

**Újgenerációs, ruténiumalapú olefinmetatézis katalizátorok  
szintézise és alkalmazása zöld kémiai eljárásokban**

**MTA doktori értekezés**

**Tuba Róbert**

**Eötvös Loránd Kutatási Hálózat  
Természettudományi Kutatóközpont  
Budapest, 2023.**

*“Try not to become a man of success, but rather try to become a man of value.”*

*— Albert Einstein —*

## TARTALOMJEGYZÉK

TARTALOMJEGYZÉK .....	3
1. RÖVIDÍTÉSEK .....	5
2. A KUTATÓMUNKA CÉLJA .....	7
3. SZAKIRODALMI EREDMÉNYEK ÖSSZEFOGLALÁSA ÉS KRITIKAI ÉRTÉKELÉSE .....	10
3.1. OLEFINEK METATÉZISE .....	10
3.2. KARBÉNLIGANDUMOK FEJLŐDÉSE .....	14
3.3. GYŰRŰS (ALKIL)(AMINO)KARBÉN (CAAC) LIGANDUMOT TARTALMAZÓ RUTÉNIUM OLEFINMETATÉZIS KATALIZÁTOROK .....	16
4. KÍSÉRLETI RÉSZ - FELHASZNÁLT ANYAGOK VEGYSZEREK, VIZSGÁLATI ÉS KÍSÉRLETI MÓDSZEREK.....	18
5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSŰK.....	20
5.1. ÚJ SZINTETIKUS IRÁNYOK KLASSZIKUS, N-HETEROCIKLUSOS KARBÉN (NHC) - RUTÉNIUM OLEFINMETATÉZIS KATALIZÁTORRENDSZEREK ALKALMAZÁSÁVAL .....	20
5.1.1. POLIPENTÉNAMEREK SZINTÉZISE EGYENSÚLYI GYŰRŰNYÍTÓ METATÉZIS POLIMERIZÁCIÓVAL (EROMP).....	20
5.1.2. JÓL DEFINIÁLT SZERKEZETŰ POLI(VINIL-ALKOHOL) KOPOLIMEREK SZINTÉZISE EGYENSÚLYI GYŰRŰNYÍTÓ METATÉZIS POLIMERIZÁCIÓVAL (EROMP) .....	27
5.1.3. ÚJRAHASZNOSÍTHATÓ GUMIALAPANYAGKÉNT HASZNÁLHATÓ ELASZTOMEREK SZINTÉZISE EGYENSÚLYI GYŰRŰNYÍTÓ METATÉZIS POLIMERIZÁCIÓVAL (EROMP).....	33
5.1.4. MAKROCIKLUSOS POLIMEREK ELŐÁLLÍTÁSA GYŰRŰEXPANZIÓS OLEFINMETATÉZIS POLIMERIZÁCIÓVAL (REMP) .....	38
5.1.5. KONJUGÁLT POLIOLEFINEK METATÉZISE.....	41
5.1.5.1. HEXÁN-1,6-DIOL ÉS BUTADIÉN SZINTÉZISE PETROLKÉMIAI MELLÉKTERMÉKBŐL .....	45
5.1.5.2. HEXÁN-1,6-DIOL SZINTÉZISE $\alpha$ -ELEOSZTEARINSAV ÉS LINOLÉNSAV MEGÚJULÓ ALAPANYAGOKBÓL' .....	51
5.2. ÚJGENERÁCIÓS, GYŰRŰS (ALKIL)(AMINO)KARBÉN-RUTÉNIUM (CAAC-RU) OLEFINMETATÉZIS KATALIZÁTORRENDSZEREK FEJLESZTÉSE.....	57
5.2.1. IONOS CSOPORTTAL SZUBSZTITUÁLT CAAC-RU ALKILIDÉNKOMPLEXEK SZINTÉZISE.....	58
5.2.2. OLEFINMETATÉZISE PROTIKUS KÖZEGBEN .....	60
5.2.3. VÍZOLDHATÓ CAAC-RU KOMPLEXEK ALTERNATÍV ALKALMAZÁSI LEHETŐSÉGE HIDROGÉNTÁROLÓ-RENDSZEREKBEN' .....	63
5.3. ÚJGENERÁCIÓS, BICIKLUSOS (ALKIL)(AMINO)KARBÉN-RUTÉNIUM (BICAAC-RU) OLEFINMETATÉZIS KATALIZÁTOROK FEJLESZTÉSE ÉS ALKALMAZÁSA .....	68
5.3.1. ÚJGENERÁCIÓS, BICAAC-RU OLEFINMETATÉZIