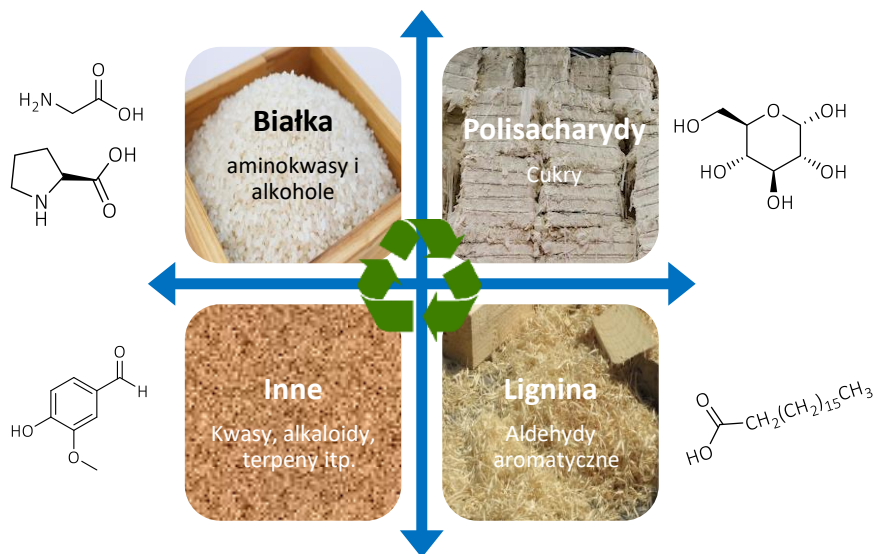
ILs jako katalizatory zastosowano w procesie estryfikacji. Ciecze jonowe o charakterze kwasów Brønsteda na bazie kwasu siarkowego i trietyloaminy z powodzeniem zastosowała grupa prof. Chrobok. Tanie i łatwe w syntezie kwasowe ciecze jonowe użyto do syntezy plastyfikatorów na bazie kwasów octowego [106] i tereftalowego [107] oraz bio-plastyfikatorów na bazie kwasów bursztynowego, adypinowego [108], cytrynowego i mlekowego [109] oraz alkoholi butan-1-olu oraz 2-etyloheksanolu. ILs nie mieszają się z powstałym w wyniku reakcji estrem, natomiast bardzo dobrze rozpuszczają wodę. Estryfikacja jest reakcją równowagową, więc, aby uzyskać produkt z wysoką wydajnością trzeba ją przesunąć w stronę tworzenia się

produktu np. poprzez odbiór jednego z produktów. W przypadku tego rozwiązania to ciecz jonowa wychwytuje powstałą w procesie wodę i powoduje przesunięcie równowagi już w temperaturze 30-60 °C. Dodatkowo powstały ester wytrąca się w postaci odrębnej fazy, a zastosowaną ciecz jonową można zawrócić do kolejnych cykli reakcyjnych. Prace nad powiększeniem skali procesu były prowadzone we współpracy z Grupa Azoty ZAK S.A.

Niemniej jednak badania nad toksycznym wpływem ILs na środowisko naturalne są nadal w trakcie realizacji, a szczególny nacisk położony jest na poszukiwanie biodegradowalnych cieczy jonowych [110].

#### **2.2.4. Ciecze jonowe na bazie surowców naturalnych**

Większość dotychczas syntezowanych i scharakteryzowanych cieczy jonowych zbudowana jest z nieprzyjaznych dla środowiska kationów i anionów zawierających fluor. Dlatego poszukiwane są alternatywne komponenty ILs wśród związków pochodzenia naturalnego, o znanych właściwościach biodegradowalnych i toksykologicznych. ILs zsyntezowane z naturalnych, odnawialnych surowców nazywane są biokompatybilnymi lub zielonymi cieczami jonowymi (Bio-ILs). Prekursorami Bio-ILs mogą być materiały pochodzące z przetwórstwa głównych źródeł odnawialnych takich jak biomasa, którymi są aminokwasy [111], aminoalkohole (cholina [112] i efedryna [113]), cukry, aromatyczne aldehydy czy kwasy karboksylowe (kwas mlekowy i winowy [114]) (Schemat 2.8). Niemniej jednak, przekształcenie związków naturalnych w kationy lub aniony nie jest proste i wymaga modyfikacji, które jednocześnie nie osłabiają odnawialnego charakteru tych związków [115-119].

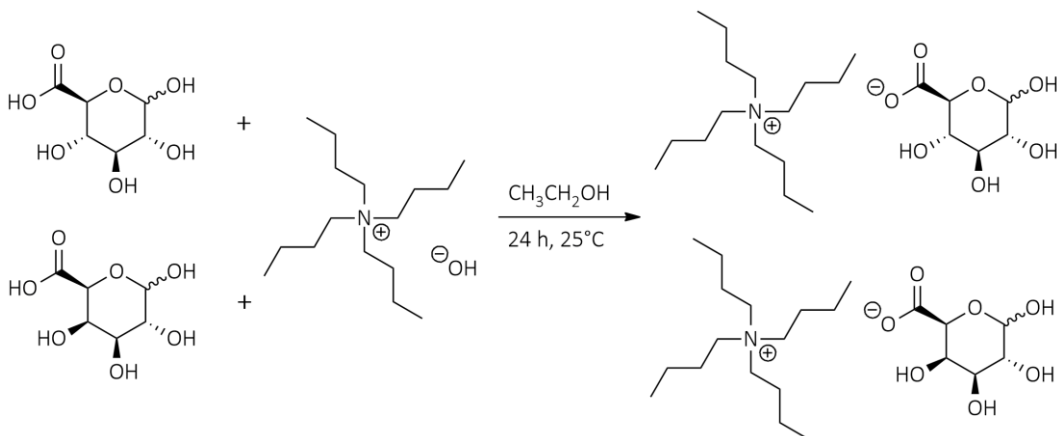


**Schemat 2.8.** Naturalne surowce wykorzystywane do produkcji Bio-ILs.

Cukry, a w szczególności cukry proste (monosacharydy) wydają się być odpowiednimi prekursorami Bio-ILs, ponieważ należą do najpowszechniejszych i stosunkowo niedrogich substancji występujących w naturze. Natomiast dopiero od niedawna wiodą prym w badaniach nad syntezą ILs. W literaturze zostały opisane przykłady cieczy jonowych zawierających ugrupowania cukrowe jako część kationu: ciecze jonowe pochodzące z metylo-D-glukopiranozy [120], triazoliowe ciecze jonowe znakowane glukozą [121], ciecze jonowe otrzymywane z izosorbidu [122], ciecze jonowe mono- i bis-amoniowe z izomannidów [123] oraz ciecze jonowe z jednostką pentofuranozy [124, 125]. Modyfikacje monosacharydów rozpoczęte w 1983 roku zapoczątkowały badania nad syntezą glikozydów, które wykorzystuje się do otrzymywania soli amoniowych, a w następnej kolejności ILs [126]. Dlatego, opisane zostały także przykłady niektórych czwartorzędowych soli amoniowych, pochodnych cukrów, z anionami jodkowymi i bromkowymi [127] oraz jeden przykład tetraalkiloamoniowych cieczy jonowych z grupą cukrową w anionie: ciecze jonowe z kwasów D-galakturonowego i D-glukuronowego [128].

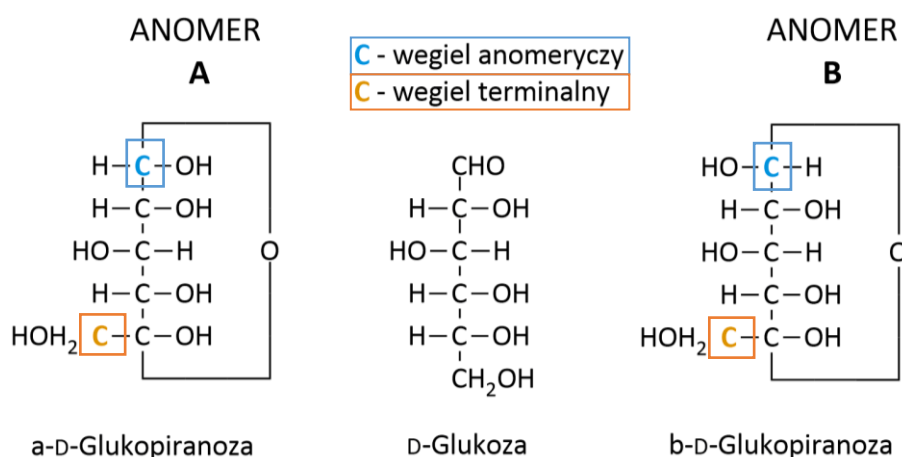
Obecność grup hydroksylowych w strukturach cukrowych ILs sprawia, że są one wysoce koordynującymi rozpuszczalnikami i można je stosować w reakcjach stereoselektywnych i katalizowanych metalem [129]. Dodatkowo, monosacharydy zawierają wiele centrów stereogenicznych, więc wywodzące się z nich ILs zalicza się do chiralnych cieczy jonowych (*CHILs*).

Znane są dwie główne metody syntezy ILs opartych na monosacharydach. Pierwsza z nich polega na modyfikacji cukru w celu wytworzenia związku heterocyklicznego, który następnie poddawany jest czwartorzędowaniu. Z kolei druga metoda polega na aktywowaniu samego monosacharydu i wykorzystaniu go jako czynnika czwartorzędującego trzeciorzędową aminę. Produktami reakcji czwartorzędowania są sole halogenkowe. Aby uzyskać pożądane właściwości, takie jak niższa temperatura topnienia lub wyższa stabilność termiczna, można zastąpić aniony  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  na inne aniony np.  $[\text{NTf}_2]^-$ . Większość przykładów opisanych w literaturze przedstawia wykorzystanie jednostek cukrowych do tworzenia kationów, chociaż mogą pełnić również funkcję anionów [130]. Na schemacie 2.9 przedstawiono syntezę CHILs z kwasu D-galakturonowego oraz D-glukuronowego wobec wodorotlenku tetrabutylamoniowego [131].



**Schemat 2.9.** Otrzymywanie ILs z kwasów cukrowych [132].

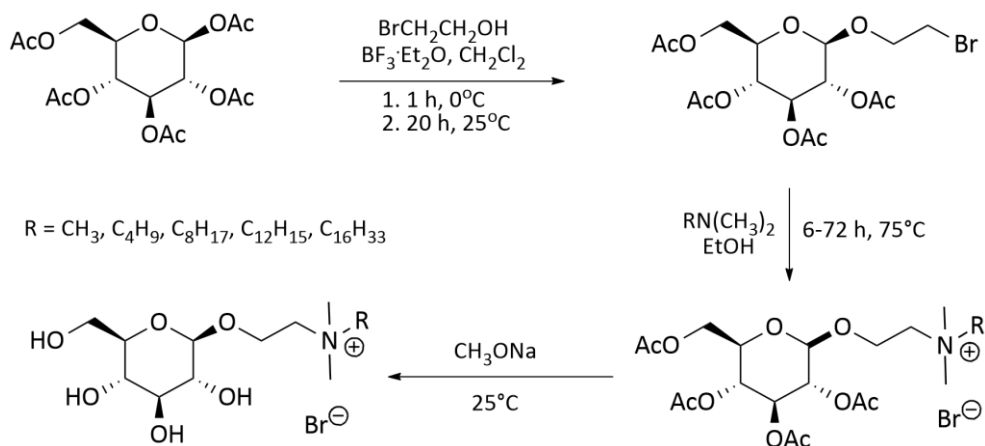
ILs na bazie monosacharydów mogą opierać się na różnych jednostkach cukrowych, takich jak D-fruktoza, D-arabinoza, D-ryboza, D-ksyloza oraz D-galaktoza. Ciekawymi przykładami, są pochodne izoheksydowe takie jak izosorbid i izomanid.



**Schemat 2.10.** Izomery D-glukozy.

Jednym z najbardziej dostępnych monosacharydów jest glukoza, odkryta i wyizolowana przez Marggrafa w 1747 roku. Pionierskie czwartorzędowe sole amoniowe na bazie glukozy otrzymano już w 1910 roku w reakcji bromku 2,3,4,6-tetra-*O*-acetylo- $\alpha$ -D-glukopiranozyli z pirydyną, w obecności fenolu jako katalizatora [133, 134]. Następnie w 1983 roku zaprezentowano ważną modyfikację D-glukozy, polegającą na aktywacji anomerycznej grupy hydroksylowej w pełni zacylowanej glukozie stosując eterat  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  i przyłączając w ten sposób do jednostki cukru bromoetanol. Następnie uzyskany bormek poddawano reakcji czwartorzędowania, uzyskując IL. Zaletą tej metody jest wysoka stereoselektywność reakcji, ponieważ w jej trakcie powstaje jedynie anomer  $\beta$  (Schemat 2.11) [134]. Dzieje się tak, ponieważ glukoza w roztworach wodnych ulega mutarotacji, czyli spontanicznie przechodzi z formy izomeru  $\alpha$  w  $\beta$  (stabilny stosunek to 36:64) (Schemat 2.10). W związku z tym, ciecze jonowe na bazie D-glukozy można otrzymać poprzez modyfikację grup hydroksylowych zlokalizowanych przy anomerycznym lub terminalnym atomie węgla [133, 134].

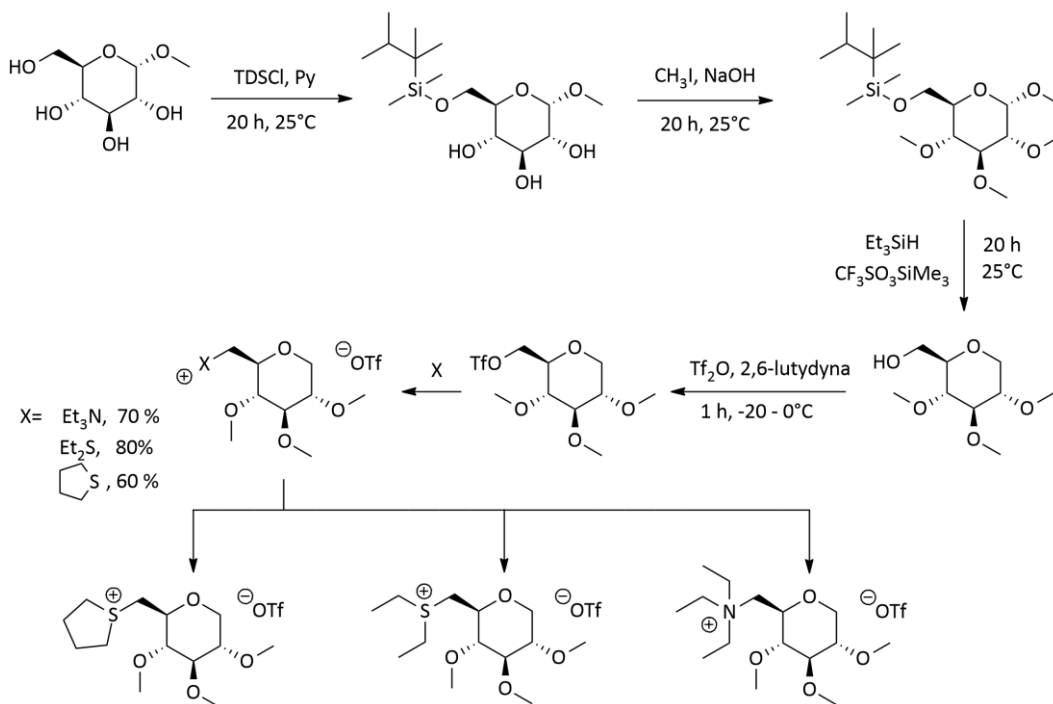




**Schemat 2.11.** Synteza ILs na bazie glukozy [135].

Przykładem modyfikacji D-glukozy na terminalnym atomie węgla są sole otrzymane w 2004 i 2009 roku przez Dmochowską i Pellowską-Januszek. W wyniku reakcji aktywowanych pochodnych D-glukopiranozy z chlorkiem tosyłu w pirydynie otrzymano serię czwartorzędowych, pirydyniowych soli amoniowych z anionem tosyłanowym [136].

CHILs na bazie glukozy jako pierwsza opracowała Poletti w 2007 roku. W roli substratu zastosowano metylo- $\alpha$ -D-glukopiranozę. Terminalną grupę hydroksylową zabezpieczono chlorodimetylo(1,1,2-trimetylopropylo)silanem, a resztę grup jodometanem, żeby obniżyć ich reaktywność. Aby zwiększyć stabilność otrzymanego związku zredukowano tlen znajdujący się w pozycji anomerycznej, a później usunięto eter sililowy za pomocą trietylosilanu oraz trifluorometanosulfonianu trimetylosililu. Powstały eter poddawano reakcji z bezwodnikiem trifluorometylosulfonowym i 2,6-lutydynam otrzymując sól triflanową. Jako produkty końcowe powstały 3 sole, ale tylko jedna z nich (tetrahydrotiofenowa) była cieczą w temperaturze pokojowej (Schemat 2.12) [133]. Uzyskane CHILs zastosowano w syntezie asymetrycznej jako rozpuszczalniki.



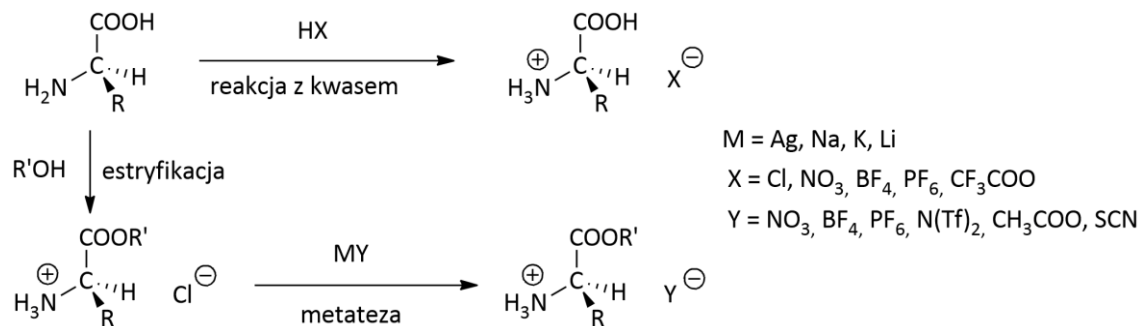
**Schemat.2.12.** Synteza CHILs z glukozy [133].

Kolejnym przykładem ILs opartych na D-glukozie są triazoliowe CHILs opisane w 2013 roku, które otrzymano na dwa sposoby. Pierwszy z nich polegał na reakcji diaceton-D-glukozy z 3-bromo-1-propynem, w wyniku której otrzymano alkinową pochodną glukozy z wydajnością 44%. W drugiej metodzie, otrzymaną pentaacetyloglukozę selektywnie bormowano za pomocą HBr. Kolejnym krokiem było otrzymanie azydku. Przygotowane prekursorzy cieczy jonowych poddawano reakcji addycji z CuI, a następnie przeprowadzano reakcję czwartorzędowania za pomocą jodometanu. Jako produkty końcowe otrzymano trzy różne Bio-ILs dobrze rozpuszczalne w wodzie [137].

Innymi ciekawymi surowcami do syntezy Bio-ILs są nietoksyczne i biodegradowalne aminokwasy (AA). AA reprezentują najczęściej występującą grupę związków w przyrodzie, pochodzącą z hydrolizy białka. Ze względu na ich dużą różnorodność strukturalną umożliwiają syntezę całego spectrum związków o różnych właściwościach, w którym mogą występować w postaci kationu lub anionu [138, 139].

Aminokwasy po raz pierwszy zostały zastosowane do syntezy ILs w 2005 roku [139]. Otrzymano 20 różnych TSILs wynikających z połączenia różnych aminokwasów z kationem imidazoliowym, o właściwościach zależących od grupy funkcyjnej. Następnie

opracowano ILs, w których aminokwasy pełnią rolę kationu [140]. Syntezę przeprowadzono na dwa sposoby, wykorzystując odpowiedni AA lub jego estrową sól (Schemat 2.13).

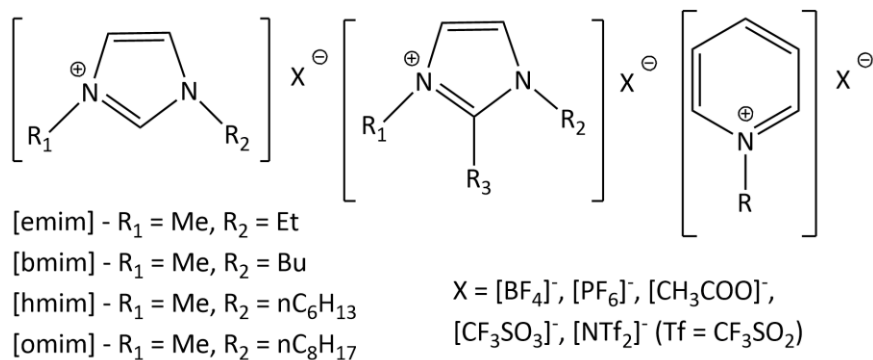


**Schemat 2.13.** Sposób syntezy aminokwasowych ILs.

Jednym z najnowszych przykładów całkowicie biodegradowalnych ILs są ciecze jonowe oparte na D-glukozie, będącej źródłem kationu oraz aminokwasach stanowiących anion [141]. Cukrowo-aminokwasowe ciecze jonowe opracowała dr inż. Alina Brzęczek-Szafran, których syntezę i zastosowanie opisałam w rozdziale 3.1.2 oraz 5.5.

### 2.2.5. Zastosowanie cieczy jonowych w metatezie olefin

Rewolucją wśród innowacyjnych rozpuszczalników dla reakcji katalizowanych metalami są opracowane w 1992 roku przez Wilkes'a i Zaworotko stabilne hydrolytycznie ciecze jonowe oparte na solach 1,3-dialkylimidazoliowych (Rysunek 2.7) [142], które znajdują zastosowanie w procesach takich jak reakcja Dielsa-Aldera, alkilowanie i acylowanie Friedla-Craftsa czy izomeryzacja parafin. W związku z czym, zastosowanie ILs w tak ważnym procesie jakim jest metateza olefin było tylko kwestią czasu [143, 93].



**Rysunek 2.7.** ILs stosowane w metatezie olefin [6].

Reakcje katalizowane przez kompleks metalu zawieszony lub rozpuszczony w ILs są dynamicznie rozwijającym się polem badań nad ILs w metatezie olefin. Znane są trzy podstawowe sposoby prowadzenia reakcji metatezy w obecności ILs [6]:

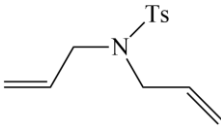
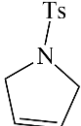
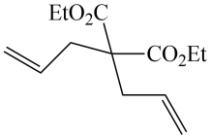
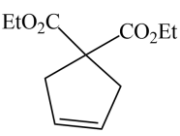
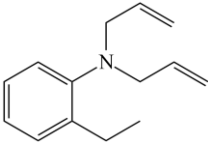
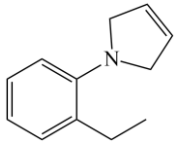
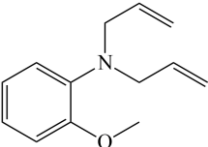
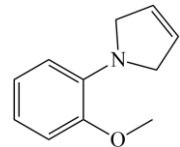
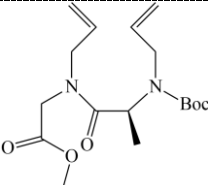
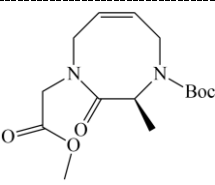
- w samej cieczy jonowej,
- w układzie dwufazowym, składającym się z cieczy jonowej i rozpuszczalnika organicznego
- w rozpuszczalniku organicznym z niewielkim dodatkiem cieczy jonowej jako matrycy wiążącej kompleks metalu.

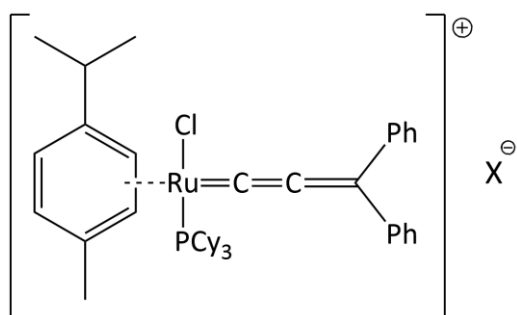
Pierwszą IL zastosowaną w metatezie olefin był [bmim]Cl (bmim – kation 1-butylo-3-metyloimidazolowy). Dokonali tego Chauvin i Olivier-Bourbigou w 1995 roku. W reakcji metatezy pent-2-enu katalizowanej  $W(OAr)_2Cl_4$  zastosowali układ [bmim] Cl- $AlCl_3$ - $EtAlCl_2$ . Katalizator użyty do reakcji został zatrzymany środowisku cieczy jonowej, dzięki czemu można go było łatwo oddzielić poprzez dekantację warstwy węglowodorowej. Fazę IL wraz z katalizatorem zawrócono do kolejnego cyklu [144].

Szereg badań nad praktycznym zastosowaniem ILs w MO jako rozpuszczalników wykonał zespół pod przewodnictwem Buijsmana. Główny celem badań było zmniejszenie ilości rutenu w produkcie końcowym reakcji, dzięki unieruchomieniu związków Ru w cieczy jonowej [145]. Następnie Buijsman zastosował katalizator Gru2 wraz z ILs w reakcjach RCM. Fazę IL+Gru2 udało się 3-krotnie zawrócić, natomiast produkt w dalszym ciągu zawierał duże ilości Ru (1300–1600 ppm). Przykłady przeprowadzonych reakcji przedstawiłam w tabeli 2.2.

Niestety, najpopularniejsze i dostępne handlowo kompleksy Ru lub produkty ich rozkładu migrują z IL do warstwy organicznej, utrudniając ich efektywny zawrót. Aby rozwiązać ten problem zaczęto modyfikować komercyjne katalizatory, wprowadzając do ich struktury odpowiednie jony lub ugrupowania, aby zwiększyć powinowactwo do cieczy jonowej [146, 147]. Jedną z pierwszych modyfikacji katalizatora przeprowadziła firma Bayer wprowadzając do struktury katalizatora anion [TfO]<sup>-</sup> (Rysunek 2.8).

**Tabela 2.2.** Reakcje MO testowane przez zespół Buijsmana [145].

Substrat	Produkt	Warunki reakcji, ilość kat.	Konwersja, %
		80 °C, 1h, 5 %mol Gru2, [bmim][PF <sub>6</sub> ]	100
		80 °C, 1h, 5 %mol Gru2, [bmim][PF <sub>6</sub> ]	100
		80 °C, 1h, 5 %mol Gru2, [bmim][PF <sub>6</sub> ]	75
		80 °C, 1h, 5 %mol Gru2, [bmim][PF <sub>6</sub> ]	73
		80 °C, 1h, 5 %mol Gru2, [bmim][PF <sub>6</sub> ]	75

**Rysunek 2.8.** Struktura katalizator firmy Bayer AG.

Katalizator ten w 2002 r. przetestował zespół Dixneufa w reakcji RCM *N,N*-diallilotosylaminy prowadzonej z wykorzystaniem różnych ILs na bazie kationu [bmim]<sup>+</sup> i anionów [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [TfO]<sup>-</sup>. Reakcje przeprowadzono ze 100% wydajnością w temperaturze pokojowej [148]. Ten sam zespół przeprowadził również pionierską reakcję metatezy w układzie dwufazowym z cieczą jonową. Wyniki uzyskane przy użyciu

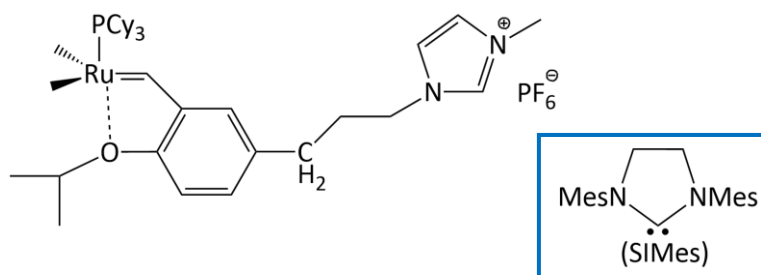
katalizatora firmy Bayer w obecności układu [bmim][BF<sub>4</sub>]-toluen przedstawiono w tabeli 2.3 [149]. Ten sam katalizator zastosowano również w dwufazowym układzie [bdmim][PF<sub>6</sub>]-toluen (bdmim – 1-butylo-2,3-dimetyloimidazol) w reakcji ROMP norbornenu, przeprowadzając 6 skutecznych cykli katalitycznych.

**Tabela 2.3.** Reakcja RCM *N,N*-diallylotosyloamidu w obecności ILs i katalizatora Bayera AG.

Anion katalizatora	Anion rozpuszczalnika	Czas, h	Konwersja, %
[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	5	65
[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	6	75
[TfO] <sup>-</sup>	[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	5	60
[TfO] <sup>-</sup>	[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	5	85
[TfO] <sup>-</sup>	[TfO] <sup>-</sup>	2,5	100
[TfO] <sup>-</sup>	[TfO] <sup>-</sup>	18 <sup>a</sup>	100

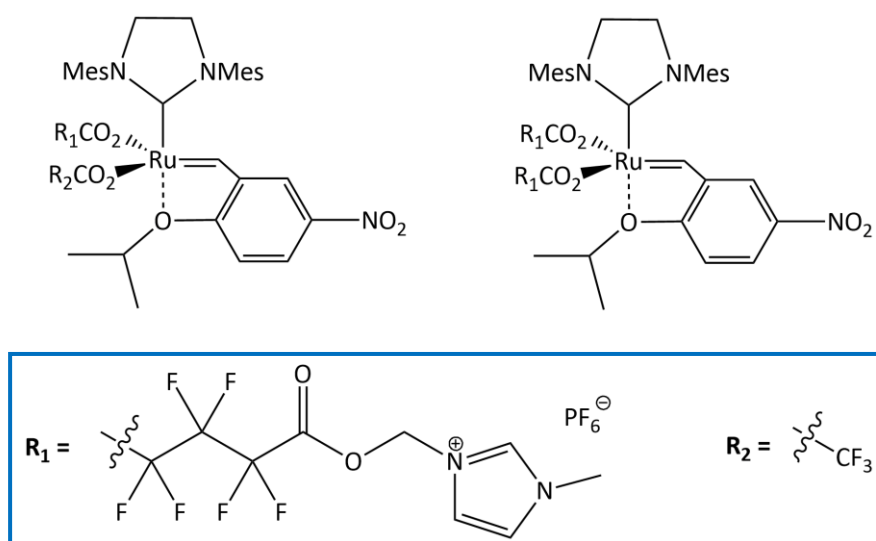
Warunki reakcji: 80 °C, kat. 2,5 %mol; <sup>a</sup> temperatura pokojowa.

Kolejnym kamieniem milowym w zastosowaniu cieczy jonowych w metatezie olefin było wprowadzenie do struktury katalizatora fragmentu naśladującego IL. Mauduit i Guillemain przyłączyli ugrupowanie imidazoliowe do katalizatora Hoveydy z ligandem 2-izopropoksybenzylidenowy (Rysunek 2.9). Katalizator przygotowany przez zespół z Francji i USA zastosowano w reakcji RCM *N,N*-diallilotosyloaminy w obecności cieczy jonowej [bmim][PF<sub>6</sub>]. Zmodyfikowany katalizator wykazał wyższą aktywność niż klasyczne katalizatory Gru1 i HG2 oraz można go było efektywnie zastosować w 10 cyklach reakcyjnych [6]. Zaproponowane w późniejszych latach modyfikacje katalizatora oraz zmiana cieczy jonowej [bmim][PF<sub>6</sub>] na [bmim][NTf<sub>2</sub>] poprawiło ruchliwość katalizatora, a wprowadzenie dwufazowego układu [bmim][NTf<sub>2</sub>]-toluen ułatwiło dodatkowo separację produktu, czego skutkiem były niskie zawartości Ru (1-22 ppm) [150].



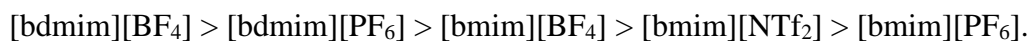
**Rysunek 2.9.** Katalizator Mauduita i Guillemaina [60].

Grela i Mauduit wprowadzili do MO wiele nowych katalizatorów rutenowych, w tym również opartych na cieczach jonowych, m.in. opisali nową rodzinę katalizatorów modyfikowanych ILs z kationem pirydyniowy [151]. Modyfikacji cieczą jonową poddano również nitro-katalizator Greli, aby poprawić jego rozpuszczalność w [bmim][BF<sub>4</sub>] i otrzymano dwie nowe pochodne (Rysunek 2.10). Fragmenty ILs przyłączono bezpośrednio do rutenu zamiast do części benzylidynowej, aby umożliwić skuteczny odzysk katalizatora [152].



**Rysunek 2.10.** Katalizator nitro-Grela modyfikowany ILs [6].

ILs znalazły także zastosowanie w MO wykorzystywanej do otrzymywania surowców oleochemicznych. Badania przeprowadzone przez Thomasa i Marveya nad metatezą oleinianu metylu wykazały, że aktywność katalizatora Gru1 zmienia się w zależności od struktury cieczyjonowej w kolejności zgodnej z nierównością:



Wydajności i selektywności (>99 %) reakcji prowadzonych w ILs były wyższe niż przy zastosowaniu standardowych rozpuszczalników takich jak np. dichlorometan, nawet w temperaturze pokojowej [47].

Na początku ILs były stosowane w MO głównie w procesach homogenicznych. Opracowane systemy katalityczne na bazie ILs miały być rozwiązaniem wiele problemów metatezy takich jak: zawrót lub odzysk cennego katalizatora rutenowego oraz zanieczyszczenie produktu związkami rutenu. Niestety, nie we wszystkich przypadkach

udało się wyeliminować zanieczyszczenie produktu związkami Ru, uprosić sposób wydzielanie katalizatora i produktu czy przeprowadzić efektywny zawrót katalizatora [153].

#### **2.2.6. Przyszłe kierunki i rozwój cieczy jonowych w metatezie olefin**

W większości badań prezentowanych w literaturze zastosowanie cieczy jonowych w metatezie doprowadziło do znacznego zwiększenia reaktywności, wydajności i szybkości reakcji [154]. Możliwość projektowania ILs otwiera perspektywę na nową generację rozpuszczalników o ulepszonych właściwościach ekologicznych i szerszym zastosowaniu przemysłowym [155]. Zdolność do manipulowania strukturą i funkcją cieczy jonowych daje nieograniczone możliwości w tworzeniu nowych związków [156].

Ostatnie osiągnięcia w metatezie olefin przewidują wielką przyszłość dla „zielonej metatezy” w cieczach jonowych w badaniach naukowych, a także w zastosowaniach przemysłowych i farmaceutycznych. Pomimo tak wielu zmian w katalizowanej metalem metatezie, nadal istnieje wiele krytycznych obszarów, które wymagają modyfikacji. W dalszym ciągu synteza bardziej wytrzymałych i aktywnych katalizatorów, które można łatwo przygotować wymaga uwagi, a także wytwarzanie katalizatorów, które mogłyby kontrolować selektywność reakcji pozostaje wyzwaniem. Wiele reakcji metatezy daje pożądane produkty, ale duże ilości katalizatora stosowane, aby uzyskać wydajny i opłacalny proces są również kwestionowane. Dlatego tak wyjątkowe i uniwersalne ciecze jonowe mogą być podstawą do opracowania nowych układów katalitycznych w reakcjach metatezy [157].

Pomimo wielu zalet i korzyści jakie dało wprowadzenie ILs do MO istnieją pewne bariery i ograniczenia. Jednym z niezwykle istotnych ograniczeń stosowania cieczy jonowych w metatezie jest często ich wysoki koszt uzależniony od budowy kationu i anionu oraz skali produkcji. ILs zazwyczaj są droższe niż rozpuszczalniki organiczne [158], a skomplikowane metody ich oczyszczania, ze względu na nielotność i niskie temperatury topnienia, są dodatkowym czynnikiem powodującym wzrost kosztów. Poważną przeszkodą do stosowania cieczy jonowych na skalę przemysłową jest brak danych toksykologicznych, właściwości fizyko-chemicznych oraz biodegradacji [159]. Ponadto oczyszczanie dostępnych obecnie cieczy jonowych przed zawrotem do kolejnego cyklu sprowadza się do przemycia wodą lub lotnymi rozpuszczalnikami



organicznymi, które są toksyczne dla środowiska. Niemniej jednak, niektóre stałe zanieczyszczenia nadal są absorbowane przez ILs i ciężko je wyeliminować stosując standardowe metody. Rozwiązaniem może być poddanie ILs ekstrakcji nadkrytycznej lub separacji membranowej [153].

Dodatkowo ciecze jonowe bardzo często są bardziej lepkie niż konwencjonalne rozpuszczalniki, co stanowi problem przy zastosowaniu ich na dużą skalę [160, 161]. Wysokie lepkości mogą prowadzić do zmniejszenia szybkości reakcji organicznych, w związku z tym konieczne jest zastosowanie wyższych temperatur i zmiana struktury IL, w celu jej obniżenia [153].

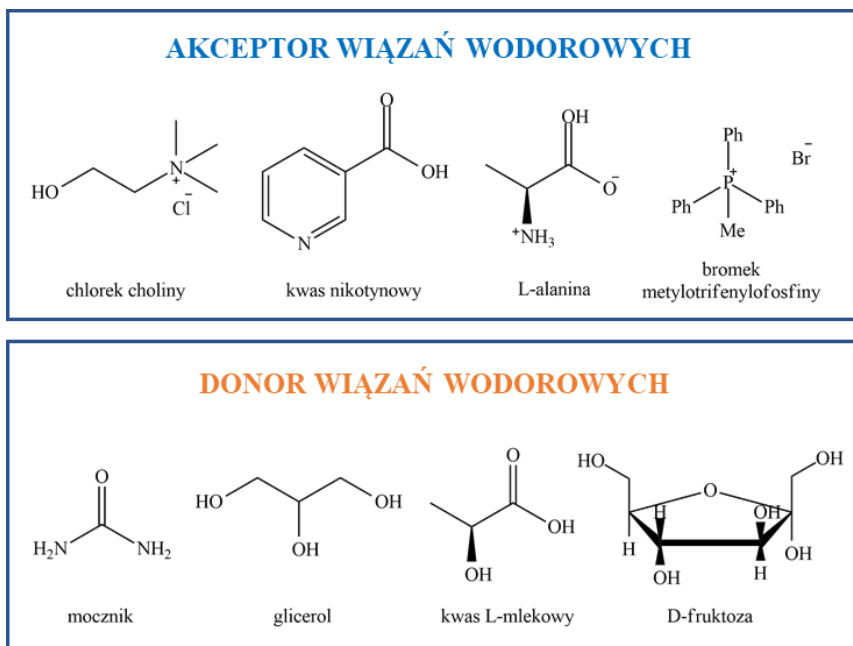
### 2.2.7. Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne (DES) w metatezie olefin

Rozpuszczalnikami głęboko eutektycznymi (DES) nazywamy mieszaninę dwóch lub kilku składników zmieszanych w odpowiednim stosunku o temperaturze topnienia niższej niż temperatura topnienia każdego pojedynczego składnika. DES w temperaturze niższej niż 100°C są ciekłe, a większość z nich jest cieciami już w temperaturze pokojowej [162, 163]. Ponieważ wykazują właściwości podobne do ILs, zaliczane są do grupy cieczy jonowych. Niemniej jednak, są tańsze w produkcji (łatwiejsza synteza, niższy koszt surowców), mniej toksyczne oraz ulegają biodegradacji (Schemat 2.14).



**Schemat 2.14.** Porównanie właściwości DES i ILs [164].

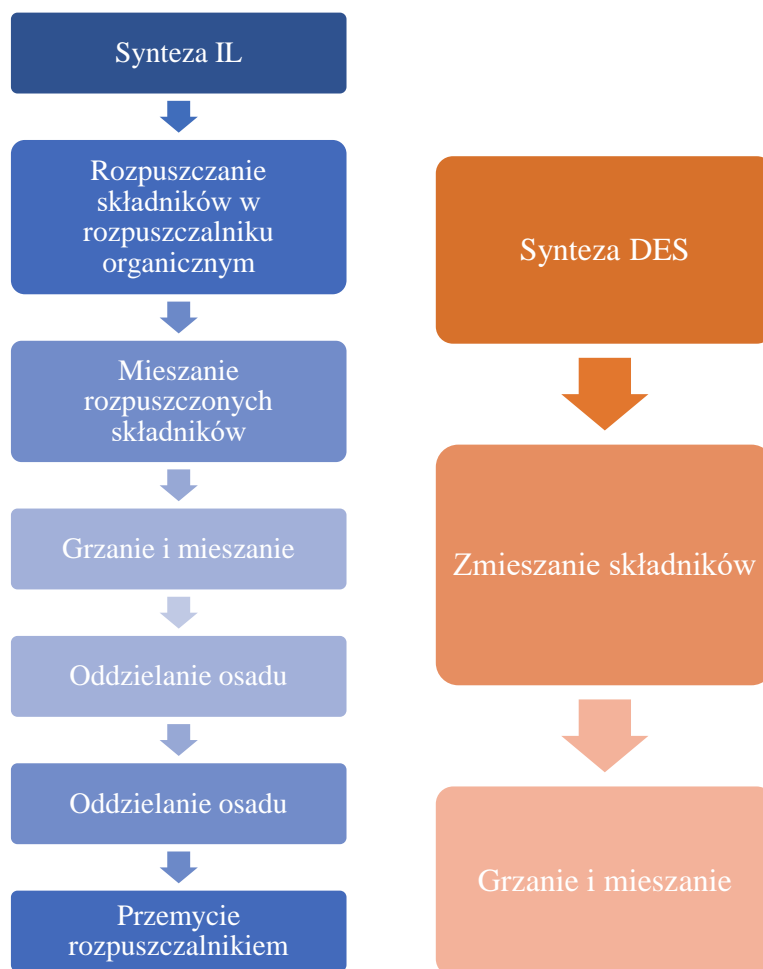
Najpopularniejszymi DES są te oparte na chlorku choliny (ChCl), kwasach karboksylowych i innych donorach wiązań wodorowych takich jak: mocznik, glicerol, kwas cytrynowy lub kwas bursztynowy. Przykłady stosowanych akceptorów i donorów wiązań wodorowych do syntezy DES przedstawiono na rysunku 2.11.



**Rysunek 2.11.** Struktury akceptorów i donorów wiązań wodorowych.

Wśród ILs i DES możemy wyróżnić jeszcze jedną podgrupę związków, naturalne rozpuszczalniki głęboko eutektyczne (NADES). Przykłady stabilnych NADES opartych na naturalnych związkach takich jak kwasy organiczne, aminokwasy lub cukry po raz pierwszy opisał Dai i jego zespół [165, 166].

DES lub NADES otrzymywane są poprzez kompleksowanie donora i akceptora wiązań wodorowych. Spadek temperatury topnienia całej mieszaniny, w stosunku do temperatury topnienia poszczególnych składników wynika z zachodzącej delokalizacji ładunku [167]. Mieszaniny głęboko eutektyczne można otrzymać w łatwy sposób z mieszaniny dwóch stałych składników, które podgrzewane są do wcześniej ustalonej temperatury [168], co stanowi przewagę nad cieczami jonowymi. Porównanie sposobów syntezy ILs i DES przedstawiono na rysunku 2.12. Podstawowe związki, z których tworzy się DES, ich stosunek i czystość (np. zawartość wody), wpływają nie tylko na temperaturę topnienia, ale także na właściwości fizyczne takie jak lepkość i przewodność, a tym samym umożliwiają dostosowanie DES do konkretnych zastosowań.



**Rysunek 2.12.** Ścieżki syntezy DES i ILs [164].

Aktualnie DES są wykorzystywane głównie jako rozpuszczalniki i ekstrahenty w takich dziedzinach naukowych jak chemia fizyczna i analityczna, materiałoznastwo, elektrochemia, medycyna czy biokataliza. Próbuje się je również stosować do wychwytywania CO<sub>2</sub>. Ponieważ nie są jeszcze dobrze poznane i zcharakteryzowane to w dalszym ciągu pozostaje wiele obszarów badawczych, w które mogą zostać potencjalnie zastosowane [169].

W literaturze nie można znaleźć zbyt wielu zastosowań DES w metatezie olefin. Jednym z przykładów jest użycie DES na bazie chlorku choliny oraz glicyny lub mocznika w reakcji homometatezy styrenu. Reakcje prowadzono w obecności katalizatora Gru1 lub Gru2. Zastosowanie układu chlorek choliny:glicyna w stosunku 1:2, umożliwiło przeprowadzenie reakcji w 50 °C ze stopniem konwersji 95 % [170].

### 2.3. Metateza olefin w i „na” wodzie

W ostatnich latach woda jako nietoksyczny i niepalny, a więc bezpieczny dla środowiska, tani i łatwo dostępny rozpuszczalnik, stała się bardzo atrakcyjnym medium reakcyjnym dla procesów MO [171] oraz wielu innych reakcji, które są katalizowane przez kompleksy metali przejściowych [172]. Rosnące zainteresowanie prowadzenia reakcji metatezy z udziałem białek oraz przekształcania innych polarnych cząsteczek (często biologicznie aktywnych) dobrze rozpuszczalnych w wodzie, jest siłą napędową rozwoju MO w roztworach wodnych [173, 174].

Pierwsze próby przeprowadzenia metatezy w wodzie wykonano na reakcji ROMP pochodnych 7-oksanoornobornenu w obecności hydratów  $\text{RuCl}_3$  lub  $\text{OsCl}_3$  [175]. Reakcje te przebiegały z długimi czasami inicjacji w rozpuszczalnikach organicznych. Novak i Grubbs zaobserwowali, że całkowite wykluczenie wody miało odwrotny skutek do oczekiwanego, ponieważ woda działała jako kokatalizator i skróciła okres inicjacji. W dalszych badaniach odkryli, że gdy woda była używana jako jedyny rozpuszczalnik, masa cząsteczkowa produktu polimeryzacji wzrosła czterokrotnie [176]. Te same zależności obserwowano, gdy jako katalizator zastosowano  $\text{Ru}(\text{OTs})_2(\text{H}_2\text{O})_6$  [177].

Zastosowanie wody jako rozpuszczalnika niesie ze sobą wiele zalet. Natomiast niska rozpuszczalność w wodzie dostępnych handlowo katalizatorów rutenowych oraz hydrofobowość większości alkenów i dienów stosowanych w metatezie stanowią poważną przeszkodę dla tego rozwiązania [178]. Można wyróżnić kilka skutecznych strategii, które umożliwiają wydajne przeprowadzenie MO w roztworach wodnych, wodno-alkoholowych lub czystej wodzie:

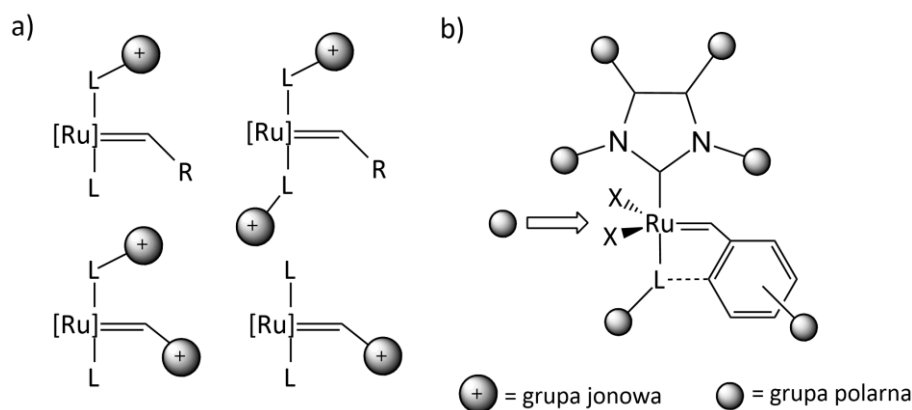
- zastosowanie katalizatorów metatezy rozpuszczalnych w wodzie,
- zastosowanie surfaktantów, tworzących wodno-organiczne emulsje,
- zastosowanie modyfikowanych katalizatorów, które są jednocześnie surfaktantami.

Najprostszym sposobem przeprowadzenia MO w wodzie jest dodanie w odpowiedniej ilości współrozpuszczalnika organicznego mieszającego się z wodą oraz rozpuszczającego katalizator i substrat. Niemniej jednak, zastosowanie zwykłych nierozpuszczalnych w wodzie katalizatorów metatezy w warunkach wodnych jest często ograniczone lub niemożliwe [178].

Koncepcja jednorodnego roztworu wodnego polega na zwiększeniu rozpuszczalności nierozpuszczalnych lub trudno rozpuszczalnych w wodzie reagentów i katalizatorów. Sposób prowadzenia metatezy „na wodzie” może mieć pozytywny wpływ na szybkość i selektywność reakcji. Jedną z przyczyn tego jest „efekt hydrofobowy”. Zasadniczo oddziaływanie cząsteczek w wodzie można podzielić na trzy różne sposoby solwatacji: solwatację jonową, solwatację wiązaniami wodorowymi i solwatację hydrofobową. Wszystkie 3 metody łączy to, że po wprowadzeniu innych cząsteczek do sieci wodnej, orientacja cząsteczek wody jest zaburzona. Podczas gdy, celem cząsteczek hydrofobowych i wody jest minimalny kontakt między sobą. Aby to zrealizować, wokół niepolarnych składników tworzy się skupisko cząsteczek wody, co skutkuje wyższym (lokalnym) stężeniem i wyższym ciśnieniem w wodzie [179, 180].

Innym, skutecznym sposobem przeprowadzenia MO w wodzie jest zastosowanie promieniowania mikrofalowego lub ultradźwiękowego, zamiast prostego mieszania mechanicznego. Prowadzenie reakcji metatezy w reaktorze mikrofalowym stało się korzystną metodą skracającą czas reakcji oraz zwiększającą wydajność i selektywność produktu [181, 182].

Aby poprawić aktywność katalizatorów Ru w wodzie, a tym samym poprawić kontrolę całej reakcji, opracowano katalizatory na bazie rutenu rozpuszczalne w wodzie, wprowadzając grupy jonowe jako ligandy lub do ugrupowania karbenowego (Rysunek 2.13a). Innym sposobem może być wprowadzenie grup polarnych lub polimerów hydrofilowych do struktury katalizatora (Rysunek 2.13b). Jest to idealne rozwiązanie dla reakcji metatezy, w której biorą udział rozpuszczalne w wodzie reagenty [179].

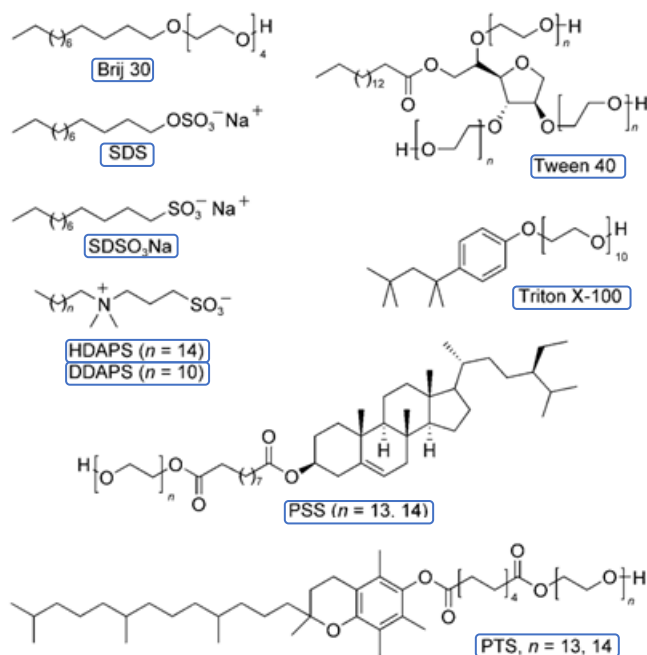


**Rysunek 2.13.** Potencjalne pozycje wprowadzenia a) grup jonowych lub b) grup polarnych [179].

W celu usprawnienia przebiegu metatezy olefin hydrofobowych reagentów prowadzonej w wodzie stosuje się również różnego rodzaju dodatki, takie jak np. surfaktanty. Prosta i dobrze znana metoda prowadzenia heterogenicznych reakcji w wodzie opiera się na budowaniu sferycznych agregatów, tak zwanych wodnych miceli. Tworzenie miceli amfifilów zależy od kilku warunków: długości hydrofobowego łańcucha alkilowego (>10 atomów C), krytycznego stężenia micelizacji oraz temperatury. Istnieją różne sposoby agregacji amfifilów, które prowadzą do monowarstw na granicy woda-powietrze lub „kapsuł” wprowadzonych do wody z hydrofobowym ogonem wewnątrz i hydrofilową głową na granicy, takich jak kule, pręciki, robaki i pęcherzyki. W porównaniu ze stężeniem w całej fazie wodnej, micelle mogą pełnić rolę gospodarza dla hydrofobowych składników w wodzie, a tym samym zwiększać stężenie reagentów. Może to prowadzić do przyspieszenia reakcji i poprawy selektywności [179].

Najczęściej stosowaną metodą prowadzenia metatezy w wodzie w układzie heterogenicznym jest prowadzenie jej w emulsjach wodnych. Na początku badania związane z zastosowaniem środków powierzchniowo-czynnych koncentrowały się na reakcjach ROMP prowadzonych w obecności katalizatorów Grubbsa. Uzyskane obiecujące wyniki były powodem, dla którego zbadano skuteczność tego układu w reakcjach takich jak CM lub RCM [179].

Dodanie do reakcji środka powierzchniowo-czynnego umożliwia skuteczne przeprowadzenie MO w wodzie, nawet dla hydrofobowych alkenów. Przykładami surfaktantów stosowanymi w MO są dodecylosulfonian sodu (SDS) [183], katalizator przeniesienia fazowego np. bromek dodecylotrimetyloamoniowy (DTAB) [184], Brij 30, Tween 40, Triton X-100 30, a także ostatnio popularny i dostępny handlowo diester kwasu sebacynowego na bazie  $\alpha$ -tokoferolu (PTS) [185] oraz surfaktanty o bardziej złożonej strukturze, takie jak kaliksareny [186] lub dendrymery [187] (Rysunek 2.14).



**Rysunek 2.14.** Przykłady surfaktantów stosowanych w MO [178].

Przykładem reakcji CM prowadzonej w środowisku wodnym jest homometateza wielofunkcyjnej złożonej cząsteczki wankomycyny opracowana przez zespół Nicolaou. Strategia z użyciem w pełni rozpuszczalnego w wodzie katalizatora zawiodła w reakcji otrzymywania dimerów wankomycyny. Proces metatezy wymagał zastosowania układu dwufazowego (woda/DCM, 95:5, v/v) oraz surfaktantu DTAB [188].

Davis i Sinou zastosowali katalizator Gru1 w RCM diallilomalonianu dietylu prowadzonej w wodzie, w obecności kilku różnych środków powierzchniowo-czynnych. Zastosowanie katalizatora Grubbsa umożliwiła osiągnięcie 51% konwersji substratu w wodzie w warunkach obojętnych, natomiast wprowadzenie SDS do tego samego układu SDS spowodował, że konwersja reakcji wzrosła do 97%. Natomiast surfaktanty obojętne (Brij 35 i Tween 40), obojniczojonowe (HDAPS i DDAPS), kationowe (CTAHSO<sub>4</sub>) i pochodne SDS (SDSO<sub>3</sub>Na) nie mają wpływu na konwersje w porównaniu z reakcją metatezy prowadzoną bez środka powierzchniowo-czynnego [183].

Pomimo tego, że utworzone micelle można scharakteryzować pod względem kształtu, wielkości i funkcjonalności, a także można określić równowagę hydrofilowo-lipofilową substancji amfifilowych (względną ilość składnika hydrofilowego

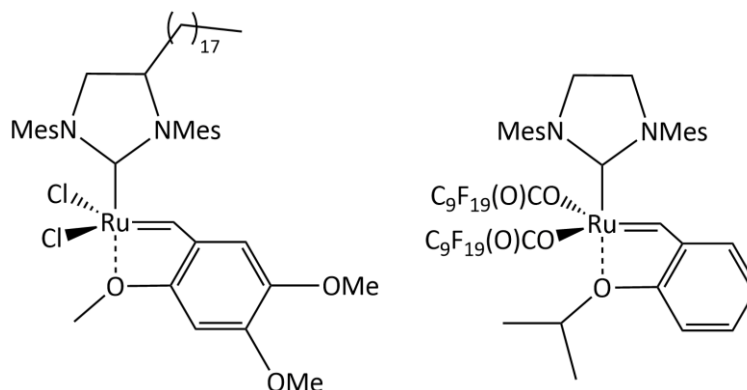
do lipofilowego), trudno jest przewidzieć idealny środek powierzchniowo-czynny [189, 190].

Próbie zbadania mechanizmu reakcji metatezy prowadzonej w wodnych micelach podjęli Charnay i Colacino. Przebieg reakcji RCM monitorowali za pomocą pomiarów  $^1\text{H}$  NMR. Do reakcji RCM hydrofobowych substratów z modyfikowanym katalizatorem Gru1, wybrano kationowe środki powierzchniowo-czynne (PTS). Podczas monitorowania reakcji woda i reagenty tworzyły bez dodatku środka powierzchniowo-czynnego układ dwufazowy, natomiast dodanie surfaktantu prowadziło do solubilizacji substratu w micelach. Środek powierzchniowo-czynny z dodatnio naładowanymi główkami gromadzi się na powierzchni katalizatora, co wskazuje bardziej na zaadsorbowaną warstwę środka powierzchniowo-czynnego niż na strukturę micelną. W wodzie reagenty i katalizator stykają się, w wyniku czego powstaje produkt. Produkty cykliczne nie zostały wykryte w micelach, więc prawdopodobnie produkt opuszcza micelę w kierunku głównego rozpuszczalnika [191].

Katalizatory, które są jednocześnie surfaktantami nazywane są „katsurf” od słów katalizator i surfaktant. Jest to trzecia strategia prowadzenia reakcji metatezy w środowisku wodnym, ale w literaturze nie ma wielu przykładów tego typu inicjatorów. Wyniki to ze skomplikowanej procedury modyfikacji lub syntezy tego typu kompleksów. Reakcje zachodzące w micelach mogą przebiegać na różne sposoby, ponieważ aktywna cząsteczka katalizatora może znajdować się w części hydrofilowej lub hydrofobowej, co ma wpływ na położenie aktywnego centrum reakcyjnego (na peryferiach miceli lub w jej centrum) [192].

Weteranami w modyfikowaniu katalizatorów, którzy opracowali szczeroką grupę katsurfów do reakcji metatezy są zespoły Mingotaua i Greli. Badacze opracowali bliźniacze kompleksy rutenu pierwszej i drugiej generacji, zawierające długie podstawniki alkilowe. Kolejną modyfikacją szkieletu katalizatora była wymiana obu ligandów anionowych w katalizatorze HG2 wykonana przez zespół Mingotaua [193, 194] (Rysunek 2.15).





**Rysunek 2.15.** Katsurfs opracowane przez Mingotauda i Grełę [179].

Metateza olefin prowadzona w wodzie ma obiecującą przyszłość w świetle rosnącego zapotrzebowania na przyjazne dla środowiska procesy katalityczne. Użycie katalizatorów rozpuszczalnych w wodzie, jak również zastosowanie układów heterogenicznych, pozwala na skuteczne przeprowadzenie reakcji metatezy (RCM, CM, ROMP) w czystej wodzie lub w roztworach wodnych. Niemniej jednak wiele problemów w dalszym ciągu pozostaje do rozwiązania, jak np. zawrót fazy wodnej zawierającej katalizator czy niska selektywność E/Z.

## 2.4. Kataliza heterogeniczna w metatezie olefin

Obecnie jest coraz więcej doniesień naukowych na temat metatezy olefin prowadzonej w układzie heterogenicznym, a komercyjnie dostępne katalizatory I i II generacji osadzone są na stałych nośnikach. Celem tych działań jest umożliwienie ich łatwego odzysku i efektywnego recyklingu w kilku cyklach reakcji. Przegląd literaturowy przygotowany przez Selsa wykazał, że oprócz pozytywnego wpływu immobilizacji na aktywność i stabilność katalizatorów, może ona również wpływać na selektywność pożądanego produktu [195].

### 2.4.1. Katalizatory heterogeniczne

Katalizator można najprościej zdefiniować jako materiał, którego obecność w mieszaninie reakcyjnej zwiększa szybkość reakcji, a proces zwiększania szybkości reakcji nazywany jest katalizą [196]. Katalizę można podzielić na dwie kategorie: homogeniczną (układ jednofazowy) i heterogeniczną (układ dwufazowy, gdzie faza reagentów różni się od fazy katalizatora) [196, 197]. Dużą zaletą układów jednofazowych

jest łatwość identyfikacji poszczególnych elementów składowych, a co za tym idzie – przewidywanie mechanizmów reakcji [197]. W przypadku katalizy heterogenicznej proces katalityczny zachodzi bezpośrednio na granicy faz lub w jej bliskim sąsiedztwie [196]. Zbadanie dokładnego mechanizmu reakcji jest trudne, ze względu na ich złożoność strukturalną, skomplikowane procesy dyfuzji, adsorpcji i absorpcji [197, 198]. Niemniej jednak wielkotonażowa, przemysłowa produkcja większości chemikaliów zarówno organicznych (np. polimery), jak i nieorganicznych (amoniak, kwas siarkowy) opiera się na zastosowaniu stałych, heterogenicznych katalizatorów [199, 200]. Preferowane zastosowanie katalizatorów heterogenicznych wyjaśnia w swojej publikacji Ong, wymieniając jako główne powody stabilność, niższe koszty operacyjne, łatwą separację katalizatora z mieszaniny reakcyjnej oraz możliwość usprawnienia procesu [198].

#### **2.4.2. Heterogeniczna struktura katalizatora**

Zgodnie z opisem przedstawionym przez Bauera katalizator heterogeniczny składa się z trzech głównych elementów składowych: fazy aktywnej, promotorów i nośnika [197].

Faza aktywna to element katalizatora biorący udział w reakcji chemicznej wpływający na jego aktywność [196, 197]. Wśród składników aktywnych opisanych w literaturze można znaleźć związki takie jak kwasy Lewisa ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , zeolity), jony karboniowe, tlenki metali i niemetali oraz metale bloku d [197].

Główną funkcją promotorów w katalizatorach heterogenicznych jest wzmacnianie pewnych szczególnych właściwości fazy aktywnej lub nośnika, takich jak zwiększanie ogólnej kwasowości katalizatora (np. HCl) i stabilności termicznej ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) lub zapobieganie spiekaniu (MgO) [197, 201]. Same promotory nie wykazują aktywności katalitycznej [196], a ich mechanizmy działania są indywidualne i często nieznane [197], jednak ich obecność ma znaczący wpływ na działanie katalizatora [201].

Nośnik jest elementem zapewniającym stabilność mechaniczną katalizatora. Chociaż może pełnić rolę fazy aktywnej, to jego główną rolą jest uzyskanie jak największej powierzchni właściwej, na której można zdyspergować składnik aktywny [197]. Kluczowe znaczenie ma dobór oddziaływań między nośnikiem a fazą aktywną, optymalizacja ich stosunku oraz temperatury pracy [197]. Ważnym czynnikiem przy doborze nośnika jest jego obojętność chemiczna. Idealne nośniki nie powinny prowadzić

do katalizy niepożądanych reakcji ubocznych, jednak wśród powszechnie stosowanych nośników można znaleźć przykłady nośników reaktywnych np.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [197, 201]. Ze względu na dużą porowatość, a więc dużą powierzchnię właściwą oraz wysoką odporność termiczną i mechaniczną wśród najczęściej spotykanych materiałów stosowanych jako nośniki wyróżnia się tlenki ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) oraz glinokrzemiany (zeolity) (Tabela 2.4) [197, 202].

**Tabela 2.4.** Zestawienie wybranych nośników katalizatorów heterogenicznych [203].

Nośnik	Pow. Właściwa, [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	160-300
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	5-10
Glinokrzemiany	<180
Krzemionka	200-1000
$\text{TiO}_2$	40-200
Węgiel aktywny	600-1200
Tworzywa ceramiczne	0.5-1.0
Ziemia okrzemkowa	<200
Iły	50-300
Zeolity	300-600

Jednak w ostatnich latach uwagę naukowców przyciągają materiały nanowęglowe (od nieskazitelnego węgla aktywnego, sadzy, grafenu, nanorurek węglowych, nanowłókien węglowych, po węglowe kserożele i aerożele) (Tabela 2.5) [202, 204, 205], które posiadają dużą powierzchnię właściwą, a także wyróżniają się wysoką stabilnością chemiczną i fizyczną. Ich wybór jest korzystny również z przemysłowego punktu widzenia, ponieważ można nadawać im dowolne kształty [205].

**Tabela 2.5.** Rodzaje nośników węglowych [206].

Nośnik		Powierzchnia właściwa [m <sup>2</sup> /g]	
Węgiel aktywny		800-1200	
Sadza	standardowa	100-1500	
	grafityzowana	60-300	
Grafit		10-50	
Nanostrukturalny węgiel	CNT	SWCNT	1587
		MWCNT	400
	inne	Węgłe mikro i nonoporowate	10

### 2.4.3. Nanorurki węglowe

Materiałem węglowym o największej powierzchni właściwej są nanorurki węglowe CNT (ang. *carbon nanotubes*). CNT to quasi-jednowymiarowa, zhybrydyzowana sp<sup>2</sup> forma alotropowa węgla o cylindrycznym kształcie, odkryta przez Sumio Iijima w 1991 roku [207, 208]. Nazywane są również arkuszami grafenu, ponieważ przypominają jego zwinięte warstwy [208]. CNT dzielą się na dwa typy: jednościenne nanorurki węglowe SWCNT (ang. *single-wall carbon nanotubes*) i wielościenne nanorurki węglowe MWCNT (ang. *multi-walled carbon nanotubes*) [209]. SWCNT zbudowane są z pojedynczej warstwy grafenowej, natomiast MWCNT składają się z kilku warstw grafenowych o identycznym kształcie, ułożonych w odstępach podobnych jak w graficie. Mają dużą powierzchnią właściwą ok. 1600 m<sup>2</sup>/g w stosunku do np. popularnego Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (350 m<sup>2</sup>/g) oraz charakteryzują się wysoką stabilnością mechaniczną, chemiczną i termiczną wśród innych nośników węglowych. Dodatkowo, podczas produkcji CNT można kontrolować ich stopień porowatości, aby uzyskać odpowiedni materiał dla każdego rodzaju procesu. Ze względu na liczne zalety są idealnymi nośnikami katalizatorów [210]. Specyfikacje dwóch dostępnych handlowo MWCNT przedstawiono w tabeli 2.6

**Tabela. 2.6.** Porównanie właściwości komercyjnie dostępnych MWCNT [143].

Właściwości	MWCNT	
	Cheap Tubes 10-20nm <sup>TM</sup>	Nanocyl NC7000 <sup>TM</sup>
Średnica [nm]	15	9.5
Długość [ $\mu$ m]	20	1.5
Czystość [%]	> 95	90
Powierzchnia właściwa [ $m^2/g$ ]	233	250-300

#### 2.4.4. Modyfikacje CNT

CNT charakteryzują się niską gęstością na poziomie  $0,6 \text{ g/cm}^3$  [205], wyjątkową przewodnością cieplną, elektryczną oraz regulowanym półprzewodnictwem. Wszystkie te właściwości sprawiają, że znajdują potencjalne zastosowanie w różnych dziedzinach, od elektroniki, przez systemy zarządzania energią, po nanoreaktory i katalizę [208, 211]. Z drugiej strony ich skłonność do tworzenia aglomeratów w sposób niekontrolowany znacznie zmniejsza ich rozpuszczalność i dyspersyjność w środowisku wodnym [212] i rozpuszczalnikach organicznych [211], co ogranicza ich praktyczne zastosowanie. Powszechnym sposobem na pokonanie tej przeszkody jest modyfikacja zewnętrznej powierzchni CNT. Nanorurki węglowe można klasyfikować ze względu na sposób modyfikacji zewnętrznej powierzchni CNT w odniesieniu do charakteru wiązań pomiędzy CNT, a immobilizowanymi jednostkami chemicznymi. Na tej podstawie rozróżnia się funkcjonalizację kowalencyjną i niekowalencyjną [211].

Funkcjonalizacja kowalencyjna (zwana też immobilizacją/modyfikacją chemiczną) związana jest ze zmianą hybrydyzacji wybranych atomów węgla z  $sp^2$  na  $sp^3$  [213]. Wadą tego rodzaju modyfikacji jest przerwanie sprzężonego z powierzchnią układu  $\pi$ , co prowadzi do degradacji doskonałego przewodnictwa elektrycznego CNT, bez znaczącego wpływu na właściwości termiczne i mechaniczne [211]. Ponadto modyfikacja chemiczna generuje defekty w strukturze CNT i może prowadzić do degradacji ścian MWCNT [214].

Funkcjonalizacja niekowalencyjna (zwana też modyfikacją/immobilizacją fizyczną lub adsorpcją) opiera się na oddziaływaniach słabych, takich jak siły *van der Waalsa* czy wiązania wodorowe bez uszkodzenia sprzężonej sieci  $\pi$ , co pozwala na zachowanie początkowych właściwości elektrycznych [211].

#### 2.4.5. CNT jako nośniki w katalizie heterogenicznej

CNT stanowią doskonałe materiały na nośniki katalizatorów heterogenicznych dzięki swojej niezwykle dużej powierzchni i znakomitym właściwościom mechanicznym [208]. Reprezentują także szereg zalet takich jak wysoka odporność chemiczna, stabilność termiczna oraz nieskomplikowane odzyskiwanie składnika aktywnego [205]. Dodatkowo, w przeciwieństwie do węgla aktywnego, morfologia CNT jest bardziej zdefiniowana. Ponadto znanych jest wiele metod ich chemicznej modyfikacji, tj. przyłączania różnych związków pełniących rolę potencjalnych składników aktywnych lub promotorów w sposób kowalencyjny [213]. CNT mogą działać równie dobrze jako matryce do immobilizacji lub osadzania nanocząstek metalicznych, takich jak Au, Ni, Co, Pd [205].

#### 2.4.6. Heterogeniczne katalizatory metatezy olefin

Obecnie fazą aktywną w heterogenicznych katalizatorach metatezy olefin są zazwyczaj kompleksy metali, takich jak molibden (Mo), wolfram (W), tytan (Ti), ren (Re) czy ruten (Ru). Do najpopularniejszych katalizatorów stosowanych w układach heterogenicznych należą kompleksy Schrocka, Grubbsa i Hoveydy. Kompleksy molibdenowo-alkilidenowe firmy Schrock są jednymi z najbardziej wydajnych katalizatorów metatezy olefin, jakie kiedykolwiek opracowano; jednak ich wrażliwość na powietrze i wilgoć miała negatywny wpływ na sposób ich użytkowania. Konieczność stosowania bezwodnych, beztlenowych i inertnych warunków reakcji sprawiła, że są mniej popularne niż katalizatory na bazie Ru, mimo że przewyższają je pod względem reaktywności. Jednak chiralne kompleksy na bazie molibdenu opracowane przez Schrocka są nadal powszechnie stosowane w metatezie enancjoselektywnej [41, 6].

Katalizatory odpowiednie do heterogenizacji można podzielić na dwa główne typy: a)  $d^0$  alkilideny metali o wysokim stopniu utlenienia, oparte na Mo i W, oraz b) alkilideny rutenu [1].

Kompleksy stosowane w katalizie homogenicznej mogą być stosowane w ich pierwotnej lub zmodyfikowanej wersji i immobilizowane kowalencyjnie lub niekowalencyjnie na stałym podłożu. Przykładami immobilizacji niekowalencyjnych są: rozpuszczanie w cieczy jonowej, kapsułkowanie w kulkach polimerowych, okluzja w polidimetylosiloksanie, a także wiązanie jonowe na sulfonowanej żywicy, przy czym

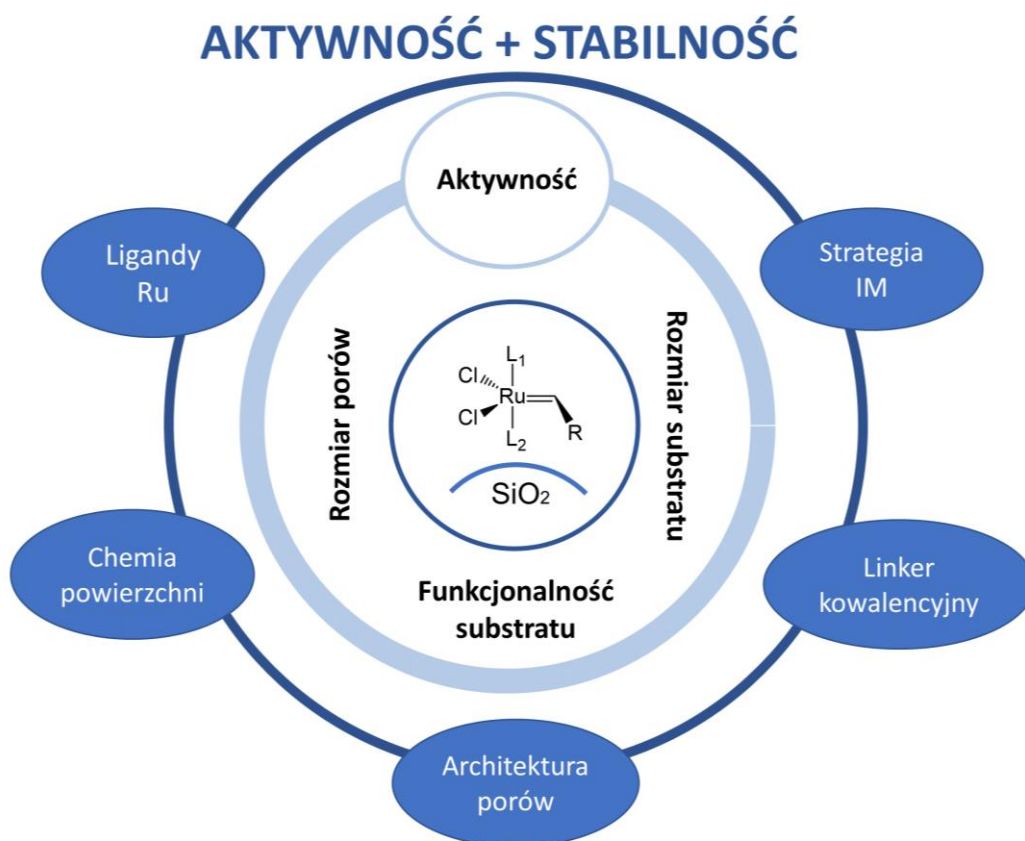
tylko niektóre z nich można zawrócić do kolennego cyklu, natomiast inne nie są z kolei skuteczne w syntezie makrocyklicznej. Natomiast sposób immobilizacji chemicznej zależy od rodzaju katalizatora metatezy. Katalizatory Schrocka można immobilizować na nośnikach organicznych a) przez ligand alkilidenowy, b) przez ligand aryloimidowy lub c) przez podstawienie jednego lub dwóch alkoholanów. Jednak najłatwiejsza strategia unieruchamiania katalizatorów Schrocka na nośnikach nieorganicznych wymaga wymiany co najmniej jednej grupy alkoholanowej na odpowiedni łącznik lub alternatywnie na sam nośnik. Immobilizacja katalizatorów Ru poprzez wiązanie kowalencyjne jest trudniejsza i droższa ze względu na wieloetapową syntezę. Istnieją trzy powszechne strategie immobilizacji katalizatorów alkilidenowych rutenu: a) przez NHC lub fosfinę, b) przez alkiliden lub c) przez wymianę ligandów halogenkowych.

Jako nośniki stosowane są materiały organiczne i nieorganiczne, takie jak materiały (nano)węglowe, polimery, monolity, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> itp. Aby zminimalizować wymywanie katalizatora, powierzchnia nośnika jest modyfikowana odpowiednimi grupami funkcyjnymi, co pozwala na zwiększenie jego powinowactwa do katalizatora [1, 215, 216].

Immobilizacja katalizatorów Schrocka III generacji, w których jeden alkoholan zastąpiono ligandem amidowym, np. pirolidem lub difenyloamidem, dała układy nośnikowe, które pozwoliły uzyskać TOF dla homometatezy propenu i oleinianu metylu na poziomie 0,6 i 0,15 s<sup>-1</sup>. W ten sposób badania Schrocka, Copéreta i Eisensteina wykazały, że bardzo ważne jest izolowanie centrów aktywnych Re i Mo od ligandów sililoksylowych nośnika, a tym samym skuteczne tłumienie reakcji dimeryzacji [217, 218, 219]. Podczas gdy, Thieuleux zastosował katalizator Gru2 osadzony na krzemionce w reakcji metatezy oleinianu etylu, uzyskując TON 17000 [220].

Chociaż katalizatory heterogeniczne można zwykle ponownie wykorzystać w reakcji, niestety nie jest to możliwe w przypadku katalizatorów metatezy na nośniku ze względu na ich ograniczoną stabilność. Dlatego też większość doniesień o wielokrotnych zastosowaniach heterogenicznych katalizatorów metatezy podaje stosowanie 0,5% molowych lub więcej katalizatora w stosunku do nośnika w celu uzyskania wartości TON w zakresie 1000-4000. Istnieje jednak kilka rozwiązań, które pozwalają na zwiększenie aktywności i stabilności heterogenicznych katalizatorów metatezy. Parametry te można poprawić przez kowalencyjne unieruchomienie

katalizatorów Grubbsa na nośnikach polimerowych lub krzemionkowych. Wymaga to jednak wprowadzenia pewnych modyfikacji w środowisku liganda, które powodują zmianę sfery koordynacyjnej katalizatora, a w efekcie zbliżenie do powierzchni nośnika. Podobną zależność obserwuje się w przypadku katalizatorów immobilizowanych na nośnikach krzemionkowych przez oddziaływania niekowalencyjne. W tym przypadku aktywność katalityczna zależy od rodzaju krzemionki i struktury porów [71, 221, 222, 223, 224, 225]. Wpływ różnych czynników na immobilizację katalizatorów Ru na krzemionce przedstawiono na rysunku 2.16. [216].



**Rysunek 2.16.** Czynniki wpływające na aktywność i stabilność rutenowych katalizatorów metatezy osadzonych na nośniku krzemionkowym. IM- immobilizacja [226].

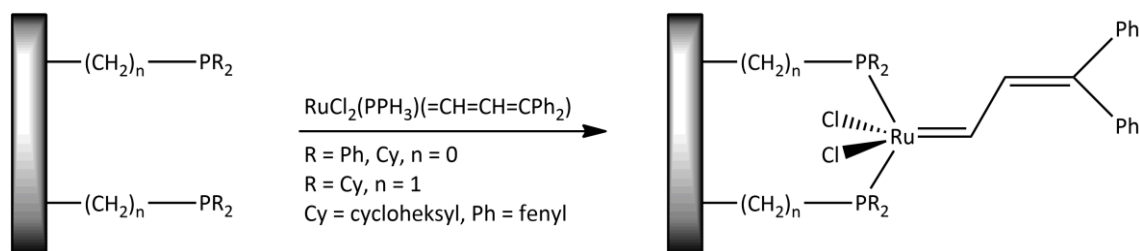
Ważnym parametrem w reakcjach metatezy jest selektywność produktu. Reakcje metatezy jednorodnej można kontrolować poprzez indukowanie efektów sterycznych ligandów katalizatora lub zmianę właściwości elektronowych kompleksu metaloorganicznego. Na przykład selektywność reakcji ROMP, RO-RCM i RCM można



kontrolować za pomocą katalizatorów zawierających w swojej strukturze niesymetryczne ligandy NHC. W katalizie heterogenicznej na selektywność produktu wpływa pole liganda katalizatora, modyfikacja właściwości nośnika lub ustawienia ciągłego przepływu poprzez dostosowanie czasu przebywania w reaktorze. Immobilizacja katalizatorów wpływa również na selektywność i stereoselektywność produktów reakcji ROMP, ADAMET, RCM i CM [216].

#### 2.4.7. Zastosowanie heterogenicznych katalizatorów w metatezie olefin

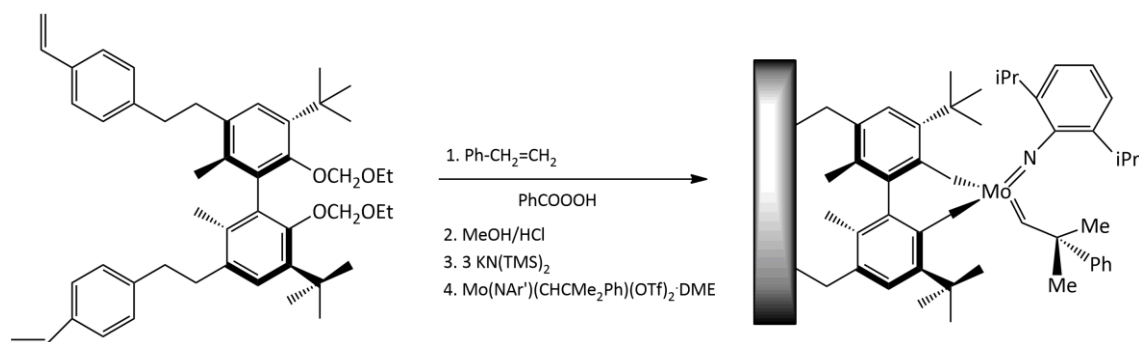
W 1995 Grubbs i Nguyen przedstawili pierwszy dobrze zdefiniowany katalizator metatezy olefin osadzony na nośniku. Zaimmobilizowali alkilidenny katalizator Ru na modyfikowanym polifosfiną polimerze styren-co-poli(diwinylbenzen) (Schemat 2.15). Otrzymany katalizator heterogeniczny wykazywał niską aktywność w metatezie cis-pent-2-enu i norborn-2-enu (ROMP) [227].



**Schemat 2.15.** Heterogeniczne katalizatory Grubbs i Nquyen [227].

2 lata później opublikowano pierwszy artykuł na temat katalizatora Schrocka immobilizowanego na nośniku nieorganicznym. Zespół Stelzera przeprowadził reakcję  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z heksafluorobisfenolem A i katalizatorem  $\text{Mo}(N\text{-}2,6\text{-}(2\text{-Pr})_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_3)((\text{OCM}(\text{CF}_3)_2)_2)_2$  [228].

Następnie, Schrock i Hoveyda w 2002 roku zaprezentowali pierwszą wersję katalizatora Schrocka zaimmobilizowanego na nośniku polimerowym. Synteza katalizatora składała się z trzech głównych etapów. Pierwszy etap polegał na wprowadzeniu chiralnego ligandu bifenyłowego z dwoma ugrupowaniami styrenowymi, w drugim etapie przeprowadzono polimeryzację wolnorodnikową ligandu, a w ostatnim zaimmobilizowano Mo-bistriflate (Schemat 2.16). Przygotowany katalizator z powodzeniem zastosowano w różnych enancjoselektywnych reakcjach RCM i ROCM [229].



**Schemat 2.16.** Pierwsza immobilizacja katalizatora Schrocka przez polimeryzowalny chiralny ligand BIPHEN [229].

W ostatnich latach również pojawiło się kilka ciekawych rozwiązań związanych z immobilizacją katalizatorów metatezy na stałych nośnikach, na przykład Mingotaud opisał katalizator Gru1 osadzony na krzemionce, który zastosowano w polimeryzacji norborn-2-enu [230]. Opierając się na tego rodzaju chemii, Grubbs [214] przedstawił dwa różne systemy katalityczne, które pozwalały na przeprowadzenie reakcji RCM z wysoką wydajnością, a zawartość Ru w produktach wynosiła <5 ppb.

Copéret w 2019 roku przedstawił kompleksy W(IV)–oxo immobilizowane na nośniku krzemionkowym, które również zsyntetyzowano metodą SOMC. Nowe materiały przetestował w procesie samometatezy styrenu. Ponadto badania pomogły w dalszym zrozumieniu wpływu kwasowości Brønsteda na heterogeniczne katalizatory metatezy [231].

Thieulex unieruchomił trzy kompleksy Ru z dużym tiolanem aryłu na mezostrukturalnej krzemionce. Nowe katalizatory przetestowano w różnych reakcjach homometatezy. Wysoką selektywność Z (81%) uzyskano przy bardzo niskiej liczbie TON (około 5). Zwiększenie TON do 107 skutkowało porównywalną aktywnością i selektywnością Z (63%) do ich homogenicznych odpowiedników z tą zaletą, że heterogeniczne katalizatory można łatwiej oddzielić od mieszaniny reakcyjnej [232]. Katalizatory krzemionkowe Mo i W na nośniku stosowane do metatezy krzyżowej olefinianu metylu i etylenu zostały opisane przez Taoufika. Zastosowane systemy na bazie Mo i W szczepione bis pozwoliły na uzyskanie TON w zakresie 500-5000 [233].

Zespół Basseta zsyntetyzował osadzony na krzemionce kationowy kompleks wolframu i tetrametylu  $[(\equiv\text{Si}-\text{O}-)\text{WMe}_4^+ (\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BMe}^-]$ , który jest pochodną kompleksu

pentametylu wolframu na nośniku krzemionki  $[(\equiv\text{Si}-\text{O})\text{WMe}_5]$ . Katalizator zastosowano do homometatezy okt-1-enu, okt-2-enu i cyklooktenu. Najwyższą TON wynoszącą 11000 uzyskano w SM okt-2-enu po 72 godzinach, natomiast w przypadku SM innych podłoży uzyskano niższe TON rzędu 1100-1700 [234]. W 2020 roku ta sama grupa badawcza przedstawiła dobrze zdefiniowane prekatalizatory wolframowe i molibdenowe zaimobilizowane na nośniku krzemionkowym, które zastosowano w samometatezie  $\alpha$ -olefin. Katalizatory heterogeniczne pozwoliły na uzyskanie TON do 1700. W trakcie badań badacze zaobserwowali, że oba katalizatory osadzone na nośniku nie izomeryzują monoestrów ani octanów, lecz izomeryzują  $\alpha$ -olefiny, natomiast katalizatory na bazie molibdenu dodatkowo izomeryzują diestry .

Grela otrzymał nowe kompleksy Ru, stosując jako stałe podłoże krzemionkę SBA-15, MOF i zeolit 13X. Materiały te przetestowano w reakcji RCM diallilomalonianu dietylu. Najlepsze wyniki uzyskano z katalizatorami hybrydowymi (TON = 27000) [235].

Wachs przedstawił skuteczne katalizatory Re immobilizowane na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lub  $\text{SiO}_2$ . Szereg heterogenicznych katalizatorów  $\text{ReO}_x$  zsyntetyzowano przez impregnację na mokro kwasem perihelowym jednego składnika ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2$ ), a następnie immobilizowano na modyfikowanych powierzchniowo nośnikach, np. ZSM-5,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Aktywność katalizatorów  $\text{ReO}_4/(\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3)$  badano w procesie homometatezy propylenu [236].

W 2022 roku Grela przedstawił nowe katalizatory rutenowe zawierające NHC połączone łącznikiem z ligandem benzyliidynowym, które zostały przekształcone w polimerowe heterogeniczne katalizatory HG2. Polimery metaloorganiczne wykazywały niższą aktywność niż strukturalnie podobny niepolimerowy prekatalizator, ale można je było stosować w reakcjach metatezy, takich jak RCM, dostarczając różnorodne związki heterocykliczne. Dodatkowo, produkt i katalizator polimerowy można było łatwo oddzielić poprzez prostą filtrację [235]. Turczel przedstawił cykliczne alkiloaminokarbenowe i bicykliczne alkiloaminokarbenowe katalizatory Ru immobilizowane na Amberlyst-15 powszechnie znaną metodą impregnacji na mokro z wykorzystaniem oddziaływania kompleks jonowy/nośnik. Te heterogeniczne katalizatory wykazują wysoką aktywność w reakcjach CM, RCM i etenolizy. Ponadto zanieczyszczenie rutenem produktu nie przekraczało 1,5 ppm [237]. Buchmeiser w 2022 roku opracował nowe rodzaje kompleksów Mo, które immobilizowane na

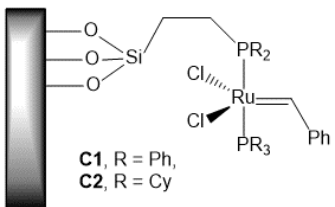
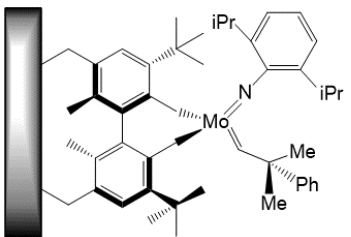
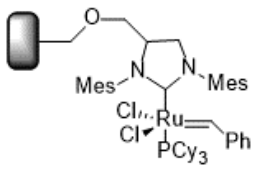
krzemionce pozwalają na uzyskanie selektywnych katalizatorów heterogenicznych. Testy katalityczne zaimmobilizowanych kompleksów przeprowadzono w homometatezie 1-nonenu i cis-4-nonenu [238].

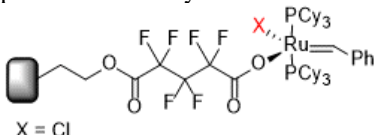
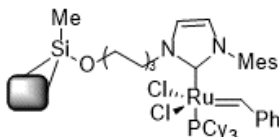
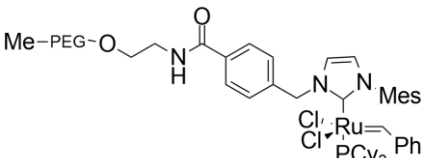
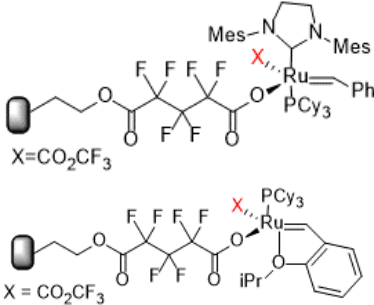
Nowe podejście do heterogenizacji katalizatorów metatezy olefin przedstawił Öztürk. Równocześnie, nanocząstki mezoporowatego HG2 i magnetycznego  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na nośniku węglowym zamknięto w żelach alginianu wapnia, uzyskując alginianową/mezoporowatą matrycę węglową. Kapsułki katalizatora HG2 pozwoliły na przeprowadzenie reakcji RCM w wodzie w atmosferze powietrza. Wysokie wydajności osiągnięto w reakcjach RCM diallimalonianu dietylu bez wymywania metalu (Ru lub Fe). Ponadto katalizatory usunięto za pomocą magnesu i ponownie wykorzystano w 7 cyklach reakcji RCM [239].

W 2023 roku Grela przygotował kompleksy rutenu modyfikowane fenolową grupą funkcyjną. Jeden z nich unieruchomiono na podłożu MOF (Al)MIL-101-NH<sub>2</sub>. Następnie zbadano aktywność tych katalizatorów homogenicznych i heterogenicznych w RCM diallilomalonianu dietylu. Uzyskane wyniki wskazują, że katalizatory homogeniczne były bardziej aktywne niż katalizatory heterogeniczne (pozwalały na prowadzenie tylko wybranych reakcji metatezy olefin). Jednak silnie wiążąca faza aktywna z MOF znacznie zmniejszyła wymywanie katalizatora nawet w rozpuszczalnikach polarnych [240].

Opracowanie z sukcesem pierwszych katalizatorów heterogenicznych metatezy spowodowało, że przez ostatnie 30 lat pojawiło się wiele różnych strategii immobilizacji dobrze zdefiniowanych katalizatorów metatezy na stałych nośnikach. Wybrane przykłady heterogenicznych katalizatorów metatezy, opisane w literaturze przedstawiłam w tabeli 2.7.

**Tabela 2.7.** Podsumowanie doniesień literaturowych (1995-2022) na temat heterogenicznych katalizatorów metatezy olefin [226].

Autor	Heterogeniczny katalizator/ układ katalityczny	Testowana reakcja metatezy	Charaktrystyka
Nguyen, Grubbs (1995)	Gru1; PS-DVB	ROMP	Mniej reaktywny i selektywny w ROMP w porównaniu z homogenicznym analogiem
Nguyen, Grubbs (1995)	 <p>Katalizator Gru1 immobilizowany na materiale mezoporowatym</p>	ROMP RCM	-
Schuster (1997)		Enancjoselektywne RCM, ROCM	-
Barrett (1999)	Pierwszy katalizator typu Grubbsa związany przez ligand alkilidenny z PS-DVB	RCM	Zawartość Ru w produkcie: 500 ppm
Blechert (2000)	Katalizator HG2 na monolitycznym nośniku	RCM	-
Yao (2000)	Katalizator typu Hoveyda osadzony na polimerze PEG.	RCM terminalnych olefin	
Jafarp (2000)	Katalizator Ru immobilizowany na poly-DVB.	RCM	-
Blechert (2000)	Katalizator HG immobilizowany na żywicy polistyrenowej (1% DVB)		wysoka aktywność i możliwość zawrotu, wydajność 92% w 8 cyklu

Mol (2001)	Katalizator Gru1 immobilizowany na żywicy polistyrenowej modyfikowanej perfluorokarboksylianem.  X = Cl	RCM	Gwałtowny spadek reaktywności, TON około 60, konwersja 23%, Zawartość Ru w produkcie: 156 ppm
Hoveyda (2001)	Katalizator Hoveydy immobilizowany na monolitycznym podłożu na bazie krzemionki	ROCM RCM	Wysoka wydajność, Zawartość Ru w produkcie: 100-1700 ppm
Buchmeiser (2003)	Chiralny katalizator Schrocka na nośniku polimerowym	Asym.RCM	<5% Mo w produkcie Wysoka wydajność i enancjoselektywność
Verpoort (2003)	Katalizator Grubbsa immobilizowany na nośniku MCM-41	ROMP RCM	-
Fürstner (2004)	Katalizator Grubbsa immobilizowany chemicznie na krzemionce. 	RCM	Wykazywał niższą aktywność w RCM niż jego homogeniczny odpowiednik.
Grubbs (2005)	Komplex osadzony na rozpuszczalnym nośniku. 	ROMP	97 % katalizatora oddzielono od produktu.
Lee (2005)	Katalizator HG2	RCM	-
Halbach (2005)	Katalizator G2, w którym ligandy chlorowe zastąpiono karboksylanami fluoroalkilowymi, immobilizowany na hydroksymetylopolistyrenie, 1% usieciowany DVB.  X = CO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	RCM	TON = 4200 Zawartość Ru w produkcie: 0,015-0,083 ppm Brak informacji o możliwości zawrotu katalizatora

Kirschning, Grela (2006)	Pochodna dimetyloaminowa katalizatora HG2 immobilizowana na pierścieniach PS-SO <sub>3</sub> H i Raschiga	RCM	Zawartość Ru w produkcie: 21-102 ppm
Ruhe (2006)	Katalizator HG2 immobilizowany na krzemionce zmodyfikowanej grupami aminowymi	RCM, ROM, CM	Zawartość Ru w produkcie: 20 ppm
Mingotaud (2006)	Katalizator Gru2 immobilizowany na krzemionce zmodyfikowanej grupami aminowymi	polimeryzacja norborn-2-ene	-
Grubbs (2009)	Katalizatory Ru drugiej generacji z N-heterocyklicznymi ligandami karbenowymi funkcjonalizowanymi trietoksyloami immobilizowane na żelu krzemionkowym	RCM	Konwersja >95 % Zawartość Ru w produkcie: < 5 ppb
Zaman (2009)	Katalizator HG2 immobilizowany na glikolu polietylenowym	RCM (2-benzylobut-3-enoilo)karbaminianu benzylu	Konwersja: 94% 10 mol%, kat.; 2h
Marciniec (2011)	HG2 przyłączony do krzemionki poprzez kowalencyjne wiązania Ru-O-Si	RCM	Łatwy zawrót katalizatora
Limbach (2012)	Ru kompleksuje z ligandem H2ITap (1,3-bis(2',6'-dimetylo-4'dimetyloaminofenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden) zaadsorbowany na nośniku krzemionkowym	(RO-RCM) cyklooktenu, homometateza oleinianu prowadzona w sposób ciągły	Silne wiązanie z nośnikiem Najlepsze kompleksy wykazały TON>4000
Skowerski (2015)	Katalizator HG2 modyfikowany grupami amonowymi immobilizowany na SBA-15	RCM CM	Stabilny TON: 35 000 TOF: 1590 min <sup>-1</sup> efektywny w procesach przepływowych
Schulz (2015)	Modyfikowane kompleksy HG immobilizowane fizycznie na nośnikach węglowych	RCM	Aktywny w 5 cyklach reakcyjnych
Öztürk (2018)	Katalizator HG2 modyfikowany grupami amoniowymi immobilizowany na krzemionce wzbogaconej tlenkiem żelaza. Ru-1@SiO <sub>2</sub> (2)@α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RCM dialilomalonianu dietylu i różnych dienów	Wysoka aktywność Katalizator można łatwo oddzielić od mieszaniny reakcyjnej za pomocą magnezu Aktywny w 8 cyklach reakcyjnych Zawartość Ru w produkcie: < 0,5 %
Thieuleux (2020)	Kompleksy Ru zawierające tiolan arylu Immobilizowane na krzemionce	SM heksenu i 4-fenyl-but-1-enu	TON: do 107 Selektywność Z

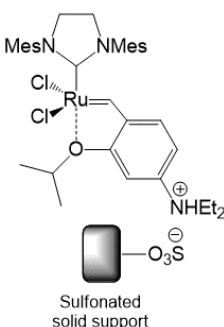
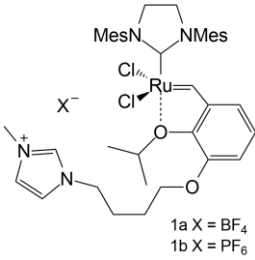
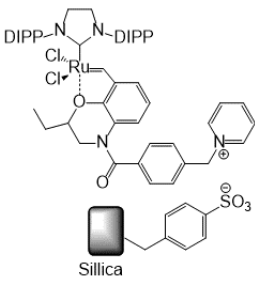
Rouge (2020)	Katalizatory Mo i W immobilizowane na krzemionce	CM oleinianu metylu i etylenu	-
Wachs (2021)	Katalizator Re immobilizowany na Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> or SiO <sub>2</sub>	CM propylenu	-
Grela (2022)	Katalizatory Ru zawierające N-heterocykliczny karben (NHC) immobilizowany na nośniku polimerowym	RCM	Łatwe wydzielanie produktu
Turczel (2022)	Katalizator immobilizowany na Amberlyst-15	CM RCM	Zawartość Ru w produkcie: < 1.5 ppm
Buchmeiser (2022)	Kationowe kompleksy Mo immobilizowane na krzemionce	SM cis-none-4-enu and none-1-enu	Katalizatory o preferowanej aktywności wobec $\alpha$ -olefin
Öztürk (2022)	Mezoporowate nanocząstki HG2 i magnetyczne $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> immobilizowane na nośniku węglowym, zamknięte w żelach alginianu wapnia	RCM	Łatwe oddzielenie katalizatora od mieszaniny reakcyjnej za pomocą magnezu Skuteczny zawrót katalizatora w 7 cyklach reakcyjnych

#### 2.4.8. Katalizatory na bazie cieczy jonowych – SCIL, SILP oraz SILLP w metatezie olefin

Potrzeba zawrotu katalizatora do kolejnego cyklu oraz zmniejszenie zanieczyszczenia produktu metatezy rutenem spowodowała, że opracowano katalizatory rutenowe modyfikowane grupami jonowymi. Ciecze jonowe stosowane są w MO jako rozpuszczalniki lub matryca unieruchamiająca kompleks metalu. To ostatnie z zastosowań ILs stało się inspiracją do opracowania nowych katalizatorów heterogenicznych. W literaturze opisano przykłady systemów heterogenicznych, w których ciecze jonowe są stosowane jako matryca lub linker wiążący katalizator metatezy z nośnikiem. W wielu przypadkach zwiększyło to siłę wiązania, zapobiegając wypłukiwaniu fazy aktywnej w warunkach reakcji. Wybrane katalizatory modyfikowane grupami jonowymi przedstawiłam w tabeli 2.8.



**Tabela 2.8.** Podsumowanie doniesień literaturowych (2006-2012) na temat katalizatorów modyfikowanych grupami jonowymi [226].

Autor	Katalizator	Nośnik	Testowana reakcja metatezy	Charakterystyka
Kirschning, Grela (2006)	<p>Katalizator HG2 modyfikowany <math>\text{NEt}_2^-</math></p>  <p>Sulfonated solid support</p>	<p>Nośnik z powierzchniowymi grupami kwasu sulfonowego:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- porowaty nośnik z sulfonowanego polistyrenu</li> <li>- materiał kompozytowy polimer-szkło</li> </ul>	RCM N-Ts-dialiloaminy	<p>Efektywny zawrót w 6 cyklach reakcyjnych - stopniowa utrata aktywności po każdym cyklu</p> <p>Zawartość Ru w produkcji: 100 ppm</p>
Wakamatsu (2008)	 <p>1a X = <math>\text{BF}_4^-</math> 1b X = <math>\text{PF}_6^-</math></p>	-	RCM	<p>Aktywny w syntezie związków cyklicznych</p> <p>Efektywny zawrót katalizatora w 5 cyklach reakcyjnych</p>
Kirschning (2012)	<p>Katalizatory typu HG2 zawierające ligand NHC na bazie 2,6-diizopropylfenylu i chelatowane ligandy benzylidenu na bazie oksazyny</p>  <p>Silica</p>	<p>żel krzemionkowy funkcjonalizowany p-toluenosulfonianem</p>	RCM, CM, en-yn	<p>Efektywny zawrót do 11 cykli reakcyjnych</p> <p>Konwersja: 96 %</p> <p>TON: 968.</p> <p>Zawartość Ru w produkcji w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika:</p> <p>heksane (1–3 ppm) toluen (48–92 ppm) DCM (105–217 ppm)</p>

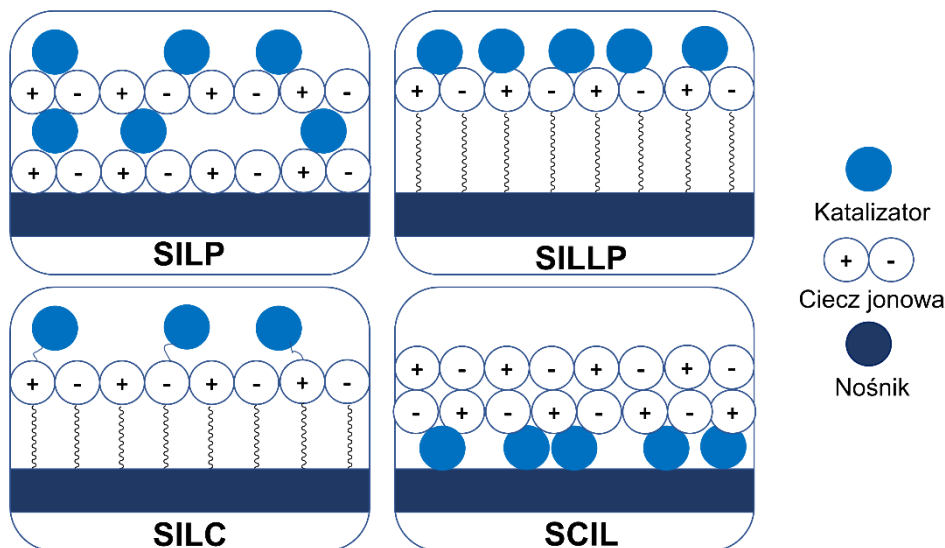
Innowacyjną koncepcję immobilizacji niekowalencyjnej na nieorganicznym nośniku katalizatorów metatezy przedstawili Kirschning i Grela [227]. Zmodyfikowali katalizator HG2, wprowadzając dodatkową grupę aminową do ligandu

2-izopropoksybenzylidenowego i unieruchomili go na sulfonowanym polistyrenie. Obecność grupy aminowej powoduje dodatkową aktywację katalizatorów (po protonowaniu) i pełni rolę łącznika immobilizacji. Następnie katalizator na nośniku polimerowym zmieszano z pierścieniami Raschiga tworząc katalizator hybrydowy, który wykorzystano w reakcjach RCM, CM i en-yn różnych substratów, uzyskując produkty o małej zawartości Ru (21-102 ppm).

Wakamatsu przedstawił syntezę katalizatorów rutenowych modyfikowanych przez IL ([bmim][PF<sub>6</sub>] i [bmim][BF<sub>4</sub>]) (Schemat 4) i ich zastosowanie w reakcjach metatezy różnych substratów [228]. Katalizatory mogą być wykorzystywane w reakcjach RCM przy zachowaniu wysokiej wydajności oraz umożliwiają zastosowanie katalizatora w 5 cyklach.

Wykorzystując wysoką stabilność i wyraźne powinowactwo katalizatorów HG2 do krzemionki, wiele grup badawczych dokonało prostej fizycznej adsorpcji tych katalizatorów na powierzchni krzemionki, MCM-41 i SBA-15 [229]. Użycie ich w różnych reakcjach ROMP, CM i RCM pokazało, że wymywanie Ru z nośnika było silnie zależne od polarności użytych substratów.

Jednym z rozwiązań pozwalających na wzmocnienie zarówno stabilności, jak i aktywności katalizatorów (zarówno metalicznych, jak i enzymatycznych) jest ich fizyczne połączenie z cieczami jonowymi unieruchomionymi na stałych porowatych podłożach [230]. Systemy, w których ILs są fizycznie zaadsorbowane na matrycy, określane są jako SILP, natomiast określenie SILLP stosuje się w przypadku ILs związanych kowalencyjnie z nośnikiem [230]. Materiały takie jak nanorurki węglowe (CNT), polimery, gliny i kompozyty można znaleźć w literaturze jako powszechnie stosowane nośniki. Inne rodzaje heterogenicznych katalizatorów to SILC, w których homogeniczny katalizator metaloorganiczny w cieczy jonowej jest zamknięty w porach stałego nośnika oraz SCIL, czyli stały katalizator z warstwą cieczy jonowej. Graficzne porównanie systemów SILC, SCIL, SILP i SILLP przedstawiłam na rysunku 2.17. [230].

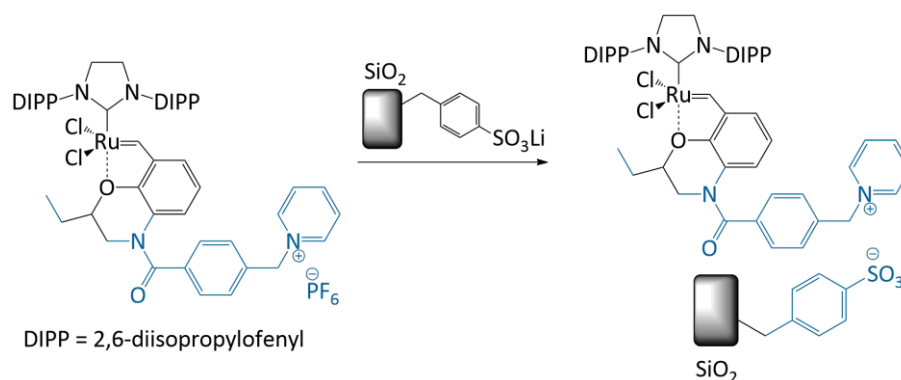


**Rysunek 2.17.** Graficzne porównanie systemów SILP i SILLP [66].

Niedawno SILP oraz SILLP zostały z powodzeniem zastosowane w metatezie olefin. Wasserscheid [231] jako pierwszy przedstawił system oparty na SILP, w którym katalizator Gru2 rozpuszczono w cieczy jonowej, którą następnie osadzono na krzemionce, uzyskując obiecujące wyniki.

Bruneau opisał katalizator SILP do reakcji RCM, oparty na fizycznie immobilizowanej membranie *Starmem 228*<sup>®</sup> i katalizatorach Hoveyda lub Grubbsa modyfikowanych ILs [232].

W 2012 roku Kirsching i Mauduit przygotowali serię katalizatorów typu HG2, zawierających ligand NHC na bazie 2,6-diizopropylfenylu, a także chelatowane ligandy benzylidenowe na bazie oksazyny (Schemat 2.17). Homogeniczny kompleks immobilizowano na funkcjonalizowanym anionowym żelu krzemionkowym. Układ katalityczny na nośniku był używany w wielu reakcjach RCM, CN i en-yn, z różnymi rozpuszczalnikami, np. heksanem, DCM i toluenem. W przypadku reakcji RCM dietylodiallomalonianu prowadzonej w toluenie warunki umożliwiły ponowne zastosowanie katalizatora w 11 cyklach, dając konwersję 96% w pierwszym cyklu, a następnie zaobserwowano spadek do 75%. Całkowita TON procesu wynosił 968.



**Schemat 2.17.** Synteza katalizatora Kirschinga i Mauduita.

Katalizatory SILP, SILC i SILLP stosowane w metatezie olefin z ich charakterystyką przedstawiono w tabeli 2.9.

**Tabela 2.9.** Podsumowanie doniesień literaturowych (2010-2016) na temat katalizatorów modyfikowanych cieczami jonowymi [226].

Autor	Katalizator	ILs	Nośnik	Testowana reakcja metatezy	Charakterystyka
<b>SILP Supported Ionic Liquid Phase</b>					
Bruneau (2010)	Katalizatory HG	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	membrana Starmem 228®	RCM	-
Nolan (2011)	HG2	[bmim][PF <sub>6</sub> ] [bmim][NTf <sub>2</sub> ]	SiO <sub>2</sub>	RCM diallilomalonian u dietylu, SM oleinianu metylu, CM oleinianu metylu z maleinianem dimetylu i okt2-enem	TON >10 000 Zawartość Ru w produkcie: 5 -15 ppm (dla oleinianu metylu) <1 ppm (dla SM okt-2-enu)
Buchmeiser (2012)	Dikationowy Ru-alkiliden, Modyfikacja HG2	[BDmim][BF <sub>4</sub> ]	monolit	RCM diallilomalonate dietylu, CM, SM	Wysoka aktywność wobec dienów pozbawionych ugrupowań koordynujących, Zawartość Ru w produkcie: <0,1% TON >3700
Gaumont (2014)	Ru-bio-SILP	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	alginian	RCM diallilomalonian u dietylu CM	Katalizator można przechowywać przez długi czas

Chen (2015)	HG2	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	SiO <sub>2</sub> wzbogaconą magnetycznymi nanocząstkami (MNP)	RCM	Katalizator na nośniku MNP można oddzielić od mieszaniny reakcyjnej za pomocą magnes
Thomas, Marvey (2016)		[bmim][NTf <sub>2</sub> ]	SiO <sub>2</sub>	RCM oleinianu metylu	Konwersja: 64%
<b>SILLP Supported Ionic Liquid Like-Phase</b>					
Lee (2013)	Katalizator Hoveydy	imidazoliowa ciecz jonowa	MWCNT	RCM	Wysoka konwersja: w I cyklu 99% w II cyklu 94%
Lee (2013)	Nanocząstki Pd i kompleks Ru	imidazoliowa ciecz jonowa	MWCNT	tandemowy proces metatezy/uwodornienia	Efektowny zawrót katalizatora w 4 cyklach reakcyjnych Wymywanie się katalizatora
Franciò (2015)	Grubbs	[hmim][PF <sub>6</sub> ]	krzemionka	RCM i CM	Efektowny zawrót katalizatora w 6 cyklach reakcyjnych
Franciò (2015)	Grupa z ligandem imidazoliowym	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	Nanomembrana polimidowa	RCM i CM	Efektowny zawrót katalizatora w 3 cyklach reakcyjnych
<b>SILC Supported Ionic Liquid Catalysts</b>					
Hagiwara (2008)	Grupa 1, 2, HG2, AM-HG2	[hmim][PF <sub>6</sub> ]	w porach Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> lub SiO <sub>2</sub>	makrocyclizacja wewnątrz- lub międzycząsteczkowa, dimeryzacja	Efektowny zawrót katalizatora w 6 cyklach reakcyjnych

Pomimo szeroko prowadzonych badań, heterogeniczne układy katalityczne oparte na cieczach jonowych o dużym potencjale w metatezie olefin są wciąż słabo rozwinięte, co daje naukowcom szerokie pole rozwoju w tej dziedzinie nauki.

### 3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Od czasu opracowania dobrze zdefiniowanych, homogenicznych kompleksów rutenu, stabilnych w obecności tlenu i wilgoci, oraz odpornych na działanie wielu różnych grup funkcyjnych metateza olefin cieszy się dużym zainteresowaniem i znajduje zastosowanie w syntetycznej chemii organicznej oraz w wielu gałęziach przemysłu chemicznego (farmaceutycznym, polimerowym, biochemikaliów).

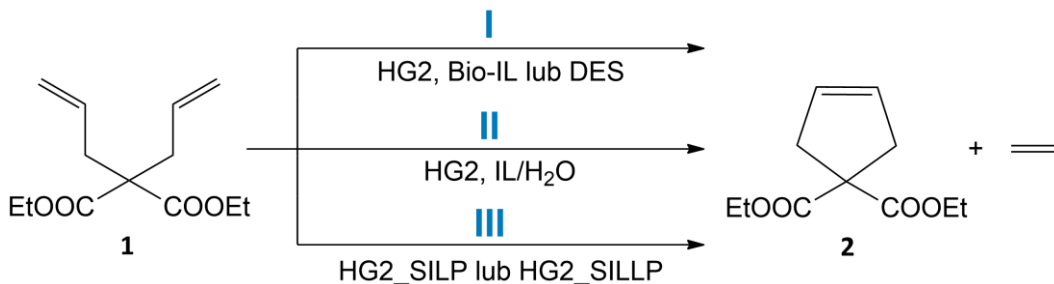
Stosowanie homogenicznych katalizatorów wiąże się jednak z wieloma uciążliwymi wadami takimi jak, np. niska selektywność reakcji, brak możliwości zawrotu katalizatora, otrzymywanie produktów zanieczyszczonych związkami Ru i trudności związane z jego usuwaniem. Konieczność stosowania świeżej porcji drogiego katalizatora w każdym cyklu reakcyjnym oraz operacje związane z oczyszczaniem produktu generują dodatkowe koszty procesu.

**Celem badań prowadzonych w ramach niniejszej pracy doktorskiej było zaprojektowanie skutecznego układu katalitycznego na bazie komercyjnie dostępnego, popularnego katalizatora metatezy Hoveydy-Grubbsa II generacji (HG2) i cieczy jonowych (ILs) oraz poszukiwanie warunków reakcji, zapewniających efektywny recykl katalizatora i otrzymywanie produktu finalnego z niewielką zawartością Ru.**

#### **Zakres wykonanych badań obejmował:**

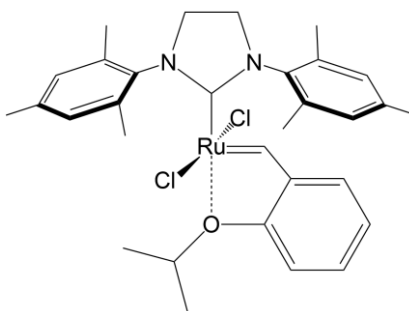
- wprowadzenie surowców odnawialnych jako komponentów cieczy jonowych (Bio-ILs) i rozpuszczalników głęboko eutektycznych (DES),
- zastosowanie Bio-ILs oraz DES w roli alternatywnych zielonych rozpuszczalników w modelowych reakcjach metatezy olefin,
- określenie wpływu Bio-ILs na aktywność i możliwość zawrotu homogenicznego katalizatora metatezy,
- określenie wpływu Bio-ILs na przebieg modelowej reakcji metatezy oraz czystość finalnych produktów,
- zastosowanie alternatywnych surfaktantów na bazie Bio-ILs w reakcjach metatezy prowadzonej w wodzie,

- immobilizację katalizatora metatezy (HG2) na nośniku nanowęglowym (MWCNT) oraz nośnikach nanowęglowych modyfikowanych ILs (SILP, SILLP) w celu utworzenia matrycy unieruchamiającej fazę aktywną,
- określenie wpływu nowych heterogenicznych katalizatorów na przebieg modelowej reakcji metatezy, czystość produktów końcowych oraz możliwość zawrotu katalizatora.



**Schemat 3.1.** Reakcja modelowa RCM diallilomalonianu dietylu.

Jako reakcję modelową wybrałam reakcję RCM diallilomalonianu dietylu (Schemat 3.1) prowadzoną wobec komercyjnie dostępnego katalizatora HG2 (Rys. 3.1), który według doniesień naukowych jest stabilny na powietrzu i w protocznych rozpuszczalnikach, uniwersalny oraz zdolny do adaptacji [241]. Dodatkowo HG2 znajduje zastosowanie w prawie wszystkich typach reakcji metatezy olefin, np. CM, RCM, ROM, ROMP i ADAMET.



**Rysunek 3.1.** Katalizator Hoveydy-Grubbsa II generacji.

RCM jest obecnie najbardziej rozpowszechnioną przemianą wśród reakcji metatezy, wykorzystywaną najczęściej do konstruowania małych, średnich i dużych pierścieni [242]. Produkty reakcji znajdują zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym, medycznym, tworzyw sztucznych i rolnictwie. Istotny wpływ na przebieg metatezy

zamykania pierścienia mają warunki prowadzenia reakcji, takie jak stężenie, czas, temperatura, ilość użytego katalizatora, a także rodzaj rozpuszczalnika. Rozpuszczalnikami stosowanymi w metatezie zamykania pierścienia są rozpuszczalniki organiczne wśród których wyróżniamy chlorowcowane alkany, rozpuszczalniki aromatyczne, etery, węglowodory, węglany, estry, a także alifatyczne rozpuszczalniki fluorowane, nadkrytyczny dwutlenek węgla oraz ciecze jonowe. Reakcja RCM może być prowadzona bez dodatku rozpuszczalnika, natomiast nie jest to praktykowane ze względu na zachodzące konkurencyjne procesy oligomeryzacji. Stosowane dotychczas media posiadają natomiast szereg wad, do których zaliczają się toksyczność oraz lotność rozpuszczalników organicznych, konieczność prowadzenia reakcji w wysokich temperaturach (70-150°C), niezadowalająca wartość stopnia konwersji, niska selektywność lub obecność rozpuszczalnika w produkcie.

### **3.1. Badania nad zastosowaniem cieczy jonowych jako rozpuszczalników w metatezie olefin**

ILs ze względu na swoje interesujące właściwości, takie jak znikoma prężność par, możliwość projektowania, a więc modelowania ich właściwości, a także łatwość ponownego użycia, mogą stanowić zrównoważoną alternatywę dla lotnych rozpuszczalników tradycyjnie stosowanych w przemyśle chemicznym. Dodatkowo, ILs wykazują zdolność rozpuszczania jednocześnie związków polarnych, jak i niepolarnych, umożliwiając stosowanie szerokiej gamy organicznych, nieorganicznych i metaloorganicznych reagentów. ILs nie mieszają się z wieloma klasycznymi rozpuszczalnikami organicznymi, ułatwiając ekstrakcję produktów organicznych [243].

Liczne doniesienia literaturowe na temat ILs, które rozpuszczają i stabilizują katalizatory metaloorganiczne, a także ich kompatybilność z wieloma reakcjami organicznymi sprawiły, że zaczęto je również stosować w reakcjach metatezy, jako przyjazne dla środowiska rozpuszczalniki, zapewniające doskonałe środowisko do zawrotu katalizatora oraz umożliwiające obniżenie zawartości związków Ru w produkcie poprzez ich ciągłą ekstrakcję do IL w czasie procesu [6]. Idealny wariant użycia ILs w reakcji metatezy miałby polegać na immobilizacji katalizatora metaloorganicznego w cieczy jonowej, co umożliwiłoby proste oddzielenie tak powstałej fazy katalitycznej



po zakończeniu reakcji oraz ciągły zawrót katalizatora, przy jednoczesnym braku zanieczyszczenia produktu związkami metalu.

Obecnie wykorzystuje się trzy podstawowe metody, pozwalające na przeprowadzenie reakcji metatezy olefin katalizowanej metalem w ILs:

- a) metateza w czystej IL,
- b) metateza w dwufazowym układzie IL/rozpuszczalnik organiczny,
- c) metateza w rozpuszczalniku organicznym z niewielką ilością IL jako matrycy unieruchamiającej kompleks metalu.

W wielu przypadkach, opisanych w literaturze, zastosowanie IL jako rozpuszczalnika w reakcji RCM pozwoliło uzyskać lepsze wyniki niż przy zastosowaniu dichlorometanu, w tych samych warunkach [244]. Niestety, faza zawierająca katalizator mogła zostać zawrócona tylko 3-krotnie, a w produkcie końcowym obserwowano od 1300–1600 ppm Ru, czyli znacznie powyżej dopuszczalnej zawartości Ru (<10 ppm) w substancjach farmaceutycznych. Ponadto, do tej pory w metatezie olefin stosowano głównie ILs zbudowane z nieprzyjaznych środowisku kationów oraz anionów opartych na fluorze. Aniony, takie jak  $[\text{BF}_4]^-$  czy  $[\text{PF}_6]^-$  choć skutecznie obniżają temperatury topnienia ILs to wykazują właściwości toksyczne, co ogranicza spektrum ich zastosowań.

Jednym z głównych zagadnień podejmowanych w ramach niniejszej pracy doktorskiej było zaprojektowanie skutecznego układu katalitycznego na bazie katalizatora metatezy (HG2) oraz biokompatybilnych cieczy jonowych (Bio-ILs - biocompatible ionic liquids), które wykazują takie same właściwości co klasyczne ILs, natomiast zbudowane są z surowców pochodzenia naturalnego (cukry, aminokwasy lub kwasy karboksylowe) o dobrze znanych właściwościach toksykologicznych oraz co istotne, są biodegradowalne [245, 116, 246].

### 3.1.1. Klasyczne ciecze jonowe w reakcji metatezy

W celu zaprezentowania potencjału nowych, biokompatybilnych cieczy jonowych dedykowanych dla reakcji metatezy, niezbędnym było porównanie ich aktywności ze znanymi układami w doświadczeniach prowadzonych w tych samych warunkach. W związku z tym przeprowadziłam badania modelowego układu reakcyjnego oraz klasycznych, komercyjnie dostępnych ILs stosowanych wg doniesień literaturowych

w kilku rodzajach reakcji metatezy z zastosowaniem różnych katalizatorów metalicznych.

Reakcję modelową (Schemat 3.1) prowadziłam w temperaturze 25 °C w środowisku dichlorometanu (DCM), *n*-heksanu lub bezwodnego *n*-heptanu, jak i bez rozpuszczalnika. Jako klasyczne ciecze jonowe zastosowałam głównie ILs na bazie anionu bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowego [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> i kationu dialkiloimidazoliowego z różną długością łańcuchów alkilowych, gdyż sprawdzały się one najlepiej w reakcji RCM w doniesieniach literaturowych [6]. Dla zróżnicowania właściwości stosowanych ILs zastosowałam kationy na bazie różnych amin (kation 1-butylo-1-metylopyrrolidyniowy [bmPyrr]<sup>+</sup> oraz triheksylo(tetradecylo)fosfoniowy [thtdP]<sup>+</sup>) oraz anion dicyjanoimidkowy [N(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>

Stopień przereagowania substratu oznaczałam metodą chromatografii gazowej (GC). Nie wykrywałam produktów ubocznych, tak więc selektywność procesu wynosiła >99%. Produkt wydzielałam z mieszaniny poreakcyjnej poprzez odparowanie rozpuszczalnika organicznego (*n*-heksan, dichlorometan, *n*-heptan) na wyparce rotacyjnej lub poprzez ekstrakcję produktu *n*-heksanem z warstwy IL, a następnie zateżenie ekstraktu na wyparce rotacyjnej. Ważnym aspektem było określenie zawartości związków Ru pochodzących od zastosowanego kompleksu HG2 oraz produktów jego rozpadu w finalnym produkcie (stosowałam metodą spektrometrii mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP-MS)). Uzyskane wyniki przedstawiłam w tabeli 3.1.

Przeprowadzone badania wykazały, że brak rozpuszczalnika lub zastosowanie rozpuszczalników organicznych pozwala na wysokie przereagowanie substratu po 3 h reakcji i tworzenie produktu z wysokimi wydajnościami (96-99%) przy niewielkiej ilości katalizatora 0,2 % mol. Reakcja RCM prowadzona w ILs na bazie anionu [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> wymaga większych ilości katalizatora (1,0 % mol, wyd. 95 - 96%), a zastosowanie anionu na bazie [N(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> niestety nie przyniosło oczekiwanych rezultatów. Wyjątkiem jest IL na bazie kationu fosfoniowego [thtdP]<sup>+</sup>, ponieważ w jej środowisku przy niewielkiej ilości katalizatora 0,2 % mol produkt otrzymałam z wysoką wydajnością (93%) przy zawartości rutenu w produkcie 135 ppm.

**Tabela 3.1.** Wpływ rodzaju rozpuszczalnika oraz ilości katalizatora na przebieg reakcji RCM diallilomalonianu dietylu i zanieczyszczenie produktu Ru.

Rozpuszczalnik	HG2, %mol	Wydajność, %	Zawartość Ru w produkcie, ppm
brak	0,2	96	4989
dichlorometan	0,2	99	2000 (324 po CC)
<i>n</i> -heksan	0,2	98	1402
bezwodny <i>n</i> -heptan	0,2	98	1287
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	0,2	9	-
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	1,0	96	133
[bmim][NTf <sub>2</sub> ]	0,2	42	11
[bmim][NTf <sub>2</sub> ]	1,0	96	77
[bmim][NTf <sub>2</sub> ]	2,0	95	146
[hmim][NTf <sub>2</sub> ]	0,2	56	-
[hmim][NTf <sub>2</sub> ]	1,0	95	157
[bmPyrr][NTf <sub>2</sub> ]	1,0	78	-
[thtdP][NTf <sub>2</sub> ]	0,2	93	135
[emim][N(CN) <sub>2</sub> ]	1,0	3	-

*Warunki reakcji:* diallilomalonian dietylu (200 mg; 0,83 mmol), rozpuszczalnik 1 mL; 25°C, 3 h, 1200 rpm.

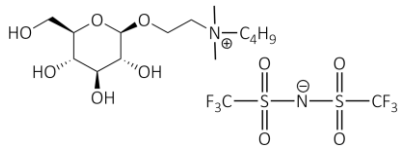
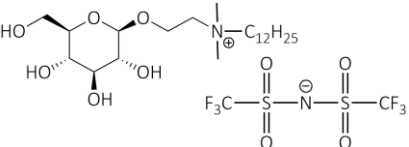
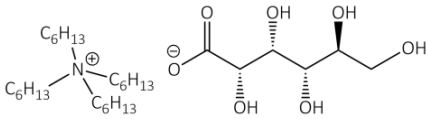
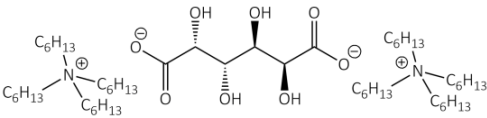
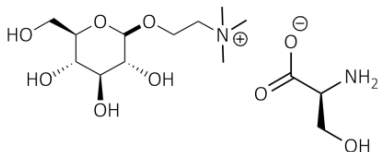
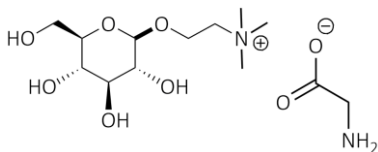
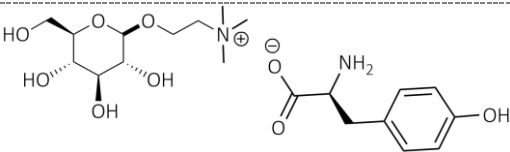
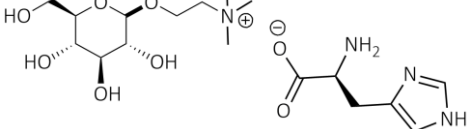
Konwersję oznaczano za pomocą GC (SD 2%); zawartość Ru oznaczano za pomocą ICP-MS (SD 2%); S > 99 %; CC – chromatografia kolumnowa na żelu krzemionkowym.

Niezwykle istotną zaletą stosowania ILs w reakcji RCM jest obniżona zawartość Ru w produkcie, która osiągnęła najniższą wartość 11 ppm dla 0,2 % mol katalizatora oraz 77 ppm dla 1,0 % mol katalizatora w [bmim][NTf<sub>2</sub>]. Na przykładzie reakcji w [bmim][NTf<sub>2</sub>] można zauważyć, że wraz ze wzrostem ilości stosowanego katalizatora (0,2-2,0 %mol) rośnie zanieczyszczenie produktu związkami Ru. W przypadku zastosowania rozpuszczalników organicznych, po prostym odparowaniu rozpuszczalnika całość Ru pozostaje w produkcie, a zastosowanie dodatkowych metod oczyszczenia produktu, np. chromatografii kolumnowej (*n*-heksan/octan etylu (10:3 v/v)) pozwala na spadek ilości Ru z 2000 do 324 ppm (Tabela 3.1). Tak więc, należałoby produkt ponownie poddać oczyszczaniu, jednakże trzeba mieć na uwadze konieczność stosowania kolejnych porcji rozpuszczalników, co zwiększa koszty procesu.

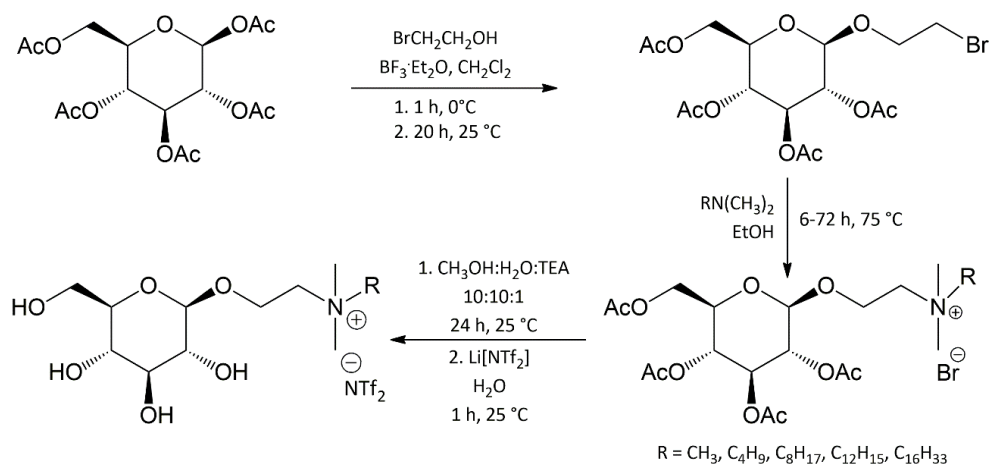
### 3.1.2. Ciecze jonowe na bazie surowców naturalnych w reakcji metatezy

W kolejnym etapie badań zsyntezowano serię Bio-ILs na bazie surowców naturalnych: D-glukozy, kwasów cukrowych oraz aminokwasów jako prekursorów kationu i anionów ILs. D-Glukozę wprowadzono do struktury kationu, natomiast kwasy cukrowe lub aminokwasy do struktury anionu (Tabela 3.2.).

**Tabela 3.2.** Wykaz stosowanych cieczy jonowych bazie surowców naturalnych.

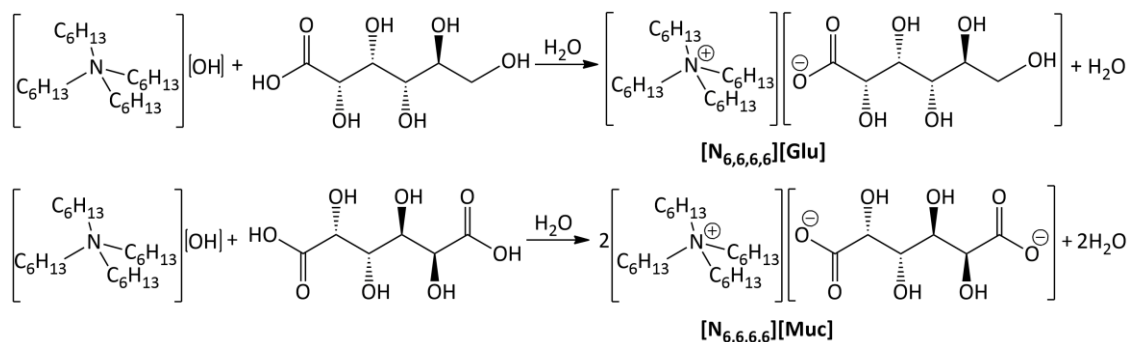
Skrót	Wzór
Glu-[C4mim][NTf <sub>2</sub> ]	
Glu-[C12mim][NTf <sub>2</sub> ]	
[N6,6,6,6][Glu]	
[N6,6,6,6][Muc]	
[Glu][Ser]	
[Glu][Gly]	
[Glu][Tyr]	
[Glu][His]	

Bio-ILs zostały zsyntezowane w grupie badawczej prof. Chrobok przez dr inż. Alinę Brzęczek-Szafran [247] i dr inż. Karola Erfurta [248].



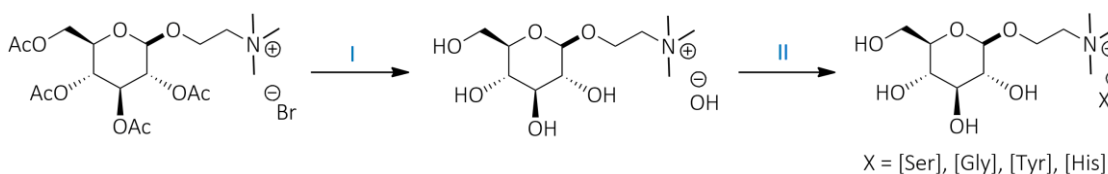
**Schemat 3.2.** Synteza cieczy jonowych na bazie D-glukozy [249].

Wieloetapową ścieżkę syntezy ILs na bazie D-glukozy zaprezentowano na Schemacie 3.2. Pierwszy etap polega na glikozylacji penta-*O*-acetylo- $\beta$ -D-glukopiranozy 2-bromoetanolem, przy użyciu  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  jako katalizatora, w wyniku czego otrzymano 2-bromoetylo-2,3,4,6-tetra-*O*-acetylo- $\beta$ -D-glukopiranozyd. Ślady disacharydów i trisacharydów bromoalkilowych pochodnych, które wykryto za pomocą analizy MS, oraz nieprzereagowany materiał wyjściowy usunięto za pomocą chromatografii kolumnowej, otrzymując czysty produkt z wydajnością 50%. Kluczowym etapem było czwartorzędowanie produktu aminami o różnej długości łańcucha alkilowego  $\text{R}_1\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (gdzie R = CH<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> lub C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>) prowadzone w temperaturze wrzenia reagentów w czasie od 8 do 48 h. Bromek *N*-[2-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetylo- $\beta$ -D-glukopiranozyloksy)etylo]-*N,N,N*-trimetyloamoniowy wyodrębiono przez prostą ekstrakcję wodą, a pozostałe produkty oczyszczono, stosując chromatografię kolumnową. Oczekiwane produkty otrzymano z dobrymi wydajnościami (58-92%). Następnie związki z zabezpieczonymi grupami hydroksylowymi poddano reakcji z mieszaniną CH<sub>3</sub>OH:H<sub>2</sub>O:Et<sub>3</sub>N w stosunku objętościowym 10:10:1 przez 24 godziny w temp pokojowej, otrzymując produkty zawierające grupy hydroksylowe. W ostatnim etapie anion bromkowy wymieniono na anion bis(trifluorometylosulfonyl)imidowy ([NTf<sub>2</sub>)<sup>-</sup>). Struktury otrzymanych produktów potwierdzono metodami spektroskopowymi <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR oraz MS (rozdział 5.1).



**Schemat 3.3.** Synteza cieczy jonowych na bazie kwasu glukonowego i mukowego.

Synteza Bio-ILs na bazie kwasów cukrowych polegała na prostej reakcji neutralizacji dostępnych komercyjnie reagentów (Schemat 3.3), gdzie pochodne cukrowe można przekształcić w sole omijając etapy takie jak: glikozylacja, czwartorzędowanie i metateza anionu, stosowane powszechnie w otrzymywaniu cukrowych cieczy jonowych. W odróżnieniu od opisanych wcześniej ILs na bazie glukozy jednostka cukrowa stanowi anion cieczy jonowej. Zubożnianie wodorotlenków amonu kwasem glukonowym lub mukowym prowadzono w roztworze wodnym przez 12 godzin, a następnie zatężano roztwór na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymane sole organiczne suszono na linii Schlenka przez 24 godziny, a ich struktury potwierdzono za pomocą metod spektroskopowych  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR (rozdział 5.4).



**Schemat 3.4.** Synteza cieczy jonowych na bazie glukozy i aminokwasów. Warunki reakcji: (I) żywica jonowymienna, (II) aminokwas (1,2 eq.), etanol, 25 °C, 12-48 h.

Bio-ILs na bazie D-glukozy oraz aminokwasów przygotowano przy użyciu bromku *N*-[2-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetylo-β-D-glukopiranozyloksy)etylo]-*N,N,N*-trimetyloamoniowego, który przekształcano w wodorotlenek za pomocą żywicy jonowymiennej. Zubożnianie wodorotlenku odpowiednim aminokwasem (seryna, glicyna, tyrozyna i histamina) prowadzono w etanolu przez około 12-48 h aż do uzyskania ciemnobrązowego osadu, tworzącego się po badaniu  $\text{AgNO}_3$ . Powstały osad rozpuszczano w metanolu, nadmiar stałego aminokwasu odsączano, a pozostały roztwór

zateżano na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 50 °C, otrzymując produkt w postaci lepkiej cieczy. Ścieżkę syntezy przedstawono na Schemacie 3.4. Struktury uzyskanych ILs potwierdzono za pomocą metod spektroskopowych  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR (rozdział 5.5).

W kolejnym etapie, otrzymane Bio-ILs (Tabela 3.3) zastosowałam w modelowej reakcji RCM diallilomalonianu dietylu wobec katalizatora HG2 (Schemat 3.1). Reakcje prowadziłam w czystej Bio-IL lub w układzie dwufazowym: Bio-IL/rozpuszczalnik organiczny. Dodatek rozpuszczalnika miał umożliwić mieszanie reagentów, a w efekcie kontakt pomiędzy IL, zawierającą katalizator a substratem.

Jedną z nielicznych wad cieczy jonowych jest ich wysoka lepkość w temperaturze pokojowej, której wartości są często sto razy wyższe niż lepkość wody lub innych klasycznych rozpuszczalników organicznych. Powoduje to wolniejszą homogenizacją roztworów, a co za tym idzie spadek reaktywności rozpuszczonych reagentów i/lub katalizatorów. W podwyższonej temperaturze lepkość zmniejsza się, umożliwiając uzyskanie jednorodnej mieszaniny. W związku z tym, reakcje RCM prowadziłam w temperaturze 45-60 °C, po 3 godzinach mieszaninę reakcyjną ochładzałam do temperatury pokojowej, a produkt wraz z rozpuszczalnikiem organicznym dekantowałam z nad warstwy cieczy jonowej. W przypadku zastosowania czystej Bio-IL bez dodatkowego rozpuszczalnika, produkt wydzielałam poprzez ekstrakcję rozpuszczalnikiem organicznym. Warstwę IL zawierającą HG2 wykorzystywałam w kolejnym cyklu reakcyjnym.

Wyjątek stanowiły Bio-ILs na bazie aminokwasów, które dobrze rozpuszczają się w wodzie i metanolu, ale nie w innych polarnych rozpuszczalnikach, takich jak acetonitryl, octan etylu czy DMF. W związku z tym, reakcje prowadziłam w układzie Bio-IL/woda, aby umożliwić mieszanie się reagentów. Następnie produkt wydzielałam poprzez rozdział fazy wodnej i organicznej zawierającej produkt i dodatkową ekstrakcję fazy wodnej *n*-heksanem. Otrzymane wyniki zebrałam w Tabeli 3.3.

**Tabela 3.3.** Wpływ rodzaju Bio-IL oraz ilości katalizatora na przebieg reakcji RCM diallilomalonianu dietylu i zanieczyszczenie produktu Ru.

Bio-ILs	HG2, %mol	Warunki reakcji	Konwersja, %	Zawartość Ru w produkcie, ppm
Glu-[C4mim][NTf <sub>2</sub> ]	0,2	60 °C, 0,5 mL <i>n</i> -heksan	95 (1 cykl)	89
			44 (2 cykl)	
Glu-[C12mim][NTf <sub>2</sub> ]	0,2	60 °C	26 (1 cykl)	12
			18 (2 cykl)	-
Glu-[C12mim][NTf <sub>2</sub> ]	1,0	60 °C	51	19
Glu-[C12mim][NTf <sub>2</sub> ]	0,2	60 °C, 0,5 mL <i>n</i> -heksan	96 (1 cykl)	25
			50 (2 cykl)	27
			21 (3 cykl)	-
Glu-[C12mim][NTf <sub>2</sub> ]	1,0	60 °C, 0,5 mL <i>n</i> -heksan	99 (1 cykl)	31
Glu-[C12mim][NTf <sub>2</sub> ] osuszony	1,0	60 °C, 0,5 mL bezwodny <i>n</i> - heptan	98 (1 cykl)	27
			86 (2 cykl)	-
			36 (3 cykl)	-
Glu-[C12mim][NTf <sub>2</sub> ] osuszony	2,0	60 °C, 0,5 mL bezwodny <i>n</i> - heptan	99 (1 cykl)	51
			83 (2 cykl)	-
			60 (3 cykl)	-
			26 (4 cykl)	-
[bmim][NTf <sub>2</sub> ] osuszony	1,0	25 °C	96 (1 cykl)	77
			59 (2 cykl)	-
			25 (3 cykl)	-
[bmim][NTf <sub>2</sub> ] osuszony	2,0	25 °C	95 (1 cykl)	146
			71 (2 cykl)	-
			42 (3 cykl)	-
			23 (4 cykl)	-
[N <sub>6,6,6,6</sub> ][Glu]	1,0	45 °C	61 (1 cykl) 17 (2 cykl)	16 -
[N <sub>6,6,6,6</sub> ][Muc]	1,0	45 °C	29	67
[Glu][Ser] <sup>a</sup>	0,2	25 °C, 1 mL woda	62	-
[Glu][Gly] <sup>a</sup>	0,2	25 °C, 1 mL woda	58	-
[Glu][Tyr] <sup>a</sup>	0,2	25 °C, 1 mL woda	60	-
[Glu][His] <sup>a</sup>	0,2	25 °C, 1 mL woda	59	-

Warunki reakcji: diallilomalonian dietylu (200 mg; 0,83 mmol), IL 0,5 mL,<sup>a</sup>IL 50 mg, 3 h, 1200 rpm. Konwersję oznaczano za pomocą GC (SD 2%); zawartość Ru oznaczano za pomocą ICP-MS (SD 2%); S > 99 %.

W przypadku reakcji RCM prowadzonej w czystej Glu-[C12mim][NTf<sub>2</sub>] nie uzyskałam wprawdzie produktu z taką samą wydajnością jak w przypadku reakcji



prowadzonych w rozpuszczalnikach organicznych (>90 %), jednakże otrzymany produkt zawierał dużo niższe ilości Ru (<20 ppm).

Ciecz jonowa na bazie D-glukozy zawierająca krótszy łańcuch alkilowy Glu-[C4mim][NTf<sub>2</sub>] wykazuje niższą lepkość niż ciecz jonowa Glu-[C12mim][NTf<sub>2</sub>], ale lepiej rozpuszcza się w *n*-heksanie, co skutkowało zwiększonym wymywaniem katalizatora HG2 z ILs, a w efekcie wzrostem zawartości Ru w produkcie (89 ppm).

Wprowadzenie niewielkiej ilości rozpuszczalnika organicznego do układu spowodowało wzrost wydajności RCM (>90%) przy niewielkim wzroście zanieczyszczenia produktu Ru (ok. 30 ppm). Wykazałam, że dodatkowe oczyszczenie produktu na żelu krzemionkowym pozwala na obniżenie zawartości Ru z 89 ppm do 9 ppm lub z 25 ppm do 0 ppm. Zastosowanie Glu-[C12mim][NTf<sub>2</sub>] pozwoliło na uzyskanie produktu o zadowalających parametrach, dlatego podjęłam próbę zawrotu fazy aktywnej (Bio-ILs-HG2). Niestety już w drugim cyklu reakcyjnym obserwowałam duży spadek wydajności (50 %).

Efektywny zawrót katalizatora udało się uzyskać przy zachowaniu inertnych i bezwodnych warunków reakcji. ILs oraz pozostałe reagenty suszono na linii Schlenka przez 72 godziny w temperaturze 60 °C. ILs po osuszeniu zawierały od 0,1 do 0,5 % wody. Dodatkowo reakcje prowadziłam w atmosferze argonu w komorze rękawicowej i przy użyciu bezwodnych rozpuszczalników organicznych. Pozwoliło to na przeprowadzenie 4 cykli reakcyjnych, gdzie w dwóch pierwszych cyklach konwersja wynosiła powyżej 80 %. Ograniczona ilość recykli cieczy jonowej z HG2 zapewniających zachowanie wysokiej wydajności była spowodowana nie tyle wymywaniem katalizatora, co jego stopniową dezaktywacją. Ciecz jonową po 4 cyklu reakcyjnym regenerowałam na żelu krzemionkowymi, aby oddzielić pozostały katalizator oraz niewielkie ilości reagentów, a następnie ponownie wykorzystywałam do reakcji.

Wpływ na wydajność reakcji RCM oraz ilość recykli fazy IL-HG2 miało również zwiększenie ilości HG2 z 0,2 do 1-2 %mol. Umożliwiło to uzyskanie wyższych wydajności RCM diallilomalonianu dietylu. Niestety wpłynęło to również na zwiększenie zawartości Ru w produkcie.

Podobne wyniki jak dla Glu-[C12mim][NTf<sub>2</sub>] uzyskałam dla osuszonej cieczy jonowej [bmim][NTf<sub>2</sub>]. Zastosowanie [bmim][NTf<sub>2</sub>] umożliwiło przeprowadzenie RCM

w temperaturze 25 °C z wysoką wydajnością (95%) i efektywny zawrót katalizatora w 3 kolejnych cyklach. Natomiast czystość produktu była niższa niż w przypadku Glu-[C12mim][NTf<sub>2</sub>], ponieważ wydzielony produkt zawierał 146 ppm Ru.

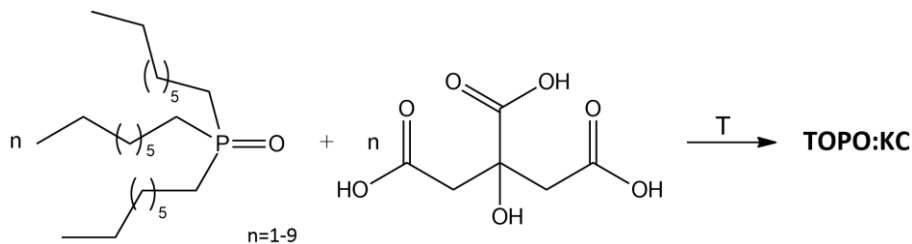
Najniższe wydajności w pierwszym cyklu reakcyjnym otrzymałam, prowadząc reakcje modelową w obecności Bio-ILs na bazie aminokwasów (58-62%) i kwasów cukrowych [N<sub>6,6,6,6</sub>][Glu] oraz [N<sub>6,6,6,6</sub>][Muc] (61% i 29%). Ze względu na niskie wydajności uzyskane w reakcji z aminokwasowymi ILs nie badano zawartości Ru w otrzymanych produktach.

Najkorzystniejszy układ stanowi osuszona Glu-[C12mim][NTf<sub>2</sub>] - bezwodny *n*-heptan, którego zastosowanie w reakcji RCM, prowadzonej w temperaturze 60 °C przez 180 min, pozwala na skuteczny recykl katalizatora oraz uzyskanie produktu o wysokiej wydajności (>98%) i czystości (27 ppm Ru).

### 3.1.3. Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne w reakcji metatezy

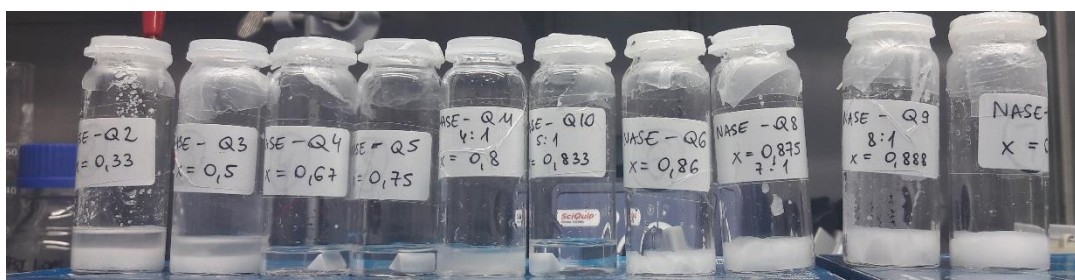
Interesującą alternatywą dla Bio-ILs są rozpuszczalniki głęboko eutektyczne (DES), które również mogą mieć charakter jonowy. DES, a w szczególności NADES znajdują coraz szersze zastosowanie w katalizie i syntezie organicznej, a ich główną zaletą w stosunku do ILs jest prosta synteza. W ramach pracy doktorskiej przeprowadziłam badania związane z zastosowaniem DESów na bazie naturalnych składników w reakcji metatezy olefin.

Syntezę oraz charakterystykę NADES na bazie kwasu cytrynowego (KC) oraz tlenu trioktylofosfiny (TOPO) wykonałam podczas stażu w ośrodku badawczym Queen's University Ionic Liquid Laboratories (QUILL) w Belfaście. Pomysł na utworzenie DES na bazie TOPO powstał we współpracy z prof. Małgorzatą Swadźba-Kwaśny. Kwas cytrynowy pełni funkcję donora, a TOPO akceptora elektronów (Schemat 3.5).



**Schemat 3.5.** Reakcja otrzymywania NADES na bazie kwasu cytrynowego i TOPO.

Badania rozpoczęłam od przygotowania 11 mieszanin, w których KC i TOPO są w różnych stosunkach molowych (Tabela 3.4). TOPO oraz kwas cytrynowy suszyłam przez 72 h w temperaturze 60 °C na lini Schlenka. Zawartość wody w reagentach przed (1,0-5,0 %) i po suszeniu (0,01-0,1 %) sprawdzałam za pomocą TGA. Następnie reakcję otrzymywania NADES prowadziłam w komorze rękawicowej w atmosferze argonu, w temperaturze topnienia TOPO (ok. 60 °C) według procedury opisanej w punkcie 5.6.1, aż do momentu uzyskania homogenicznej mieszaniny.



**Rysunek 3.2.** Mieszanki kwasu cytrynowego i TOPO po reakcji.

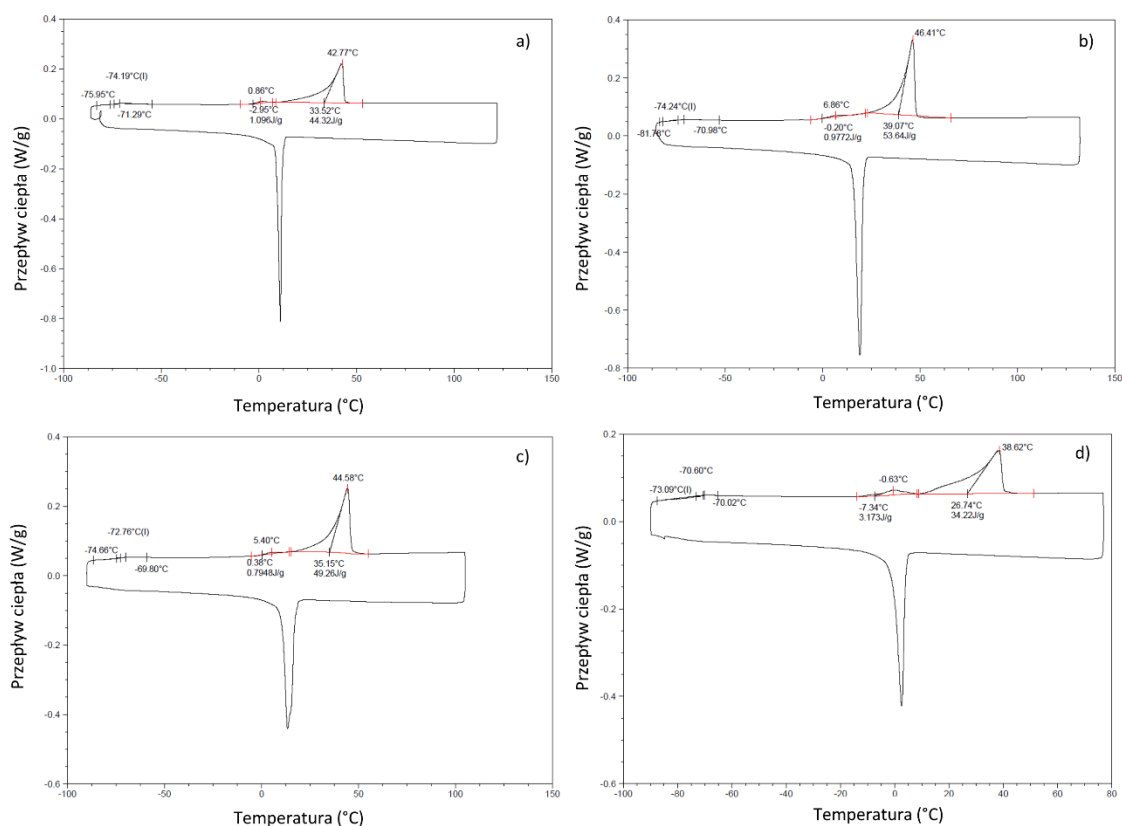
**Tabela 3.4.** Otrzymane mieszaniny kwasu cytrynowego i TOPO.

Próbka	Ułamek molowy TOPO, $X_{TOPO}$	Stosunek TOPO : KC
Q1	0,20	1:4
Q2	0,33	1:2
Q3	0,50	1:1
Q4	0,67	2:1
Q5	0,75	3:1
Q11	0,80	4:1
Q10	0,83	5:1
Q6	0,86	6:1
Q8	0,87	7:1
Q9	0,88	8:1
Q7	0,90	9:1

Próbki Q1, Q2 oraz Q3 nie uległy homogenizacji. Ciekłymi i homogenicznymi w temperaturze pokojowej pozostały próbki Q4, Q5, Q10 i Q11, podczas gdy pozostałe roztwory w temperaturze pokojowej były jednorodnymi ciałami stałymi lub żelami, które po podgrzaniu do temperatury 45-55 °C zmieniały się w ciecz (Rysunek 3.2).

Homogeniczne roztwory poddałam dalszej charakterystyce w celu potwierdzenia ich właściwości jako DES. W pierwszej kolejności wykonałam analizę fazową, pomiar ciepła

przemiany fazowej oraz wyznaczenie temperatury zeszklenia za pomocą DSC (skaningowa kalorymetria różnicowa) (Rysunek 3.3).



**Rysunek 3.3.** Analiza DSC dla roztworów a) Q6, b) Q7, c) Q8, d) Q10.

Pełne przemiany fazowe, topnienie i krystalizację, zaobserwowałam tylko dla pięciu mieszanin Q6, Q7, Q8, Q9 i Q10. Próbkę Q4, Q5 i Q11 wykazują szeroki zakres temperatur, w którym są w stanie ciekłym, w związku z czym nie zaobserwowałam pełnych przemian fazowych na krzywych DSC. Dodatkowo wykonałam widma  $^{31}\text{P}$  NMR dla czystego TOPO oraz próbek Q4, Q5, Q11 (Tabela 3.5). W widmie  $^{31}\text{P}$  NMR czystego TOPO obserwowałam singlet przy 43,41 ppm, odpowiadający atomowi fosforu grupy P=O, natomiast w przypadku układów TOPO-KC singlet pojawiał się w zakresie 51,6–55,6 ppm, co świadczy o oddziaływaniu TOPO z kwasem cytrynowym. Wykonane analizy DSC oraz  $^{31}\text{P}$  NMR potwierdzają również, że TOPO z kwasem cytrynowym tworzy mieszaniny głęboko eutektyczny, w przypadkach gdy zastosujemy nadmiar TOPO względem kwasu ( $X_{\text{TOPO}} = 0,67-0,90$ ). Natomiast tylko 2, 3 i 4-krotny nadmiar

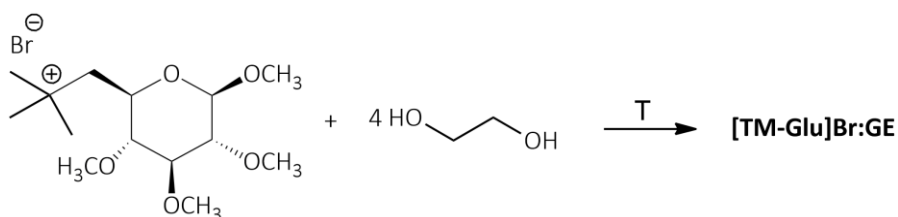
TOPO umożliwia utworzenie NADES, które są ciekłe w temperaturze pokojowej i wykazują potencjał jako rozpuszczalniki, które można zastosować w metatezie olefin.

**Tabela 3.5.** Charakterystyka spektroskopowa -  $^{31}\text{P}$  NMR.

Próbka	$^{31}\text{P}$ NMR [neat, $\text{H}_3\text{PO}_4$ , $\delta$ (ppm)]
TOPO	43,41
Q4	55,59
Q5	53,29
Q11	51,63

Kolejnym krokiem było zastosowanie otrzymanych NADES (TOPO:KC) w reakcji RCM diallilomalonianu dietylu (Schemat 3.1). Reakcję prowadziłam w atmosferze powietrza w obecności HG2, który bardzo dobrze się rozpuszcza się w przygotowanych NADES.

W tej samej reakcji modelowej zastosowałam również NADES na bazie D-glukozy (modyfikowanej na terminalnym atomie węgla) i glikolu etylenowego, syntezowany według procedury opisanej w punkcie 5.6.2. Bromek *N*-(metylo-2,3,4-*O*-metylo-6-deoksy- $\alpha$ -D-glukopiranoz-6-ylo)-*N,N,N*-trimetyloamoniowy zmieszano z glikolem etylenowym w stosunku 1:4, a następnie prowadzono reakcję w komorze rękawicowej, w temperaturze 50 °C przez 2 h od momentu uzyskania homogenicznej mieszaniny, otrzymując NADES o nazwie [TM-Glu]Br:GE (Schemat 3.6).



**Schemat 3.6.** Reakcja syntezy [TM-Glu]Br:GE.

Dla porównania, w modelowej reakcji RCM zastosowałam opisane w literaturze NADES na bazie chlorku choliny i glukozy (Glu:ChCh) lub glicerolu (Gli:ChCh). Warto dodać, że stosowane przeze mnie DES nie były dotąd stosowane w metatezie olefin. Uzyskane wyniki przedstawiłam w tabeli 3.6. Po zakończeniu reakcji niepolarny produkt dekantowałam i dodatkowo ekstrahowałam z warstwy DES *n*-heksanem. Następnie ekstrakt zatężałam na wyparce rotacyjnej pod obniżonym ciśnieniem,

otrzymując produkt z wydajnością >98%. Warstwę DES z katalizatorem HG2 zwracałam do kolejnego cyklu reakcyjnego.

**Tabela 3.6.** Wpływ NADES na przebieg reakcji RCM diallilomalonianu dietylu.

NADES	Konwersja, % <sup>a</sup>	Zawartość Ru w produkcie, ppm
(Glu:ChCh) (1:1)	99 (1 cykl)	35
	92 (2 cykl)	-
	56 (3 cykl)	-
(Gli:ChCh) (1:1)	99	41
[TM-Glu]Br:GE (1:4)	90	58
TOPO:KC (1:4)	50	43

*Warunki reakcji:* diallilomalonian dietylu (200 mg, 0,83 mmol), HG2 (1 mg, 0,2 %mol), NADES 0,5 mL, 25 °C, 180 min. Konwersję oznaczano za pomocą GC (SD 2%); zawartość Ru oznaczano za pomocą ICP-MS (SD 2%); <sup>a</sup> S >99%.

Zastosowanie Glu:ChCh w reakcji RCM umożliwiło uzyskanie produktu z wysoką wydajnością w 1 i 2 cyklu reakcyjnym (99 i 92 %). Co więcej, uzyskany w pierwszym cyklu produkt zawierał tylko 35 ppm Ru. Niestety wydajność w 3 cyklu drastycznie spadła. Porównywalne wyniki w 1 cyklu otrzymałam dla Gli:ChCh (99 % i 41 ppm Ru). Najwyższą zawartość Ru w produkcie, przy konwersji 90%, obserwowałam w reakcji prowadzonej w [TM-Glu]Br:GE. TOPO:KC umożliwia otrzymanie produktu z wydajnością 50%.

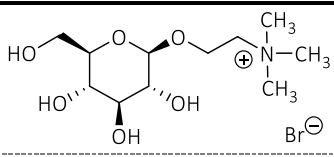
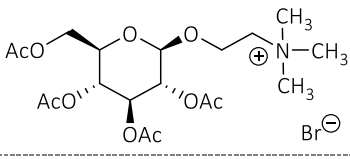
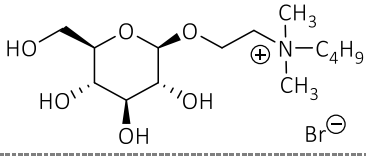
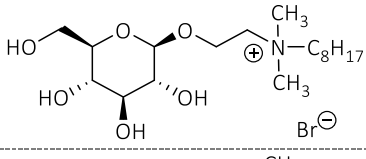
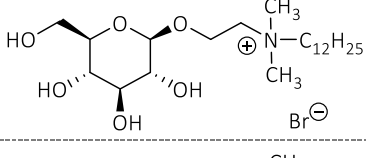
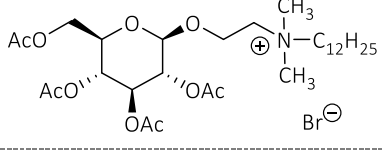
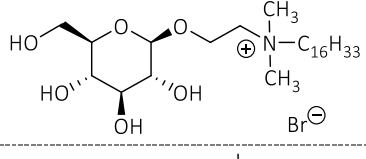
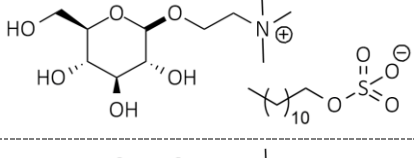
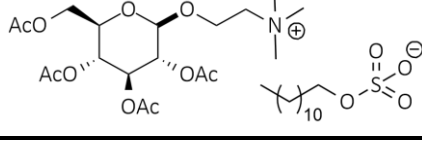
Podsumowując, podjęte przeze mnie próby wykorzystania DES w reakcji metatezy dowodzą, że zachowują się one w reakcji podobnie jak ILs. Ich zastosowanie pozwala na osiągnięcie wysokiej konwersji i stosunkowo niewielkiej zawartości Ru w produkcie, lecz niestety nie stabilizują kompleksu rutenu na tyle, aby możliwy był wydajny zawrót katalizatora w kolejnych cyklach reakcyjnych.

### 3.2. Badania nad zastosowaniem cieczy jonowych jako surfaktantów w metatezie olefin „na wodzie”

W ramach pracy doktorskiej zaproponowałam nową metodę prowadzenia metatezy olefin w wodzie wobec katalizatora HG2 i Bio-ILs na bazie D-glukozy, które miały pełnić rolę środków powierzchniowo-czynnych (Tabela 3.7). Celem było opracowanie

efektywnego układu, zapewniającego możliwie pełne oddzielenia katalizatora rutenowego od produktu oraz zawrót katalizatora do kolejnego cyklu reakcyjnego.

**Tabela 3.7.** Wykaz stosowanych cieczy jonowych na bazie D-glukozy.

Skrót	Wzór
Glu-[C1mim]Br	
GluOAc-[C1mim]Br	
Glu-[C4mim]Br	
Glu-[C8mim]Br	
Glu-[C12mim]Br	
GluOAc-[C12mim]Br	
Glu-[C16mim]Br	
Glu-[C1mim][DS]	
GluOAc-[C1mim][DS]	

Dobór odpowiedniego rozpuszczalnika ma istotny wpływ na selektywność reakcji metatezy ze względu na możliwość wystąpienia konkurencyjnych reakcji oligomeryzacji produktu. Całkowite wyeliminowanie rozpuszczalnika pozwala na osiągnięcie pełnej konwersji substratu, jednakże selektywność produktu może wtedy drastycznie spadać. Reakcję RCM najczęściej prowadzi się w lotnych rozpuszczalnikach organicznych (np. w dichlorometanie, toluenie i heksanie), które homogenizują substrat i katalizator. Niemniej jednak pojawia się wtedy problem związany z wydzieleniem produktu o niskiej zawartości związków rutenu.

### 3.2.1. Zastosowanie Bio-ILs na bazie $\beta$ -D-glukozy z anionem bromkowym

W toku badań przeprowadziłam szereg eksperymentów, w których skupiłam się na zastosowaniu wody lub mieszanin wodno-alkoholowych jako rozpuszczalników w reakcji RCM diallilomalonianu dietylu (Schemat 3.1), co miało pozwolić uniknąć stosowania lotnych rozpuszczalników organicznych i poprawić separację produktu. Aby zapewnić wystarczający kontakt reagentów z katalizatorem, używałam ILs na bazie D-glukozy, których syntezę opisałam w pkt. 3.1 (Schemat 3.2), z długimi łańcuchami alkilowymi, pełniącymi funkcję środków powierzchniowo-czynnych.

Badania rozpoczęłam od przeprowadzenia reakcji RCM diallimalonianu dietylu w obecności modelowego katalizatora HG2, w temperaturze pokojowej, a) bez rozpuszczalnika, b) w dichlorometanie, c) w wodzie lub d) w metanolu.

W kolejnych eksperymentach badałam wpływ Glu-[C12mim]Br (bromek *N*-[2-( $\beta$ -D-glukopiranozyloksy)etylo]-*N,N*-dimetyl-*N*-dodecyloamoniowy) na postęp reakcji (Tabela 3.8). Ilość użytego katalizatora HG2 była mniejsza (0,2 %mol) niż powszechnie podawana w literaturze, gdyż najczęściej stosuje się 5 %mol katalizatora.

Zastosowanie środka powierzchniowo czynnego Glu-[C12mim]Br, dobrze rozpuszczalnego w wodzie i metanolu ułatwiło tworzenie przez produkt odrębnej fazy, dzięki czemu wydzielałam go przez prostą ekstrakcję *n*-heksanem. Po odparowaniu rozpuszczalnika strukturę oczekiwanego produktu potwierdzałam metodą  $^1\text{H}$  NMR, natomiast zawartość Ru w produkcie oznaczyłam za pomocą ICP-MS.



**Tabela 3.8.** Wpływ rozpuszczalnika i IL na RCM diallimalonianu dietylu i zanieczyszczenie produktu Ru.

Rozpuszczalnik	Czas, min	Konwersja, %	Zawartość Ru w produkcie, ppm
Brak rozpuszczalnika	90	96 <sup>a</sup>	2000/324 <sup>c</sup>
DCM	90	96 <sup>b</sup>	2000
MeOH	180	20 <sup>b</sup>	-
H <sub>2</sub> O	180	61 <sup>b</sup>	235
MeOH + Glu-[C12mim]Br	180	37 <sup>b</sup>	-
<b>H<sub>2</sub>O + Glu-[C12mim]Br</b>	<b>180</b>	<b>88<sup>b</sup></b>	<b>88</b>

*Warunki reakcji:* diallilomalonian dietylu (200 mg, 0,83 mmol), HG2 (1 mg, 0,2 %mol), Glu-[C12mim]Br (50 mg, 0,09 mmol), rozpuszczalnik 1 mL, 25 °C.

Konwersję oznaczano za pomocą GC (SD 2%); zawartość Ru oznaczano za pomocą ICP-MS (SD 2%); <sup>a</sup>S = 90%; <sup>b</sup>S > 99 %; <sup>c</sup>zawartość Ru oznaczono po wykonaniu chromatografii kolumnowej na SiO<sub>2</sub>.

W przypadku reakcji prowadzonej bez rozpuszczalnika lub w DCM, praktycznie cały HG2 stanowił zanieczyszczenie produktu (2000 ppm). Pomimo dodatkowego oczyszczenia produktu metodą chromatografii na żelu krzemionkowym (eluent *n*-heksan/octan etylu, 10:3, v/v), otrzymałam produkt, zawierający 324 ppm Ru. Dodatkowo selektywność reakcji bez rozpuszczalnika była niższa (S=90%) niż dla reakcji prowadzonej w dichlorometanie (S=99%), ponieważ jako produkty uboczne tworzyły się oligomery.

Nieskuteczne okazało się zastosowanie metanolu (K=20%) zarówno czystego jak i z dodatkiem Glu-[C12mim]Br (K=37%). Natomiast, użycie wody umożliwiło obniżenie zawartości Ru w produkcie do 235 ppm, przy konwersji substratu wynoszącej 61%. Najkorzystniejszym układem katalitycznym, który umożliwił uzyskanie wysokiej wydajności (88%) i niskiej zawartości Ru w produkcie (88 ppm), okazał się układ Glu-[C12mim]Br - woda.

Dla porównania, do reakcji RCM z Glu-[C12mim]Br użyto także innych dostępnych na rynku katalizatorów G2 i nitro-Grela (Tabela 3.9).

**Tabela 3.9.** Wpływ katalizatora na reakcję RCM diallimalonianu dietylu.

Katalizator	Konwersja, %	Zawartość Ru w produkcie, ppm
G2	96	633
<b>HG2</b>	<b>88</b>	<b>88</b>
nitro-Grela	22	-

*Warunki reakcji:* diallilomalonian dietylu (200 mg, 0,8 mmol), katalizator (0,2 mol%), Glu-[C12mim]Br (50 mg, 0,09 mmol), H<sub>2</sub>O 1 ml, 25 °C, 180 min.

Konwersję oznaczano za pomocą GC (SD 2%); zawartość Ru oznaczano za pomocą ICP-MS (SD 2%); S > 99 %.

Katalizator nitro-Grela umożliwił przereagowanie substratu jedynie w 22%. Zastosowanie katalizatora G2 w reakcji RCM pozwoliło wprawdzie uzyskać wysoką konwersję (96%), jednakże zawartość Ru w produkcie wynosiła aż 633 ppm, czyli ponad 7-krotnie więcej w porównaniu z procesem prowadzonym w tych samych warunkach wobec HG2 (88 ppm).

W kolejnym etapie badań zweryfikowałam wpływ struktury Bio-ILs na przebieg reakcji RCM w ustalonych uprzednio warunkach. Testowałam Bio-ILs, posiadające łańcuchy alkilowe o różnej długości (C1-C16), a także obecność wolnych grup hydroksylowych lub zabezpieczonych grupami acetylowymi.

**Tabela 3.10.** Wpływ struktury kationu Bio-ILs na bazie glukozy na RCM diallimalonianu dietylu.

Bio-ILs na bazie glukozy	Konwersja, %
Glu-[C1mim]Br	48
GluOAc-[C1mim]Br	58
Glu-[C4mim]Br	69
Glu-[C8mim]Br	77
Glu-[C12mim]Br	88
GluOAc-[C12mim]Br	50
Glu-[C16mim]Br	88

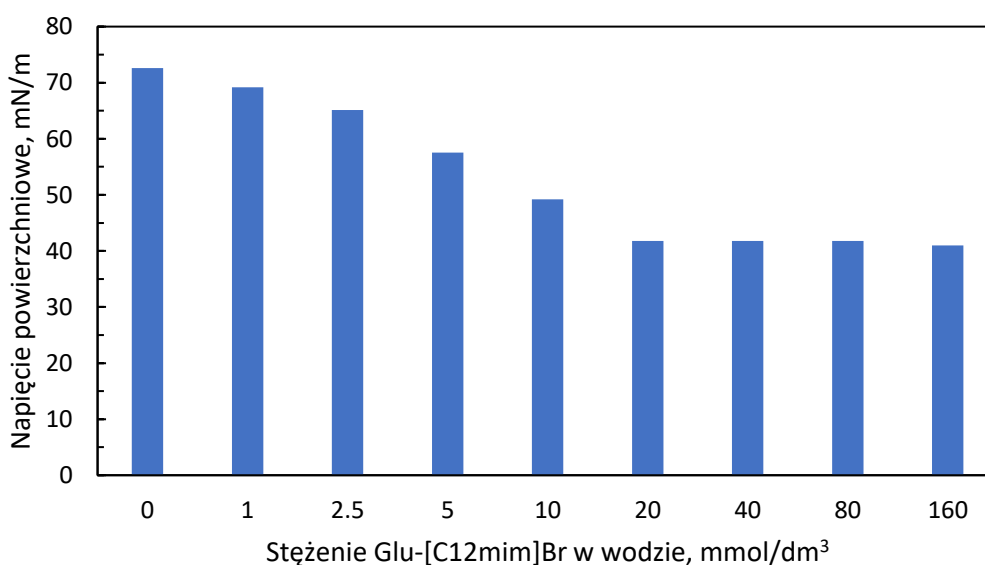
*Warunki reakcji:* diallilomalonian dietylu (200 mg, 0,830 mmol), HG2 (1 mg, 0,002 mmol, 0,2 mol%), IL (50 mg, 0,090 mmol), H<sub>2</sub>O 1 mL, 25 °C, 180 min.

Konwersję oznaczano za pomocą GC (SD 2%); zawartość Ru oznaczano za pomocą ICP-MS (SD 2%); S > 99 %.

Na podstawie wykonanych badań wykazałam, że wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego w ILs od C1 do C16 wzrasta konwersja substratu z 48% do 88%

(Tabela 3.10). Najefektywniejszą IL w reakcji RCM jest Glu-[C12mim]Br, zawierająca 12 atomów węgla w łańcuchu alkilowym, ponieważ dalsze wydłużanie łańcucha alkilowego (Glu-[C16mim]Br) nie skutkowało wzrostem konwersji, natomiast powodowało niepożądane pienienie mieszaniny reakcyjnej. Ponadto, zabezpieczenie grup -OH w GluOAc-[C1mim]Br wpłynęło na wzrost konwersji RCM z 48 do 58 %, prawdopodobnie ze względu na lepszą zdolność do rozpuszczania reagentów, natomiast uzyskane wyniki były wciąż porównywalne do tych, które otrzymano bez dodatku IL (61%) (Tabela 3.4). Niemniej jednak, Bio-ILs wykazujące cechy środków powierzchniowo-czynnych z zabezpieczonymi grupami hydroksylowymi (GluOAc-[C12mim]Br) nie były tak aktywne jak te z wolnymi grupami -OH (Glu-[C12mim]Br), co wskazuje na silny wpływ tych grup funkcyjnych na micelarny układ katalityczny.

Po uzyskaniu pozytywnych wyników reakcji RCM prowadzonej w obecności Glu-[C12mim]Br przypuszczano, że reakcja przebiega według mechanizmu katalizy micelarnej, a Glu-[C12mim]Br działa jak surfaktant, dlatego postanowiono zbadać powstawanie agregatów w wodzie. W celu ustalenia krytycznego stężenia miceli (CMC), scharakteryzowałam zachowanie agregacyjne Glu-[C12mim]Br w wodzie przez określenie napięcia powierzchniowego. Napięcie powierzchniowe mierzyłam za pomocą stalagmometru dla ośmiu wodnych roztworów Glu-[C12mim]Br (o stężeniu od 1 do 160 mmol/dm<sup>3</sup>), a wyniki przedstawiłam na rysunku 3.4.



**Rysunek 3.4.** Oznaczanie napięcia powierzchniowego wodnych roztworów Glu-[C12mim]Br [249].

Tworzenie miceli jest możliwe, gdy hydrofobowy łańcuch alkilowy jest dłuższy niż C10 i osiągnięta jest odpowiednia temperatura. Aby określić korelację między stężeniem IL a konwersją substratu, wybrane wodne roztwory Glu-[C12mim]Br o różnych stężeniach zastosowałam dalej jako rozpuszczalniki do reakcji RCM (Tabela 3.11).

**Tabela 3.11.** Wpływ wodnego roztworu Glu-[C12mim]Br na RCM diallilomalonianu dietylu.

Stężenie Glu-[C12mim]Br w H <sub>2</sub> O, mmol/dm <sup>3</sup>	IL/H <sub>2</sub> O, mg/mL	Konwersja, %
160	80	89
<b>100</b>	<b>50</b>	<b>88</b>
50	25	88
2,5	1,2	86
1,2	0,6	78
–	–	60

*Warunki reakcji:* diallilomalonian dietylu (200 mg, 0,830 mmol), HG2 catalyst (1 mg, 0,002 mmol, 0,2 mol%), H<sub>2</sub>O 1 mL, 25 °C, 180 min. Konwersję analizowano za pomocą GC (SD 2%). S >99 %.

Im bardziej stężony roztwór Glu-[C12mim]Br zastosowałam (skutkujący niższym napięciem powierzchniowym), tym większa była konwersja substratu. Zadowalające wyniki można było osiągnąć już przy niewielkiej ilości IL (roztwór 1,2 lub 2,5 mmol/dm<sup>3</sup>). Stosując roztwory w CMC uzyskałam najwyższą konwersję substratu. Poprzez staranny dobór stężenia roztworu IL można precyzyjnie przewidzieć wynik reakcji.

Następnie zbadałam wpływ ilości katalizatora i temperatury reakcji, zmieniając ilość katalizatora HG2 w zakresie od 0,2 do 5% oraz temperaturę w zakresie od 25 do 60°C (Tabela 3.12).

**Tabela 3.12.** Wpływ obciążenia katalizatora i temperatury na RCM diallimalonianu dietylu oraz zanieczyszczenia produktu Ru.

HG2, %mol	Temp., °C	Konwersja, %	Zawartość Ru w produkcie, ppm	
			Po ekstrakcji <i>n</i> -heksanem	Po CC
0,1	25	35	51	-
<b>0,2</b>	<b>25</b>	<b>88</b>	<b>88</b>	<b>9</b>
0,5	25	91	853	34
1,0	25	95	943	79
2,0	25	98	2827	-
5,0	25	99	3267	158
0,2	45	84	-	-
0,2	60	30	-	-

*Warunki reakcji:* diallilomalonian dietylu (200 mg, 0,830 mmol), Glu-[C12mim]Br (50 mg, 0,090 mmol), H<sub>2</sub>O 1 mL, 180 min.

Konwersję analizowano za pomocą GC (SD 2%); Zawartość Ru analizowano metodą ICP-MS (SD 2%). S >99%; CC – chromatografia kolumnowa na żelu krzemionkowym.

Podwyższenie temperatury z 25°C do 45–60°C niekorzystnie wpłynęło na konwersję. Podczas gdy, zastosowanie większych ilości katalizatora (1-5% molowych) pozwoliło uzyskać prawie całkowitą konwersję substratu (>95%). Niestety użycie katalizatora w ilości większej niż 0,2% mol znacznie zwiększyło zanieczyszczenie produktu Ru (>800 ppm) w przypadku gdy produkt był wydzielany poprzez zastosowanie prostej ekstrakcji *n*-heksanem. W pozostałej fazie wodnej nie znaleziono produktu, co potwierdzono analizą <sup>1</sup>H NMR. W wyniku dodatkowego oczyszczenia produktu metodą chromatografii na żelu krzemionkowym, zawartość HG2 w produkcie końcowym zmniejszyła się z początkowego 3267 do 158 ppm lub do 9 ppm z początkowego 88, dla reakcji z odpowiednio 5 i 0,2% molowym katalizatora. Chromatografia na żelu krzemionkowym wymagała jednak użycia dość dużych ilości rozpuszczalnika.

Najkorzystniejsze warunki prowadzenia reakcji RCM w obecności układu Glu-[C12mim]Br-woda to 25 °C i 0,2 %mol HG2.

W kolejnym etapie zbadalam wpływ stężenia wodnego roztworu Glu-[C12mim]Br na zanieczyszczenie produktu końcowego Ru (Tabela 3.13).

**Tabela 3.13.** Wpływ ilości katalizatora i wodnego roztworu Glu-[C12mim]Br na RCM diallilomalonianu dietylu i zanieczyszczenie produktu Ru.

HG2, mol%	Glu-[C12mim]Br, mg	H <sub>2</sub> O, mL	Stężenie Glu-[C12mim][Br] w H <sub>2</sub> O, mmol/dm <sup>3</sup>	Konwersja, %	Zawartość Ru w produkcie, ppm
0.2	25	0.5	100	88	213
<b>0.2</b>	<b>50</b>	<b>1.0</b>	<b>100</b>	<b>88</b>	<b>88</b>
0.5	50	1.0	100	91	853
0.5	130	1.0	260	90	481
1.0	50	1.0	100	95	943
1.0	260	1.0	520	97	474

*Warunki reakcji:* diallilomalonian dietylu (200 mg, 0,830 mmol), 25 °C, 180 min.

Konwersję oznaczano za pomocą GC (SD 2%); zawartość Ru oznaczano za pomocą ICP-MS (SD 2%); S > 99 %.

Najmniejsze zanieczyszczenie produktu Ru (88 ppm) uzyskałam, stosując 1 mL 100 mmol/dm<sup>3</sup> roztworu Glu-[C12mim]Br i 0,2% mol katalizatora. Zwiększenie ilości katalizatora skutkowało większą zawartością Ru w produkcie, nawet przy zastosowaniu wyższego stężenia IL. Obniżenie ilości Glu-[C12mim]Br również skutkowało większą zawartością Ru w produkcie, mimo że konwersja była utrzymywana na stałym poziomie. Wyższe stężenie Glu-[C12mim]Br dla tej samej ilości katalizatora pozwoliło na otrzymanie produktu o niższym zanieczyszczeniu Ru.

Ostatecznym dowodem na to, że metoda jest opłacalna i użyteczna w praktycznym zastosowaniu, jest wykazanie możliwości recyklingu IL. Warto podkreślić, że prawdziwie katalityczna ilość HG2 (0,2 mol%) jest granicą i zastosowanie mniejszych ilości (0,1 mol%) drastycznie wpływa na wydajność procesu (<60%).

Zakładając, że jakakolwiek dezaktywacja katalizatora będzie natychmiast widoczna jako spadek wydajności produktu, całą „fazę katalityczną” (HG2 + Glu-[C12mim]Br + woda) poddawałam zawrotowi. Wydajność produktu spadła w drugim cyklu do 46%, trzecim do 27% i czwartym do 11%. Przyczyną spadku aktywności HG2 była prawdopodobnie destabilizacja układu miceli i przedostanie się katalizatora do wody, która powoduje jego dezaktywację. Katalizator HG2 jest raczej niestabilny w wodzie i może zostać przekształcony m.in. w monowodorek jako produkt rozkładu. Tak więc, aby uzyskać lepszą skuteczność, wyodrębniałam fazę wodną zawierającą IL, dodawałam świeżą porcję HG2 i powtarzałam reakcję. IL wykazywała

wysoką stabilność w kolejnych cyklach reakcji, umożliwiając otrzymywanie produktu o niskiej zawartości Ru (88–89 ppm) przy użyciu prostej ekstrakcji. Po piątym cyklu zawartość Ru w produkcie była nieco wyższa (129 ppm), ale stopień konwersji pozostawał na poziomie 88% (Tabela 3.14).

**Tabela 3.14.** Recykling Glu-[C12mim]Br w RCM diallilomalonianu dietylu i zanieczyszczenie produktu Ru.

Cykl reakcji	Konwersja, %	Zawartość Ru w produkcie, ppm
Pierwszy	88	88
Drugi	88	-
Trzeci	88	89
Czwarty	88	-
Piąty	88	129

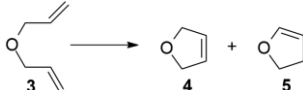
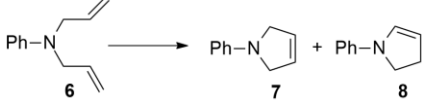
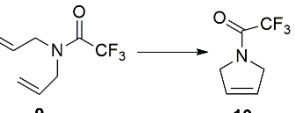
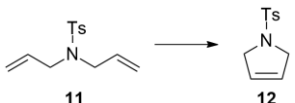
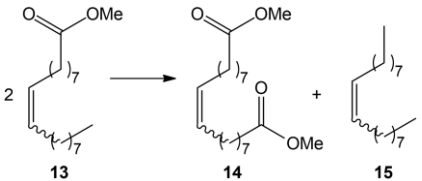
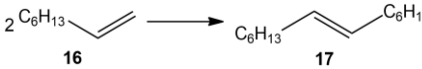
*Warunki reakcji:* diallilomaloniandietylu (200 mg, 0,830 mmol), HG2 (1 mg, 0,002 mmol, 0,2 % mol), Glu-[C12mim]Br (50 mg, 0,090 mmol), H<sub>2</sub>O 1 mL, 25 °C, 180 min. Konwersję analizowano za pomocą GC (SD 2%); Zawartość Ru analizowano metodą ICP-MS (SD 2%); S >99%.

W celu poprawy czystości produktu, po 5 cyklu reakcyjnym podjęłam próbę wymycia kumulującego się katalizatora oraz produktów jego rozkładu z fazy wodnej za pomocą dichlorometanu. Pomimo oczyszczenia fazy IL-woda i zastosowania świeżej porcji HG2 w kolejnym, 6 cyklu obserwowałam obniżenie konwersji do 64 % oraz zwiększenie zawartości Ru do 938 ppm. Wydaje się, że zastosowanie dichlorometanu, który dobrze rozpuszcza HG2, ale jednocześnie wymywa Glu-[C12mim]Br z fazy wodnej, jest przyczyną destabilizacji układu micelnego, co uniemożliwia zachowanie odpowiednich parametrów reakcji i czystości produktu.

Rozwiązaniem, które umożliwia przeprowadzenie kolejnych 4 cykli reakcyjnych (5, 6, 7, 8) przy zachowaniu 88 % konwersji i zawartości Ru w produkcie na poziomie ok. 88 ppm jest regeneracja fazy wodnej, a dokładnie oczyszczenie Glu-[C12mim]Br po 4 cyklu reakcyjnym na kolumnie chromatograficznej z metanolem jako eluentem.

W celu potwierdzenia skuteczności opracowanej metody, opisany układ katalityczny przetestowałam w kilku reakcjach RCM i homometatezy (Tabela 3.15).

**Tabela 3.15.** Reakcje RCM i homometatezy w obecności wodnego roztworu Glu-[C12mim]Br.

Reakcje	Konwersja, %	Zawartość Ru w produkcie, ppm
	Produkt 4 – 56 <sup>a</sup> Produkt 5 – 0 <sup>a</sup>	52
	_ <sup>a</sup>	-
	87 <sup>a</sup>	64
	86 <sup>b</sup>	27
	59 <sup>b</sup>	104
	68 <sup>b</sup>	143

**Warunki reakcji:** substrat (1 mmol), HG2 katalizator (1 mg, 0,002 mmol, 0,2 mol%), Glu-[C12mim]Br (50 mg, 0,090 mmol), H<sub>2</sub>O 1 mL, 25 °C, 180 min.

<sup>a</sup> Konwersję oznaczano metodą <sup>1</sup>H NMR; <sup>b</sup> konwersję oznaczano metodą GC (SD 2%); zawartość Ru analizowano metodą ICP-MS (SD 2%). S >99%.

RCM eteru diallilowego (**3**) i *N,N*-dialliloaniliny (**6**) są przykładami reakcji, w których główne produkty łatwo ulegają izomeryzacji, zwłaszcza gdy układy katalizatorów są źle zdefiniowane. W przypadku RCM eteru diallilowego (**3**), produkt metatezy, 2,5-dihydrofuran (**4**) uzyskałam po 3 h z niską zawartością Ru (52 ppm), podczas gdy, w reakcji RCM *N,N*-dialliloaniliny (**6**) nie zaobserwowałam powstającego produktu metatezy. W reakcjach RCM *N,N*-diallilo-2,2,2-trifluoroacetamidu (**9**) i *N,N*-diallilo-4-metylobenzenosulfonamidu (**11**) uzyskałam 1-(trifluoroacetylo)-2,5-dihydro-1H-pirol (**10**) z wydajnością 87 % i 1-tosylo-2,5-dihydro-1H-pirol (**12**) z wydajnością 86 %. Produkty te charakteryzowały się również niską zawartością Ru (odpowiednio 64 i 27 ppm) bez dodatkowego oczyszczania. Warto podkreślić, że produkt 1-tosylo-2,5-dihydro-1H-pirol (**12**) nie jest rozpuszczalny w heksanie, dlatego może

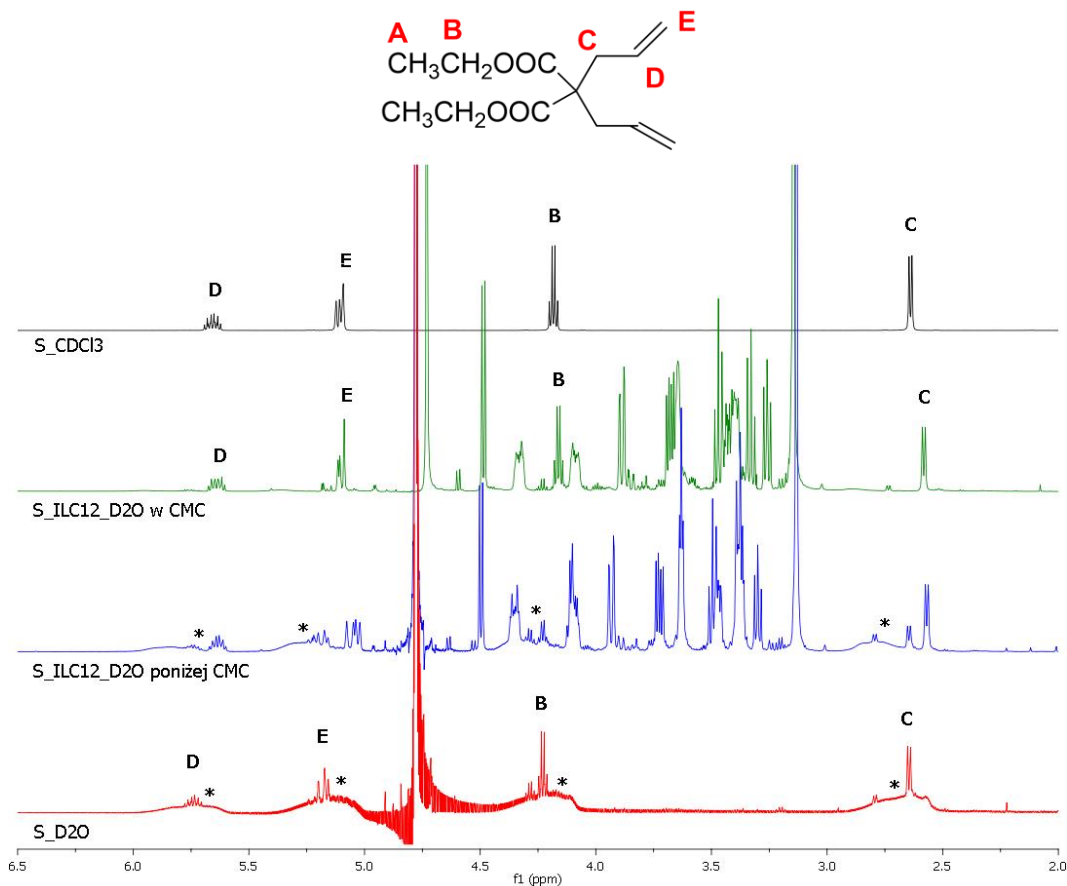


absorbować więcej związków Ru w porównaniu z innymi produktami, dla których jako ekstrahent stosowałam *n*-heksan. Przeprowadziłam homometatezę oleinianu metylu (**13**) i okt-1-enu (**16**) w, których uzyskałam konwersję, odpowiednio 59% i 68% oraz niską zawartością Ru (104 i 143 ppm) w wyodrębnionych produktach.

### 3.2.2. Badania mechanizmu katalizy micelarnej

Kolejnym etapem badań było potwierdzenie mechanizmu katalizy micelarnej w reakcji RCM diallilomalonianu dietylu.

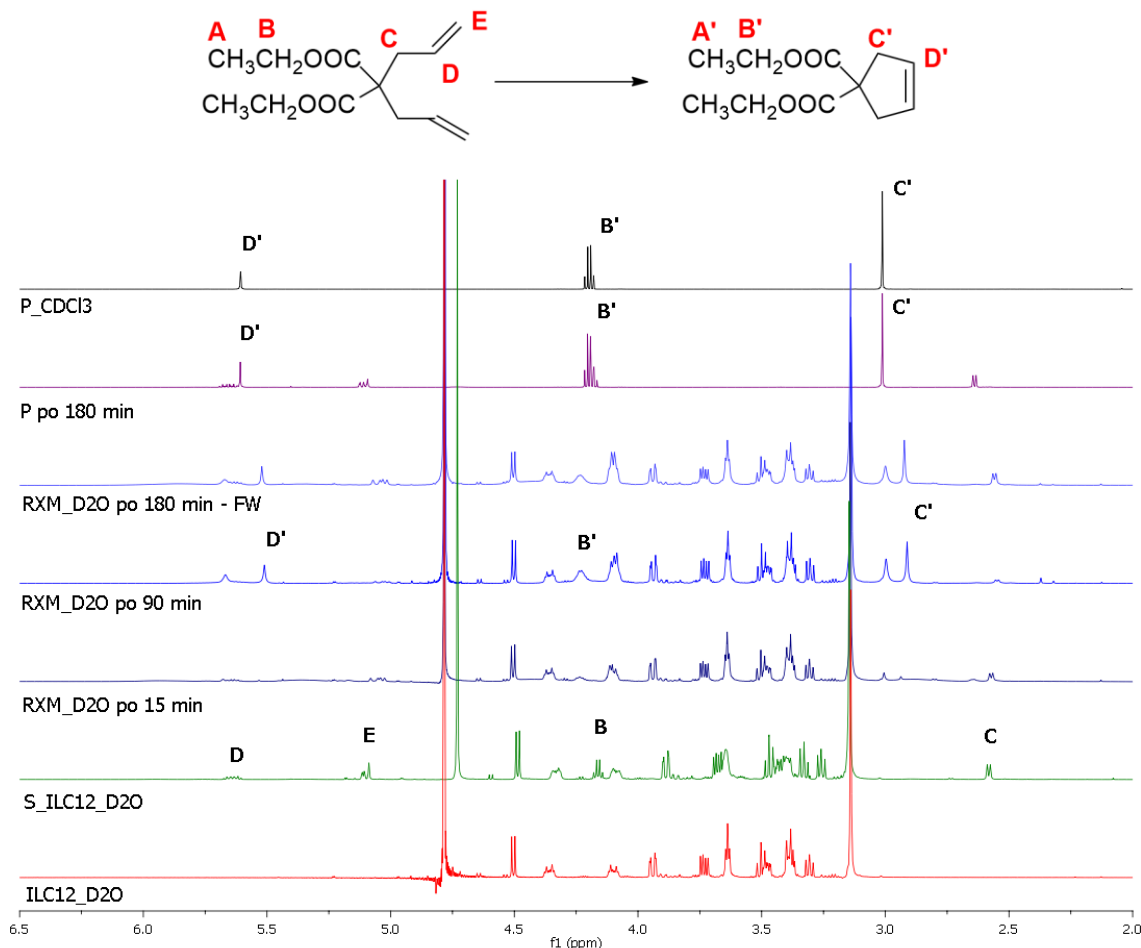
Do badania zjawiska powstawania miceli w tej reakcji wykorzystałam spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego ( $^1\text{H}$  NMR). Przygotowałam roztwory diallilomalonianu dietylu (S; 200 mg) w różnych układach: (a) w 1 mL  $\text{D}_2\text{O}$ ; (b) w 1 mL  $\text{D}_2\text{O}$  z dodatkiem 5 mg Glu-[C12mim]Br – *poniżej CMC*; (c) 50 mg Glu-[C12mim]Br w 1 mL  $\text{D}_2\text{O}$  – *w CMC*. Po wymieszaniu pobierałam 100  $\mu\text{L}$  roztworu, dodawałam 600  $\mu\text{L}$   $\text{D}_2\text{O}$  i rejestrowałam widmo  $^1\text{H}$  NMR (Rysunek 3.5).



**Rysunek 3.5.** Fragmenty widm  $^1\text{H}$  NMR diallilomalonianu dietylu w roztworach wodnych o różnych stężeniach miceli [249].

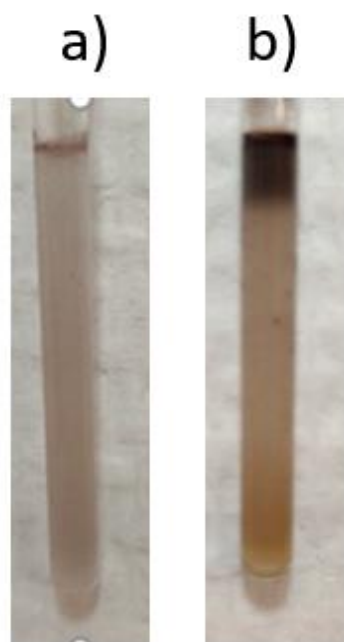
Substrat jest słabo rozpuszczalny w wodzie, dlatego na widmie S\_D<sub>2</sub>O (Rysunek 3.5 *kolor czerwony*) i S\_Glu-[C12mim]Br\_D<sub>2</sub>O poniżej CMC (Rysunek 3.5. *kolor niebieski*) widoczne jest poszerzenie charakterystycznych sygnałów (B\* do E\*) świadczące o tym, że substrat jedynie częściowo rozpuścił się w fazie wodnej. W przypadku widma S\_Glu-[C12mim]Br\_D<sub>2</sub>O w CMC (Rysunek 3.5, *kolor zielony*) poszerzenie sygnałów (B do E), należących do substratu zanikło. Zastosowanie stężenia w granicach CMC było konieczne, aby umożliwić wejście całego substratu do miceli.

W kolejnym etapie badań metodą <sup>1</sup>H NMR monitorowałam przebieg reakcji prowadzonej w zoptymalizowanych warunkach (mieszanina reakcyjna: 200 mg S, 0,2 % mol. HG2, 1 ml D<sub>2</sub>O, 50 mg Glu-[C12mim]Br). Próbki o obj. 100 mL fazy wodnej pobierałam po 15, 90 i 180 minutach reakcji i rozpuszczałam w 600 mL D<sub>2</sub>O (Rysunek 3.6).



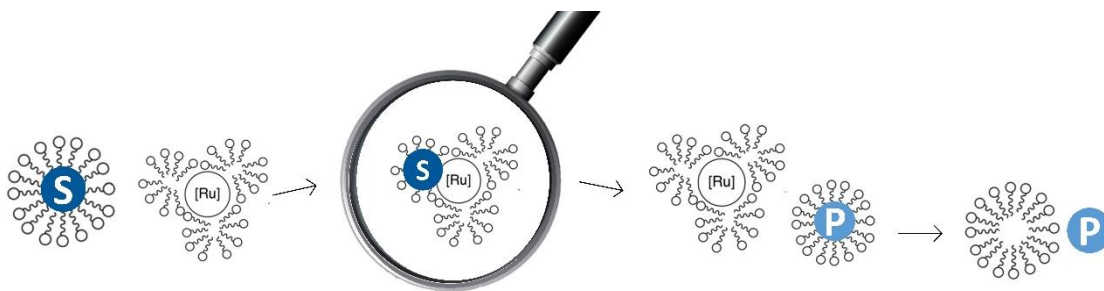
**Rysunek 3.6.** Fragmenty widm <sup>1</sup>H NMR próbek pobieranych podczas reakcji [249].

W widmie zarejestrowanym po 15 min reakcji (RXM\_D<sub>2</sub>O; Rysunek 3.6, *kolor granatowy*), obserwowałam jedynie sygnały substratu. Natomiast po 90 minutach reakcji (RXM\_D<sub>2</sub>O, *kolor niebieski*) widoczne były zarówno sygnały charakterystyczne dla substratu, jak i produktu, co oznacza ich zamknięcie w micelach. Po 180 minutach konwersja substratu oznaczona metodą GC wyniosła 88%, natomiast względna ilość produktu oznaczona metodą <sup>1</sup>H NMR (RXM\_D<sub>2</sub>O - FW – woda/faza wodna, *kolor jasno niebieski*) była niższa, co było spowodowane uwalnianiem produktu z miceli i tworzeniem odrębnej fazy (widoczne na zdjęciach próbek NMR po 15 i 180 min reakcji, Rysunek 3.7). W celu potwierdzenia tej tezy, produkt wyizolowałam poprzez prostą dekantację, a następnie zarejestrowałam widmo <sup>1</sup>H NMR, rozpuszczając próbkę w deuterowanym chloroformie (Rysunek 3.6, P po 180min, *kolor fioletowy*).



**Rysunek 3.7.** Fotografie próbek NMR po (a) 15 min i (b) 180 min reakcji [249].

Mechanizm katalizy micelarnej w reakcji RCM diallilomalonianu dietylu zachodzi według etapów przedstawionych na rysunku 3.8.



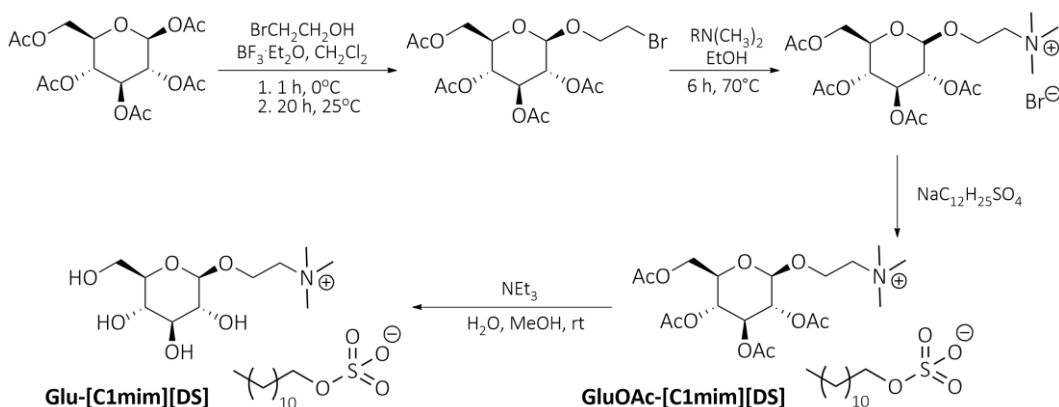
**Rysunek 3.8.** Ilustracja zjawiska powstawania miceli w badanym układzie reakcyjnym [249].

Dodatek Glu-[C12mim]Br powoduje powstawanie miceli w fazie wodnej, które początkowo otaczają katalizator i substrat. W miarę postępu reakcji micelle, zawierające substrat i micelle, zawierające katalizator zderzają się. Substrat migruje do fazy środka powierzchniowo-czynnego na katalizatorze, przekształcając się w oczekiwany produkt. W miarę postępu reakcji powstaje coraz więcej produktu, który uwalnia się z miceli i wytrąca z fazy wodnej, tworząc odrębną fazę.

### 3.2.3. Zastosowanie Bio-ILs na bazie $\beta$ -D-glukozy z anionem dodecylosulfonowym

Środki powierzchniowo-czynne dzielą się na jonowe i niejonowe. Wśród jonowych wyróżniamy związki kationowo lub anionowo czynne. W rozdziale 3.2.1. zastosowałam surfaktanty na bazie Bio-ILs, w których to budowa kationu odpowiadała za ich właściwości powierzchniowo-czynne (surfaktanty kationowo czynne). Pozytywne rezultaty, które uzyskałam w reakcji RCM diallilomalonianu dietylu prowadzonej w obecności Glu-[C12mim]Br były motywem do zastosowania również anionowych środków powierzchniowo-czynnych na bazie Bio-ILs.

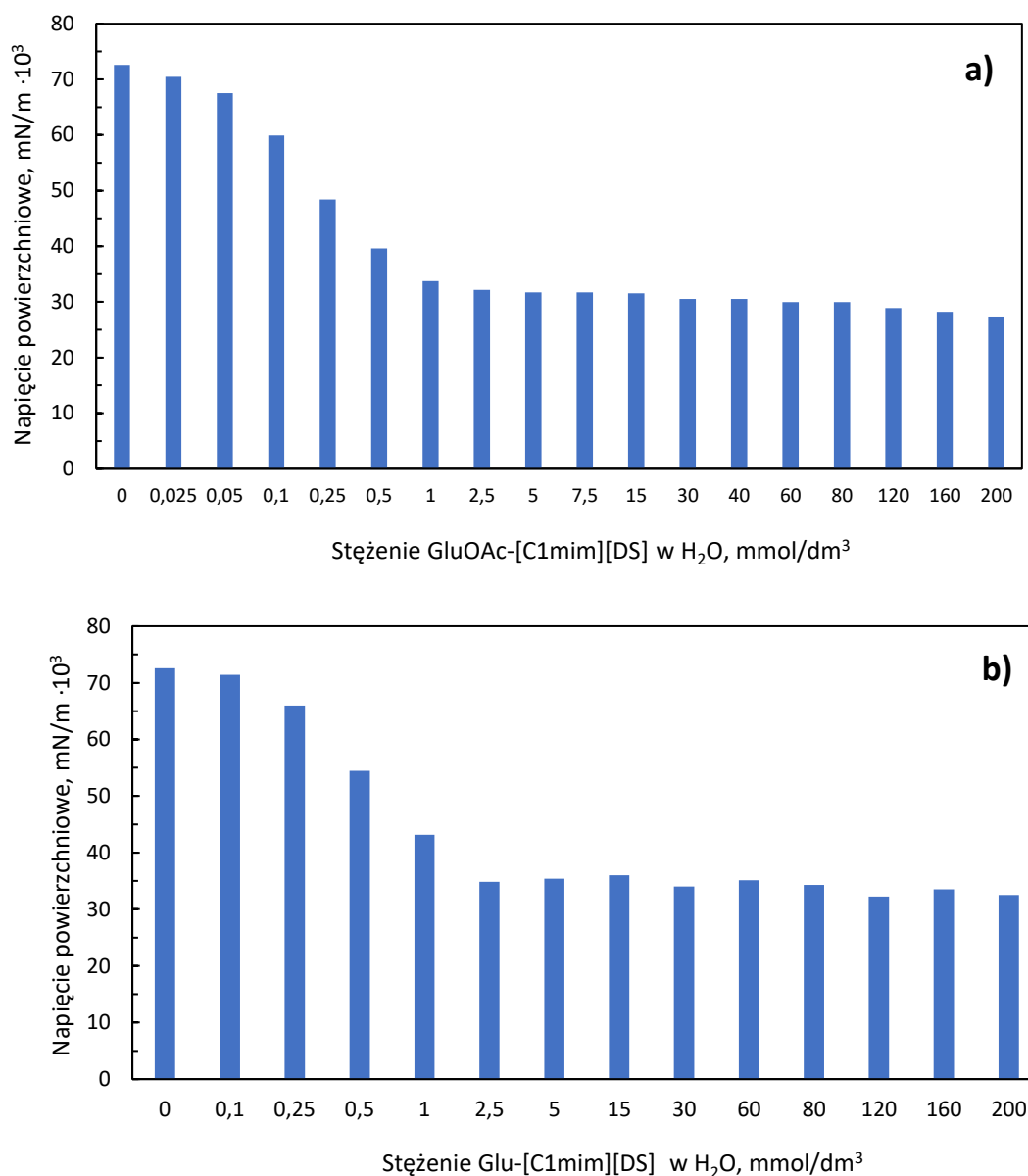
Bio-ILs na bazie  $\beta$ -D-glukozy Glu-[C1mim]Br, których synteza została opisana w rozdziale 3.1.2., poddano reakcji wymiany anionu bromkowego na anion dodecylosulfonowy. Syntezę Bio-ILs z anionem dodecylosulfonowym przeprowadzono według procedury opisanej w punkcie 5.2.5., zaprezentowanej na schemacie 3.7. Wprowadzony do struktury IL anion miał przypominać komercyjnie dostępny i powszechnie znany surfaktant laurylosiarczan sodu (SDS).



**Schemat. 3.7.** Synteza Bio-ILs na bazie  $\beta$ -D-glukozy z anionem dodecylosiarczanowym.

Bromek  $N$ -[2-(2,3,4,6-tetra- $O$ -acetylo- $\beta$ -D-glukopiranozyloksy)etylo]- $N,N,N$ -trimetylo-amoniowy zmieszano z dodecylosiarczanem sodu otrzymując dodecylosiarczan  $N$ -[2-(2,3,4,6-tetra- $O$ -acetylo- $\beta$ -D-glukopiranozyloksy)etylo]- $N,N,N$ -trimetyloamoniowy ( $\text{GluOAc}[\text{C1mim}][\text{DS}]$ ) z wydajnością 89 %. Następnie Bio-ILs z zabezpieczonymi grupami hydroksylowymi poddano reakcji z mieszaniną  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}:\text{Et}_3\text{N}$  (w stosunku objętościowym 10:10:1) przez całą noc w temperaturze pokojowej otrzymując produkt zawierający grupy hydroksylowe - dodecylosiarczan  $N$ -[2-( $\beta$ -D-glukopiranozyloksy)etylo]- $N,N,N$ -trimetylo-amoniowy ( $\text{Glu}[\text{C1mim}][\text{DS}]$ ).

Przed zastosowaniem  $\text{GluOAc}[\text{C1mim}][\text{DS}]$  oraz  $\text{Glu}[\text{C1mim}][\text{DS}]$  w reakcji RCM diallilomalonianu dietylu sprawdziłam ich CMC, poprzez oznaczenie napięcia powierzchniowego za pomocą stalagmometru dla 14 wodnych roztworów  $\text{GluOAc}[\text{C1mim}][\text{DS}]$  (o stężeniu od 0,025 do 200  $\text{mmol}/\text{dm}^3$ ) oraz 18 wodnych roztworów  $\text{Glu}[\text{C1mim}][\text{DS}]$  (o stężeniu od 0,1 do 200  $\text{mmol}/\text{dm}^3$ ). Wyniki przedstawiłam na rysunkach 3.9.a i 3.9.b.



**Rysunek 3.9.** a) Napięcie powierzchniowe wodnych roztworów GluOAc-[C1mim][DS]; b) Napięcie powierzchniowe wodnych roztworów Glu-[C1mim][DS].

W kolejnym etapie badań sprawdziłam wpływ anionowych surfaktantów w modelowej reakcji RCM oraz w homometatezie oleinianu metylu i okt-1-enu prowadzonych w roztworach wodnych według mechanizmu opisanego w punkcie 3.2.2 (Tabela 3.16).

**Tabela 3.16.** Wpływ GluOAc-[C1mim][DS] oraz Glu-[C1mim][DS] na przebieg reakcji metatezy.

Substrat	Surfaktant	Konwersja, %	Zawartość Ru w produkcie, ppm
Diallilomalonian dietylu	Glu-[C1mim][DS]	93	110
Diallilomalonian dietylu	GluOAc-[C1mim][DS]	69	134
Oleinian metylu	Glu-[C1mim][DS]	57	178
Oleinian metylu	GluOAc-[C1mim][DS]	46	227
Okt-1-en	Glu-[C1mim][DS]	57	105
Okt-1-en	GluOAc-[C1mim][DS]	45	155

*Warunki reakcji:* substrat (1 mmol), HG2 katalizator (1 mg, 0,002 mmol, 0,2 mol%), Glu-[C1mim][DS] (3 mg, 0,006 mmol, %), GluOAc-[C1mim][DS] (1,5 mg, 0,002 mmol), H<sub>2</sub>O 1 mL, 25 °C, 180 min.

Konwersję analizowano za pomocą GC (SD 2%); Zawartość Ru analizowano metodą ICP-MS (SD 2%). S >99%.

Na podstawie wykonanych badań stwierdziłam, że wyższą aktywność wykazywały Bio-ILs z anionem dodecylosiarczanowym i odbezpieczonymi grupami hydroksylowymi. Glu-[C1mim][DS] umożliwiła przeprowadzenie reakcji RCM diallilomalonianu dietylu z wyższą wydajnością (93%) niż przy zastosowaniu Glu-[C12mim]Br (88 %) w tych samych warunkach, ale uzyskany produkt był bardziej zanieczyszczony związkami Ru (110 ppm). Anionowe surfaktanty pozwoliły również na osiągnięcie wysokiego stopnia przereagowania w reakcjach homometatezy przy stosunkowo niskim zanieczyszczeniu produktu Ru (<200 ppm).

Podobnie jak w przypadku surfaktantów kationowych na bazie Bio-ILs, podjęłam próbę zawrotu fazy wodnej, zawierającej HG2 oraz Glu-[C1mim][DS] do kolejnego cyklu. Po zakończeniu reakcji RCM produkt, który uwalniał się z miceli i tworzył odrębną fazę dekantowałam i dodatkowo ekstrahowałam z fazy wodnej *n*-heksanem. Następnie ekstrakt zatężałam na wyparce rotacyjnej i gotowy produkt poddawałam analizie ICP MS oraz <sup>1</sup>H NMR.

W pierwszej próbie, do fazy wodnej dodałam substrat i prowadziłam kolejny cykl reakcji. Niestety wydajność w 2 cyklu drastycznie spadła do 53 %. W drugiej próbie, do fazy wodnej dodałam substrat oraz świeżą porcję katalizatora HG2, uzyskując produkt

w drugim cyklu z 92% wydajnością, ale z wyższą zawartością Ru (320 ppm). Dodatek świeżej porcji katalizatora do fazy wodnej pozwolił na wykonanie kolejnych 3 cykli reakcyjnych RCM z wydajnością powyżej 90% i zawartością Ru w produkcie od 300 do 400 ppm.

Kolejnym krokiem jaki podjęłam była próba oczyszczenia fazy wodnej z HG2 lub produktów jego rozkładu, poprzez ekstrakcję *n*-heksanem oraz dichlorometanem. Recykl tak oczyszczonej fazy wodnej, z dodatkiem świeżej porcji HG2, umożliwił przeprowadzenie drugiego cyklu reakcji RCM z wysoką wydajnością (88%) oraz pozwolił na uzyskanie produktu o niższej zawartości Ru (227 ppm). Świadczy to o dużej stabilności Glu-[C1mim][DS] w warunkach reakcji.

### 3.2.4. Porównanie aktywności surfaktantów na bazie Bio-ILs z komercyjnymi surfaktantami w reakcji RCM

Ostatnim etapem badań było porównanie aktywności kationowych i anionowych surfaktantów na bazie Bio-ILs z innymi popularnymi, komercyjnie dostępnymi środkami powierzchniowo-czynnymi takimi jak: bromek *n*-heksadecylotrimetyloamoniowy ([C16mim]Br), SDS, Triton X-100, w reakcji RCM diallilomalonianu dietylu prowadzonej w wodzie (w tym samym modelu reakcji i układzie katalitycznym). Każdy z surfaktantów zastosowałam w reakcji w ilości odpowiadającej jego CMC. Uzyskane wyniki przedstawiłam w tabeli 3.17.

**Table 3.17.** Wpływ surfaktantów na przebieg reakcji RCM diallilomalonianu dietylu.

Surfaktant	Ilość, mg	Konwersja, % <sup>[a]</sup>	Zawartość Ru w produkcie, ppm
Glu-[C12mim]Br	50,0	88	88
Glu-[C1mim][DS]	2,0	93	110
GluOAc-[C1mim][DS]	4,0	69	134
Aliquat 336	50,0	55	-
[C16min]Br	50,0	30	-
PEG	1,0	74	512
Triton X-100	5,0	46	213
SDS	2,4	78	55

*Warunki reakcji:* diallilomalonian dietylu (200 mg, 0,830 mmol), HG2 katalizator (1 mg, 0,002 mmol, 0,2 mol%), H<sub>2</sub>O 1 mL, 25 °C, 180 min.

Konwersję analizowano za pomocą GC (SD 2%); Zawartość Ru analizowano metodą ICP-MS (SD 2%). <sup>a</sup> S >99%.



Wykazałam, że większość z testowanych komercyjnie dostępnych środków powierzchniowo-czynnych pozwala na osiągnięcie konwersji RCM na poziomie 30-74%, a więc niższej niż w przypadku Glu-[C12mim]Br lub Glu-[C1mim][DS]. Obserwowałam również wyższą zawartość Ru w produkcie. 78% wydajności i niską zawartość Ru (55 ppm) uzyskałam, prowadząc reakcję modelową wobec SDS. Niemniej jednak, surfaktanty na bazie  $\beta$ -D-glukozy można ponownie wykorzystać aż do czterech cykli reakcyjnych bez obniżenia parametrów reakcji i produktu, co nie jest osiągalne przy zastosowaniu np. SDS.

### **3.3. Badania nad zastosowaniem katalizatorów heterogenicznych w metatezie olefin**

W ostatniej dekadzie zrobiono ogromne postępy w chemii materiałów, w szczególności w rozwoju materiałów nanowęglowych o specyficznych właściwościach. Te wysoce uporządkowane materiały wykazują ogromny potencjał w zastosowaniach katalitycznych, ponieważ charakteryzują się dużą wytrzymałością mechaniczną, stabilnością chemiczną oraz powierzchnią właściwą, a także możliwością prostego oddzielenia od mieszaniny reakcyjnej.

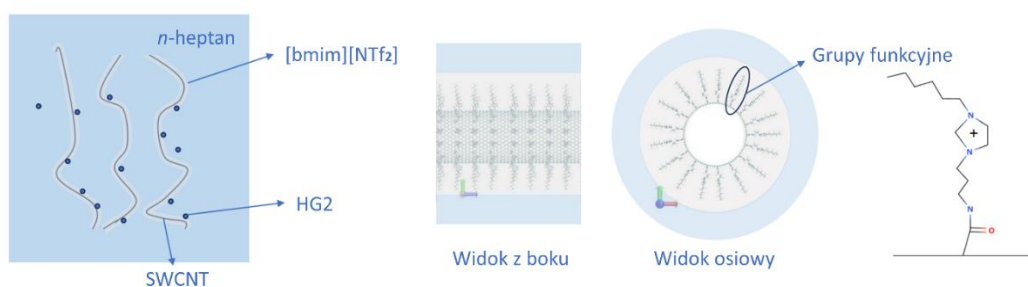
Celem moich badań było zminimalizowanie potrzeby kosztownej modyfikacji katalizatora na bazie Ru poprzez proste unieruchomienie dostępnego w handlu katalizatora HG2 na stałym nośniku modyfikowanym cieczą jonową oraz ułatwienie jego prostej separacji z mieszaniny reakcyjnej za pomocą magnesu. Było to możliwe dzięki zastosowaniu MWCNT jako nośnika.

W ramach pracy doktorskiej porównałam aktywność katalityczną i stabilność rutenowych katalizatorów heterogenicznych w reakcji RCM diallilomalonianu dietylu, uwzględniając sposób ich immobilizacji (SILP lub SILLP). Aby sprawdzić wpływ fazy IL na wydajność układu katalitycznego, kompleks Ru immobilizowałam również na czystych MWCNT. Dodatkowo opracowałam i omówiłam wpływ różnych cech strukturalnych IL takich jak: długość łańcucha *N*-alkilowego lub budowa anionu, na immobilizację, aktywność, stabilność kompleksu Ru, a także zanieczyszczenie produktu reakcji.

### 3.3.1. Modelowanie

Przed przystąpieniem do syntezy katalizatorów heterogenicznych, dzięki współpracy z Takeshim Kobayashi z University College London oraz prof. Marią Fyta z RWTH Aachen University wykonano modelowanie ich właściwości. Kobayashi przeprowadził symulacje oraz obliczenia związane ze statycznymi i dynamicznymi właściwościami HG2 w materiałach typu SILP i SILLP na bazie SWCNT. Testy przeprowadzono na SWCNT, aby uprościć obliczenia, natomiast w dalszej części moich badań do syntezy rutenowych katalizatorów heterogenicznych zastosowałam MWCNT.

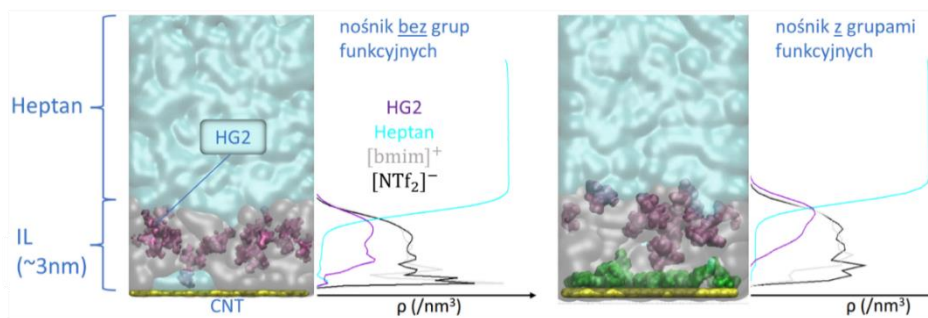
Modelowanie przeprowadzono na układzie HG2\_SWCNT\_[bmim][NTf<sub>2</sub>] w *n*-heptanie (Rysunek 3.10), zakładając że powierzchnia SWCNT jest płaska. IL, którą wybrano do testów jest dobrze znaną i komercyjnie dostępną cieczą jonową często stosowaną w reakcjach metatezy.



**Rysunek 3.10.** Układ poddany symulacji. (rysunek udostępniony przez Takeshi Kobayashi)

W pierwszej kolejności obliczono gęstość grup funkcyjnych na powierzchni (1,7%), która stanowi stosunek liczby atomów węgla w SWCNT do liczby grup funkcyjnych na SWCNT. Następnie sprawdzono gęstości na powierzchni nośnika bez grup funkcyjnych i modyfikowanego grupami funkcyjnymi (Rysunek 3.11).

W obu scenariuszach IL jest absorbowany na powierzchni SWCNT, a powierzchniowe grupy funkcyjne ustawiają się równolegle do powierzchni nanorurek węglowych (CNT). Dodatkowo obecność powierzchniowych grup funkcyjnych umożliwia cząsteczkom katalizatora przebywanie na granicy faz pomiędzy heptanem i IL. Natomiast, rozdzielenie faz heptanu i IL jest niekompletne, co wskazuje na pewien stopień wymieszania pomiędzy dwiema fazami.



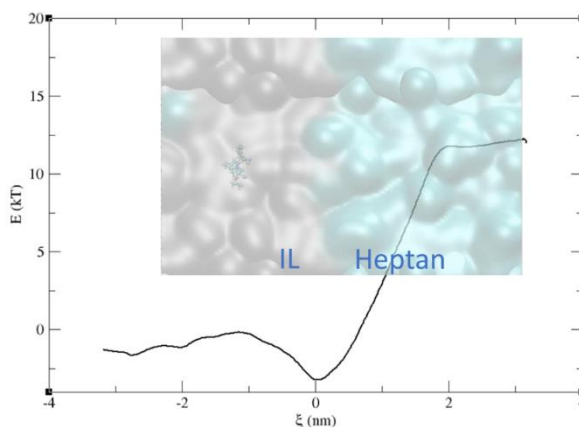
**Rysunek 3.11.** Obliczanie gęstości na powierzchni nośnika bez grup funkcyjnych i modyfikowanego grupami funkcyjnymi. (rysunek udostępniony przez Takeshi Kobayashi)

Badając układ pod kątem obliczeniowym, interesującym wydaje się to jak zmienia się energia swobodna w funkcji danej współrzędnej między- lub wewnątrzcząsteczkowej. Powierzchnię energii swobodnej wzdłuż wybranej współrzędnej nazywamy potencjałem średniej siły (PMF). Jeśli układ będący przedmiotem zainteresowania znajduje się w rozpuszczalniku, wówczas PMF uwzględnia również działanie rozpuszczalnika. W pierwszej kolejności obliczono współczynnik podziału według następującego wzoru:

$$\log_{10} P_{A \rightarrow B} = \frac{\Delta G^{rozp,A} - \Delta G^{solv,B}}{RT \ln(10)}$$

$$\log_{10} P_{HEP \rightarrow IL} = \frac{12,5}{2,94 \ln(10)} = 1,85$$

Następnie obliczono potencjał średniej siły (PMF) dla układu HG2\_SWCNT\_[bmim][NTf2] w *n*-heptanie. Wyniki przedstawiono na schemacie 3.12.



**Schemat 3.8.** PMF dla układu SWCNT/IL/HG2 w *n*-heptanie. (schemat udostępniony przez Takeshi Kobayashi)

PMF ujawnia obecność minimów na granicy faz pomiędzy (IL) i *n*-heptanem. Zaobserwowano również różnicę około 3 kT pomiędzy minimami na granicy faz i w fazie IL. Natomiast współczynnik podziału wskazuje, że katalizator zostaje w fazie IL/wykazuje większe powinnowactwo do fazy IL.

Ostatnim etapem było obliczenie dyfuzji cząsteczek na granicy faz. Wyniki przedstawiono na rysunku 3.12.



**Rysunek 3.12.** Dyfuzja cząsteczek na granicy faz.

(rysunek udostępniony przez Takeshi Kobayashi)

Przeprowadzone symulacje potwierdziły, że obecność powierzchniowych grup funkcyjnych opóźnia dyfuzję cząsteczek. Uzyskane wyniki były podstawą do opracowania heterogenicznych katalizatorów metatezy na bazie MWCNT oraz ILs, których aktywność sprawdziłam w reakcji RCM. Ponadto, zebrałam informacje uzyskane w wyniku modelowania układu znajdują potwierdzenie w praktyce.

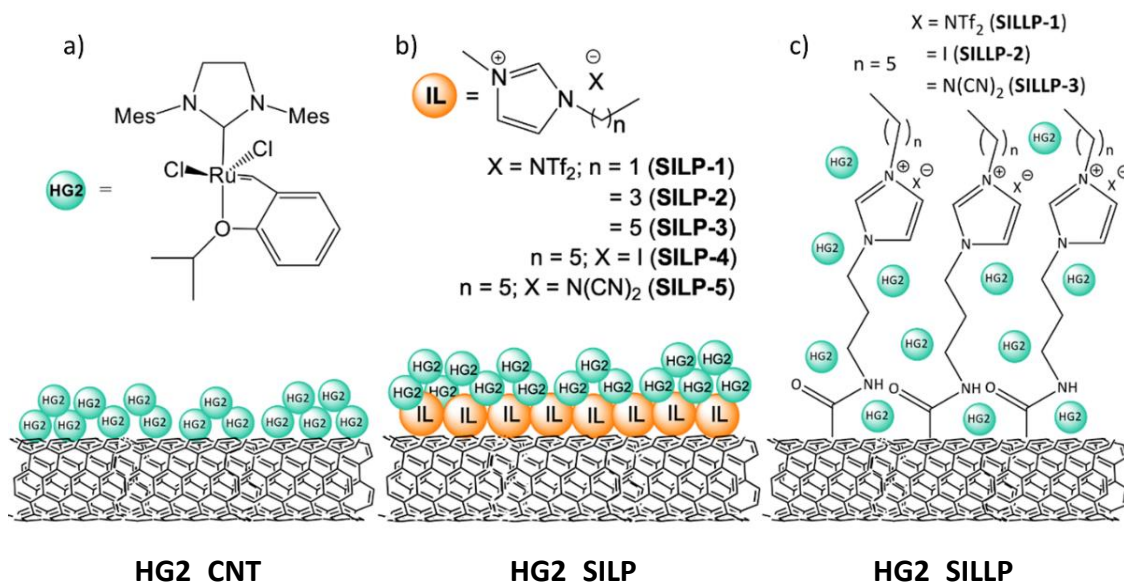
### 3.3.2. Synteza katalizatorów SILP/SILLP

Projektując katalizator heterogeniczny, wzięłam pod uwagę trzy elementy: nośnik (MWCNT; Cheap Tubes<sup>TM</sup> lub COOH Cheap Tubes<sup>TM</sup>), ciecz jonową jako modyfikator właściwości powierzchniowych oraz fazę aktywną. Jako fazę aktywną wybrałam dostępny na rynku kompleks na bazie Ru (HG2) ze względu na jego wysoką stabilność na powietrzu oraz w protycznych rozpuszczalnikach, a także uniwersalność (ma zastosowanie w prawie wszystkich typach reakcji metatezy olefin np. RCM, ROM, ADAMET, ROMP i CM) [250]. Do syntezy katalizatorów heterogenicznych zastosowałam IL oparte na kationie dialkylimidazoliowym o różnej długości łańcucha alkilowego ([emim]<sup>+</sup>, [bmim]<sup>+</sup>, [hmim]<sup>+</sup>) i trzech różnych anionach [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, [N(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>

i I. Na podstawie doniesień literaturowych i wcześniejszych doświadczeń grupy badawczej prof. Chrobok, wytypowałam anion  $[\text{NTf}_2]^-$  jako najbardziej odpowiedni do projektowania katalizatorów SILP i SILLP [91, 251], a dla porównania wybrałam anion  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$  o wyższej polarności, który nigdy wcześniej nie był badany w metatezie olefin [6].

Zbadałam trzy warianty immobilizacji katalizatora HG2 (Schemat 3.9):

- bezpośrednia immobilizacja fazy aktywnej (HG2) na MWCNT (HG2\_CNT),
- immobilizacja fazy aktywnej (HG2) na MWCNT, fizycznie modyfikowanych IL (HG2\_SILP),
- immobilizacja fazy aktywnej (HG2) na MWCNT (COOH Cheap Tubes™), uprzednio modyfikowanych chemicznie IL (HG2\_SILLP).



**Schemat 3.9.** Schematyczna ilustracja badanych układów katalitycznych [252].

Zestawienie przygotowanych katalizatorów, z uwzględnieniem zawartości IL i HG2, przedstawiłam w tabeli 3.18. Dla układów SILLP, modyfikowanych chemicznie, podałam jedynie rzeczywiste obciążenie IL, ponieważ zależy ono od liczby wiązań chemicznych, które utworzyły się pomiędzy grupami  $-\text{COOH}$  i prekursorami IL na nośniku.

**Table 3.18.** Badane katalizatory heterogeniczne.

Typ katalizatora	Skrót	Teoret. ilość IL, %	Zawartość IL, %mas <sup>[a]</sup>	Teoret. ilość HG2, %	Zawartość HG2, %mas <sup>[a]</sup>
HG2_CNT	-	-	-	25	17,92
HG2_CNT	-	-	-	30	21,45
HG2_CNT	-	-	-	40	29,52
HG2_CNT	-	-	-	50	39,05
HG2_CNT_[emim][NTf <sub>2</sub> ]	HG2_SILP-1	30	26,78	30	0,55
HG2_CNT_[bmim][NTf <sub>2</sub> ]	HG2_SILP-2	30	21,14	30	5,88
HG2_CNT_[hmim][NTf <sub>2</sub> ]	HG2_SILP-3	30	21,34	30	4,25
HG2_CNT_[hmim]I	HG2_SILP-4	30	13,32	30	19,12
HG2_CNT_[hmim][N(CN) <sub>2</sub> ]	HG2_SILP-5	30	23,97	30	7,31
HG2_CNT_ch[hmim][NTf <sub>2</sub> ]	HG2_SILLP-1	-	5,86	15	1,91
HG2_CNT_ch[hmim][NTf <sub>2</sub> ]	HG2_SILLP-1	-	5,86	30	9,67
HG2_CNT_ch[hmim][NTf <sub>2</sub> ]	HG2_SILLP-1	-	5,86	50	15,65
HG2_CNT_ch[hmim]I	HG2_SILLP-2	-	4,65	30	7,39
HG2_CNT_ch[hmim][N(CN) <sub>2</sub> ]	HG2_SILLP-3	-	3,82	30	12,73

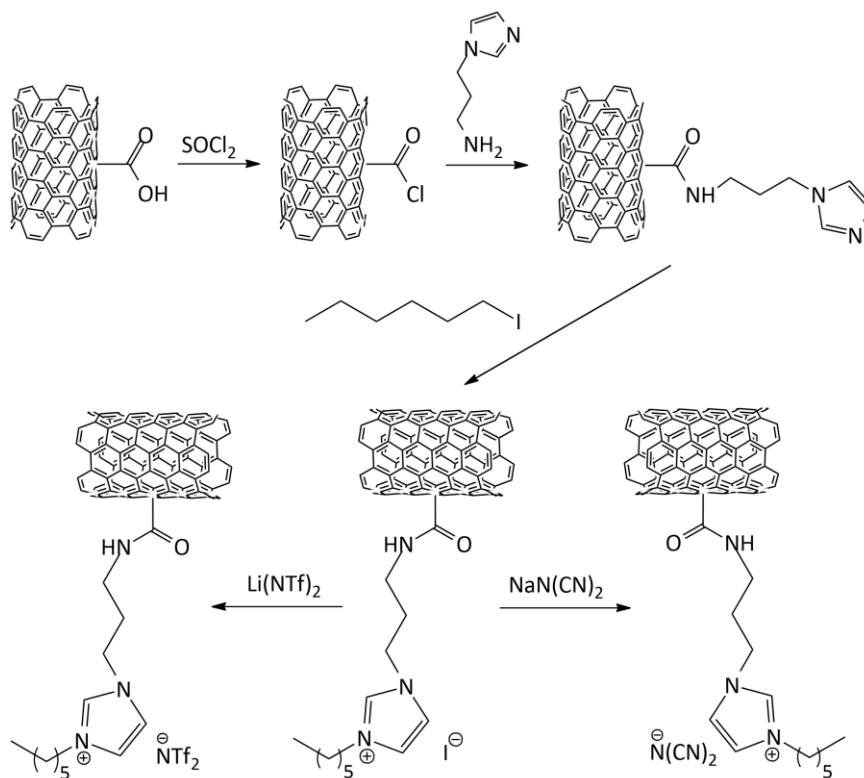
<sup>[a]</sup> określono za pomocą analizy TGA.

Synteza HG2\_CNT polegała na fizycznej immobilizacji fazy aktywnej (HG2) na czystych MWCNT w tradycyjnych rozpuszczalnikach organicznych. Wstępne próby prowadzone w acetonitrylu, dichlorometanie lub metanolu nie przyniosły zadowalających wyników, ponieważ nie udało się skutecznie osadzić fazy aktywnej. Zjawisko to można wytłumaczyć wysokim powinowactwem HG2 do rozpuszczalników o stosunkowo dużej polarności, co z kolei obniża jego powinowactwo do MWCNT o charakterze hydrofobowym. Aby zapobiec dezaktywacji HG2 już na etapie immobilizacji, wzięłam pod uwagę kryterium niemieszalności rozpuszczalnika z wodą. Poszukując idealnego kandydata, wybrałam *n*-heksan ze względu na jego niską polarność. Niższa rozpuszczalność HG2 w niepolarnym *n*-heksanie, spowodowała jego większe powinowactwo do MWCNT. Aby definitywnie wyeliminować ryzyko kontaktu HG2 z jakąkolwiek wilgocią, zastosowałam bezwodny *n*-heksan lub *n*-heptan. Immobilizację HG2 na MWCNT w bezwodnym *n*-heksanie przeprowadziłam w czterech różnych stosunkach masowych HG2:MWCNT, czego wynikiem były katalizatory o teoretycznej zawartości fazy aktywnej 25, 30, 40 i 50 %mas. (Tabela 3.18). Skuteczność immobilizacji określałam za pomocą analizy TGA. W każdym przypadku zawartość HG2 na MWCNT była niższa niż faktyczna ilość zastosowana w procesie immobilizacji

(wartość teoretyczna). Różnica pomiędzy teoretyczną i końcową zawartością HG2 zmniejszała się wraz z mniejszą początkową ilością HG2 użytego do immobilizacji, a utrata HG2 sięgała około 20-30 %mas. (Tabela 3.18).

W celu wykonania fizycznej immobilizacji IL na nośniku mieszałam z odpowiednią IL (30 %mas.) i MWCNT w bezwodnym *n*-heksanie, następnie przesączyłam, przemywałam bezwodnym *n*-heksanem i suszyłam na lini Schlenka. Zawartość IL, określona za pomocą TGA, wahała się od 21,14 do 26,78 %mas. (Tabela 3.18). Na tak przygotowane, zmodyfikowane MWCNT, nanosiłam 30 %mas. HG2, otrzymując katalizator SILP z zawartością HG2 w zakresie od 0,55 %mas. dla HG2\_SILP-1 do 5,88 %mas. dla HG2\_SILP-2 (Tabela 3.18). Dodatkowo, zaaobserwowałam pozytywny wpływ IL o dłuższym łańcuchu alkilowym na efektywną immobilizację HG2.

W kolejnym etapie syntezowano materiały SILLP poprzez chemiczną modyfikację MWCNT grupami -COOH, aby utworzyć na ich powierzchni strukturę przypominającą ciecz jonową [hmim][NTf<sub>2</sub>], którą zastosowałam wcześniej do syntezy SILP. Funkcjonalizację MWCNT przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 5.9.2. (Schemat 3.10). Następnie na tak przygotowanym nośniku immobilizowałam HG2.



**Schemat 3.10.** Ścieżka syntezy nośników SILLP.

Synteza nośników SILLP obejmowała przyłączenie *N*-(3-aminopropyl)imidazolu (jako prekursora kationu) na powierzchni MWCNT-COOH. W tym celu MWCNT-COOH zmieszano z chlorkiem tionylu w celu wytworzenia MWCNT-COCl. Następnie w reakcji pomiędzy MWCNT-COCl i *N*-(3-aminopropyl)imidazolem otrzymano MWCNT-CONH. W kolejnym etapie ugrupowanie imidazoliowe czwartorzędowano przy użyciu jodku 1-heksylu, tworząc SILLP-2. Kolejnym krokiem była wymiana anionów jodkowych na  $[\text{NTf}_2]^-$  lub  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ , w wyniku której powstały finalne nośniki SILLP (SILLP-1 i SILLP-3). Na tak przygotowane materiały SILLP nanosiłam 15, 30 i 50 %mas. HG2, co skutkowało realną zawartością fazy aktywnej w zakresie od 1,91 do 15,65 %mas. (Tabela 3.18). Najwyższą zawartość HG2 (12,73 %mas.) zawierał katalizator HG2\_SILLP-3, a najniższą (7,39 %mas.) SILLP-2. Co ciekawe, najwyższą zawartość HG2 (12,73 %mas.) uzyskałam dla MWCNT modyfikowanych najmniejszą ilością IL (3,82 %mas.  $[\text{hmim}][\text{N}(\text{CN})_2]$ ). Najprawdopodobniej labilna para na atomie azotu w anionie  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$  łatwo oddziałuje z centrum o niskiej gęstości elektronowej w katalizatorze HG2, zwiększając jego powinowactwo do nośnika SILLP-3, a tym samym ułatwiając jego immobilizację na powierzchni. Duży promień jonowy anionu  $\Gamma^-$ , a także zawada przestrzenna w anionie  $[\text{NTf}_2]^-$  powodują, że HG2 trudniej wchodzi w interakcję z powierzchnią SILLP-2 i SILLP-1, utrudniając jego efektywną immobilizację. Jednakże, jak zaobserwowałam w omówionych w podrozdziale 3.3.4. eksperymentach z zawrotem katalizatora, oddziaływanie z anionem  $\Gamma^-$ , pomimo że jest ograniczone ze względu na mniejszą ilość IL na powierzchni nośnika to najprawdopodobniej jest silniejsze niż z anionem  $[\text{NTf}_2]^-$ . W doświadczeniach z zawrotem katalizatora zaobserwowałam również silniejsze wypłukiwanie fazy aktywnej z katalizatora z anionem  $[\text{NTf}_2]^-$ , niż z katalizatora z anionem  $\Gamma^-$ .

### 3.3.3. Charakterystyka katalizatorów SILP i SILLP

W celu zweryfikowania skuteczności modyfikacji MWCNT za pomocą IL, oprócz analiz TGA, tak przygotowane materiały poddano analizie  $S_{\text{BET}}$ . Pole powierzchni BET zmniejszyło się z  $178 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  dla czystych COOH Cheap Tubes<sup>TM</sup> do  $\sim 60 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  dla katalizatorów HG2\_SILLP, niezależnie od wprowadzonego jonu ( $[\text{NTf}_2]^-$  lub  $\Gamma^-$ ) (Tabela 3.19.). Ponadto, w przypadku katalizatora HG2\_SILP zaobserwowano zmniejszenie

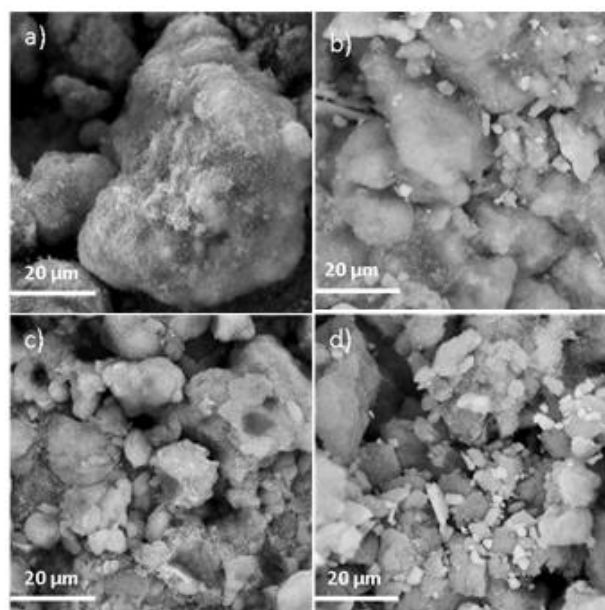


całkowitej objętości porów i średnicy porów, co potwierdza częściowe pokrycie powierzchni nośnej IL.

**Tabela 3.19.** Właściwości teksturalne katalizatorów HG2\_SILP i HG2\_SILLP.

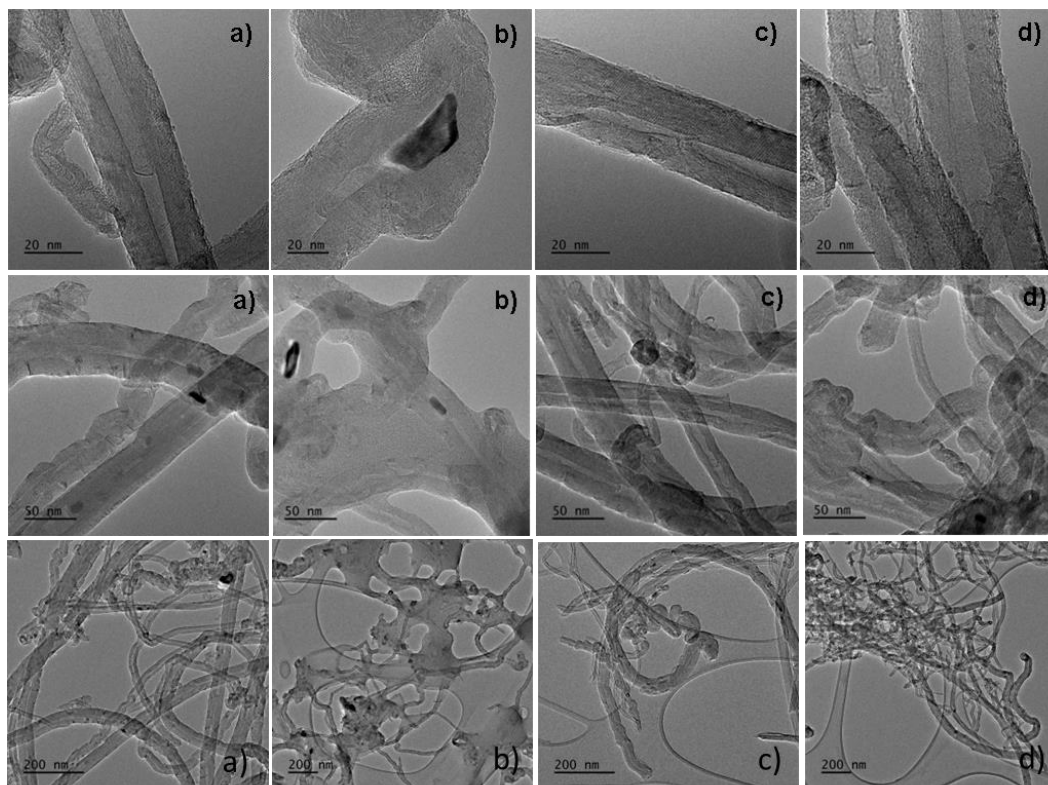
Material	$S_{BET}$ , $m^2 g^{-1}$	Całkowita objętość pora, $cm^3 g^{-1}$	Średnica porów, nm
MWCNT (Cheap Tubes™)	89	0,490	20-40
MWCNT COOH (Cheap Tubes™)	178	1,970	44,20
HG2_SILLP-1	63	0,260	16,58
HG2_SILLP-2	60	0,310	20,95
HG2_SILP-3	17	0,009	2,13

Modyfikację powierzchni dodatkowo potwierdzono, wykonując mikrografy SEM dla katalizatorów HG2\_SILP-3 i HG2\_SILLP-1 (Rysunek 3.13). Zdjęcia katalizatorów SILP i SILLP przedstawiają nieco bardziej jednolitą mikrostrukturę, w porównaniu z czystymi MWCNT.



**Rysunek 3.13.** Zdjęcia SEM a) MWCNT (Cheap Tubes™), b) HG2\_SILP-3, c) MWCNT-COOH (COOH Cheap Tubes™) i d) HG2-SILLP-1.

Wykonano również bardziej szczegółową analizę TEM, aby dokładniej zaaobserwować zmiany na powierzchni katalizatorów (Rysunek 3.14.). Zdjęcia wykazały bardziej jednolite pokrycie materiałów SILLP cieczą jonową niż w przypadku SILP.



**Rysunek 3.14.** Zdjęcia TEM a) MWCNT (Cheap Tubes™), b) HG2\_SILP-3, c) MWCNT-COOH (COOH Cheap Tubes™) i d) HG2\_SILLP-1.

### 3.3.4. Aktywność katalityczna HG2\_CNT, HG2\_SILP i HG2\_SILLP w reakcji RCM

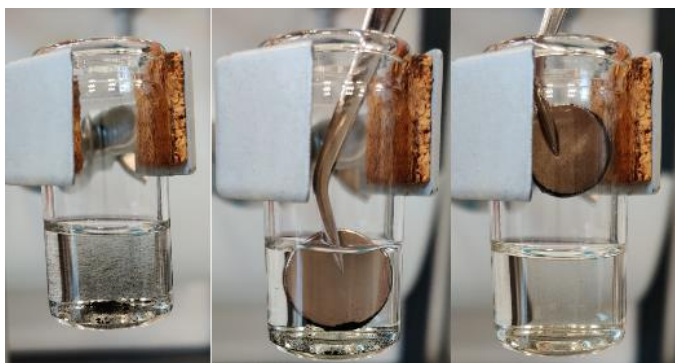
Kolejnym etapem badań realizowanych w ramach pracy doktorskiej było sprawdzenie aktywności katalitycznej przygotowanych katalizatorów HG2\_MWCNT, HG2\_SILP i HG2\_SILLP w modelowej reakcji RCM (Schemat 3.1).

Reakcję prowadziłam w temperaturze pokojowej przez 3 h, monitorując jej przebieg za pomocą GC. Katalizator oddzielałam za pomocą filtracji lub separacji przy użyciu magnesu, przemywałam świeżym rozpuszczalnikiem, suszyłam na lini Schlenka przez 1 h (40° C, 0,8 mbara), a następnie stosowałam w kolejnym cyklu reakcyjnym. Separacja magnetyczna była możliwa dzięki obecności ferromagnetycznych nanocząstek na bazie żelaza w MWCNT. W celu określenia stopnia zanieczyszczenia produktu Ru, próbkę filtratu mineralizowałam i poddawałam analizie ICP MS. Strukturę produktu potwierdzałam metodą  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR. Dodatkowo badałam stopień wymycia fazy aktywnej lub IL z powierzchni nośnika, poddając próbkę katalizatora po ostatnim cyklu

analizie TGA. Uzyskane wyniki porównywałam z wynikami dla świeżo syntezowanego katalizatora.

Wstępne testy katalityczne, które przeprowadziłam w *n*-heksanie przy użyciu HG2\_SILP-3 wykazały znaczny spadek konwersji substratu z 99,5% do 31,7%, po 2 cyklach reakcji. Dopiero zastąpienie *n*-heksanu bezwodnym *n*-heptanem pozwoliło uzyskać konwersję >90% również w kolejnych cyklach, co potwierdziło konieczność zapewnienia bezwodnego środowiska dla utrzymania wysokiej aktywności układu katalitycznego.

W kolejnym etapie przeprowadziłam badania katalityczne dla materiałów SILP modyfikowanych IL o łańcuchach alkilowych o różnej długości i zawartości HG2, wynoszącej 1,3 lub 4% mol., które umożliwiły uzyskanie produktu z wysoką wydajnością >96,4% (Tabela 3.20). Wyjątkiem był HG2\_SILP-1, dla którego wydajność reakcji RCM wynosiła tylko 94,8%. Można to przypisać mniejszej zawartości fazy aktywnej w HG2\_SILP-1 (0,55% wag., Tabela 3.20). Niezależnie od rodzaju IL jaką stosowałam do modyfikacji MWCNT i ilości HG2, wszystkie materiały można było zawrócić do kolejnego cyklu. Jednakże, w 4 cyklu reakcji obserwowałam spadek wydajności produktu poniżej 85% dla katalizatorów o większej zawartości HG2 (4 %mol.) Katalizator heterogeniczny na bazie MWCNT, który zawracałam do kolejnego cyklu reakcyjnego wydzielałam za pomocą prostej separacji magnetycznej (rysunek 3.15), do której zastosowałam trwały magnes neodymowy (1 T).

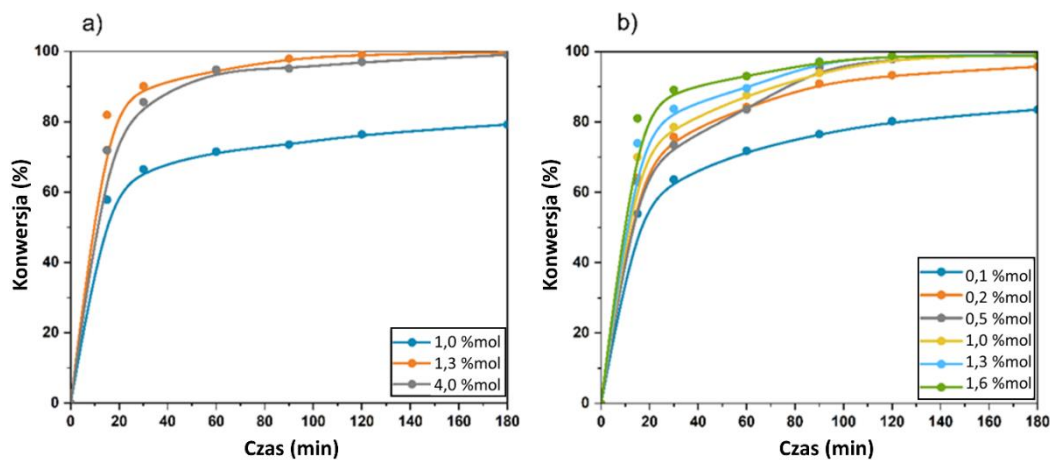


**Rysunek 3.15.** Wydzielanie heterogenicznego katalizatora na bazie MWCNT z mieszaniny reakcyjnej.

Przeprowadzając badania porównawcze z materiałami SILLP, zaobserwowałam, że zwiększenie ilości katalizatora z 0,1 do 0,5% molowych w stosunku do

diallilomalonianu dietylu (DDM) zwiększyło konwersję DDM z 87,7 do 99,6%. Pomimo, że uzyskano prawie pełną konwersję przy użyciu 0,5% molowych HG2\_SILLP-1 (zawartość HG2: 9,67 %mas.), aktywność katalizatora spadła do zaledwie 6,6% w trzecim cyklu reakcji (Tabela 3.20). Dalsze zwiększanie zawartości katalizatora do 1,3 lub 1,6% molowych zwiększało kinetykę reakcji (Rysunek 3.16.b) i pozwalało utrzymać wysokie konwersje (>93%) w czterech kolejnych cyklach reakcji (Tabela 3.20), co wskazuje na stabilność układu katalitycznego wynikającą z nadmiaru fazy aktywnej w materiale SILLP.

Następnie zbadalam wpływ anionu IL na stabilność SILLP, zastępując anion  $[\text{NTf}_2]^-$  anionem  $\Gamma^-$  lub  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$  (Tabela 3.20). Okazało się, że SILLP modyfikowany  $[\text{hmim}]\Gamma$  wykazał większą stabilność niż katalizator SILLP modyfikowany  $[\text{hmim}][\text{NTf}_2]$ , dając produkt z wydajnością >95% w sześciu kolejnych cyklach reakcji. Natomiast, SILLP modyfikowany  $[\text{hmim}][\text{N}(\text{CN})_2]$  zachowywał stabilność tylko w 2 cyklach reakcji. Uzyskane wyniki wskazują na silne oddziaływanie HG2 z IL zawierającą anion  $\Gamma^-$ .



**Rysunek 3.16.** Wpływ ilości katalizatora a) HG2\_CNT, b) HG2\_SILLP-1 na konwersję diallilomalonianu dietylu. *Warunki reakcji:* 25 °C, bezwodny *n*-heptan, 1200 rpm.

Wydajność określono za pomocą GC; SD 2%. S >99% [252].

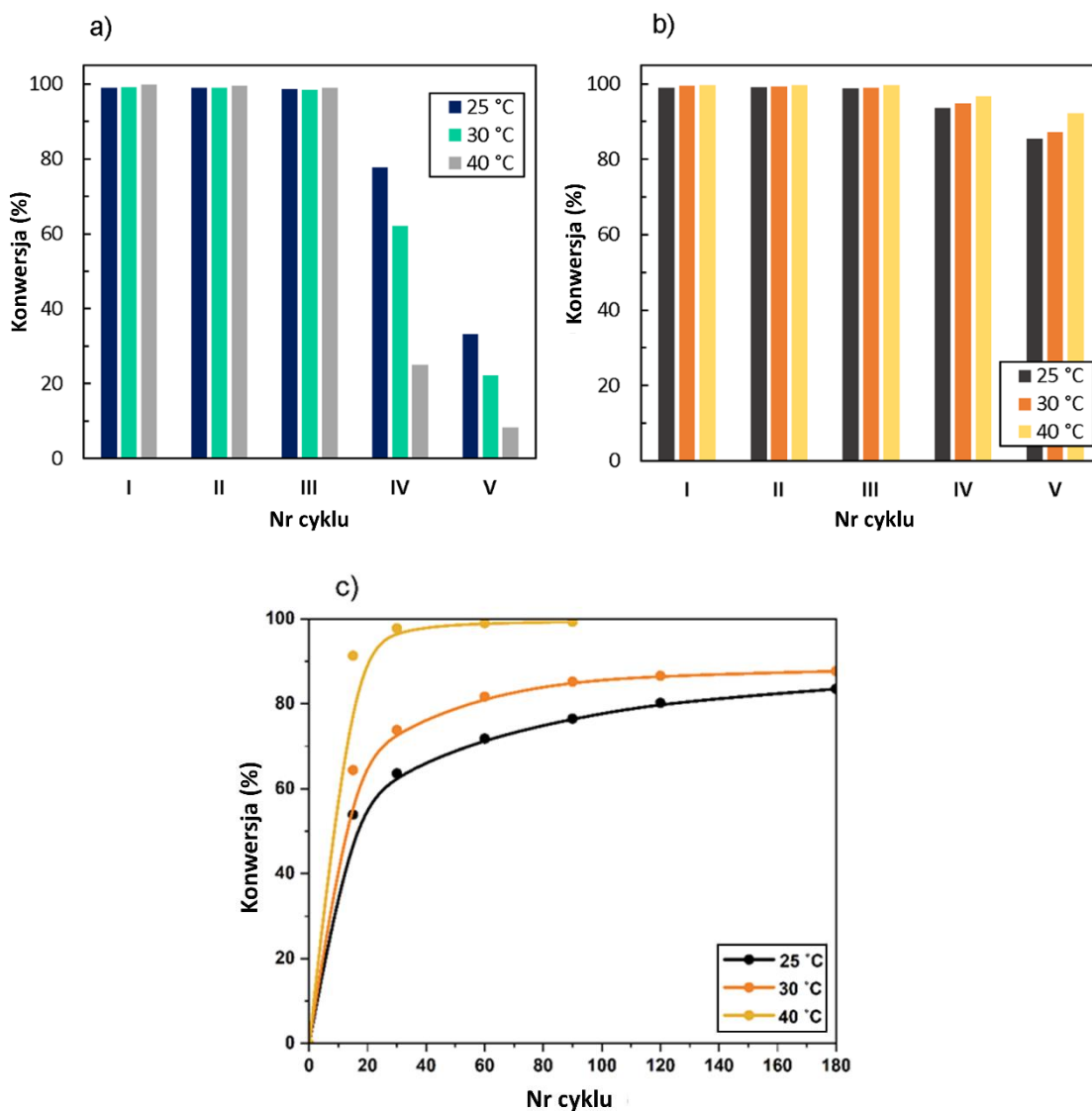
**Tabela 3.20.** Wpływ katalizatorów HG2\_SILP, HG2\_SILLP i HG2\_CNTs na przebieg reakcji RCM diallilomalonianu dietylu [252].

Cykl	HG2-CNT			HG2 SILP-1	HG2 SILP-2	HG2 SILP-3	HG2 SILP-1	HG2 SILP-2	HG2 SILP-3	HG2 SILP-4	HG2 SILP-5	HG2-SILLP-1						HG2 SILLP-2	HG2 SILLP-3
	1,0 mol %	1,3 mol %	4,0 mol %	1,3 mol%	1,3 mol%	1,3 mol%	4,0 mol%	4,0 mol%	4,0 mol%	1,3 mol%	1,3 mol%	0,1 mol%	0,2 mol%	0,5 mol%	1,0 mol%	1,3 mol%	1,6 mol%	1,3 mol%	1,3 mol%
1	79,2	99,7	99,0	94,8	99,2	98,4	96,9	92,3	98,2	98,2	92,3	87,7	95,7	99,6	99,3	99,0	98,8	98,7	98,4
2	35,4	99,6	98,9	93,8	98,5	97,8	95,2	53,4	97,6	97,6	53,4			96,5	99,1	99,0	98,8	98,5	98,5
3	5,2	99,2	98,7	91,4	97,4	96,9	87,3	20,0	91,2	91,2	20,0			6,6	98,5	98,9	98,5	98,5	66,2
4		37,3	77,7	89,3	93,8	91,4	74,6	5,4	89,4	89,4	5,4				57,2	93,7	97,6	98,2	6,8
5		2,7	33,2	79,8	21,2	69,0	67,3		66,0	66,0						85,5	86,6	98,2	4,9

Warunki reakcji: diallilomalonian dietylu (200 mg, 0,83 mmol), 25 °C, 3 h, 1200 rpm. Wydajność określono za pomocą GC; SD 2%. S >99%.

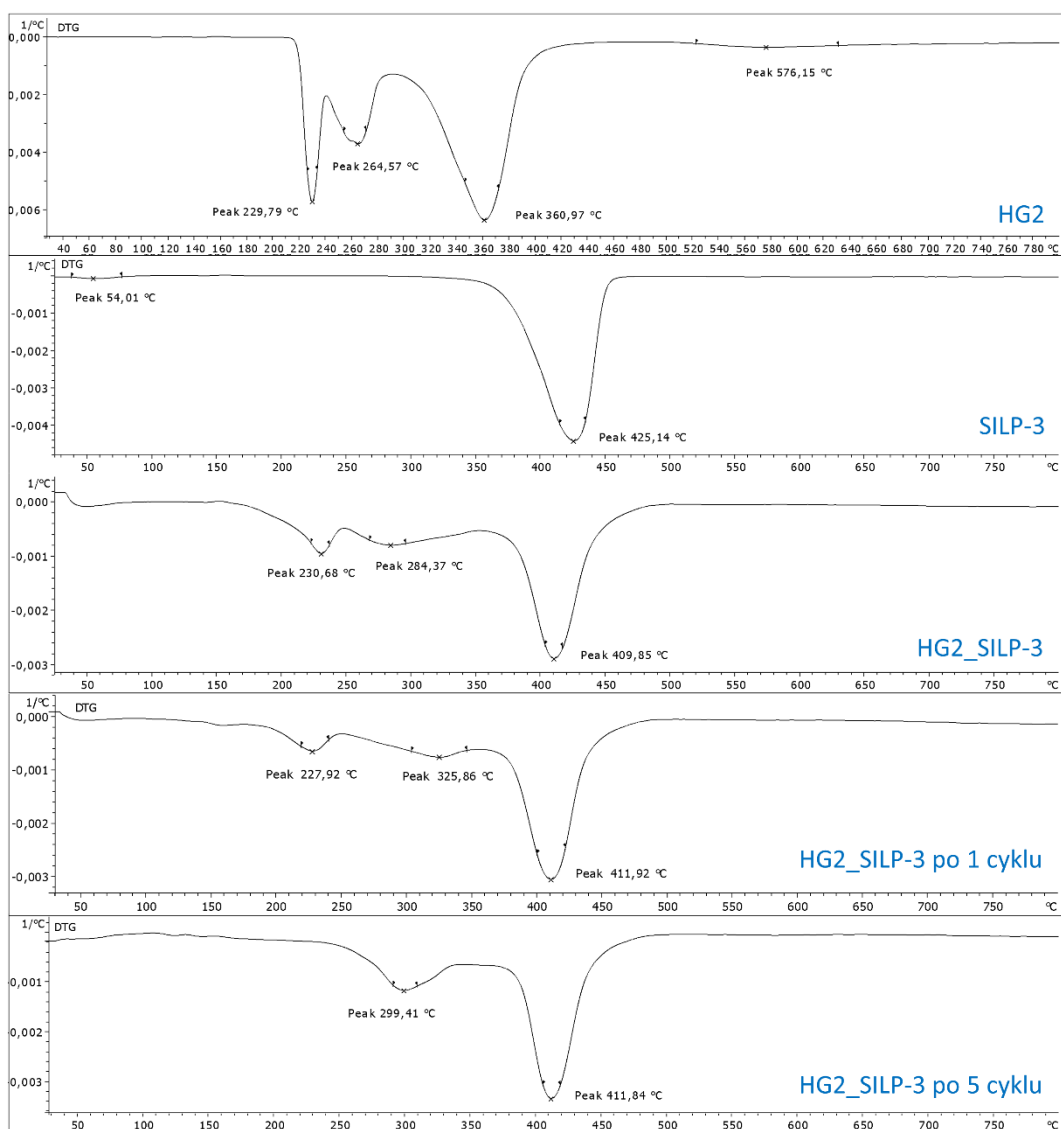
Zbadałam również wpływ temperatury reakcji na aktywność i stabilność katalizatora SILLP, prowadząc RCM w temp od 25 do 40°C (rysunek 3.17b, rysunek 3.17c). Zastosowanie wyższej temperatury spowodowało wzrost aktywności katalizatora HG2\_SILLP-1 i osiągnięcie, 96,8% i 92,2% konwersji w 4 i 5 cyklu reakcji. Dla porównania w reakcji prowadzonej w temperaturze 25°C odnotowano nieco niższą konwersję, odpowiednio 93,7 % i 85,5 % (Rysunek 3.16b).

W ostatnim etapie badań katalitycznych sprawdziłam aktywność katalizatora HG2\_CNT w reakcji RCM (Tabela 3.20, Rysunek 3.17a.). Katalizator niemodyfikowany IL wykazał mniejszą stabilność w reakcji RCM niż układy SILP lub SILLP. Konwersja DDM wynosząca zaledwie 37,3% została osiągnięta w 4 cyklu reakcji dla czystych układów HG2\_CNT, podczas gdy dla katalizatorów SILP i SILLP uzyskiwano konwersję na poziomie 91,4 i 93,7%, przy uwzględnieniu tej samej ilości katalizatora (1,3 %mol). Ponadto, pomimo zastosowania znacznie większej ilości fazy aktywnej w stosunku do substratu (4,0 %mol), HG2\_CNT już w 4 cyklu reakcji tracił aktywność katalityczną. Potwierdza to pozytywny wpływ fazy IL na immobilizację fazy aktywnej. Zwiększoną stabilność i aktywność katalizatora SILLP można przypisać uwięzieniu katalizatora Ru w fazie IL, fizycznie lub chemicznie unieruchomionej na MWCNT. Ponadto badanie temperaturowe, które przeprowadziłam dla HG2\_CNT wykazały, że podniesienie temperatury reakcji do 40°C powoduje znaczną utratę jego aktywności, czego skutkiem jest niska konwersja DDM (25,0 %) w 4 cyklu reakcji (Rysunek 3.17a).



**Rysunek 3.17.** Wpływ temperatury na aktywność katalizatora w reakcji RCM: a) HG2\_CNTs, 4,0 %mol HG2, bezwodny *n*-heptan, 180 min, 1200 rpm; b) HG2\_SILLP-1, 1,3 %mol HG2, bezwodny *n*-heptan, 180 min, 1200 rpm; c) HG2\_SILLP-1, 0,1 %mol HG2, bezwodny *n*-heptan, 180 min, 1200 rpm. Wydajność określono za pomocą GC; SD 2%.  $S > 99\%$  [252].

W celu ustalenia przyczyny utraty aktywności, testowane katalizatory heterogeniczne (HG2\_SILP oraz HG2\_SILLP) po 5 cyklu reakcji poddano analizie metodą TGA (Rysunek 3.18).



**Rysunek 3.18.** Porównanie termogramów HG2, substratu, produktu, katalizatora HG2\_SILP-3 oraz katalizatora HG2\_SILP-3 po 1 oraz 5 cyklu reakcyjnym.

Na podstawie uzyskanych termogramów obliczyłam ile IL oraz HG2 ulega wycięciu z powierzchni nośnika lub co i w jakich ilościach się kumuluje. Wyniki dotyczące wmywania IL i wzbogacania katalizatora zestawiałam w tabelach 3.21-3.22.



**Tabela 3.21.** Ilość fazy IL w katalizatorach SILP obliczona na podstawie TGA.

Typ katalizatora	Teoret. ilość IL, %mas	Zawartość IL, %mas	Zawartość IL po odmyciu heksanem, %mas	Zawartość IL po 5 cyklu, %mas
HG2_SILP-1	30	27,96	26,78	21,88
HG2_SILP-2	30	21,52	21,14	18,21
HG2_SILP-3	30	22,06	21,34	17,18

**Tabela 3.22.** Ilość HG2 w katalizatorach SILP i SILLP obliczona na podstawie TGA.

Typ katalizatora	Teoretyczna ilość HG2, %mas	Zawartość HG2, %mas	Obciążenie SILP/SILLP po 5 cyklu reakcyjnym, %mas
HG2_CNT	30	21,45	15,20
HG2_SILP-1	30	1,57	2,30
HG2_SILP-2	30	5,88	7,91
HG2_SILP-3	30	4,31	4,82
HG2_SILLP-1	30	9,67	7,39
HG2_SILLP-2	30	7,39	5,36
HG2_SILLP-3	30	12,73	9,97

W przypadku katalizatorów SILP, widoczne jest niewielkie wymywanie fazy IL oraz HG2 po 5 cyklu reakcyjnym. Wymywaniu z powierzchni nośnika ulega również HG2. Wyjątek stanowią katalizatory SILP, w których zawartość HG2 po 5 cyklu wzrasta. W związku z czym, utratę aktywności katalizatora można przypisać zarówno wymywaniu Ru, jak i osadzeniu się produktu na powierzchni nośnika, a co za tym idzie słabej dostępności katalizatora obserwowanej szczególnie w przypadku materiałów SILP, jako wzbogacenie ilości katalizatora.

### 3.3.5. Wpływ katalizatorów SILP i SILLP na zanieczyszczenie produktu Ru

Prowadzenie reakcji RCM diallilomalonianu dietylu przy użyciu 5 %mol HG2 skutkuje uzyskaniem produktu, który zawiera od 14316 do 21600 ppm Ru. Co więcej, dotychczas znane metody oczyszczania produktów metatezy pozwalają na zmniejszenie zawartości Ru tylko o 100-2000 ppm [253, 254]. Dlatego tak ważne jest, aby uzyskany w reakcji produkt zawierał jak najmniejszą ilość Ru.

Równoległe z badaniami katalitycznymi przeprowadziłam, więc analizę ilości Ru w produkcie po 1 cyklu reakcji. W zastosowaniach farmaceutycznych pożądanym jest stosowanie produktów o bardzo niskim zanieczyszczeniu rutenem. W związku z tym

z badałam wpływ ilości oraz architektury molekularnej badanych katalizatorów na wymywanie związków Ru (HG2 i inne produkty jego degradacji) z powierzchni nośnika, które stanowią główne źródło zanieczyszczenia produktu. Wyniki przedstawiłam w tabeli 3.23.

**Tabela 3.23.** Wpływ ilości i rodzaju katalizatora na zanieczyszczenie produktu Ru.

Typ katalizatora	Ilość katalizatora, %mol	Zawartość Ru w produkcie po 1 cyklu, ppm <sup>a</sup>	Zawartość Ru w produkcie po oczyszczeniu na kolumnie chromatograficznej, ppm <sup>[a]</sup>
HG2_CNT	1,3	308	-
HG2_CNT	4,0	959	79
HG2_SILP-1	1,3	246	-
HG2_SILP-1	4,0	820	34
HG2_SILP-2	1,3	108	-
HG2_SILP-2	4,0	454	-
HG2_SILP-3	1,3	121	-
HG2_SILP-3	4,0	544	-
HG2_SILP-4	1,3	411	-
HG2_SILP-5	1,3	494	-
HG2_SILLP-1	0,5	14	0
HG2_SILLP-1	1,3	85	9
HG2_SILLP-1	1,6	137	-
HG2_SILLP-2	1,3	318	32
HG2_SILLP-3	1,3	362	36

<sup>a</sup> Zawartość Ru oznaczono metodą ICP-MS (SD 2%).

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdziłam, że stosując katalizator HG2\_SILLP-1 w ilości 0,5% molowych, zawartość Ru w produkcie wyniosła zaledwie 14 ppm. Zwiększając ilość katalizatora do 1,3% mol, wzrosło ono do 85 ppm, jednak nadal było ono znacznie mniejsze niż przy zastosowaniu HG2\_CNT (308 ppm). Katalizatory SILP, mimo że są mniej skuteczne niż SILLP, również pozwoliły obniżyć zawartość Ru w produkcie końcowym w porównaniu z HG2\_CNT. Zastosowanie większej ilości katalizatora w reakcji powoduje wzrost ilości Ru w produkcie. Co więcej, wymyte związki Ru nie indukowały reakcji metatezy prowadzonej w samym rozpuszczalniku organicznym. Przeprowadzone przeze mnie doświadczenie, w którym zastosowałam 1,3 %mol. HG2\_SILLP-1 nie wykazało dalszego postępu reakcji po usunięciu stałego katalizatora z mieszaniny reakcyjnej.

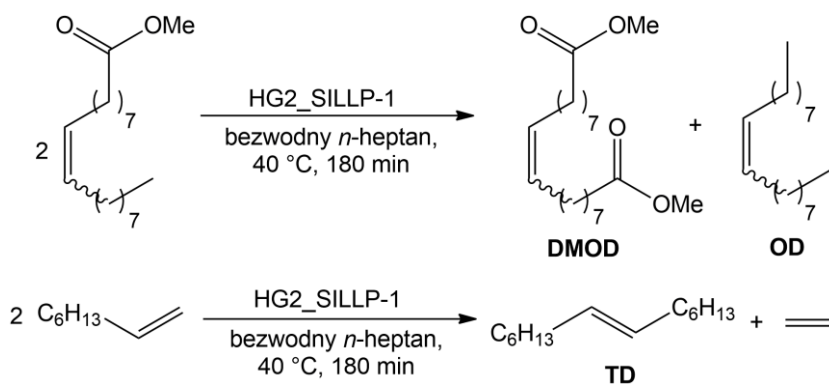
Pomimo unieruchomienia HG2 w fazie IL immobilizowanej fizycznie lub chemicznie, czystość produktu nie była wystarczająca do zastosowań farmaceutycznych. Dlatego przeprowadziłam próby doczyszczenia produktu, aby osiągnąć wymaganą czystość <10 ppm [70]. Dodatkowe oczyszczanie produktu wykonałam dla kilku produktów o różnej zawartości Ru metodą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, stosując układ *n*-heksan/octan etylu (10:3 v/v) jako eluent. Wprowadzenie dodatkowej operacji pozwoliło zmniejszyć zanieczyszczenia Ru z 85 do 9 ppm dla produktu syntetyzowanego przy użyciu 1,3 %mol HG2\_SILLP-1 (Tabela 3.23).

Największe zanieczyszczenie produktu Ru zaobserwowałam dla katalizatora HG2\_SILP-1 (820 ppm), co można przypisać negatywnemu wpływowi krótszego łańcucha alkilowego na efektywną immobilizację HG2. Dużą zawartość Ru w produkcie odnotowałam dla katalizatorów SILLP z anionami I<sup>-</sup> i [N(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.

Biorąc pod uwagę najwyższą aktywność HG2\_SILLP-2 w badaniach katalitycznych, można stwierdzić, że dobór odpowiedniej fazy cieczy jonowej do konstrukcji SILLP jest kompromisem pomiędzy aktywnością układu katalitycznego a zanieczyszczeniem finalnego produktu Ru.

### 3.3.6. Aktywność katalizatorów SILLP w homometatezie

W celu przetestowania aktywności prezentowanych materiałów w procesach przemysłowych, przeprowadziłam badania związane z zastosowaniem katalizatora HG2\_SILLP-1 w reakcji homometatezy (SM) oleinianu metylu i okt-1-enu (Tabela 3.24, Schemat 3.11).



Schemat 3.11. Homometateza oleinianu metylu i okt-1-enu.

W procesie homometatezy oleinianu metylu otrzymuje się dwa główne produkty: oktadek-9-enodionian dimetylu (DMOD) i oktadek-9-en (OD), natomiast głównym produktem homometatezy okt-1-enu jest tetradek-7-en (TD). Symetryczne olefiny są stosowane do produkcji olejów smarowych lub po uwodornieniu jako woski do świec. Natomiast diester znajduje zastosowanie w syntezie poliestrów, poliamidów i kosmetyków [255, 256, 257].

**Tabela 3.24.** Wpływ katalizatora SILLP na reakcję homometatezy.

Substrat	Produkt	Numer cyklu	Konwersja, %	Selektywność, %	Zawartość Ru w produkcie po 1 cyklu, ppm
Okt-1-en	TD	1	69 <sup>[a]</sup>	98	183
		2	66	98	
		3	66	97	
		4	22	99	
		5	15	99	
Oleinian metylu	DMOD, OD	1	62 <sup>[b]</sup>	95	196
		2	62	97	
		3	61	97	
		4	62	96	
		5	61	94	

<sup>a</sup> Warunki reakcji: 1,3 %mol HG2\_SILLP-1, 4 mL bezwodnego *n*-heptanu, 40 °C, 300 min, 1200 rpm. <sup>b</sup> Warunki reakcji: 1,3 %mol HG2\_SILLP-1, 4 mL bezwodnego *n*-heptanu, 40 °C, 180 min, 1200 rpm.

Według doniesień literaturowych najwyższą selektywność reakcji homometatezy oleinianu metylu (100 %) osiąga się w niskich temperaturach (głównie w temperaturze pokojowej), ale przy bardzo niskiej konwersji (<20 %). Reakcja prowadzona w wyższej temperaturze (>40°C) pozwala osiągnąć wyższą konwersję (>50%) kosztem selektywności [258, 259, 260]. Uzyskane wyniki homometatezy okt-1-enu przedstawione w innych pracach są dużo wyższe, a odnotowana konwersja i selektywność przekraczają 90% [261, 262].

W badanych reakcjach zastosowałam katalizator HG2\_SILLP-1 i praktycznie te same warunki reakcji jak dla modelowej reakcji RCM diallilomalonianu dietylu. W wyniku homometatezy oleinianu metylu, prowadzonej w temperaturze 40°C uzyskałam wysoką konwersję (61-62%) i selektywność (94-97%) w pięciu cyklach reakcji. Natomiast w trzech cyklach homometatezy okt-1-enu konwersja substratu

wynosiła odpowiednio 69 i 66%, a selektywności 98%, co w dalszym ciągu pozostawia pole do dalszej poprawy warunków reakcji. Ponadto, otrzymane produkty zawierały 196 ppm (oktadek-9-enodionian dimetylu i oktadek-9-en) oraz 183 ppm (tetradek-7-en). Niestety nie ma punktu odniesienia dla uzyskanych wartości, ze względu na brak doniesień literaturowych na ten temat.

## 4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

### *Zastosowanie cieczy jonowych jako rozpuszczalników w metatezie olefin*

W ramach pracy doktorskiej opracowałam metodę prowadzenia metatezy olefin, polegającą na zastosowaniu alternatywnych rozpuszczalników, którymi są: ILs, Bio-ILs lub DES, jako matrycy unieruchamiającej katalizator metatezy.

Zastosowanie ILs w reakcji RCM doprowadziło do znacznego zwiększenia aktywności katalizatora, poprawy wydajności i selektywności reakcji oraz umożliwiło łatwą izolację katalizatora i jego zawrót do kolejnego cyklu.

Użyte podczas badań Bio-ILs na bazie D-glukozy pozwoliły na uzyskanie podobnych rezultatów (W=98%, 27 ppm Ru), jak w przypadku zastosowania klasycznych ILs pomimo dużo wyższej lepkości. Dodatkowo przeprowadziłam skuteczny zawrót cieczy jonowej (IL+HG2) w 3 cyklach reakcyjnych oraz wykazałam, że stopień osuszenia reagentów ma korzystny wpływ na przebieg reakcji RCM i efektywny recykł katalizatora.

Układy oparte na Bio-ILs na bazie kwasów cukrowych lub aminokwasów wykazały dużo mniejszą aktywność oraz słabszą zdolność do unieruchomienia HG2, czego skutkiem była konwersja na poziomie 50-60 % oraz brak efektywnego zawrotu fazy IL.

Ponadto, wszystkie zastosowane Bio-ILs pozwoliły zmniejszyć zawartości Ru w produkcie.

DES na bazie naturalnych składników w reakcji metatezy wykazują podobne właściwości co ILs. NADES tworzą matrycę dla katalizatora HG2, umożliwiając osiągnięcie wysokiej konwersji (>90%) oraz produktu o niskiej zawartości Ru (<50 ppm). Niestety, unieruchomienie HG2 w fazie DES nie jest na tyle trwałe, aby przeprowadzić skuteczny zawrót katalizatora do kolejnego cyklu.

Podsumowując, podjęte przeze mnie próby zastosowania ILs, Bio-ILs oraz DES w reakcji metatezy dowodzą, że ILs oraz ich pochodne stanowią bardzo dobrą alternatywę dla rozpuszczalników organicznych. Ich zastosowanie pozwala na osiągnięcie wysokiej konwersji substratów, zmniejszenie zawartości Ru w produkcie oraz zawrót katalizatora do kolejnego cyklu, natomiast nie stabilizują kompleksu rutenu na tyle, aby umożliwić kilkukrotny efektywny zawrót katalizatora.

### ***Zastosowanie cieczy jonowych jako surfaktantów w metatezie olefin „na wodzie”***

W toku przeprowadzonych badań opracowałam przyjazną metodę prowadzenia metatezy olefin przy użyciu innowacyjnych środków powierzchniowo czynnych na bazie cukrów. Proces przebiega w środowisku wodnym w łagodnych warunkach (25°C), stanowiąc bardziej ekologiczną alternatywę dla metod wykorzystujących chlorowane lub aromatyczne rozpuszczalniki.

Bromki na bazie D-glukozy o różnych długościach łańcuchów alkilowych (C1-C16), które pełniły rolę środków powierzchniowo czynnych w metatezie olefin prowadzonej „na” wodzie, można uznać za analogi kationowych środków powierzchniowo-czynnych, o odpowiedniej aktywności powierzchniowej i zdolności do tworzenia zorganizowanych struktur w roztworach wodnych. Określiłam zachowanie agregacyjne ILs na bazie D-glukozy w wodzie i wykazałam, że bromki na bazie D-glukozy muszą zawierać łańcuchy alkilowe o co najmniej dziesięciu atomach węgla, aby tworzyć agregaty w wodzie.

IL na bazie D-glukozy stosowane w RCM z katalizatorem HG2 (stosowanym w prawdziwie katalitycznej ilości 0,2 %mol) umożliwiły uzyskanie produktu z wysoką konwersją (88%), 100% selektywnością i o niskiej zawartości Ru (88 ppm ) po 3 godzinach trwania reakcji. Dodatkowo postulowano mechanizm reakcji przy założeniu, że katalizator i substrat są zamknięte w kropelkach emulsji, powstających w medium reakcyjnym nad warstwą wodną, co ułatwia zajście reakcji „na wodzie”.

Bromki na bazie D-glukozy zwiększyły aktywność katalityczną HG2, sprawiły że izolacja produktu z mieszanin poreakcyjnych polega na prostym rozdzielaniu faz oraz wyeliminowały problemy związane z zanieczyszczeniem produktu rutenem. Czystość produktu końcowego (brak Ru w produkcie) odgrywa kluczową rolę w większości

zastosowań przemysłowych i jest bardzo krytyczną kwestią dla przemysłu farmaceutycznego. Dodatkowo, bromkowe sole na bazie D-glukozy można łatwo wyizolować po reakcji i wykorzystać w kolejnym cyklu bez utraty aktywności powierzchniowej.

Anionowe środki powierzchniowo-czynne zastosowane jako alternatywne surfaktanty w reakcji RCM wykazały większą aktywność powierzchniową (niższe CMC) niż bromkowe ciecze jonowe na bazie D-glukozy. Pomimo tego, produkty reakcji prowadzonej wobec surfaktantów z anionem dodecylosiarczanowym zawierały większe ilości Ru (110 i 134 ppm). Dodatkowo, Glu-[C1mim][DS] umożliwiła przeprowadzenie reakcji „na” wodzie z wysoką konwersją diallilomalonianu dietylu (>90%) w 3 cyklach reakcyjnych.

Podsumowując, połączenie przystępnych cenowo katalizatorów i zalet procesu prowadzi do bardziej ekologicznej, alternatywnej i konkurencyjnej metody w stosunku do tych już istniejących.

### ***Zastosowanie heterogenicznych katalizatorów na bazie cieczy jonowych w metatezie olefin***

Zaprojektowałam katalizatorów heterogenicznych na bazie CNT, IL oraz HG2, a następnie symulowałam ich właściwości w programie *GROMACS 2022.3*.

W kolejnym etapie testowałam dwie metody immobilizacji katalizatora rutenowego na MWCNT przy użyciu fazy IL: SILP i SILLP. Obie metody dodatkowo stabilizują katalizator umożliwiając jego efektywne ponowne wykorzystanie, w odróżnieniu do katalizatora niezmodyfikowanego IL.

Zastosowanie SILP/SILLP miało wpływ na ilość IL immobilizowanej na nośniku – w przypadku materiału SILP na powierzchnię nośnika wprowadzono prawie czterokrotnie więcej IL niż w przypadku katalizatora SILLP. Pomimo mniejszej ilości IL, zawartość katalizatora Ru immobilizowanego na nośniku SILLP była wyższa.

Katalizator SILLP wykazał wysoką stabilność i aktywność w reakcji RCM, dając produkt z wysoką wydajnością (>98 %) w 5 cyklach reakcji. Zarówno długość łańcucha alkilowego w IL, jak i anion wpływają na unieruchomienie HG2, a także na ogólną wydajność katalizatora.

Katalizator SILLP modyfikowany IL posiadającą anion I<sup>-</sup> wykazał lepszą wydajność katalityczną w stosunku do SILLP modyfikowanego anionem [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, wskazując na możliwy brak konieczności wymiany anionów z I<sup>-</sup> na [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> pomijając w ten sposób jeden dodatkowy etap syntezy katalizatora. Niemniej jednak SILLP modyfikowany anionem I<sup>-</sup> umożliwił uzyskanie produktu o wyższej zawartości Ru niż w przypadku SILLP z anionem [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.

Zwiększenie temperatury reakcji z 25 do 40°C również pozytywnie wpłynęło na działanie katalizatora SILLP. Jak udowodniono w reakcji RCM i homometatezy, przedstawione systematyczne trendy mogą wyznaczać kierunki przyszłych zastosowań SILP lub SILLP w metatezie olefin.

Ponadto, przeprowadzone eksperymenty potwierdziły wyniki uzyskane w wyniku symulacji, takie jak, np. oddziaływanie rozpuszczalnika organicznego lub HG2 z fazą IL czy wpływ modyfikacji MWCNT cieczą jonową na aktywność katalizatora heterogenicznego.

Podsumowując, przygotowane przeze mnie układy heterogeniczne okazały się skutecznym rozwiązaniem w reakcji metatezy, które pozwala na efektywny zawrót katalizatora w 5 cyklach reakcyjnych oraz pozwala na uzyskanie produktu z wysoką wydajnością (99%) o dużo niższej zawartości Ru (85 ppm), eliminując tym samym wady prowadzenia metatezy olefin w tradycyjnych układach homogenicznych.



## 5. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

### 5.1. Metody i techniki analityczne

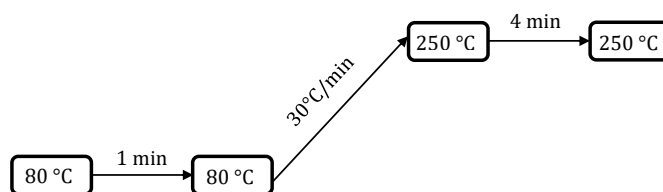
W celu monitorowania postępu reakcji RCM i homometatezy, potwierdzania struktury syntezowanych związków, określania zawartości Ru w produkcie oraz charakterystyki nośników i katalizatorów heterogenicznych stosowałam opisane poniżej metody i techniki badawcze.

#### 5.1.1. Chromatografia gazowa (GC)

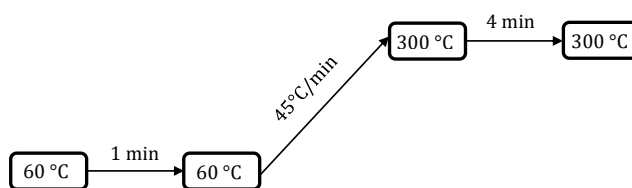
Analizy GC wykonałam przy użyciu chromatografu gazowego *Shimadzu GC-2010 Plus* z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID), wyposażonym w kolumnę *Zebron ZB-5MSi* o długości 30 m, średnicy 0,32 mm i grubości warstwy 0,25  $\mu\text{m}$ . Warunki wykonywania analiz przedstawiłam w tabeli 5.1, a program temperaturowy pieca na Rysunkach 5.1 i 5.2.

**Tabela 5.1.** Parametry analizy GC.

Paramter		Wartość
Temperatura detektora [ $^{\circ}\text{C}$ ]		300
Temperatura dozownika [ $^{\circ}\text{C}$ ]		250
Zasilanie gazem nośnym (hel) [mL/min]		30
Zasilanie gazem spalania	powietrze	450
[mL/min]	wodór	45



**Rysunek 5.1.** Program temperaturowy pieca dla reakcji RCM.



**Rysunek 5.2.** Program temperaturowy pieca dla reakcji homometatezy.

Postęp reakcji monitorowałam stosując wewnętrzną kalibrację z użyciem *n*-dekanu jako wzorca. Na podstawie pięciu różnych roztworów, zawierających różne masy substratu oraz stałą masę *n*-dekanu (30 mg) w 10 mL DCM, wykreśliłam krzywe kalibracji charakteryzujące się następującymi parametrami (równanie regresji liniowej i współczynnik korelacji):

<i>Diallilomalonian dietylu</i>	$y = 0,5216x - 0,0062$	$R^2 = 0,9991$
<i>Okt-1-en</i>	$y = 0,9529x - 0,1371$	$R^2 = 0,9997$
<i>Oleinian metylu</i>	$y = 1,0651x - 0,1873$	$R^2 = 0,9999$
<i>N,N-diallilo-4-metylobenzenosulfonamid</i>	$y = 0,9581x - 0,0239$	$R^2 = 0,9998$

W celu określenia postępu reakcji do mieszaniny reakcyjnej dodawałam 30 mg *n*-dekanu, pobierałam 30-200  $\mu$ L próbki i rozpuszczałam w 2 mL DCM. Po wykonaniu analizy GC, na podstawie krzywych kalibracji obliczałam stężenie substratu w mieszaninie reakcyjnej, a następnie jego stopień przereagowania. Wraz z postępowaniem reakcji na chromatogramach obserwowałam również wzrost pików oczekiwanych produktów. Reakcje RCM lub homometatezy prowadziłam do momentu zaniku sygnału świadczącego o obecności substratu lub do ustalenia się stanu równowagi. Czasy retencji poszczególnych składników mieszaniny reakcyjnej przedstawiłam w tabeli 5.2.

**Tabela 5.2.** Czasy retencji składników mieszaniny reakcyjnej.

Składniki	Czas retencji, min
<i>n</i> -dekan	4,6
cyklopent-3-eno-1,1-dikarboksylan dietylu	6,9
diallilomalonian dietylu	7,2
okt-1-en	3,8
<i>n</i> -dekan	4,9
tetradek-7-en	6,3
<i>n</i> -dekan	4,4
oktadek-9-en	7,1
oleinian etylu	7,9
dimetylooktadek-9-eno-1,18-dionian	9,2
<i>n</i> -dekan	4,6
<i>N,N</i> -diallilo-4-metylobenzenosulfonamid	11,5
1-tosylo-2,5-dihydro-1H-pirol	12,1

## 5.1.2. Spektrometria mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP MS)

### 5.1.2.1. Przygotowanie próbki

Do kolby okrągłodennej o pojemności 10 mL wprowadzałam 0,1-0,2 g produktu reakcji RCM lub homometatezy (surowego lub po dodatkowym oczyszczeniu na kolumnie chromatograficznej), dodawałam 1 mL stężonego kwasu azotowego(V) i całość mieszałam (1000 obr/min) w temperaturze 80 °C przez 2 godziny. Po zakończeniu mineralizacji mieszaninę rozcieńczałam 100 mL wody ultraczystej (oporność 18 MΩ·cm, *Simplicity Water Purification System*, Millipore SAS, Molsheim, Francja). Tak przygotowany wodny roztwór poddawano analizie ICP MS w celu określenia zawartości Ru.

### 5.1.2.2. Analiza ICP MS

*Analizy były wykonywane w Katedrze Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii przez dr hab. inż. Agatę Jakóbk-Kolon.*

Analizy spektrometrii mas z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP MS) przeprowadzano przy użyciu spektrometru Varian 810-MS (Varian, Palo Alto, CA, USA) z detektorami platyny, detektorami niklu, nebulizatorem Micromist i kwarcowymi komorami rozpylającymi Scott (3°C). Krzywą kalibracyjną sporządzono na podstawie standardowego roztworu Ru o stężeniu 1000 mg/L (Merck, Darmstadt, Niemcy), który rozcieńczono w celu uzyskania siedmiu różnych stężeń od 0,1 do 10,0 µg/L. Liniowość modelu krzywej kalibracyjnej przyjęto ze względu na minimalny współczynnik korelacji  $R^2 = 0,999$ . Końcowym wynikiem była średnia stężeń czterech izotopów Ru ( $^{99}\text{Ru}$ ,  $^{101}\text{Ru}$ ,  $^{102}\text{Ru}$  i  $^{104}\text{Ru}$ ). Parametry analizy ICP MS przedstawiono w tabeli 5.3.

**Tabela 5.3.** Parametry analizy ICP MS.

Parametr	Wartość
Moc RF [kW]	1,4
Przepływ plasmy (argon) [L/min]	17
Przepływ pomocniczy (argon) [L/min]	1,7
Przepływ nebulizatora (argon) [L/min]	1,0
Gaz osłonowy (argon) [L/min]	0,2
Szybkość pompy [rpm]	4
Liczba skanów [-]	10
m/z [-]	99; 101; 102; 104

### 5.1.3. Spektrometria masowa (MS)

Analizy były wykonywane w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii przez dr inż. Karola Erfurta.

Do analizy spektrometrii mas o wysokiej rozdzielczości zastosowano spektrometr masowy Waters Xevo G2 Q-TOF (Waters Corporation, Milford, MA, Stany Zjednoczone) ze źródłem jonizacji przez elektrozpylanie (ESI) pracującym w trybie jonów dodatnich. Analizy MS prowadzono w zakresie mas od 100 do 1000 Da z czasem skanowania równym 0,1 s. W celu zapewnienia wysokiej dokładności pomiarów masy, podczas akwizycji w trybie centroidowym wykonywano korekcję masy przy użyciu leucyny-enkefaliny jako zewnętrznego roztworu odniesienia (Lock-Spray™) wytwarzającego jon odniesienia  $m/z$  556,2771 Da ( $[M^+H]^+$ ) w pozytywny tryb ESI. Do obliczenia masy i składu adduktów jonów cząsteczkowych zastosowano oprogramowanie MassLynx (Waters Corporation).

#### Parametry:

Polarność:	ES <sup>+</sup>
Analizator:	Resolution Mode
Kapilara (kV):	4,0000
Kuweta pobierania próbek :	20,0000
Kuweta do przemywania:	4,0000
Temperatura źródła (°C):	100
Temperatura desolwatacji (°C):	200
Przeływ gazu (L/Hr):	200,0
Przeływ gazu desolwatacyjnego (L/Hr):	500,0

### 5.1.4. Magnetyczny rezonans jądrowy (NMR)

Widma <sup>1</sup>H- i <sup>13</sup>C-NMR rejestrowano na spektrometrze *Agilent NMR Magnet-400* lub *Varian-600* (Varian, Palo Alto, CA, Stany Zjednoczone), na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej, przy częstotliwościach roboczych, odpowiednio 400 lub 600 MHz (dla <sup>1</sup>H-NMR) i 100 lub 150 MHz (dla <sup>13</sup>C-NMR). Wszystkie przesunięcia chemiczne ( $\delta$ ) podano w ppm, a stałe sprzężenia ( $J$ ) w Hz. Próbki przygotowywano poprzez rozpuszczenie badanego związku w deuterowanym rozpuszczalniku (CDCl<sub>3</sub>, CD<sub>3</sub>OD-d<sub>4</sub>, DMSO-d<sub>6</sub>, D<sub>2</sub>O), z dodatkiem tetrametylosilanu (TMS) jako wzorca przesunięcia rezonansowego.

### 5.1.5. Analiza termograwimetryczna (TGA)

*Analizy były wykonywane w Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Gliwicach przez dr Sebastiana Jurczyka.*

Ilości cieczy jonowych i katalizatora HG2 naniesionych na nanorurki węglowe zostały określone za pomocą metody termogravimetrycznej (TGA). Analizę TGA przeprowadzono przy użyciu termowagi Mettler Toledo TGA851e. Próbkę o wielkości 10–15 mg ogrzewano od 25 do 800 °C z szybkością 10 °C min<sup>-1</sup>. Jako wzorzec stosowano tygł o pojemności 70 μL wykonane z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Analizy prowadzono przy dynamicznym przepływie azotu ustawionym na 60 mL/min. Ilość cieczy jonowej lub katalizatora HG2 na powierzchni nośnika obliczona na podstawie ubytku masy od 130 do 799°C.

### 5.1.6. Skaningowy mikroskop elektronowy (SEM)

*Analizy były wykonywane w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii przez dr inż. Alinę Brzęczek-Szafran.*

Obrazy MWCNTs, nośników SILP, SILLP oraz katalizatorów heterogenicznych uzyskano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) przy użyciu aparatu Phenom Pro Desktop SEM (15 kV) (Thermo Fischer Scientific).

### 5.1.7. Transmisyjny mikroskop elektronowy (TEM)

*Analizy były wykonywane w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze przez mgr inż. Annę Hercog.*

Obrazy katalizatorów heterogenicznych SILP oraz SILLP wykonano metodą TEM. Obrazy z transmisyjnego mikroskopu elektronowego uzyskano przy użyciu instrumentu TecnaiG2 F20 X-TWIN TEM (80–200 kV) (Thermo Fisher Scientific). Próbkę nanoszono na siatki z roztworu wodnego, następnie suszono na powietrzu przez 24 h.

### 5.1.8. S<sub>BET</sub>

*Analizy były wykonywane w Środowiskowym Laboratorium Analiz Związków Organicznych i Polimerów w Łodzi przez dr inż. Irenę Bąk-Sypień.*

Pole powierzchni BET (S<sub>BET</sub>), średnią wielkość porów (d<sub>p</sub>) i średnią objętość porów (V<sub>p</sub>) otrzymanych nośników i katalizatorów heterogenicznych wyznaczono metodą BET

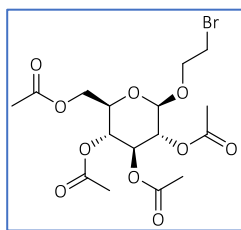
modelem BJH, stosując niskotemperaturową ( $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) sorpcję azotu (ASAP 2022, Micromeritic Instruments Co.).

## 5.2. Synteza cieczy jonowych na bazie $\beta$ -D-glukozy modyfikowanej na anomerycznym atomie węgla

*Próbki do badań zostały zsyntezowane przez dr inż. Karola Erfurta.*

### 5.2.1. Synteza 2-bromoetylo-2,3,4,6-tetra-O-acetylo- $\beta$ -D-glukopiranozydu<sup>[263]</sup>

W kolbie okrągłodennej o pojemności 500 mL, zabezpieczonej folią aluminiową przed dostępem światła, umieszczono penta-O-acetylo- $\beta$ -D-glukopiranozę (62,45 g, 0,16 mola), bezwodny dichlorometan (DCM, 250 mL) i 2-bromoetanol (13,9 mL, 0,19 mola). Do mieszaniny ochłodzonej w łaźni lodowo-wodnej do temp.  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , powoli wkraplano  $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$  (100 mL, 0,81 mola). Reakcję prowadzono przy ciągłym mieszaniu w atmosferze azotu, przez 3 h w temperaturze  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  i przez 20 godzin w temperaturze pokojowej. Następnie rozcieńczono dichlorometanem (50 mL) i włąno do zimnej wody (250 mL) energicznie mieszając. Warstwę organiczną wielokrotnie przemyto wodą oraz nasyconym wodnym roztworem wodorowęglanu sodu, wysuszono nad bezwodnym siarczanem sodu i zatężono na wyparce rotacyjnej. Surowy produkt oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej, jako eluent stosując 2% metanolu w dichlorometanie. Produkt otrzymano w postaci białego osadu z wydajnością 50% (37,01 g).

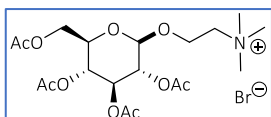


$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.01 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 2.07 (s, 3H), 2.09 (s, 3H), 3.43–3.50 (m, 2H), 3.72 (ddd, 1H,  $J_1 = 2.4$ ,  $J_2 = 4.8$ ,  $J_3 = 10.0$  Hz), 3.80–3.84 (m, 1H), 4.11–4.18 (m, 2H), 4.25–4.28 (m, 1H), 4.58 (d, 1H,  $J = 7.9$  Hz), 5.00–5.03 (m, 1H), 5.09 (t, 1H,  $J = 9.4$  Hz), 5.23 (t, 1H,  $J = 9.5$  Hz) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 20.5, 20.6, 29.8, 61.8, 68.3, 69.7, 71.0, 71.9, 72.5, 100.9, 169.3, 170.1, 170.5 ppm. ESI-MS  $[\text{M}^+\text{Na}]^+$  obl.: 477.0372, ozn.: 477.0375.

### 5.2.2. Ogólna procedura reakcji czwartorzędowania<sup>[264]</sup>

2-Bromoetylo-2,3,4,6-tetra-O-acetylo- $\beta$ -D-glukopiranozyd (10,98 mmol) umieszczano w dwuszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 250 mL, rozpuszczano w bezwodnym etanolu (20 ml), mieszano z wybraną aminą w stosunku molowym

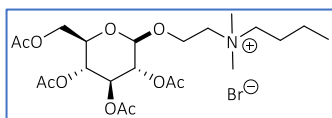
równym 1:0,9 (jedynie w przypadku trimetyloaminy stosowano jej nadmiar i 33% roztwór w etanolu (15 mL)) i ogrzewano w obecności gazu inertnego w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Po zakończeniu reakcji roztwór zatężano do gęstego oleju, który następnie w celu oczyszczenia ekstrahowano w układzie woda:dichlorometan, przemywano eterem naftowym z niewielką ilością chloroformu lub oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej.



Bromek *N*-[2-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetylo- $\beta$ -*D*-glukopiranozyloksy)etylo]-*N,N,N*-trimetyloamoniowy

Postępując według procedury opisanej powyżej, po 8 h reakcji otrzymano produkt w postaci gęstej, lepkiej, brunatno-brązowej cieczy z wydajnością 92%.

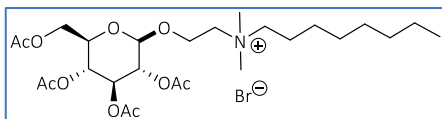
$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.00 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 2.08 (s, 3H), 3.19 (s, 9H), 3.59–3.66 (m, 2H), 3.77–3.79 (m, 1H), 4.04–4.07 (m, 1H), 4.23–4.38 (m, 3H), 4.61 (d, 1H,  $J = 8.0$  Hz), 4.96 (dd, 1H,  $J = 9.7$  Hz), 5.06 (t, 1H,  $J = 9.7$  Hz), 5.21 (t, 1H,  $J = 9.6$  Hz) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 20.7, 20.8, 54.8, 61.6, 63.3, 66.1, 68.4, 71.1, 72.5, 72.6, 100.6, 169.7, 169.8, 170.1, 170.9 ppm. ESI-MS [ $\text{M}^+$ ] obl.: 434.2026, ozn.: 434.2030.



Bromek *N*-[2-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetylo- $\beta$ -*D*-glukopiranozyloksy)etylo]-*N*-butylo-*N,N*-dimetyloamoniowy

Postępując według procedury opisanej powyżej, po 24 h reakcji otrzymano produkt w postaci białego osadu z wydajnością 86%.

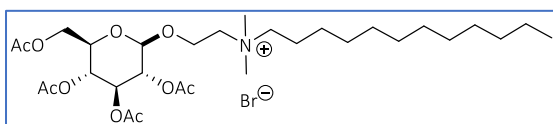
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$ : 0.89 (t, 3H,  $J = 7.3$  Hz), 1.21–1.30 (m, 2H), 1.56–1.62 (m, 2H), 1.90 (s, 3H), 1.95 (s, 3H), 1.98 (s, 3H), 1.99 (s, 3H), 3.01 (s, 6H), 3.26–3.30 (m, 2H), 3.53–3.54 (m, 2H), 4.00–4.15 (m, 5H), 4.74–4.79 (m, 1H), 4.87–4.92 (m, 2H), 5.23 (t, 1H,  $J = 9.6$  Hz) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$ : 13.9, 19.6, 20.7, 20.8, 20.9, 21.0, 24.2, 51.0, 51.2, 61.9, 62.6, 62.9, 64.3, 68.4, 71.1, 71.2, 72.3, 99.3, 169.4, 169.7, 169.9, 170.5 ppm. ESI-MS [ $\text{M}^+$ ] obl.: 476.2496, ozn.: 476.2498.



Bromek *N*-[2-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetylo- $\beta$ -*D*-glukopiranozyloksy)etylo]-*N,N*-dimetylo-*N*-oktyloamoniowy

Postępując według procedury opisanej powyżej, reakcję prowadzono 32 h. Produkt otrzymano w postaci białego osadu z wydajnością 73%.

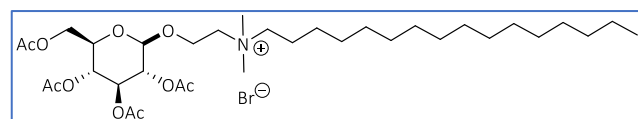
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.87–0.91 (m, 3H), 1.29–1.37 (m, 10H), 1.73–1.76 (m, 2H), 2.00 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 2.07 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 3.34 (s, 3H), 3.37 (s, 3H), 3.46–3.53 (m, 3H), 3.81–3.85 (m, 1H), 3.94–3.98 (m, 1H), 4.10–4.28 (m, 4H), 4.69 (d, 1H,  $J = 8.1$  Hz), 4.91–4.96 (m, 1H), 5.05 (t, 1H,  $J = 9.6$  Hz), 5.22 (t, 1H,  $J = 9.6$  Hz) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 14.2, 20.6, 20.7, 20.9, 21.0, 22.7, 22.9, 26.3, 29.2, 29.3, 31.8, 51.9, 61.6, 63.4, 63.9, 66.4, 68.3, 72.4, 72.6, 100.5, 169.6, 170.1, 170.7 ppm. ESI-MS [ $\text{M}^+$ ] obl.: 532.3122, ozn.: 532.3127.



Bromek *N*-[2-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetylo- $\beta$ -*D*-glukopiranozyloksy)etylo]-*N,N*-dimetylo-*N*-dodecylamoniowy

Postępując według procedury opisanej powyżej, reakcję prowadzono 40 h. Produkt otrzymano w postaci białego osadu z wydajnością 58%.

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$ : 0.85 (t, 3H,  $J = 7.1$  Hz), 1.25–1.29 (m, 18H), 1.63–1.66 (m, 2H), 1.94 (s, 3H), 1.99 (s, 3H), 2.01 (m, 3H), 2.02 (s, 3H), 3.03 (s, 6H), 3.27–3.31 (m, 2H), 3.53–3.59 (m, 2H), 4.02–4.19 (m, 5H), 4.79–4.82 (m, 1H), 4.93 (t, 2H,  $J = 9.3$  Hz), 5.27 (t, 1H,  $J = 9.6$  Hz) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$ : 14.0, 20.3, 20.4, 20.5, 20.6, 21.9, 22.2, 25.8, 28.6, 28.8, 28.9, 29.0, 29.1, 31.4, 50.7, 50.8, 61.6, 62.3, 62.6, 64.3, 68.2, 70.8, 70.9, 72.0, 99.0, 169.1, 169.3, 169.6, 170.1 ppm. ESI-MS [ $\text{M}^+$ ] obl.: 588.3748, ozn.: 588.3746.



Bromek *N*-[2-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetylo- $\beta$ -*D*-glukopiranozyloksy)etylo]-*N,N*-dimetylo-*N*-heksadecylamoniowy

Postępując według procedury opisanej powyżej, reakcję prowadzono 48 h. Produkt otrzymano w postaci białego osadu z wydajnością 64%.

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 0.90 (t, 3H,  $J = 7.1$  Hz), 1.25–1.38 (m, 26H), 1.77–1.80 (m, 2H), 1.97 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 2.07 (s, 3H), 3.13 (s, 6H), 3.30–3.31

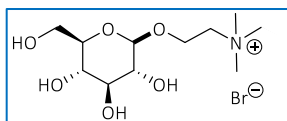


(m, 1H), 3.34–3.42 (m, 2H), 3.63–3.64 (m, 1H), 3.93–3.96 (m, 1H), 4.09–4.13 (m, 1H), 4.24–4.30 (m, 2H), 4.81–4.84 (m, 2H), 4.91–4.94 (m, 1H), 5.04 (t, 1H,  $J = 9.5$  Hz), 5.28 (t, 1H,  $J = 9.5$  Hz) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 12.9, 18.9, 19.0, 19.1, 19.2, 22.1, 22.2, 25.8, 28.7, 28.9, 29.0, 29.1, 29.2, 31.5, 50.7, 61.2, 62.6, 62.8, 65.2, 68.1, 71.0, 71.1, 72.4, 99.9, 169.5, 169.6, 169.9, 170.6 ppm. ESI-MS [ $\text{M}^+$ ] obl.: 644.4374, ozn.: 644.4374.

### 5.2.3. Ogólna procedura odbezpieczania grup hydroksylowych

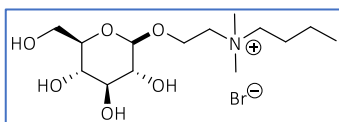
W kolbie okrągłodennej umieszczano ILs (anion bromkowy, zabezpieczone grupy hydroksylowe, OAc), dodawano mieszaninę  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}:\text{Et}_3\text{N}$  w stosunku objętościowym 10:10:1 i mieszano przez 24 godziny w temperaturze pokojowej, monitorując postęp reakcji metodą MS. Proces prowadzono do całkowitego zaniku sygnału substratu. Po zakończeniu reakcji rozpuszczalniki odparowywano na wyparce rotacyjnej, a pozostałość suszono pod zmniejszonym ciśnieniem przez 24 h. Otrzymywano ILs w postaci jasnożółtego osadu z wydajnościami od 84 do 97%.

W przypadku reakcji czwartorzędowania alifatycznych amin długołańcuchowych 2-bromoetylo-2,3,4,6-tetra-*O*-acetylo- $\beta$ -*D*-glukopiranozydem, prowadzonych dłużej niż 12 h, następowało częściowe odbezpieczenie grup hydroksylowych już w środowisku reakcji. W celu zapewnienia całkowitego usunięcia grup acetylowych, reakcje prowadzono według procedury opisanej powyżej. Natomiast, gdy konieczne było zabezpieczenie wszystkich grup hydroksylowych stosowano bezwodnik octowy w roztworze pirydyny.



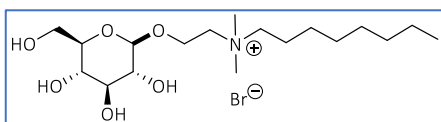
Bromek *N*-[2-( $\beta$ -*D*-glukopiranozyloksy)etylo]-*N,N,N*-trimetyloamoniowy

Produkt otrzymano w postaci jasnożółtego ciała stałego z wydajnością 97%. ESI-MS [ $\text{M}^+$ ] obl.: 266,1604, ozn.: 266,1606.



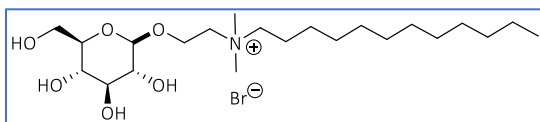
Bromek *N*-[2-( $\beta$ -*D*-glukopiranozyloksy)etylo]-*N*-butylo-*N,N*-dimetyloamoniowy

Produkt otrzymano w postaci jasnożółtego ciała stałego z wydajnością 86%. ESI-MS [ $\text{M}^+$ ] obl.: 308,2067, ozn.: 308,2069.



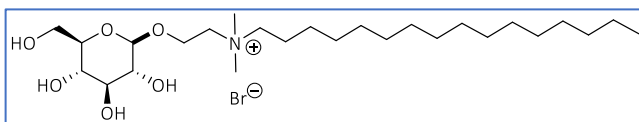
Bromek *N*-[2-( $\beta$ -D-glukopiranozyloksy)etylo]-*N,N*-dimetylo-*N*-oktyloamoniowy

Produkt otrzymano w postaci jasnożółtego ciała stałego z wydajnością 91%. ESI-MS [ $M^+$ ] obl.: 364,2693, ozn.: 364.2696.



Bromek *N*-[2( $\beta$ -D-glukopiranozyloksy)etylo]-*N,N*-dimetylo-*N*-dodecyloamoniowy

Produkt otrzymano w postaci jasnożółtego ciała stałego z wydajnością 86%. ESI-MS [ $M^+$ ] obl.: 420,3319, ozn.: 420.3320.

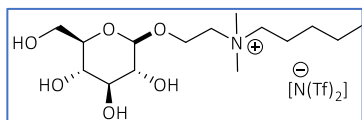


Bromek *N*-[2-( $\beta$ -D-glukopiranozyloksy)etylo]-*N,N*-dimetylo-*N*-heksadecyloamoniowy

Produkt otrzymano w postaci jasnożółtego ciała stałego z wydajnością 84%. ESI-MS [ $M^+$ ] obl.: 476,3945, ozn.: 476,3948.

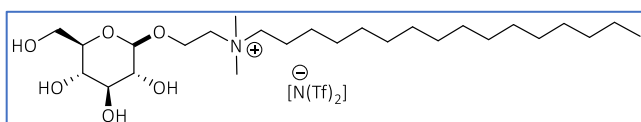
#### 5.2.4. Ogólna procedura wymiany anionu bromkowego na anion bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy

Do 20 mL roztworu bromku tetraalkiloamoniowego w wodzie (37,0 mmola, 1,0 eq) dodawano 20 mL wodnego roztworu bis(trifluorometylosulfonylo)imidku litu (40,7 mmola, 1,1 eq). Reakcję prowadzono w temperaturze 25°C przez 60 minut. Po zakończeniu reakcji oddzielano warstwę wodną i organiczną lub gdy mieszanina poreakcyjna była homogeniczna produkt ekstrahowano octanem etylu lub dichlorometanem. Fazy organiczne przemywano kilkakrotnie wodą dejonizowaną (10 mL) w celu usunięcia jonów bromkowych (do wykrywania anionów stosowano azotan(V) srebra). Otrzymane produkty zatężano na wyparce rotacyjnej, otrzymując ILS z wydajnościami od 70 do 95%.



Bis(trifluorometylosulfonylimidek *N*-[2-( $\beta$ -D-glukopiranozyloksy)etylo]-*N,N*-dimetyloamoniowy

Produkt otrzymano w postaci żółto-pomarańczowej gęstej cieczy z wydajnością 90%. ESI-MS [ $M^+$ ] obl.: 308,2065, ozn.: 308,2068; [ $M^-$ ] obl.: 279,9173, ozn.: 279,9175.

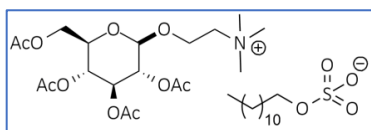


Bis(trifluorometylosulfonylimidek *N*-[2-( $\beta$ -D-glukopiranozyloksy)etylo] *N,N*-dimetylo-*N*-heksadecyloamoniowy

Produkt otrzymano w postaci pomarańczowej gęstej cieczy z wydajnością 70%. ESI-MS [ $M^+$ ] obl.: 476,3945, ozn.: 476,3944; [ $M^-$ ] obl.: 279,9173, ozn.: 279,9174.

### 5.2.5. Synteza cieczy jonowych na bazie $\beta$ -D-glukozy z anionem dodecylsulfonowym

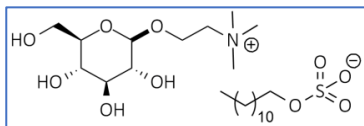
*Próbki do badań zostały zsyntezowane przez mgr inż. Bartłomieja Gaidę.*



Dodecylsiarczan *N*-[2-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetylo- $\beta$ -D-glukopiranozyloksy)etylo]-*N,N,N*-trimetyloamoniowy (GluOAc-[C12mim]Br)

Bromek *N*-[2-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetylo- $\beta$ -D-glukopiranozyloksy)etylo]-*N,N,N*-trimetyloamoniowy (15,00 g, 29,00 mmola) rozpuszczono w wodzie (45 mL). Następnie dodano dodecylsiarczan sodu (8,41 g 29,00 mmola) i reakcje prowadzono przez całą noc. Otrzymaną mieszaninę przemyto octanem etylu (8x20 mL). Fazę organiczną wysuszono nad bezwodnym siarczanem magnezu i zatężono na wyparce rotacyjnej. Produkt otrzymano w postaci białego osadu z wydajnością 89 % (18,41 g).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  5.21 (t,  $J = 9.5$  Hz, 1H), 5.06 (dd,  $J = 10.1, 9.3$  Hz, 1H), 4.95 (dd,  $J = 9.7, 8.1$  Hz, 1H), 4.63 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 4.36 – 4.07 (m, 4H), 3.99 (t,  $J = 6.9$  Hz, 2H), 3.95 – 3.74 (m, 3H), 3.30 (s, 9H), 2.10 (s, 3H), 2.06 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 2.00 (s, 3H), 1.71 – 1.62 (m, 2H), 1.43 – 1.19 (m, 18H), 0.88 (d,  $J = 7.1$  Hz, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170.66, 169.97, 169.59, 169.46, 100.47, 72.45, 72.24, 71.01, 68.12, 67.95, 65.50, 63.90, 61.43, 54.53, 31.93, 29.72, 29.70, 29.67, 29.65, 29.55, 29.45, 29.37, 25.91, 22.69, 20.83, 20.71, 20.58, 20.55, 14.12.



Dodecylosiarczan *N*-[2-( $\beta$ -D-glukopiranozyloksy)etylo]-*N,N,N*-trimetyloamoniowy (Glu-[C12mim]Br)

Dodecylosiarczan *N*-[2-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetylo- $\beta$ -D-

glukopiranozyloksy)etylo]-*N,N,N*-trimetyloamoniowy dodawano do mieszaniny wody (100 mL), metanolu (100 mL) i trietyloaminy (10 mL). Reakcję prowadzono przez całą noc. Otrzymaną mieszaninę następnie zatężono na wyparce rotacyjnej i suszono na linii Schlenka. Produkt otrzymano w postaci białego osadu z wydajnością 100 % (7,6 g).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  5.17 – 4.80 (m, 3H), 4.51 (t,  $J$  = 5.9 Hz, 1H), 4.26 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 1H), 4.18 – 4.08 (m, 1H), 4.01 – 3.92 (m, 1H), 3.73 – 3.62 (m, 3H), 3.57 (t,  $J$  = 4.9 Hz, 2H), 3.44 (dt,  $J$  = 11.3, 5.3 Hz, 1H), 3.20 – 3.07 (m, 2H), 3.12 (s, 9H), 3.08 – 2.93 (m, 2H), 1.47 (t,  $J$  = 6.8 Hz, 2H), 1.33 – 1.14 (m, 18H), 0.86 (t,  $J$  = 6.9 Hz, 3H).

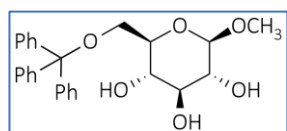
$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  102.35, 76.99, 76.59, 73.13, 69.98, 65.38, 64.39, 62.32, 61.03, 53.22, 53.18, 53.15, 31.20, 29.00, 28.97, 28.95, 28.93, 28.70, 28.62, 28.61, 25.44, 22.00, 13.86.

### 5.3. Synteza cieczy jonowych na bazie $\beta$ -D-glukozy modyfikowanej na terminalnym atomie węgla

*Próbki do badań zostały zsyntezowane przez mgr inż. Bartłomieja Gaidę.*

#### 5.3.1. Synteza 6-*O*-tritylo- $\alpha$ -D-glukopiranozydu metylu

$\alpha$ -D-Glukopiranozyd metylu (60,0 g, 309 mmol), chlorek tritylu (129,21 g, 463,5 mmol) i trietyloaminę (150,51 g, 207 mL, 1,49 mol) rozpuszczono w dichlorometanie (770 mL) i mieszano przez całą noc w temperaturze pokojowej. Mieszaninę reakcyjną zatężono na wyparce rotacyjnej i pozostałość oczyszczono metodą szybkiej chromatografii kolumnowej (eter naftowy:octan etyl 4:1). Otrzymano produkt w postaci białego osadu z wydajnością 64 % (86,24 g).



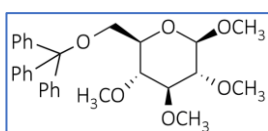
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  7.48 – 7.18 (m, 15H), 4.82 (d,  $J$  = 5.9 Hz, 1H), 4.77 (d,  $J$  = 4.9 Hz, 1H), 4.74 (d,  $J$  = 6.4 Hz, 1H), 4.63 (d,  $J$  = 3.7 Hz, 1H), 3.62 (ddd,  $J$  = 9.5, 7.2, 1.7 Hz,

1H), 3.41 (s, 3H), 3.40 – 3.35 (m, 1H), 3.29 – 3.19 (m, 2H), 3.05 – 2.93 (m, 2H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  143.98, 128.29, 127.82, 126.91, 99.64, 85.61, 73.59, 71.90, 70.96, 70.76, 63.80, 54.17.

### 5.3.2. Synteza 6-*O*-tritylo-2,3,4-*O*-metylo- $\alpha$ -D-glukopiranozydu metylu

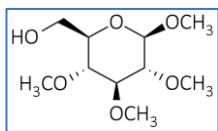
6-*O*-Tritylo- $\alpha$ -D-glukopiranozyd metylu (86,24, 197,6 mmol) rozpuszczono w bezwodnym DMF (1500 mL) i ochłodzono do 0°C. Dodawano porcjami 60% roztwór wodoru sodu w oleju mineralnym (1,3 eq. na grupę OH) i otrzymaną mieszaninę mieszano przez 30 min. Następnie dodano jodek metylu (2,0 eq. na grupę OH) i reakcję prowadzono przez całą noc w temperaturze pokojowej. Rozpuszczalnik odparowano, dodano dichlorometan (3500 mL) i mieszaninę przemyto wodą (3 x 1000 ml). Fazę organiczną zatężono na wyparce rotacyjnej, a pozostałość oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej (eter naftowy:octan etylu 3:1). Otrzymano produkt w postaci białego osadu z wydajnością 83% (78,50g).



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  7.52 – 7.18 (m, 15H), 4.94 (d,  $J = 3.4$  Hz, 1H), 3.54 – 3.46 (m, 1H), 3.43 (s, 3H), 3.37 (s, 3H), 3.35 (s, 3H), 3.27 – 3.10 (m, 4H), 3.16 (s, 3H), 3.00 (dd,  $J = 10.0$ , 5.1 Hz, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  143.98, 128.29, 127.82, 126.91, 99.64, 85.61, 73.59, 71.90, 70.96, 70.76, 63.80, 54.17.

### 5.3.3. Synteza 2,3,4-*O*-metylo- $\alpha$ -D-glukopiranozydu metylu

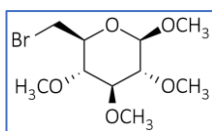
6-*O*-tritylo-2,3,4-*O*-metylo- $\alpha$ -D-glukopiranozyd metylu (11,20 g, 23,4 mmol) rozpuszczono w 70% roztworze kwasu octowego (120 mL), ogrzano do 70°C i mieszano przez 1 h. Rozpuszczalnik odparowano na wyparce rotacyjnej z dodatkiem toluenu jako czynnika azeotropującego. Pozostałość oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej (eter naftowy:octan etylu 3:1 do 1:2, v/v). Produkt otrzymano w postaci białego osadu z wydajnością 90 % (4,95 g).



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  4.76 (d,  $J = 3.6$  Hz, 1H), 3.78 (dd,  $J = 11.8$ , 2.9 Hz, 1H), 3.69 (dd,  $J = 11.8$ , 4.2 Hz, 1H), 3.58 (s, 3H), 3.52 (s, 3H), 3.52 – 3.49 (m, 2H), 3.48 (s, 3H), 3.37 (s, 3H), 3.15 – 3.09 (m, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  97.59, 83.48, 81.92, 79.67, 70.71, 61.92, 60.91, 60.60, 59.09, 55.21.

### 5.3.4. Synteza 2,3,4-*O*-metylo-6-bromo- $\alpha$ -D-glukopiranozydu metylu

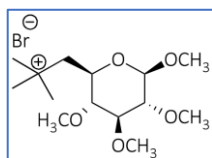
Do roztworu 2,3,4-*O*-metylo- $\alpha$ -D-glukopiranozydu metylu (4,93 g, 20,9 mmola) w bezwodnej pirydynie (60 mL) dodano tetrabromek węgla (10,38 g, 31,3 mmola) i trifenylofosfine (10,95 g, 41,7 mmola). Uzyskany roztwór mieszano przez 15 min w 0°C. Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewano do 65°C i mieszano przez kolejne 4 godziny. Reakcję prowadzono w atmosferze gazu obojętnego. Postęp reakcji monitorowano metodą TLC. Po zakończeniu reakcji dodano metanol (10 mL) w celu przerwania reakcji. Rozpuszczalnik odparowano poprzez destylację z toluenem, a pozostałość oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej (eter naftowy:octan etylu 3:1). Otrzymano produkt w postaci kremowego osadu z wydajnością 82 % (5,10 g).



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  4.84 (d,  $J = 3.6$  Hz, 1H), 3.70 – 3.64 (m, 2H), 3.62 (s, 3H), 3.62 – 3.49 (m, 2H), 3.60 (s, 3H), 3.52 (s, 3H), 3.44 (s, 3H), 3.21 (dd,  $J = 9.6, 3.6$  Hz, 1H), 3.12 (t,  $J = 9.0$  Hz, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  97.53, 83.34, 81.75, 81.42, 69.43, 60.90, 60.77, 59.06, 55.38, 33.54.

### 5.3.5. Synteza bromku *N*-(2,3,4-*O*-metylo-6-deoksy- $\alpha$ -D-glukopiranoz-6-yl)-*N,N,N*-trimetyloamoniowego ([TM-Glu]Br)

2,3,4-*O*-metylo-6-bromo- $\alpha$ -D-glukopiranozyd metylu (6,09 g 20,4 mmol) i trimetyloaminę (12,03 g, 204,0 mmol, 48,6 mL, 33% roztwór etanolowy) umieszczono w autoklawie, w którym prowadzono reakcję przez 48 godzin w temperaturze 70°C. Następnie mieszaninę reakcyjną zateżono na wyparce rotacyjnej. Pozostałość mieszano z octanem etylu (50 mL) w 70°C przez noc. Zawiesinę przesączono i otrzymane ciało stałe dalej oczyszczano metodą chromatografii kolumnowej. Produkt otrzymano w postaci białego osadu z wydajnością 65 % (4,90 g).

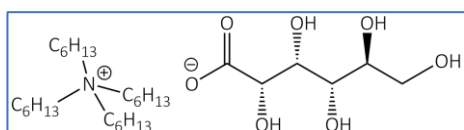


$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  4.81 (d,  $J = 3.5$  Hz, 1H), 3.97 (t,  $J = 8.6$  Hz, 1H), 3.80-3.85 (m, 1H), 3.71-3.75 (m, 1H), 3.62 (s, 3H), 3.60 (s, 3H), 3.59 (s, 9H), 3.52 (s, 3H), 3.50 (s, 3H), 3.49-3.54 (m, 1H), 3.17 (dd,  $J = 9.8, 3.5$  Hz, 1H), 2.90 (dd,  $J = 9.8, 8.6$  Hz, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  98.55, 82.92, 81.07, 80.35, 68.08, 66.28, 61.33, 60.83, 59.32, 57.45, 54.72.

## 5.4. Synteza cieczy jonowych na bazie kwasów cukrowych

*Próbki do badań zostały zsyntezowane przez dr inż. Alinę Brzęczek-Szafran.*

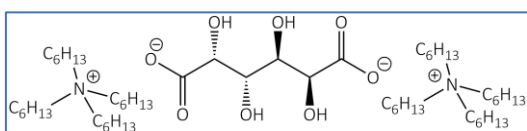
Procedura ogólna: wodny roztwór wodorotlenku amonu (0,02 mola) mieszano z wodnym roztworem kwasu glukonowego (0,02 mola) lub mukowego (0,01 mola) przez całą noc, a następnie mieszaninę zatężano pod zmniejszonym ciśnieniem na wyparce rotacyjnej. Otrzymane sole organiczne suszono przy użyciu linii Schenka przez 24 godziny.



### Glukonian tetraheksyloamoniowy [N<sub>6,6,6,6</sub>][Glu]

Produkt otrzymano w postaci lepkiej cieczy z wydajnością 96%.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) 4,06 (dd, J = 3,5, 2,2 Hz, 1H), 4,01 (d, J = 3,5 Hz, 1H), 3,78 (dd, J = 11,1, 3,2 Hz, 1H), 3,74 – 3,67 (m, 2H), 3,59 (dd, J = 11,1, 5,6 Hz, 1H), 3,25 – 3,16 (m, 8H), 1,70 – 1,60 (m, 8H), 1,40 – 1,31 (m, 24H), 0,92 (t, J = 7,4 Hz, 12H).  
<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>3</sub>OD) 8 179,30, 76,18, 75,23, 73,64, 72,71, 65,46, 60,11, 32,83, 27,53, 23,99, 23,24, 14,74.



### Mukowinian tetraheksyloamoniowy

[N<sub>6,6,6,6</sub>][Muc] Produkt otrzymano w postaci lepkiej cieczy z wydajnością 95%.

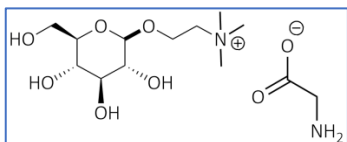
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) 4,22 (t, J = 0,66 Hz, 1H), 3,94 (t, J = 0,65 Hz, 1H), 3,25-3,20 (m, 10H), 1,66 (s, 10H), 1,40-1,35 (m, 28H), 0,95-0,92 (m, 14H).  
<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>3</sub>OD) 180,17, 73,80, 72,81, 59,66, 32,38, 27,08, 23,54, 22,78, 14,28.

## 5.5. Synteza cieczy jonowych na bazie aminokwasów

*Próbki do badań zostały zsyntezowane przez dr inż. Alinę Brzęczek-Szafran.*

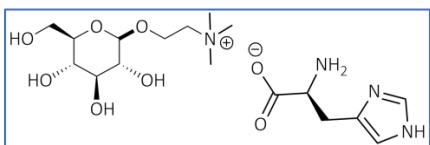
Procedura ogólna: wodny roztwór wodorotlenku *N*-[2-(*D*-glukopiranozylo)etylo]-*N,N,N*-trimetyloamoniowego przygotowano z bromku *N*-[2-(*D*-glukopiranozylo)etylo]-*N,N,N*-trimetyloamoniowego (7,8 mmol) przy użyciu żywicy anionowymiennej (DOWEX®). Otrzymany wodorotlenek wkraplano do odpowiedniego aminokwasu

użytego w 1,2 molowym nadmiarze (9,3 mmol) i rozpuszczonego w etanolu (100 mL). Reakcję zobojętniania prowadzono przez 12-48 h, aż do zaniku jonów bromkowych (obecność jonów Br<sup>-</sup> sprawdzano za pomocą AgNO<sub>3</sub>). Następnie roztwór zatężano na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość rozpuszczano w metanolu. Nadmiar stałego aminokwasu oddzielano, a powstały produkt ponownie zatężano na wyparce rotacyjnej pod obniżonym ciśnieniem.



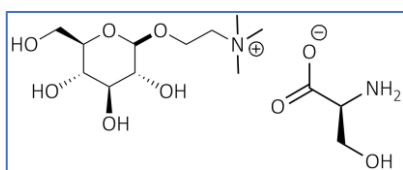
**Glicynian *N*-[2-(*D*-glukopiranozylo)etylo]-*N,N,N*-trimetyloamoniowy [Glu][Gly]**

Otrzymano produkt w postaci żółtej lepkiej cieczy z wydajnością 86%. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ 4.39 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 4.36 (m, 1H), 4.11 (m, 1H), 3.94 (dd, J = 11.8, 2.2 Hz, 1H), 3.73 – 3.66 (m, 3H), 3.43 – 3.29 (m, 4H), 3.26 (s, 9H), 3.25 – 3.18 (m, 2H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ S3 180.02, 104.21, 78.27, 78.08, 74.86, 71.53, 67.02, 64.17, 62.68, 54.80, 54.76, 54.72, 46.03.



**Serynian *N*-[2-(*D*-glukopiranozylo)etylo]-*N,N,N*-trimetyloamoniowy [Glu][Ser]**

Otrzymano produkt w postaci żółtej lepkiej cieczy z wydajnością 82%. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ 4.39 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 4.36 (m, 1H), 4.14 – 4.04 (m, 1H), 3.94 (dd, J = 11.8, 2.2 Hz, 1H), 3.85 (dd, J = 11.8, 4.4 Hz, 2H), 3.69 (m, 3H), 3.42 – 3.27 (m, 4H), 3.26 (s, 9H), 3.23 (m, 1H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ 178.11, 104.21, 78.27, 78.08, 74.86, 71.53, 67.03, 65.31, 64.17, 62.68, 58.90, 54.79, 54.76, 54.72.

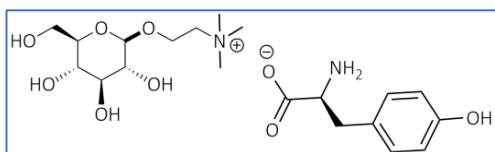


**Histaminian *N*-[2-(*D*-glukopiranozylo)etylo]-*N,N,N*-trimetyloamoniowy [Glu][Hist]**

Otrzymano produkt w postaci żółtej lepkiej cieczy z wydajnością 74%. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ 7.58 (d, J = 1.0 Hz, 1H), 6.88 (d, J = 1.0 Hz, 1H), 4.37 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 4.33 (m, 1H), 4.06 (m, 1H), 3.92 (dd, J = 11.8, 2.2 Hz, 1H), 3.67 (m, 3H), 3.46 (dd, J = 8.0, 4.7 Hz, 1H), 3.39 (m, 1H), 3.34 – 3.31 (m, 2H), 3.27 (m, 1H), 3.22 (s, 9H), 3.07 (ddd, J = 14.7, 4.7, 0.8 Hz, 1H), 2.81 (dd, J = 14.7, 8.0 Hz, 1H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ 181.18,



135.99, 134.16, 120.52, 104.22, 78.28, 78.08, 74.86, 71.53, 66.98, 64.17, 62.67, 57.55, 54.79, 54.76, 54.72, 33.39.



Tyrozynian *N*-[2-(*D*-glukopiranozylo)etylo]-*N,N,N*-trimetyloamoniowy [Glu][Tyr]

Otrzymano produkt w postaci żółtej lepkiej cieczy z wydajnością 76%.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  7.03 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H), 6.68 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H), 4.37 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 4.34 – 4.28 (m, 1H), 4.12 – 3.99 (m, 1H), 3.93 (dd,  $J = 11.8, 2.2$  Hz, 1H), 3.68 (dd,  $J = 11.8, 5.9$  Hz, 1H), 3.64 (m, 2H), 3.40 (m, 1H), 3.37 – 3.25 (m, 4H), 3.22 (s, 9H), 3.02 (dd,  $J = 13.5, 4.8$  Hz, 1H), 2.65 (dd,  $J = 13.5, 8.4$  Hz, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  181.78, 160.76, 131.32, 128.30, 117.69, 104.22, 78.27, 78.08, 74.87, 71.55, 66.99, 64.16, 62.68, 59.15, 54.78, 54.75, 54.72, 42.05.

## 5.6. Synteza rozpuszczalników głęboko eutektycznych (DES)

### 5.6.1. Synteza DES na bazie kwasu cytrynowego i TOPO

Do kolby okrągłodennej o pojemności 10 mL dodawałam TOPO (1,50 g, 3,88 mmol) i kwas cytrynowy w odpowiednich stosunkach molowych (od 1:4 do 9:1). Całość mieszałam w temperaturze 60 °C przez 2 h od momentu utworzenia jednorodnej mieszaniny.

### 5.6.2. Synteza DES na bazie [TM-Glu]Br i glikolu etylenowego

*Próbki do badań zostały zsyntezowane przez mgr inż. Bartłomieja Gaidę.*

Do kolby okrągłodennej o pojemności 5 mL dodano bromek *N*-(metylo-2,3,4-O-metylo-6-deoksy- $\alpha$ -*D*-glukopiranozydo-6-ylo)-*N,N,N*-trimetyloamoniowy (0,35 g, 0,98 mmol) i glikol etylenowy (0,24 g, 3,91 mmola, 0,21 mL) w stosunku molowym 1:4. Całość mieszano w temperaturze 50 °C przez 2 h od momentu utworzenia jednorodnej mieszaniny.

## 5.7. Procedura reakcji RCM diallilomalonianu dietylu z zastosowaniem cieczy jonowych jako rozpuszczalników

### *Procedura A: Reakcja metatezy prowadzona bez rozpuszczalnika*

W kolbie okrągłodennej o pojemności 25 mL umieszczałam katalizator HG2 (0,2–2,0 mol%) i diallilomalonian dietylu (0,20 g, 0,83 mmola). Kolbę zamykałam korkiem i reakcję prowadziłam w temperaturze 25 °C, przy ciągłym mieszaniu na mieszadle magnetycznym (1000 obr./min). W celu kontroli postępu reakcji po upływie 30 min do mieszaniny reakcyjnej dodawałam 0,03 g *n*-dekanu (wzorec wewnętrzny do analizy GC), pobierałam 30 µL próbki, rozcieńczałam 2 mL DCM i wykonywałam analizę GC. Eksperyment powtarzałam jeszcze trzykrotnie w analogiczny sposób, pobierając próbki po 60, 120 i 180 min (Tabela 3.1).

Po ustaleniu optymalnego czasu, niezbędnego do całkowitego przereagowania substratu, eksperyment powtarzałam w sposób opisany powyżej w celu wyizolowania produktu. W wyniku reakcji otrzymywałam surowy produkt zanieczyszczony katalizatorem i nieprzereagowanym substratem, który następnie poddawałam dodatkowemu oczyszczaniu metodą chromatografii kolumnowej według procedury opisanej w punkcie 5.10.

### *Procedura B: Reakcja metatezy prowadzona w rozpuszczalnikach organicznych*

W kolbie okrągłodennej o pojemności 25 mL umieszczałam katalizator HG2 (0,2–2,0 mol%), diallilomalonian dietylu (0,20 g; 0,83 mmola), *n*-dekan (0,03 g) i 0,5 mL rozpuszczalnika organicznego (DCM, *n*-heksan, bezwodny *n*-heptan). Kolbę zamykałam korkiem i reakcję prowadziłam w temperaturze 25 °C, przy ciągłym mieszaniu na mieszadle magnetycznym (1000 obr./min). Po upływie 30, 60, 90, 120 i 180 min pobierałam próbkę (100 µL), rozcieńczałam 2 mL DCM i wykonywałam analizę GC (Tabela 3.1).

Eksperyment powtarzałam, mieszając reagenty przez 180 min (optymalny czas, niezbędny do całkowitego przereagowania substratu). Całość zatęczałam na wyparce rotacyjnej, a surowy produkt zanieczyszczony związkami Ru następnie poddawałam dodatkowemu oczyszczaniu metodą chromatografii kolumnowej według procedury

opisanej w punkcie 5.10, otrzymując czysty produkt z wydajnościami 96-99 % (Tabela 3.1.).

***Procedura C: Reakcja metatezy prowadzona w czystej IL lub w DES***

W kolbie okrągłodennej o pojemności 25 mL umieszczałam katalizator HG2 (0,2–2,0 %mol) i 0,5 mL IL lub DES, całość mieszałam w temperaturze od 25 do 60°C do momentu uzyskania jednorodnej mieszaniny. Następnie dodawałam diallilomalonian dietylu (0,20 g; 0,83 mmola) i reakcję prowadziłam w temperaturze 25-60°C, przy ciągłym mieszaniu na mieszadle magnetycznym (1000 obr./min). W przypadku konieczności zapewnienia bezwodnych i beztlenowych warunków, reakcję wykonywałam w komorze rękawicowej w atmosferze gazu obojętnego.

Po upływie 60 min do mieszaniny reakcyjnej dodawałam 0,03 g *n*-dekanu (wzorec wewnętrzny do analizy GC), 0,5 mL *n*-heksanu lub bezwodnego *n*-heptanu (wspomaga rozdział fazy organicznej, zawierającej produkt od cieczy jonowej). Następnie pobierałam 100 µL próbki, rozcieńczałam 2 mL DCM i wykonywałam analizę GC. Eksperyment powtarzałam w sposób opisany powyżej, pobierając próbki po 120 i 180 min.

W celu wyizolowania produktu, eksperyment powtarzałam, kontynuując mieszanie przez 180 min. Produkt dekantowałam z nad warstwy IL lub DES, a warstwę IL/DES dodatkowo ekstrahowałam *n*-heksanem lub bezwodnym *n*-heptanem (4 x 2mL). Ekstrakty zatężałam na wyparce rotacyjnej, otrzymując produkt z wydajnością 99% (Tabela 3.1.; Tabela 3.3; Tabela 3.6). Produkt zanieczyszczony związkami Ru następnie poddawałam dodatkowemu oczyszczaniu metodą chromatografii kolumnowej według procedury opisanej w punkcie 5.10.

***Procedura D: Reakcja metatezy prowadzona w dwufazowym układzie IL/rozpuszczalnik organiczny***

W kolbie okrągłodennej o pojemności 25 mL umieszczałam katalizator HG2 (0,2–2,0 %mol) i 0,5 mL IL, po czym całość mieszałam w temperaturze od 25 do 60°C do momentu uzyskania jednorodnej mieszaniny. Następnie dodawałam diallilomalonian dietylu (0,20 g; 0,83 mmola), 0,5 mL rozpuszczalnika organicznego (*n*-heksan, bezwodny *n*-heptan) i 0,03 g *n*-dekanu. Kolbę zamykałam korkiem i reakcję prowadziłam w temperaturze 25-60°C, przy ciągłym mieszaniu na mieszadle magnetycznym

(1000 obr./min). W przypadku konieczności zastosowania bezwodnych i beztlenowych warunków, reakcję prowadziłam w komorze rękawicowej w atmosferze gazu obojętnego. W celu kontroli postępu reakcji po upływie 30, 60, 90, 120 i 180 min pobierałam próbki (100  $\mu$ L), rozcieńczałam 2 mL DCM i wykonywałam analizę GC (Tabela 3.3).

W celu wyizolowania produktu, eksperyment powtarzałam, kontynuując mieszanie przez 180 min. Produkt dekantowałam, a warstwę IL dodatkowo ekstrahowałam *n*-heksanem lub bezwodnym *n*-heptanem (4 x 2mL). Następnie ekstrakt zatężałam na wyparce rotacyjnej, otrzymując produkt z wydajnością 99 % (Tabela 3.3). Produkt zanieczyszczony związkami Ru następnie poddawałam dodatkowemu oczyszczeniu metodą chromatografii kolumnowej według procedury opisanej w punkcie 5.10.

Ciecz jonową, zawierającą katalizator HG2, po osuszeniu z rozpuszczalników organicznych na wyparce rotacyjnej lub lini Schlenka (4 h, 50 °C, 1 mbar), zwracałam do kolejnego cyklu reakcyjnego.

Strukturę produktu potwierdzałam metodą  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR i/lub GC, a zawartość Ru w surowym produkcie i/lub po dodatkowym oczyszczeniu na kolumnie chromatograficznej oznaczano metodą ICP MS.

*Cyklopent-3-eno-1,1-dikarboksylan dietylu*:  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  1.24 (t,  $J = 7.1$  Hz, 6H), 3.01 (m, 4H), 4.18 (q,  $J = 7.1$  Hz, 4H), 5.61 (s, 2H) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{C}}$  14.1, 40.9, 58.9, 61.5, 127.9, 172.2 ppm.

### **5.8. Ogólna procedura reakcji RCM „na wodzie” z zastosowaniem cieczy jonowych jako surfaktantów**

Do kolby o pojemności 25 mL wprowadzałam 1 mL wody destylowanej oraz ciecz jonową: Glu-[C12mim][Br] (50 mg, 0,09 mmol,) lub Glu-[C1mim][DS] (16 mg, 0,03 mmol,) lub GluOAc-[C1mim][DS] (30 mg, 0,04 mmol,). Po uzyskaniu klarownego roztworu o stężeniu 0,015-0,1 mol IL/dm<sup>3</sup> wody, dodawałam katalizator (HG2 lub G2 lub nitro-Grela, 0,2 %mol) oraz 1 mmol substratu (eter diallilowy, *N,N*-dialliloanilina, *N,N*-diallilo-2,2,2-trifluoroacetamid, diallilomalonian dietylu, *N,N*-diallilo-4-metylobenzenosulfonamid, oleinian metylu, okt-1-en). Kolbę zamykałam korkiem i zawartość mieszałam na mieszadle magnetycznym (1000 obr/min.) w temperaturze 25 °C.

*Monitorowanie postępu reakcji*

Konwersję eteru diallilowego, *N,N*-dialliloaniliny oraz *N,N*-diallilo-2,2,2-trifluoroacetamidu w reakcji RCM analizowałam metodą  $^1\text{H}$  NMR. Natomiast do monitorowania postępu reakcji RCM diallilomalonianu dietylu, *N,N*-diallilo-4-metylobenzenosulfonamidu, homometatezy oleinianu metylu lub okt-1-enu stosowałam metodę GC, pobierając próbki po 60, 90 i 180 min.

Po upływie 60 min do mieszaniny reakcyjnej dodawałam 0,03 g *n*-dekanu, 0,5 mL *n*-heksanu, aby ułatwić rozdział fazy organicznej i wodnej. Następnie pobierałam 100  $\mu\text{L}$  próbki, rozcieńczałam 2 mL DCM i wykonywałam analizę GC. Eksperyment powtarzałam w sposób opisany powyżej, pobierając próbki po 90, 120 i 180 min.

Po ustaleniu optymalnego czasu, eksperyment powtarzałam, kontynuując mieszanie przez 180 min. Produkt dekantowałam, a fazę wodną dodatkowo ekstrahowałam *n*-heksanem (4 x 2mL). Następnie ekstrakt zatężałam na wyparce rotacyjnej, otrzymując produkt z wydajnościami 96-99 % (Tabela 3.3.). Wyjątkiem był 1-tosylo-2,5-dihydro-1H-pirol, który w miarę postępu reakcji i po dodaniu *n*-heksanu wytrącał się w postaci białego osadu. Produkt zanieczyszczony związkami Ru następnie poddawałam dodatkowemu oczyszczaniu metodą chromatografii kolumnowej według procedury opisanej w punkcie 5.10.

Fazę wodną (IL + HG2) mieszałam ze świeżą porcją HG2 (1 mg, 0,002 mmol, 0,2 mol%) i stosowałam w następnym cyklu reakcyjnym.

Strukturę produktu potwierdzano metoda  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR i/lub GC, a zawartość Ru w surowym produkcie i/lub po dodatkowym oczyszczeniu na kolumnie chromatograficznej oznaczano metodą ICP MS.

*2,5-Dihydrofuran*:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  5.91 (t, 2H,  $J=0.9\text{Hz}$ ), 4.60 (d, 4H,  $J=0.9\text{Hz}$ ).

*2,3-Dihydrofuran*:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  6.32 (m, 1H), 4.95(m, 1H), 4.28 (t, 2H,  $J=9.6\text{Hz}$ ), 2.59 (m, 2H).

*1-tosylo-2,5-dihydro-1H-pirol*:  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  2.41 (s, 3H), 4.10 (s, 4H), 5.62-5.66 (m, 2H), 7.31 (d,  $J = 8.1 \text{ Hz}$ , 2H), 7.71 (d,  $J = 8.1 \text{ Hz}$ , 2H) ppm;  
 $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{C}}$  21.6, 54.9, 125.6, 127.5, 129.9, 134.4, 143.6 ppm.

*Oktadek-9-enodionian dimetylu*:  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$  1.25-1.33 (m, 16H), 1.58-1.63 (m, 4H), 1.94-2.03 (m, 4H), 2.29 (t,  $J=7.3$  Hz, 4H), 3.66 (s, 6H), 5.31-5.41 (m, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{C}}$  24.9, 28.2, 29.1, 29.6, 31.8, 34.0, 51.3, 129.7, 130.3, 174.4 ppm.

*Oktadek-9-en*:  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  0.88 (t,  $J=6.7$  Hz, 6H), 1.25-1.33 (m, 24H), 1.94-2.03 (m, 4H), 5.31-5.41 (m, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{C}}$  14.1, 22.6, 28.8, 29.03, 29.1, 29.3, 31.8, 129.7, 130.3 ppm.

*Tetradek-7-en*:  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  0.89 (t,  $J=6.9$  Hz, 6H), 1.25-1.41 (m, 16H), 2.03 (m, 4H), 5.35-5.39 (m, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{C}}$  14.1, 22.6, 27.3, 28.9, 29.0, 29.2, 29.8, 30.1, 31.5, 129.7, 130.3 ppm.

### 5.8.1. Wyznaczanie napięcia powierzchniowego Bio-ILs na bazie $\beta$ -D-glukozy

Napięcie powierzchniowe mierzyłam za pomocą stalagmometru dla wodnych roztworów Bio-ILs na bazie  $\beta$ -D-glukozy (Glu-[C12mim]Br, Glu-[C1mim][DS], GluOAc-[C1mim][DS]). Dla każdego roztworu określałam liczbę kropelek powstających po wypływie określonej, stałej objętości roztworu (10 mL). Przed każdym pomiarem stalagmometr płukałam badanym roztworem. Pomiar powtarzałam trzykrotnie i obliczałam średnią liczbę kropelek. Analogiczny pomiar przeprowadziłam dla wody. Objętość kropli wypływającej ze stalagmometru zależy od napięcia powierzchniowego roztworu. Znając wartość napięcia powierzchniowego wody, obliczyłam napięcie powierzchniowe roztworów badanych związków ze wzoru:

$$\sigma = \frac{n_w}{n_x} \sigma_w$$

Gdzie,

$\sigma$  – napięcie powierzchniowe roztworu,

$\sigma_w$  – napięcie powierzchniowe wody,  $\sigma_w = 72.6 \cdot 10^{-3}$  [N/m],

$n_w$  – liczba kropli wody,

$n_x$  – liczba kropli badanego roztworu.

## 5.9. RCM diallilomalonianu dietylu z zastosowaniem katalizatorów heterogenicznych na bazie ILs

### 5.9.1. Ogólna procedura fizycznej immobilizacji cieczy jonowych na MWCNTs – otrzymywanie SILP

Do kolby okrągłodennej o pojemności 25 mL wprowadzałam 0,5 g MWCNTs, IL (30 %mas.) i 5 mL bezwodnego *n*-heksanu, a następnie całość mieszałam w temperaturze pokojowej przez 2 h na mieszadle magnetycznym (1000 obr./min). Otrzymany SILP odsączałam, przemyłam bezwodnym *n*-heksanem (5 x 5 mL) i wysuszyłam na linii Schlenka (4 h, 50 °C, 1 mbar).

### 5.9.2. Ogólna procedura chemicznej immobilizacji cieczy jonowych na MWCNTs – otrzymywanie SILLP

*Nośnik SILLP został syntezowany przez mgr inż. Annę Wolny zgodnie z procedurą opisaną w literaturze [251].*

Do trójszyjnej kolby okrągłodennej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną dodano 10 g MWCNT-COOH, wkroplono 150 mL chlorku tionylu i reakcję prowadzono przez 24 godziny w obecności gazu obojętnego, w temperaturze wrzenia składników. Następnie mieszaninę ochłodzono, MWCNT-COCl odsączono, przemyto bezwodnym tetrahydrofuranem (10 x 50 mL) i suszono na linii Schlenka przez 24 godz. (25 °C, 1 mbar).

Następnie MWCNT-COCl i *N*-(3-aminopropyl)imidazol (300 g) ogrzewano w temperaturze 120°C, stale mieszając przez 24 godziny. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono, a otrzymany osad (MWCNT-CONH) odsączono, przemyto bezwodnym acetonitrylem (8 x 50 mL) oraz dichlorometanem (8 x 50 ml) i suszono na linii Schlenka przez 24 h (25 °C, 1 mbar).

W następnym etapie MWCNT-CONH (2 g) mieszano z jodkiem 1-heksylu (20 mL), w temperaturze 110°C pod chłodnicą zwrotną, stosując środek czwartorzędowy jako rozpuszczalnik. Po upływie 24 h zawartość kolby ochłodzono, SILLP-2 odsączono i przemyto acetonitrylem (8 x 25 mL).

Nośnik z anionem jodkowym (1 g SILLP-2) poddano następnie reakcjom wymiany anionowej z 3 g Li[NTf<sub>2</sub>] lub 2,5 g Na[N(CN)<sub>2</sub>] prowadzonymi w układzie dwufazowym

woda/DCM (15 mL/15 mL) w temperaturze pokojowej przez 25 godzin, w wyniku czego powstały końcowe nośniki SILLP-1 i SILLP-3. Uzyskane materiały/nośniki odsączono, przemyto wodą dejonizowaną (4 x 25 mL), dichlorometanem (4 x 25 mL) i suszono na linii Schlenka przez 24 h w temperaturze 25°C i ciśnieniu 1 mbar.

### **5.9.3. Ogólna procedura fizycznej immobilizacji HG2 na MWCNTs, SILP oraz SILLP**

Do kolby okrągłodennej o pojemności 25 mL wprowadzałam 0,1 g nośnika (MWCNT, SILP lub SILLP) oraz HG2 (15–50 %mas.) i 3 mL bezwodnego *n*-heptanu. Zawartość kolby zamykałam korkim i mieszałam w temperaturze pokojowej przez 2 h na mieszadle magnetycznym (1000 obr./min). Następnie otrzymany katalizator heterogeniczny odsączałam, przemyłam bezwodnym *n*-heptanem (4 x 5 mL) i suszyłam na linii Schlenka (4 h, 50 °C, 1 mbar).

Do charakterystyki nośników SILP i SILLP, a także katalizatorów heterogenicznych HG2\_CNT, HG2\_SILP oraz HG2\_SILLP stosowałam technik TGA, SEM, TEM oraz  $S_{\text{BET}}$ .

### **5.9.4. Ogólna procedura reakcji RCM z zastosowaniem katalizatorów heterogenicznych na bazie ILs**

Do kolby okrągłodennej o pojemności 25 mL dodawałam odpowiedni substrat (diallilomalonian dietylu: 0,20 g, 0,83 mmol; oleinian metylu: 0,20 g, 0,67 mmol lub okt-1-en: 0,20 g, 1,78 mmol), 0,5–4,0% molowych fazy aktywnej (HG2) heterogenicznego katalizatora względem substratu, wprowadzałam 3 mL bezwodnego *n*-heptanu i 0,03 g *n*-dekanu. Kolbę zamykałam korkiem i reakcję prowadziłam w temperaturze 25–40 °C na mieszadle magnetycznym (1000 obr./min).

W celu kontroli postępu reakcji po upływie 30, 60, 90, 120, 180, 240 i 300 min pobierałam próbki (200 µl), rozcieńczałam 2 mL DCM i wykonywałam analizę GC.

W celu wyizolowania produktu, eksperyment powtarzałam, kontynuując mieszanie przez 180 i 300 min. Po zakończeniu reakcji katalizator heterogeniczny odsączałam, a przesącz zateżałam na wyparce rotacyjnej, otrzymując produkt z wydajnością 99 %. (Tabela 3.20.).



Strukturę produktu potwierdzałam metodą  $^1\text{H}$  NMR, a zawartość Ru w surowym produkcie i/lub pod dodatkowym oczyszczeniu (pkt 5.10) oznaczałam metodą ICP MS.

#### **5.9.5. Recykl katalizatorów heterogenicznych**

Po zakończeniu reakcji katalizator heterogeniczny odsączałam przez bibułę filtracyjną (gramatura bibuły  $65 \text{ g/m}^2$ ) na lejku Büchnera, przemywałam bezwodnym *n*-heptanem ( $5 \times 5 \text{ mL}$ ) i suszyłam na linii Schlenka przez 4 h ( $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 mbar). Katalizatory heterogeniczne wydzielałam z wydajnością  $>99\%$  i ponownie wykorzystywałam w kolejnym cyklu reakcyjnym.

#### **5.10. Ogólna procedura dodatkowego oczyszczenia produktów metatezy**

W przypadku, gdy surowy produkt zawierał nawet minimalne ilości Ru wykonywałam dodatkowe oczyszczenie metodą chromatografii kolumnowej, stosując żel krzemionkowy (10 g) i 150 mL eluentu (heksan:octan etylu, 10:3, v/v), co skutkowało zmniejszeniem zawartości Ru do nawet  $<1 \text{ ppm}$  (Tabela 3.23).

## 6. LITERATURA

1. R. H. Grubbs A. G. Wenzel A, D. J. O'Leary, E. Khosravi, Handbook of Metathesis, Wiley-VCH, Weinheim, **2015**.
2. [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2005/advancedchemistryprize2005.pdf](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005/advancedchemistryprize2005.pdf) (Dostęp: 25.06.2020)
3. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2005/summary/> (Dostęp:30.06.2020)
4. A. A. W.Merckling, N. George, Polymeric bicyclo-(2, 2, 1)-2-heptene, patent US2721189, USA, **1995**.
5. R. L. Banks, G. C. Bailey, Olefin Disproportionation. A New Catalytic Process, *Ind. Eng. Chem.*, **1964**, 3, 170.
6. P. Śledź, M. Mauduit, K. Grela, Olefin metathesis in ionic liquids, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 2433.
7. N. Calderon, H. Y. Chen, K. W. Scott, Olefin metathesis—A novel reaction for skeletal transformations of unsaturated hydrocarbons, *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 8, 3327.
8. M. Schuster, S. Blechert, Olefin Metathesis in Organic Chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 2036.
9. N. Calderon, Olefin metathesis reaction, *Acc. Chem. Res.* **1972**, 5, 127.
10. G. S. Lewandos, R. Pettit, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 12, 789.
11. R. H. Grubbs, T.K. Brunck, Possible intermediate in the tungsten-catalyzed olefin metathesis reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 2538.
12. T.M. Trnka, R.H. Grubbs, The Development of L<sub>2</sub>X<sub>2</sub>RuCHR Olefin Metathesis Catalysts: An Organometallic Success Story, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 18.
13. L. M. De Espinosa, M. A. R. Meier, Olefin metathesis of renewable platform chemicals, Springer, Berlin, **2012**.
14. C. Fischmeister, C. Bruneau, RTILS in catalytic olefin metathesis reactions, Springer, Berlin, **2013**.
15. N. Barteczko, M. Grymel, A. Chrobok, Ciecze jonowe w metatezie olefin. Wyzwania i bariery, *Przem. Chem.* **2020**, 99, 927.
16. R. Dragutan, Metathesis in Natural Product Synthesis, *Platinum Metals Rev.*, **2011**, 55, 33.

17. K. Grela, *Olefin metathesis: theory and practice*, Wiley: Hoboken, New York, **2014**.
18. N. Calderon, E. A. Ofstead, W. A. Judy, Mechanistic aspects of olefin metathesis, *Angew. Chem.*, **1976**, 88, 433.
19. Shell chemicals information handbook Shell Chemicals Ltd., **2002**.
20. R. L. Banks, D. S. Banasiak, P. S. Hudson, J. R. Norell, *Olefin metathesis*,
21. *J. Mol. Catal.*, **1982**, 8, 3327.
22. R. L. Banks, *Applied industrial catalysis*, Academic Press, New York, **1984**.
23. A. Draxler, *Lichtbogen*, **1980**, 29, 4.
24. A. Draxler, A. Konietzny, *Lichtbogen*, **1986**, 35, 24.
25. J. C. Mol, Application of olefin metathesis in oleochemistry: an example of green chemistry, *Green Chem.*, **2002**, 4, 5.
26. J. C. Mol, Metathesis of unsaturated fatty acid esters and fatty oils, *J. Mol. Catal.*, **1994**, 90, 185.
27. R. H. A. Bosma F. van den Aardweg, J. C. Mol, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 67, 1132.
28. S. Wanvel, A. Deckers, *Tenside Surfact. Det.*, **1989**, 26, 252.
29. S. Warwel H.G. Jagers, S. Thomas, Aliphatic Polyester Materials from Polycondensation of Seed- and Algae Oil-Based Long-Chain Monomers, *Fett Wiss. Technol.*, **1992**, 94, 323.
30. E. Sh. Finkelshtein. V.I. Bykov, E. B. Portnykh, The olefin metathesis reaction — a versatile tool for fine organic synthesis, *J. Mol. Catal.*, **1992**, 76, 33.
31. P. B. Van Dam, M. C. Mittelmeijer, C. Boelhouwer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 1221.
32. K. A. Burdett, L. D. Harris, P. Margl, B. R. Maughon, T. Mokhtar-Zadeh, P. C. Saucier, E. P. Wasserman, Renewable Monomer Feedstocks via Olefin Metathesis: Fundamental Mechanistic Studies of Methyl Oleate Ethenolysis with the First-Generation Grubbs Catalyst, *Organometallics*, **2004**, 23, 2027.
33. M. Sibeijn, J. C. Mol, Ethenolysis of methyl oleate over supported Re-based catalysts, *J. Mol. Catal.*, **1992**, 76, 345.
34. J. C. Mol, Metathesis of functionalized acyclic olefins, *J. Mol. Catal.*, **1991**, 65, 145.

35. C. Boelhouwer, Metateza olefin z grupami funkcyjnymi, *J. C. Mol Prog. Lipid Res.*, **1985**, 242, 43.
36. S. Warwel, J. Tillach, C. Demes, M. Kunz, *Macromol. Chem. Phys.*, **2001**, 202, 1114.
37. S. Hellbardt, H.-P. Patzschke, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, **1987**.
38. S. Z. Erhan, M. O. Bagby, T. C. Nelsen, Drying properties of metathesized soybean oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1997**, 74, 703.
39. J. Cossy, S. Arseniyadis, C. Meyer, Metathesis in Natural Product Synthesis, Wiley-VCH, (Weinheim), **2010**.
40. C. Pietraszuk, Dobrze zdefiniowane rutenowe katalizatory metatezy olefin, *Wiad. Chem.*, **2005**, 56, 405.
41. G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, Stereospecific Homopolymerization of Cyclopentene, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1964**, 3, 224.
42. R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, Molybdenum and tungsten imido alkylidene complexes as efficient olefin-metathesis catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 4592.
43. A. H. Hoveyda, D. G. Gillingham, J. J. Van Veldhuizen, O. Kataok, S. B. Garber, J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, Ru complexes bearing bidentate carbenes: from innocent curiosity to uniquely effective catalysts for olefin metathesis, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 8.
44. R. R. Schrock, Recent advances in olefin metathesis by molybdenum and tungsten imido alkylidene complexes, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 213, 21.
45. A. Fürstner, Recent advancements in ring closing olefin metathesis, *Top. Catal.*, **1997**, 4, 285.
46. S. K. J. Armstrong, *Chem. Soc. Perkin Trans.* **1998**, 1, 371.
47. M. E. Maier, Synthesis of medium rings by ring-closing metathesis reactions, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2153.
48. P. A. Thomas, B. B. Marvey, C18: 1 methyl ester metathesis in [bmim][X] type ionic liquids, *Int. J. Mol. Sci.*, **2009**, 11, 5020.
49. P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2039.

50. Z. Wu, S.T. Nguyen, R.H. Grubbs, J.W. Ziller, A Series of Well-Defined Metathesis Catalysts—Synthesis of  $[\text{RuCl}_2(-\text{CHR}')(\text{PR}_3)_2]$  and Its Reactions, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5503.
51. P. Schwab, R.H. Grubbs, J.W. Ziller, Synthesis and Applications of  $\text{RuCl}_2(\text{CHR}')(\text{PR}_3)_2$ : The Influence of the Alkylidene Moiety on Metathesis Activity, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 100.
52. R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, Synthesis of molybdenum imido alkylidene complexes and some reactions involving acyclic olefins, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3875.
53. G. C. Bazan, J. H. Oskam, H. N. Cho, L. Y. Park, R. R. Schrock, Living Ring-Opening Metathesis Polymerization of 2,3-Difunctionalized 7-Oxanorbornenes and 7-Oxanorbornadienes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 6899.
54. H. D. Maynard, R. H. Grubbs, Purification technique for the removal of ruthenium from olefin metathesis reaction products, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 40, 4137.
55. A. Fürstner, Olefin metathesis and beyond, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 3012.
56. J. L. Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.*, **1971**, 141, 161.
57. R. H. Grubbs, S. Chang, Recent advances in olefin metathesis and its application in organic synthesis, *Tetrahedron*, **1998**, 54, 4413.
58. K. Grela, S. Harutyunyan, A. Michrowska, A highly efficient ruthenium catalyst for metathesis reactions, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4038.
59. A. Michrowska, R. Bujok, S. Harutyunyan, V. Sashuk, G. Dolgonos K. Grela, Nitro-Substituted Hoveyda–Grubbs Ruthenium Carbenes: Enhancement of Catalyst Activity through Electronic Activation, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 30, 9318.
60. T. Wdowik, C. Samojłowicz, M. Jawiczuk, M. Malińska, K. Woźniak, K. Grela. Ruthenium nitronate complexes as tunable catalysts for olefin metathesis and other transformations, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 674..
61. H. Clavier, K. Grela, A. Kirschning, M. Mauduit, Sustainable Concepts in Olefin Metathesis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 6786.
62. F. J. Stephen, C. M. Rivard, M. Zaja, S. Blechert, Practical olefin metathesis in protic media under an air atmosphere, *Adv. Synth. Catal*, **2003**, 345, 572.

63. A. Michrowska, Ł. Gułajski, Z. Kaczmarska, K. Mennecke, A. Kirschning, K. Grela, A green catalyst for green chemistry: Synthesis and application of an olefin metathesis catalyst bearing a quaternary ammonium group, *Green Chem.*, **2006**, 8, 685.
64. T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, A novel class of ruthenium catalysts for olefin metathesis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 2490.
65. A. Leitgeb, M. Abbas, R. C. Fischer, A. Poater, L. Cavallo, Ch. Slugovc, The driving force role of ruthenacyclobutanes, *Catal. Sci. Technol.*, **2012**, 2, 1640.
66. C. Torborg, G. Szczepaniak, A. Zieliński, M. Malinska, K. Woźniak, K. Grela, Stable ruthenium indenylidene complexes with a sterically reduced NHC ligand, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 3188.
67. J. Wappel, C. A. Urbina-Blanco, M. Abbas, J. H. Albering, R. Saf, S. P. Nolan, C. Slugovc, Halide exchanged Hoveyda-type complexes in olefin metathesis, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2010**, 6, 1091.
68. C. Samojsłowicz, Trudne przypadki metatezy olefin: poszukiwanie optymalnych warunków prowadzenia reakcji, Praca doktorska, Warszawa, **2012**.
69. H. D. Maynard, R. H. Grubbs, Purification technique for the removal of ruthenium from olefin metathesis reaction products, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 4137.
70. J. H. Cho, B. M. Kim, An efficient method for removal of ruthenium byproducts from olefin metathesis reactions, *Org. Lett.* **2003**, 5, 531.
71. H. Clavier, K. Grela, A. Kirschning, M. Mauduit, S. P. Nolan, Sustainable Concepts in Olefin Metathesis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 6786.
72. Y. M. Ahn, K.-L. Yang, G. I. Georg, A convenient method for the efficient removal of ruthenium byproducts generated during olefin metathesis reactions, *Org. Lett.*, **2001**, 3, 1411.
73. G. Szczepaniak, Semiheterogeneous purification protocol for the removal of ruthenium impurities from olefin metathesis reaction products using an isocyanide scavenger, *Org. Process Res. Dev.*, **2019**, 23, 836.
74. D. F. Taber, K. J. Frankowski, Grubbs' catalyst in paraffin: An air-stable preparation for alkene metathesis," *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 6047.
75. T. Ritter, A. Hejl, A. G. Wenzel, T. W. Funk, R. H. Grubbs, A standard system of characterization for olefin metathesis catalysts, *Organometallics*, **2006**, 25, 5740.

76. D. Amoroso, G. P. A. Yap, D. E. Fogg, Deactivation of ruthenium metathesis catalysts via facile formation of face-bridged dimers, *Organometallics*, **2002**, 21, 3335.
77. H. Clavier, C. A. Urbina-Blanco, S. P. Nolan, Indenylidene ruthenium complex bearing a sterically demanding NHC ligand: An efficient catalyst for olefin metathesis at room temperature, *Organometallics*, **2009**, 28, 2848.
78. M. Kniese, M. A. R. Meier, A simple approach to reduce the environmental impact of olefin metathesis reactions: A green and renewable solvent compared to solvent-free reactions, *Green Chem.* **2010**, 12, 169.
79. M. Retajczyk, A. Wróblewska, Katalizatory metatezy olefin, modyfikacje liganda NHC, *Wiad. Chem.*, **2017**, 71, 5.
80. N. Barteczko, M. Grymel, A. Chrobok, Supported ionic liquids for effective ruthenium olefin metathesis, *Catal. Commun.* **2023**, 177, 106662.
81. S. Shahane, C. Bruneau, C. Fischmeister, Z-Selectivity: Recent Advances in one of the Current Major Challenges of Olefin Metathesis, *ChemCatChem*, **2007**, 5, 3436.
82. P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci.*, **1914**, 8, 405.
83. J. Pernak, Ciecze jonowe : związki na miarę XXI wieku, *Przem. Chem.*, **2003**, 82, 521.
84. T. Welton, Ionic liquids: a brief history, *Biophys. Rev.*, **2018**, 10, 691.
85. J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation, *Green Chem.*, **2001**, 3, 156.
86. H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, Ionic Liquids And Catalysis: Recent Progress From Knowledge To Applications, *Appl. Catal. A Gen.*, **2010**, 373, 1.
87. K. R. Seddon, A. Stark, M. J. Torres, Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 2275.
88. T. Welton, Ionic liquids in catalysis, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 2459.
89. P. J. Dyson, T. Geldbach, Applications of Ionic Liquids in Synthesis and Catalysis, *Electrochem. Soc. Interface*, **2007**, 16, 50.
90. D. D. Patel, J.-M. Lee, Applications of ionic liquids, *Chem. Record*, **2012**, 12, 329.

91. T. Welton, Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 2071.
92. A. Wolny A. Chrobok, Ionic Liquids for Development of Heterogeneous Catalysts Based on Nanomaterials for Biocatalysis, *Nanomater.*, **2021**, 11, 2030.
93. R. D. Rogers, K. R. Seddon, Ionic Liquids - Solvents of the Future?, *Science*, **2003**, 302, 792.
94. M. Freemantle, BASF's smart ionic liquid, *Chem. Eng. News*, **2003**, 81, 9.
95. M. Abai, M. P. Atkins, A. Hassan, J. D. Holbrey, Y. Kuah, P. Nockemann, A. A. Oliferenko, N. V. Plechkova, S. Rafeen, A. A. Rahman, R. Ramli, S. M. Shariff, K. R. Seddon, G. Srinivasan, Y. Zoub, An ionic liquid process for mercury removal from natural gas, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 8617.
96. <https://uop.honeywell.com/en/news-events/2021/april/chevron-and-honeywell-announce-start-up-of-worlds-first-commercial-isoalky-ionic-liquids-alkylation-unit> (Dostęp: 20.09.2023)
97. N. V. Plechkova, K. R. Seddon, Applications of ionic liquids in the chemical industry, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 123.
98. <https://www.kierunekchemia.pl/arttykul90059,technologia-otrzymywania-kaprolaktonu-grupa-azoty-pulawy-konczy-prace-nad-innowacyjnym-projektem.html> (14.09.2023).
99. M. B. Shiflett, Commercial Applications Of Ionic Liquids, Springer, Wiena, **2020**.
100. K. Erfurt, Badania nad syntezą i zastosowaniem zadaniowo-specyficznych cieczy jonowych na bazie surowców biodegradowalnych, Gliwice, **2020**.
101. P. Sun ,D. W. Armstrong, Ionic liquids in analytical chemistry, *Anal. Chim. Acta*, **2010**, 661, 1.
102. I. Cota, F. Fernandez Martinez, Recent advances in the synthesis and applications of metal organic frameworks doped with ionic liquids for CO<sub>2</sub> adsorption, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, 351, 189.
103. X. Han, D. W. Armstrong, Ionic liquids in separations, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, 40, 109.
104. W. F. Elmobarak, F. Almomani, M. Tawalbeh, A. Al.- Othman, R. Martis, K. Rasool, Current status of CO<sub>2</sub> capture with ionic liquids: Development and progress, *Fuel*, **2023**, 344, 128102.



105. J. H. Davis, Task-specific ionic liquids, 2004, *Chem. Lett.*, **33**, 1072.
106. J. Fraga-Dubreuil, J. P. Bazureau, Efficient combination of task-specific ionic liquid and microwave dielectric heating applied to one-pot three component synthesis of a small library of 4-thiazolidinones, *Tetrahedron*, **2003**, *59*, 6121.
107. K. Matuszek, A. Chrobok, Tailoring ionic liquid catalysts: structure, acidity and catalytic activity of protonic ionic liquids based on anionic clusters, [(HSO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>] (x= 0, 1, or 2), *Green Chem.*, **2014**, *16*, 3463.
108. A. Grymel, P. Latos, K. Matuszek, K. Erfurt, N. Barteczko, E. Pankalla, A. Chrobok, Sustainable Method for the Synthesis of Alternative Bis(2-Ethylhexyl) Terephthalate Plasticizer in the Presence of Protic Ionic Liquids, *Catalysts*, **2020**, *10*, 457.
109. N. Barteczko, J. Więclawik, A. Tracz, E. Pankalla, K. Erfurt, P. Latos, S. Boncel, K. Matuszek, A. Chrobok, Dialkyl Succinates and Adipates as Alternative Plasticizers-Even More Efficient Synthesis, *Materials*, **2021**, *14*, 6219.
110. U. Dorosz, N. Barteczko, P. Latos, K. Erfurt, E. Pankalla, A. Chrobok, Highly Efficient Biphasic System for the Synthesis of Alkyl Lactates in the Presence of Acidic Ionic Liquids, *Catalysts*, **2020**, *10*, 37.
111. J. Ranke, S. Stolte, R. Stormann, J. Arning, B. Jastorff, Design of Sustainable Chemical Products The Example of Ionic Liquids, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, *6*, 2183.
112. J. C. Plaquevent, J. Levillain, F. Guillen, C. Malhiac, A. C. Gaumont, Ionic liquids: new targets and media for alpha-amino acid and peptide chemistry, *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, 5035.
113. G. V. Thanh, B. Pegot, A. Loupy, Solvent-Free Microwave-Assisted Preparation of Chiral Ionic Liquids from (–)-N-Methylephedrine, *Eur. J. OrgChem.*, **2004**, 1112.
114. A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davis, R. K. Rasheed, V. Tambyrajah, Quaternary ammonium zinc- or tin-containing ionic liquids: water insensitive, recyclable catalysts for Diels–Alder reactions, *Green Chem.*, **2002**, *4*, 200.
115. Z. Wang, Q. Wang, Y. Zhang, W. Bao, Synthesis of new chiral ionic liquids from natural acids and their applications in enantioselective Michael addition, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, *46*, 4657.

116. Y. Fukaya, Y. Iizuka, K. Sekikawa, H. Ohno, Bio Ionic Liquids: Room Temperature ionic Liquids Composed Wholly Of Biomaterials, *Green Chem.*, **2007**, 9, 1155.
117. T. K. T. Truong, O. Nguyen Van Buu, A. Aupoix, B. Pégot, G. Vo-Thanh, Chiral Ionic Liquids Derived From (-)-Ephedrine And Carbohydrates: Synthesis, Properties And Applications To Asymmetric Synthesis And Catalysis, *Curr. Org. Synth.*, **2012**, 9, 53.
118. J. M. Gomes, S. S. Silva, R. L. Reis, Biocompatible Ionic Liquids: behaviours and applications, *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, 48, 4317-.
119. F. Santamarta M. Vilas, E. Tojo and Y. Fall, Synthesis And Properties Of Novel Chiral Imidazolium-Based Ionic Liquids Derived From Carvone, *RSC Adv.*, **2016**, 6, 31177.
120. J. Hulsbosch, D. E. De Vos, K. Binnemans, R. Ameloot, Biobased Ionic Liquids: Solvents For A Green Processing Industry?, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2016**, 4, 2917.
121. L. Poletti, C. Chiappe, L. Lay, D. Pieraccini, L. Polito, G. Russo, Glucose-derived ionic liquids: Exploring low-cost sources for novel chiral solvents, *Green Chem.*, **2007**, 9, 337.
122. A. K. Jha, N. Jain, Synthesis of glucose-tagged triazolium ionic liquids and their application as solvent and ligand for copper(I) catalyzed amination, *Tetrahedron Lett.*, **2013**, 54, 4738.
123. O. Nguyen Van Buu, G. Vo-Thanh, Synthesis of novel chiral ammonium-based ionic liquids derived from isosorbide and their applications in an asymmetric aza diels-alder reaction, *Lett. Org. Chem.*, **2007**, 4, 158.
124. V. Kumar, C. Pei, C. E. Olsen, S. J. C. Schaffer, V. S. Parmar, S. V. Malhotra, Novel carbohydrate-based chiral ammonium ionic liquids derived from isomannide, *Tetrahedron Asymm.*, **2008**, 19, 664.
125. P. G. J. Plaza B. A. Bhongade, G. Singh, Synthesis of chiral carbohydrate ionic liquids, *Synlett*, **2008**, 2973.
126. N. Ferlin, S. Gatard, A. Nguyen Van Nhien, M. Courty, S. Bouquillon, Click Reactions as a Key Step for an Efficient and Selective Synthesis of d-Xylose-Based ILs, *Molecules*, **2013**, 18, 11512.

127. E. Fischer, Mittheilungen, Über die Glucoside der Alkohole, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1893**, 26, 2400.
128. B. Dmochowska, E. Skorupa, L. Pellowska-Januszek, M. Czarkowska, A. Sikorski, A. Wiśniewski, Preparation, single-crystal X-ray diffraction and high-resolution NMR spectroscopic analyses of N-[(1,4-anhydro-5-deoxy-2,3-O-isopropylidene-d,l-ribitol)-5-yl]trimethylammonium iodide, *Carbohydrate Res.*, **2006**, 341, 1916.
129. N. Ferlin, M. Courty, S. Gatard, M. Spulak, B. Quilty, I. Beadham, M. Ghavre, A. Haiss, K. Kummerer, N. Gathergood, S. Bouquillon, Biomass derived ionic liquids: synthesis from natural organic acids, characterization, toxicity, biodegradation and use as solvents for catalytic hydrogenation processes, *Tetrahedron*, **2013**, 69, 6150.
130. A. Marra C. Chiappe, A. Mele, Sugar-derived ionic liquids, *Chimia*, **2011**, 65, 76.
131. J. Hulsbosch, D. E. De Vos, K. Binnemans, R. Ameloot, Biobased Ionic Liquids: Solvents For A Green Processing Industry?, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2016**, 4, 2917.
132. C. Nieto de Castro, A. P. C. Ribeiro, S. I.C. Vieira, J. M. P. França, M. J. V. Lourenço, F. V. Santos, S. M.S Murshed, P. Goodrich, C. Hardacre, in *Ionic Liquids - New Aspects For The Future*, *IntechOpen*, **2013**.
133. N. Ferlin, M. Courty, S. Gatard, M. Spulak, B. Quilty, I. Beadham, M. Ghavre, A. Haiß, K. Kummerer, N. Gathergood, S. Bouquillon, Biomass Derived Ionic Liquids: Synthesis From Natural Organic Acids, Characterization, Toxicity, Biodegradation And Use As Solvents for Catalytic Hydrogenation Processes, *Tetrahedron*, **2013**, 69, 6150.
134. L. Poletti, C. Chiappe, L. Lay, D. Pieraccini, L. Polito, G. Russo, Glucose-Derived Ionic Liquids: Exploring Low-Cost Sources For Novel Chiral Solvents, *Green Chem.*, **2007**, 9, 337.
135. J. Dahmén, T. Frejd, G. Grönberg, T. Lave, G. Magnusson, G. Noori, 2-Bromoethyl Glycosides: Synthesis And Characterisation, *Carbohydr. Res.*, **1983**, 116, 303.
136. P. Quagliotto G. Viscardi, C. Barolo, D. D'Angelo, E. Barni, C. Compari, E. Duce, E. Fisicaro, Synthesis And Properties Of New Glucocationic Surfactants: Model Structures For Marking Cationic Surfactants With Carbohydrates, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 98.

137. B. Dmochowska, L. Pellowska-Januszek, Synthesis And Properties Of N-D-Gluco- And -Alditolpyridine Salts, *Przem. Chem.*, **2010**, 89, 1403.
138. A. K. Jha, N. Jain, Synthesis Of Glucose-Tagged Triazolium Ionic Liquids And Their Application As Solvent And Ligand For Copper(I) Catalyzed Amination, *Tetrahedron Lett.*, **2013**, 54, 4738.
139. G. H. Tao, L. He, W. S. Liu, L. Xu, W. Xiong, T. Wang, Y. Kou, Preparation, Characterization And Application Of Amino Acid-Based Green Ionic Liquids, *Green Chem.*, **2006**, 8, 639.
140. K. Fukumoto, M. Yoshizawa, H. Ohno, Room Temperature Ionic Liquids From 20 Natural Amino Acids, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 2398.
141. G. H. Tao, L. He, N. Sun, Y. Kou, New Generation Ionic Liquids: Cations Derived From Amino Acids, *Chem. Commun.*, **2005**, 3562.
142. A. Brzęczek-Szafran, P. Więcek, M. Guzik, A. Chrobok, Combining amino acids and carbohydrates into readily biodegradable, task specific ionic liquids, *RSC Adv.*, **2020**, 10, 18355.
143. J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 965.
144. B. Weyershausen, K. Lehmann, Industrial application of ionic liquids as performance additives, RSC, Bruchsal, **2005**.
145. Y. Chauvin H. Olivier-Bourbigou, Nonaqueous ionic liquids as reaction solvents, *Chemtech*, **1995**, 25, 26.
146. R. C. Buijsman, E. van Vuuren, J. G. Sterrenburg, Ruthenium-catalyzed olefin metathesis in ionic liquids, *Org. Lett.* **2001**, 3, 3785.
147. D. Semeril, H. Olivier-Bourbigou, C. Bruneau, P.H. Dixneuf, *Chem. Commun*, **2002**, 146.
148. C. Gürtler, M. Jautelat, Metathesis in the presence of ionic liquids, patent, EP1035093 A2, **2002**.
149. N. Audic, H. Clavier, M. Mauduit, J. C. Guillemin, An ionic liquid-supported ruthenium carbene complex: a robust and recyclable catalyst for ring-closing olefin metathesis in ionic liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 9248.
150. S. Csihony, C. Fischmeister, C. Bruneau, I. Horvath, P. H. Dixneuf, New, First ring-opening metathesis polymerization in an ionic liquid. Efficient recycling of a

- catalyst generated from a cationic ruthenium allenylidene complex, *J. Chem.* **2002**, 26, 1667.
151. H. Clavier, N. Audic, M. Mauduit, J. C. Guillemin, Ring-closing metathesis in biphasic BMI·PF<sub>6</sub> ionic liquid/toluene medium: a powerful recyclable and environmentally friendly process, *Chem. Commun.* **2004**, 20, 2282.
152. D. Rix, H. Clavier, L. Gulajski, K. Grela, M. Mauduit, Pyridinium-tagged ruthenium complex as efficient catalyst for Ring Closing Metathesis, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 5397.
153. K. Grela, S. Harutyunyan, A. Michrowska, A Highly Efficient Ruthenium Catalyst for Metathesis Reactions, *Angew. Chem.* **2002**, 144, 4210.
154. R. M. Pagni, Green industrial applications of ionic liquids, Springer Science and Business Media, London, **2003**.
155. A. Kokorin, Ionic liquids: applications and perspectives, IntechOpen, Croatia, **2011**.
156. K. Matuszek, A. Chrobok, Kwasowe cieczy jonowe jako katalizatory w przemysłowej syntezie organicznej, *Przem. Chem.*, **2016**, 95, 1215.
157. K. Miyatake, K. Yamamoto, K. Endo, E. Tsuchida, Superacidified reaction of sulfides and esters for the direct synthesis of sulfonium derivatives, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7522.
158. C. Fishmeister, C. Bruneau, Ionic liquids (ILs) in organometallic catalysis, Springer-Verlag, Berlin, **2015**.
159. F. Kerton, Alternative solvents for green chemistry, RSC, London, **2009**.
160. S. Sowmiah, V. Srinivasadesikan, M.C. Tseng, Y.H. Chu, On the chemical stabilities of ionic liquids, *Molecules*, **2005**, 14, 3780.
161. O. Andreussi, N. Marzari, Transport properties of room-temperature ionic liquids from classical molecular dynamics, *J. Chem. Phys.* **2012**, 137, 044508.
162. K. Ghandi, A review of ionic liquids, their limits and applications, *Green Sustain. Chem.* **2014**, 4, 44.
163. Q. Zhang, K. D. O. Vigier, S. Royer, F. Jérôme, Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 7108.
164. C. M. Clouthier, J. N. Pelletier, Expanding the organic toolbox: A guide to integrating biocatalysis in synthesis, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 1585.

165. J. Płotka-Wasyłka, M. Guardia, V. Andruch, M. Vilkova, Deep eutectic solvents vs ionic liquids: Similarities and differences, *Microchemical Journal*, **2020**, 159, 105539.
166. Y. H. Choi, J. van Spronsen, Y. T. Dai, M. Verberne, F. Hollmann, I. W. C. E. Arends, G. J. Witkamp, R. Verpoorte, Are natural deep eutectic solvents the missing link in understanding cellular metabolism and physiology?, *Plant Physiol.*, **2011**, 156, 1701.
167. Y. Dai, J. Spronsen, G. J. Witkamp, R. Verpoorte, Y. H. Choi, Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology, *Anal. Chim. Acta.*, **2013**, 766, 61.
168. D. Carriazo, M. C. Serrano, M. C. Gutierrez, M. L. Ferrer, F. del Monte, Deep-eutectic solvents playing multiple roles in the synthesis of polymers and related materials, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 4996.
169. M. Francisco, A. van den Bruinhorst, M.C. Kroon, Lowtransition-temperature mixtures (LTTMs): A new generation of designer solvents, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2013**, 52, 3074.
170. A. Paiva, R. Craveiro, I. Aroso, M. Martins, A. R. C. Duarte, Natural Deep Eutectic Solvents – Solvents for the 21st Century, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2014**, 2, 1063.
171. N. Ríos-Lombardía, M. J. Rodriguez-Alvarez, F. Moris, R. Kourist, N. Comino, F. Lopez-Gellego, J. Gonzalez-Sabin, J. Garcia-Alvarez, DESign of Sustainable One-Pot Chemoenzymatic Organic Transformations in Deep Eutectic Solvents for the Synthesis of 1,2-Disubstituted Aromatic Olefins, *Front. Chem.* **2020**, 8, 139.
172. S. Zaman, O. J. Curnow, A. D. Abell, Development of aqueous metathesis catalysts, *Aust. J. Chem.*, **2009**, 62, 91.
173. S. Kobayashi, *Science of Synthesis: Methods of Molecular Transformations*, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, **2011**.
174. D. Mayer, G. Gillingham, T. R. Ward, D. Hilvert, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 12068.
175. J. B. Binder, R. T. Raines, Olefin metathesis for chemical biology, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2008**, 12, 767.

176. B. M. Novak, R. H. Grubbs, The ring opening metathesis polymerization of 7-oxabicyclohept-5-ene derivatives: a new acyclic polymeric ionophore, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 960.
177. B. M. Novak, R. H. Grubbs, Catalytic organometallic chemistry in water: the aqueous ring-opening metathesis polymerization of 7-oxanorbornene derivatives, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7542.
178. M. A. Hillmeyer, C. Lepetit, D. V. McGrath, B. M. Novak, R. H. Grubbs, Aqueous ring-opening metathesis polymerization of carboximide-functionalized 7-oxanorbornenes, *Macromolecules*, **1992**, 25, 3345.
179. D. Burtcher, K. Grela, Aqueous olefin metathesis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 442.
180. J. Tomasek, J. Schatz, Olefin metathesis in aqueous media, *Green Chem.*, **2013**, 15, 2317.
181. M. C. Pirrung, Acceleration of organic reactions through aqueous solvent effects, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 1312–1317.
182. R. S. Varma, Chemical activation by mechanochemical mixing, microwave and ultrasonic irradiation, *Green Chem.*, **2008**, 10, 1129.
183. A. Bruckmann, A. Krebs, C. Bolm, Organocatalytic reactions: effects of ball milling, microwave and ultrasound irradiation, *Green. Chem.*, **2008**, 10, 1131.
184. K. J. Davis, D. Sinou, Ring closing metathesis in water with or without surfactants in the presence of RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CHPh), *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, 177, 173.
185. K. C. Nicolaou, R. Hughes, S. Y. Cho, N. Winssinger, H. Labischinski, R. Endermann, Synthesis and biological evaluation of vancomycin dimers with potent activity against vancomycin-resistant bacteria: target-accelerated combinatorial synthesis, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 3824.
186. B. H. Lipshutz, S. Ghorai, G. T. Aguinaldo, Ring-Closing Metathesis at Room Temperature within Nanometer Micelles using Water as the Only Solvent, *Adv. Synth. Catal.*, **2008**, 350, 953.
187. T. Brendgen, T. Fahlbusch, M. Frank, D. T. Schuhle, M. Sessler, J. Schatz, Metathesis in pure water mediated by supramolecular additives, *Adv. Synth. Catal.*, **2009**, 351, 303.

188. K. Diallo, E. Boisselier, L. Liang, J. Ruiz, D. Astruc, Dendrimer-Induced Molecular Catalysis in Water: The Example of Olefin Metathesis, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 11832.
189. K. C. Nicolaou, R. Hughes, S. Y. Cho, N. Winssinger, H. Labischinski, R. Endermann, Synthesis and biological evaluation of vancomycin dimers with potent activity against vancomycin-resistant bacteria: target-accelerated combinatorial synthesis, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3824.
190. M. N. Khan, *Micellar Catalysis*, CRC Press, New York, **2006**.
191. M. Lynn, S. Kanaoka, R. H. Grubbs, Living ring-opening metathesis polymerization in aqueous media catalyzed by well-defined ruthenium carbene complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 784.
192. L. Laville, C. Charnay, F. Lamaty, J. Martinez, E. Colacino, Ring-Closing Metathesis in Aqueous Micellar Medium, *Chem.–Eur. J.*, **2012**, 18, 760.
193. N. Jarroux P. Keller, A.-F. Mingotaud, C. Mingotaud, C. Sykes, Shape-tunable polymer nodules grown from liposomes via ring-opening metathesis polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 15958.
194. A.-F. Mingotaud, M. Krämer, C. Mingotaud, Catalytic surfactants for ring-opening metathesis polymerization and ring-closing metathesis in non-degassed micellar solutions, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**, 263, 39–47.
195. R. Gawin, P. Czarnecka, K. Grela, Ruthenium catalysts bearing chelating carboxylate ligands: application to metathesis reactions in water, *Tetrahedron*, **2010**, 66, 1051.
196. A. Dewaele, F. Verpoort, B. Sels, Opportunities of Immobilized Homogeneous Metathesis Complexes as Prominent Heterogeneous Catalysts, *ChemCatChem*, **2016**, 8, 3010.
197. R. M. A. Roque-Malherbe, S. Use, *Heterogeneous Catalysis Review*, INglomayor, **2019**.
198. J. E. Bauer, M. L. Occelli, P. M. Williams, P. C. McCaslin, Heterogeneous catalyst structure and function: review and implications for the analysis of dissolved organic carbon and nitrogen in natural waters, *Mar. Chem.*, **1993**, 41, 75.
199. T. C. Ong, R. Verel, C. Copéret, Solid-state NMR: Surface chemistry applications, *Encycl. Spectrosc. Spectrom.*, **2016**, 121.



200. T. K. Sherwood, Diffusion phenomena in heterogeneous catalysis, *Pure and Applied Chemistry*, **1965**, 10, 595.
201. C. Védrine, Heterogeneous catalysis on metal oxides, *Catalysts*, 2017, 7, 11.
202. B. M. Weckhuysen, I. E. Wachs, Handbook of Surface and Interfaces of Materials, Acad. Press, **2001**.
203. P. Munnik, P. E. De Jongh, K. P. De Jong, Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts, *Chem. Rev.*, **2015**, 115, 6687.
204. J. Hagen, Industrial Catalysis, Wiley-Interscience, **2006**.
205. K. M. Yam, N. Guo, Z. Jiang, S. Li, C. Zhang, Graphene-based heterogeneous catalysis: Role of graphene, *Catalysts*, **2020**, 10, 53.
206. E. Lam, J. H. T. Luong, Carbon materials as catalyst supports and catalysts in the transformation of biomass to fuels and chemicals, *ACS Catal.*, **2014**, 4, 3393.
207. P. Latos, S. Boncel, A. Chrobok, *Przem. Chem.*, **2016**, 95, 1310.
208. N. Saifuddin A. Z. Raziah, A. R. Junizah, Carbon nanotubes: A review on structure and their interaction with proteins, *J. Chem.*, **2013**, 2013.
209. V. N. Popov, Carbon nanotubes: Properties and application, *Mater. Sci. Eng. R Reports*, **2004**, 43, 61.
210. X. Wang, Fabrication of Ultralong and Electrically Uniform Single-Walled Carbon Nanotubes on Clean Substrates, *Nano Lett.* **2009**, 9, 3137.
211. J. Nhut, Synthesis and catalytic uses of carbon and silicon carbide nanostructures, *Catal. Today*, **2002**, 76, 11.
212. S. Mallakpour, S. Soltanian, Surface functionalization of carbon nanotubes: Fabrication and applications, *RSC Adv.*, **2016**, 6, 109916.
213. R. Hirlekar, M. Yamagar, H. Garse, M. Vij, V. Kadam, Carbon nanotubes and its applications – A review, *Asian J. Pharm. Clin. Res.*, **2009**, 2, 17.
214. K. Balasubramanian, M. Burghard, Chemically functionalized carbon nanotubes, *Small*, **2005**, 1, 180.
215. A. Kolanowska, P. Wasik, W. Zięba, A. P. Terzyk, Selective carboxylation: Versus layer-by-layer unsheathing of multi-walled carbon nanotubes: New insights from the reaction with boiling nitrating mixture, *RSC Adv.*, **2019**, 9, 37608.
216. M.R. Buchmeiser, Immobilization of Olefin Metathesis Catalysts, Olefin Metathesis: Theory and Practice, Wiley, **2014**.

217. A. Dewaele F. Verpoort, B. Sels, Opportunities of Immobilized Homogeneous Metathesis Complexes as Prominent Heterogeneous Catalysts, *ChemCatChem*, **2016**, 8, 3010.
218. F. Blanc, C. Copéret, J. Thivolle-Cazat, J-M, Basset, A. Lesage, L. Emsley, A. Sinha, R.R. Schrock, Highly Active, Stable, and Selective Well-Defined Silica Supported Mo Imido Olefin Metathesis Catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1216–1220.
219. X. Solans-Monfort. J. S. Filhol, C. Coperet, O. Eisenstein, Oxo vs Imido Alkylidene d<sup>0</sup>-Metal Species: How and Why Do They Differ in Structure, Activity, and Efficiency in Alkene Metathesis?, *New J. Chem.* **2006**, 30, 842.
220. P.P.H. Lopez, R.R. Schrock, A.S. Hock, P. Müller, Dimers that contain unbridged W(IV)/W(IV) double bonds, *Organometallics*, **2006**, 25, 1412.
221. I. Karamé, M. Boualleg, J-M Camus, T.K. Maishal, J. Alauzun, J-M Basset, C. Copéret, R.J.P. Corriu, E. Jeanneau, A. Mehdi, C. Reyé, L. Veyre, C.Thjieuleux, Tailored Ru-NHC Heterogeneous Catalysts for Alkene Metathesis, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 11820.
222. M.R. Buchmeiser, Recent advances in the synthesis of supported metathesis catalysts, *New. J. Chem.*, **2004**, 28, 549.
223. M.R. Buchmeiser, Polymer-Supported Well-Defined Metathesis Catalysts, *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 303.
224. C. Copéret Beilstein, Stereoselectivity of supported alkene metathesis catalysts: a goal and a tool to characterize active sites, *J. Org. Chem.*, **2011**, 7, 13.
225. W. J. Sommer, M. Weck, Supported N-heterocyclic carbene complexes in catalysis, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 860.
226. M.R. Buchmeiser, Design and synthesis of supported catalysts on a molecular base, *Catal. Today*, **2005**, 105, 612.
227. N. Barteczko, A. Grymel, A. Chrobok, Heterogeneous catalysts for olefin metathesis, *Catal. Comm.*, **2023**, 177, 106662.
228. S. Nguyen, R.H. Grubbs, The syntheses and activities of polystyrene-supported olefin metathesis catalysts based on Cl<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ru=CH–CH=CPh<sub>2</sub>, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 497, 195.

229. P. Preishuber-Pflügl, P. Buchacher, E. Eder, R.M. Schitter, F. Stelzer, New features of ROMP by heterogenization of molybdenum carbene complexes, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1998**, 133, 151.
230. C. Copéret, Design and understanding of heterogeneous alkene metathesis catalysts, *Dalton Trans*, **2007**, 47, 5498.
231. N. Audic, H. Clavier, M. Mauduit, J-C. Guillemin, An Ionic Liquid-Supported Ruthenium Carbene Complex: A Robust and Recyclable Catalyst for Ring-Closing Olefin Metathesis in Ionic Liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 9248.
232. K.W. Chan, D. Mance, O.V. Safonova, C. Copéret, Well-defined Silica-supported Tungsten(IV)-oxo Complex: Olefin Metathesis Activity, Initiation and Role of Brønsted Acid Sites, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141, 18286.
233. M. Renom-Carrasco, P. Mania, R. Sayah, L. Veyre, G. Occhipinti, V.R. Jensen, C. Thieuleux, Silica-supported Z-selective Ru olefin metathesis catalysts. *Molecular Catalysis*, **2020**, 483, 110743.
234. P. Rouge, K.C. Szeto, Y. Bouhoute, N. Merle, A. De Mallmann, L. Delevoye, R.M. Gauvin, M. Taoufik, Ethenolysis of Renewable Methyl Oleate Catalyzed by Readily Accessible Supported Group VI Oxo Catalysts, *Organometallics*, **2020**, 39, 1105.
235. A. Chołuj, W. Nogaś, M. Patrzalek, P. Krzesiński, M.J. Chmielewski, A. Kajetanowicz, K. Grela, Preparation of Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts Immobilized on MOF, SBA-15, and 13X for Probing Heterogeneous Boomerang Effect, *Catalysts*, **2020**, 10, 438.
236. A.A. Rajkiewicz, A. Kajetanowicz, K. Grela, Self-Supported Polymeric Ruthenium Complexes as Olefin Metathesis Catalysts in Synthesis of Heterocyclic Compounds. *Catalysts*, **2022**, 12, 1087.
237. B. Zhang, S. Lwin, S. Xiang, A.O. Frenkel, I.E. Wachs, Tuning the Number of Active Sites and Turnover Frequencies by Surface Modification of Supported ReO<sub>4</sub>/(SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Catalysts for Olefin Metathesis, *ACS Catalysis.*, **2021**, 11, 2412.
238. J. Deme, M. Nagyházi, Z. May, J. Hancsok, J. Valyon, S. Keki, R. Tuba, G. Turczel, Synthesis and catalytic olefin metathesis activity of amberlyst-15 supported cyclic

- and bicyclic alkyl amino carbene ruthenium complexes, *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, **2022**, 135.
239. J. V. Musso, J. De Jesus Silva, M. J. Benedikter, J. Groos, W. Frey, C. Coperet, M. R. Buchmeiser, Cationic molybdenum oxo alkylidenes stabilized by N-heterocyclic carbenes: from molecular systems to efficient supported metathesis catalysts, *Chem. Sci.*, **2022**, 13, 8649.
240. Z. Tunalı, K. Sagdic, F. İnci, B.Ö. Öztürk, Encapsulation of the Hoveyda–Grubbs 2nd generation catalyst in magnetically separable alginate/mesoporous carbon beads for olefin metathesis reactions in water, *React. Chem. Eng.*, **2022**, 7, 1617.
241. A. Sytniczuk, F. Struzik, K. Grela, A. Kajetanowicz, A tunable family of CAAC-ruthenium olefin metathesis catalysts modularly derived from a large-scale produced ibuprofen intermediate, *Chem. Sci.*, **2023**.
242. T. Matsuo, Functionalization of ruthenium olefin-metathesis catalysts for interdisciplinary studies in chemistry and biology, *Catalysts*, **2021**, 11, 359.
243. A. Fürstner, Metathesis in total synthesis, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 6505.
244. A. Stark, K. R. Seddon, Ionic Liquids. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley, **2007**.
245. R.C. Buijsman, E. van Vuuren, J.G. Sterrenburg, Ruthenium-catalyzed olefin metathesis in ionic liquids, *Org. Lett.* **2001**, 3, 3785.
246. Y. Fukaya Y. Iizuka, K. Sekikawa, H. Ohno, Bio Ionic Liquids: Room Temperature Ionic Liquids Composed Wholly Of Biomaterials, *Green Chem.*, **2007**, 9, 1155.
247. J. M. Gomes, S. S. Silva, R. L. Reis, Biocompatible Ionic Liquids: Fundamental Behaviours And Applications, *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, 48, 4317.
248. A. Brzęczek-Szafran, P. Więcej, M. Guzik, A. Chrobok, Combining amino acids and carbohydrates into readily biodegradable, task specific ionic liquids, *RSC Adv.* **2020**, 10, 18355.
249. K. Erfurt, I. Wandzik, K. Walczak, K. Matuszek, A. Chrobok, Hydrogen-bond-rich ionic liquids as effective organocatalysts for Diels–Alder reactions. *Green Chem.*, **2014**, 16, 3508.
250. N. Barteczko, M. Grymel, K. Erfurt, A. Jakóbi-Kolon, A. Brzęczek-Szafran, A. Chrobok, Aqueous olefin metathesis with D-glucose-based bromides giving more efficient catalysis, *J. Mol. Liq.*, **2023**, 386, 122484.

251. T. Matsuo, Functionalization of ruthenium olefin-metathesis catalysts for interdisciplinary studies in chemistry and biology, *Catalysts*, **2021**, 11, 359.
252. A. Szelwicka A. Wolny, M. Grymel, S. Jurczyk, S. Boncel, A. Chrobok, Chemo-enzymatic Baeyer–Villiger oxidation facilitated with lipases immobilized in the supported ionic liquid phase, *Materials*, **2021**, 14, 3443.
253. N. Barteczko, A. Brzęczek-Szafran, A. Wolny, S. Jurczyk, A. Jakóbi-Kolon, A. Chrobok, Supported ionic liquids for effective ruthenium olefin metathesis, *App. Catal. A-Gen.* **2023**, 661, 119226.
254. J. H. Cho, B. M. Kim, An efficient method for removal of ruthenium byproducts from olefin metathesis reactions, *Org. Lett.*, **2003**, 5, 531 – 533.
255. H. Clavier, K. Grela, A. Kirschning, M. Mauduit, S. P Nolan, Sustainable Concepts in Olefin Metathesis , *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 6786.
256. S. Chikkali, S. Mecking, Refining of plant oils to chemicals by olefin metathesis, *Angew. Chemie - Int Ed.* **2012**, 54, 5802.
257. S. L. Scott, Catalytic transformation of seed oil derivatives via olefin metathesis, *Helia*, **2007**, 30, 133.
258. C. S. Higman, J. A. M. Lummiss, D. E. Fogg, Olefin metathesis at the dawn of implementation in pharmaceutical and specialty-chemicals manufacturing, *Angew. Chemie - Int Ed.*, **2016**, 55, 3552.
259. A. Rybak, P. A. Foko, M. A. R. Meier, Metathesis as a versatile tool in oleochemistry, *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.*, **2008**, 110, 797.
260. M. R. Carrasco C. Nikitine, M. Hamou, C. de Bellefon, C. Thieuleux, V. Meille, Self-Metathesis of Methyl Oleate Using Ru-NHC Complexes: A Kinetic Study, *Catalysts*, **2020**, 10, 1.
261. J. Zelin, A.F. Trasarti, C.R. Apesteguía, Self-metathesis of methyl oleate on silica-supported Hoveyda–Grubbs catalysts, *Catal. Commun.*, **2013**, 42, 84-88.
262. D. Bradley G. Williams, M. Ajam, A. Ranwell, Highly selective metathesis of 1-octene in ionic liquids, *Organometallics*, 2006, 25, 3088.
263. A. Stark, M. Ajam, M. Green, H.G. Raubenheimer, A. Ranwell, B. Ondruschka, Metathesis of 1-Octene in ionic liquids and other solvents: effects of substrate solubility, solvent polarity and impurities, *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, 348, 1934.

264. P. Quagliotto G. Viscardi, C. Barolo, D. D'Angelo, E. Barni, C. Compari, E. Duce, E. Fisicaro, Synthesis and properties of new glucocationic surfactants: model structures for marking cationic surfactants with carbohydrates, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 9857.
265. B. Dmochowska, J. Piosik, A. Woziwodzka, K. Sikora, A. Wiśniewski, G. Węgrzyn, Synthesis and properties of new glucocationic surfactants: model structures for marking cationic surfactants with carbohydrates, *J. Hazard. Mater.*, **2011**, 193, 272.

## STOSOWANE ODCZYNNIKI

[bmim][NTf <sub>2</sub> ]	IoLiTech Ionic Liquids Technologies GmbH
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	IoLiTech Ionic Liquids Technologies GmbH
[hmim][N(CN) <sub>2</sub> ]	IoLiTech Ionic Liquids Technologies GmbH
[hmim][NTf <sub>2</sub> ]	IoLiTech Ionic Liquids Technologies GmbH
[hmim]I	IoLiTech Ionic Liquids Technologies GmbH
bezwodna $\alpha$ -D-Glukoza	(96%) Sigma-Aldrich, Grupa Merck
bezwodny <i>n</i> -heksan	(>98 %); Sigma Aldrich, Grupa Merck
bezwodny <i>n</i> -heptan	(99%); Sigma Aldrich, Grupa Merck
bezwodny <i>n</i> -dekan	( $\geq$ 99%), Sigma-Aldrich, Grupa Merck
chlorek choliny	( $\geq$ 99%), Sigma-Aldrich, Grupa Merck
diallilomalonian dietylu	(98%); Sigma Aldrich, Grupa Merck
dichlorometan	( $\geq$ 99,8%); ChemSolve, Grupa WITKO
eter allilowy	(>98%); TCI Chemicals
glicerol	(99%); Sigma Aldrich, Grupa Merck
katalizator G2	(99%); Sigma Aldrich, Grupa Merck
katalizator HG2	(97%); Sigma Aldrich, Grupa Merck
katalizator nitro-Grela	( $\geq$ 95%); Sigma Aldrich, Grupa Merck
kwaz azotowy(V)	(65%); Sigma Aldrich, Grupa Merck
kwaz cytrynowy	(98%); Sigma Aldrich, Grupa Merck
metanol	(99%), Chempur
MWCNT klasy przemysłowej COOH	Cheap Tubes Inc.
MWCNT klasy przemysłowej	Cheap Tubes Inc.
<i>N,N</i> -dialliloanilina	(95%); abcr
<i>N,N</i> -diallilo-2,2,2-trifluoroacetamid	(98%); Sigma Aldrich, Grupa Merck
<i>N,N</i> -diallilo-4-metylobenzenosulfonamid	(>95%); AmBeed
<i>n</i> -heksan	( $\geq$ 95%); ChemSolve, Grupa WITKO
okt-1-en	(98%); Sigma Aldrich, Grupa Merck
oleinian metylu	(99%); Sigma Aldrich, Grupa Merck
tlenek trioktylofosfiny	( $\geq$ 98%); Avantor, VWR
żel krzemionkowy	Geduran® Si 60, Merck

## WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO

### Publikacje związane z pracą doktorską (punktacja - 2023 rok):

- 1) *Ciecze jonowe w metatezie olefin. Wyzwania i bariery*  
N. Barteczko, M. Grymel, A. Chrobok  
Przem. Chem., **2020**, 99(6), 927. IF = 0,5, MNiSW=70.
- 2) *Heterogeneous catalysts for olefin metathesis*  
N. Barteczko, M. Grymel, A. Chrobok  
Catal. Commun., **2023**, 177,106662. IF = 3,7, MNiSW=100.
- 3) *Supported ionic liquids for effective ruthenium olefin metathesis*  
N. Barteczko, A. Brzęczek-Szafran, A. Wolny, S. Jurczyk, A. Jakobik-Kolon,  
A.Chrobok  
Appl. Catal. A-Gen., **2023**, 661, 119226. IF = 5,5, MNiSW=100.
- 4) *Aqueous olefin metathesis with D-glucose-based bromides giving more efficient catalysis*  
N. Barteczko, M. Grymel, K. Erfurt, A. Jakobik-Kolon, A. Brzęczek-Szafran,  
A. Chrobok  
J. Mol. Liq., **2023**, 386, 122484. IF = 6,0, MNiSW=100.

### Patenty i zgłoszenia patentowe związane z pracą doktorską:

- 1) *Sposób prowadzenia metatezy zamykania pierścienia*  
A. Chrobok, N. Barteczko, K. Erfurt, M. Grymel  
Patent P.436391 z dnia 24.08.2022 r.
- 2) *Sposób prowadzenia metatezy olefin*  
A. Chrobok, N. Barteczko, A. Brzęczek-Szafran  
Zgłoszenie patentowe P.44350 z dnia 14.12.2022 r.

### Staże związane z pracą doktorską:

- 1) Queen's University Ionic Liquid Laboratories (QUILL) Research Centre,  
Belfast, Wielka Brytania. 14.07 – 11.08.2019 r.



**Konferencje związane z pracą doktorską – wystąpienia ustne:**

- 1) *Ciecze jonowe jako alternatywne rozpuszczalniki w metatezie olefin*  
N. Barteczko, A. Chrobok  
I Ogólnopolska Konferencja Online SSPTChem, 10-12.09. 2020 r.
- 2) *Zastosowanie mieszanin głęboko eutektycznych*  
N. Barteczko, A. Chrobok  
e-Zjazd Wiosenny SSPTChem 2020, 19.12.2020 r.
- 3) *Nowe mieszaniny głęboko eutektyczne na bazie kwasów karboksylowych*  
N. Barteczko, A. Chrobok,  
e-Zjazd Wiosenny SSPTChem 2021, 27-29.05.2021 r.
- 4) *Zastosowanie alternatywnych surfaktantów w metatezie olefin*  
N. Barteczko, K. Erfurt, M. Grymel, A. Chrobok  
VIII Sympozjum Doktorantów Chemii, Łódź, 24.09.2021 r.
- 5) *Zastosowanie katalizatorów heterogenicznych w metatezie olefin*  
N. Barteczko, A. Wolny, A. Jakóbiak-Kolon, A. Brzączek-Szafran, M. Grymel,  
A. Chrobok  
X Kongres Technologii Chemicznej, Wrocław, 11-14.05.2022 r.

**Konferencje związane z pracą doktorską – postery:**

- 1) *Modern green solvents for chemical applications*  
N. Barteczko, E. Byrne, M. Swadźba-Kwaśny, A. Chrobok  
Synergia Conference, Gliwice, 8-9.11.2021 r.
- 2) *Sugar-derived ionic liquids in aqueous olefin metathesis*  
N. Barteczko, K., Erfurt, M. Grymel, A. Chrobok  
6<sup>th</sup> International Conference on Ionic Liquid-based Materials, Obernai, France,  
22-26.11.2021 r.

## Pozostały dorobek:

### Publikacje (punktacja - 2023 rok):

- 1) *Water-Tolerant Trifloaluminate Ionic Liquids: New and Unique Lewis Acidic Catalysts for the Synthesis of Chromane*  
P. Latos, A. Culkin, N. Barteczko, S. Boncel, S. Jurczyk, L. C. Brown, P. Nockemann, A. Chrobok, M. Swadźba-Kwaśny  
Front. Chem., **2018**, 6, 535. IF=5,545, MNiSW=100.
- 2) *Highly Efficient Biphasic System for the Synthesis of Alkyl Lactates in the Presence of Acidic Ionic Liquids*  
U. Dorosz, N. Barteczko, P. Latos, K. Erfurt, E. Pankalla, A. Chrobok  
Catalysts, **2020**, 10, 37. IF=4,501, MNiSW=100.
- 3) *Sustainable Method for the Synthesis of Alternative Bis(2-Ethylhexyl Terephthalate Plasticizer in the Presence of Protic Ionic Liquids*  
A. Grymel, P. Latos, K. Matuszek, K. Erfurt, N. Barteczko, E. Pankalla, A. Chrobok  
Catalysts, **2020**, 10, 457. IF=4,501, MNiSW=100.
- 4) *Highly Active Trifloaluminate Ionic Liquids as Recyclable Catalysts for Green Oxidation of 2,3,6-Trimethylphenol to Trimethyl-1,4-Benzoquinone*  
P. Latos, A. Siewniak, N. Barteczko, S. Jurczyk, S. Boncel, A. Chrobok  
Catalysts, **2020**, 10, 1469. IF=4,501, MNiSW=100.
- 5) *Protic ionic liquids from di- or triamines: even cheaper Brønsted acidic catalysts*  
Brzęczek-Szafran, J. Więclawik, N. Barteczko, A. Szelwicka, E. Byrne, A. Kolanowska, M. Swadźba Kwaśny, A. Chrobok  
Green Chem., **2021**, 23, 4421. IF=11,034, MNiSW=200.
- 6) *Sustainable Method for the Synthesis of Alternative Bis(2-Ethylhexyl Terephthalate Plasticizer in the Presence of Protic Ionic Liquids*  
A. Grymel, P. Latos, K. Matuszek, K. Erfurt, N. Barteczko, E. Pankalla, A. Chrobok  
H. Maciejewski (red.), *Ionic Liquids in Catalysis*, Basel, **2021**, MDPI, 51.  
ISBN 978-3-0365-1247-1

7) *Dialkyl Succinates and Adipates as Alternative Plasticizers - Even More Efficient Synthesis*

N. Barteczko, J. Więclawik, A. Tracz, E. Pankalla, K. Erfurt, P. Latos, S. Boncel, K. Matuszek, A. Chrobok  
Materials, **2021**, 14, 6219. IF=3,748, MNiSW=140.

**Rozdziały w monografiach (punktacja - 2023 rok):**

1) *Rola plastyfikatorów w przemyśle*

N. Barteczko

Interdyscyplinarne Badania Młodych Naukowców: InterTechDoc'2019, Bonek Mirosław [i in.] (red.), Politechnika Śląska, Gliwice, **2019**, 7.  
ISBN 978-83-65138-25-5; MNiSW=20.

2) *Zastosowanie cieczy jonowych w metatezie olefin*

N. Barteczko

Interdyscyplinarne Badania Młodych Naukowców: InterTechDoc'2020, Bonek Mirosław [i in.] (red.), Politechnika Śląska, Gliwice, **2020**, 17.  
ISBN 978-83-65138-26-2; MNiSW=20.

3) *Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne: właściwości, zastosowania i perspektywy*

N. Barteczko

Interdyscyplinarne Badania Młodych Naukowców: InterTechDoc'2021, Bonek Mirosław [i in.] (red.), Politechnika Śląska, Gliwice, **2021**, 17.  
ISBN 978-83-65138-29-3; MNiSW=20.

4) *Katalizatory heterogeniczne w metatezie olefin*

N. Barteczko

Interdyscyplinarne Badania Młodych Naukowców: InterTechDoc'2022, Bonek Mirosław [i in.] (red.), Politechnika Śląska, Gliwice, **2022**, 24.  
ISBN 978-83-7880-857-2; MNiSW=20.

**Patenty:**

1) *Sposób otrzymywania bursztynianów*

A. Chrobok, K. Erfurt, P. Latos, N. Serwata (Barteczko), A. Grymel, B. Siwik, K. Potajczuk-Czajka, R. Grzybek  
Patent P.423578 z dnia 21.11.2019 r.

- 2) *Sposób otrzymywania laktamów w środowisku cieczy jonowych*  
A. Chrobok, A. Brzęczek-Szafran, A. Szelwicka, N. Barteczko, K. Matuszek, D. Tadasiewicz, T. Martyniuk, L. Schimmelpfenning, K. Dziuba, A. Pińczakowska.  
Patent P.238346 z dnia. 23.08.2021 r.
- 3) *Sposób otrzymywania mleczanów alkilu*  
A. Chrobok, K. Erfurt, P. Latos, N. Barteczko, E. Pankalla, U. Dorosz, A. Iwachów, E. Monasterska  
Patent P.431940 z dnia 06.09.2021 r.
- 4) *Sposób otrzymywania di-, tri-, tetra-, penta- i heksakationowych protycznych cieczy jonowych*  
A. Brzęczek-Szafran, A. Chrobok, N. Barteczko, A. Szelwicka, J. Więclawik  
Patent P.243578 z dnia 12.09.2023 r.

**Staże:**

- 1) University of California - Irvine (UCI), Department of Physics and Astronomy, Irvine, USA. 14.10 – 24.11.2019 r.

**Udział w projektach:**

- 1) *Badania nad zastosowaniem protonowych cieczy jonowych na bazie kwasu siarkowego w procesie estryfikacji kwasu mlekowego.*  
Praca naukowo-badawcza, NB-105/RCH-5/2018, 01.05.2018 r. – 05.10.2018 r. - wykonawca.
- 2) *Wykorzystanie cieczy jonowych na bazie melaminy do opracowania innowacyjnego procesu otrzymywania kaprolaktamu. Optymalizacja procesu w skali laboratoryjnej, koncepcja chemiczna metody.*  
Praca naukowo-badawcza, NB-141/RCH-5/2018, 20.06.2018 r. – 31.01.2019 r. - wykonawca.

- 3) *Wykorzystanie cieczy jonowych na bazie melaminy do opracowania innowacyjnego procesu otrzymywania kaprolaktamu. Badania nad podwyższeniem skali. Koncepcja technologiczna procesu.*

Praca naukowo-badawcza, NB-141/RCH-5/2019, 09.05.2019 r. – 08.08.2019 r. - wykonawca.

- 4) *"IoLacTec: Innowacyjna metoda otrzymywania laktamów wobec kwasowych cieczy jonowych".*

LIDER projekt finansowanym przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, 01.05.2019 r. – 30.07.2020 r. – stypendysta.

- 5) *Badania przeskalowania procesu otrzymywania cieczy jonowych oraz procesu estryfikacji z ich udziałem w skali 50 L oraz wytworzenie próbek 4 estrów do badań aplikacyjnych.*

Praca naukowo-badawcza, NB-40/RCH-5/2021, 09.08.2021 r. – 20.08.2021 r. – wykonawca.

#### **Udział w konferencjach:**

- 1) *Kwasowe ciecze jonowe jako alternatywne katalizatory w przemysłowej syntezie organicznej*

N. Barteczko, A. Chrobok

II Konferencja Naukowo-Techniczna "Innowacje w Przemysle Chemicznym", Rzeszów, 13-14.11.2018 r. – wystąpienie ustne.

- 2) *Reakcja estryfikacji z udziałem protycznych cieczy jonowych na bazie kwasu siarkowego*

N. Barteczko, A. Chrobok

Zjazd Zimowy SSPTChem 2018, Warszawa, 8.12.2018 r. – poster.

- 3) *Synteza alternatywnych plastyfikatorów w obecności kwasowych cieczy jonowych*

N. Barteczko, A. Chrobok

51 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków, 20-23.03.2019 r. – flash oral.

- 4) *Rola plastyfikatorów w przemyśle*  
N. Barteczko  
IV Międzynarodowa Interdyscyplinarna Konferencja Doktorantów Uczelni Technicznych – InterTechDoc’2019, Ustroń, 10-12.04.2019 r. – wystąpienie ustne.
- 5) *Synthesis of bio-based plasticizers for biodegradable polymers*  
N. Barteczko, J. Więclawik, A. Chrobok  
8 edycja konferencji Science Beyond Disciplines, Chorzów, 19-20.09.2019 r. - wystąpienie ustne.
- 6) *Innowacyjna metoda otrzymywania laktamów wobec kwasowych cieczy jonowych*  
A. Brzęczek-Szafran, A. Kolanowska, N. Barteczko, J. Więclawik, P. Więcek, A.Chrobok,  
III Konferencja Naukowo-Techniczna „Innowacje w przemyśle chemicznym”, Politechnika Śląska, Gliwice, 29-30.10.2019 r.
- 7) *Modern green solvents for chemical applications*  
N. Barteczko  
VI Międzynarodowa Interdyscyplinarna Konferencja Doktorantów Uczelni Technicznych InterTechDoc2021, 21-23.07.2021 r. – wystąpienie ustne.
- 8) *Polikationowe protyczne cieczy jonowe: w poszukiwaniu tanich katalizatorów o kwasowości Brønsteda*  
A. Brzęczek-Szafran , J. Więclawik , N. Barteczko, A. Szelwicka, E. Byrne, A. Kolanowska, M. Swadźba Kwaśny, A. Chrobok  
63 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Łódź, 13-17.09.2021 r.
- 9) *Squeezing ionic liquids through nanopore*  
N. Barteczko, A. Szelwicka, Z. S. Siwy, A. Chrobok  
Synergia Conference, Gliwice, 8-9.11.2021 r. – wystąpienie ustne.

**Nagrody i wyróżnienia:**

- 1) II miejsce w konkursie na najlepszą pracę dyplomową z obszaru chemii na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w roku akademickim 2017/2018 za pracę pt. „Kwasowe cieczy jonowe jako katalizatory reakcji syntezy plastyfikatorów” wydawaną przez SiTPChem, 16.01.2019 r.

- 2) Nagroda specjalna od Stowarzyszenia „Środowisko dla środowiska” za poster prezentowany podczas konferencji Zjazd Zimowy SSPTChem 2018, Warszawa, 08.12.2018 r.
- 3) Wyróżnienie za wystąpienie ustne podczas VIII Sympozjum Doktorantów Chemii w Łodzi, 24.10.2021 r.
- 4) Wyróżnienie za najlepszy poster podczas Synergia Conference, Gliwice, 8-9.11.2021 r.
- 5) Stypendium za publikację pt. „Highly Efficient Biphasic System for the Synthesis of Alkyl Lactates in the Presence of Acidic Ionic Liquids” wydaną w czasopiśmie „Catalyst” we współpracy z autorem reprezentującym partnera nieakademickiego – Grupa Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn SA, w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza, 9 kwietnia 2020 r.
- 6) Stypendium za publikację pt. „Sustainable Method for the Synthesis of Alternative Bis(2-Ethylhexyl Terephthalate Plasticizer in the Presence of Protic Ionic Liquids” wydaną w czasopiśmie „Catalyst” we współpracy z autorem reprezentującym zagraniczny ośrodek naukowy – Monash University, Australia oraz partnera nieakademickiego – Grupa Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn SA, w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza, 15 czerwca 2020 r.
- 7) Stypendium za publikację pt. „Highly Active Trifluoroaluminate Ionic Liquids as Recyclable Catalysts for Green Oxidation of 2,3,6-Trimethylphenol to Trimethyl-1,4-Benzoquinone”, wydaną w czasopiśmie „Catalyst” we współpracy z autorem reprezentującym partnera nieakademickiego Łukasiewicz Research Network-Institute for Engineering of Polymer Materials and Dyes, Polska, w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza, 6 lipca 2021 r.
- 8) Stypendium za publikację pt. „Protic ionic liquids from di- or triamines: even cheaper Brønsted acidic catalysts”, wydaną w czasopiśmie „Green Chemistry” we współpracy z autorem reprezentującym zagraniczny ośrodek naukowy Queen’s University Belfast, Wielka Brytania, w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza, 6 lipca 2021 r.
- 9) Grant za publikację pt. „Protic ionic liquids from di- or triamines: even cheaper Brønsted acidic catalysts”, wydaną w czasopiśmie „Green Chemistry” - TOP10,

w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza, 6 lipca 2021 r.

- 10) Grant za publikację pt. „Aqueous olefin metathesis with D-glucose-based bromides giving more efficient catalysis”, wydaną w czasopiśmie Journal of Molecular Liquids - TOP10, w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza, 6 września 2023 r.
- 11) Stypendium Rektora Politechniki Śląskiej dla 20% najlepszych doktorantów przyznane w latach akademickich: 2018/2019, 2021/2022 oraz 2022/2023.
- 12) Zwiększenie stypendium doktoranckiego z dotacji projakościowej dla 30% najlepszych doktorantów przyznane w latach akademickich: 2018/2019, 2019/2020, 2020/2021, 2021/2022 oraz 2022/2023.

**Inne**

- 13) Ambasador Marki Grupa Azoty w latach 2018-2019.
- 14) Członek Uczelnianej Rady Samorządu Doktorantów w latach akademickich 2019/2020, 2021/2022, 2022/2023 (sekretarz).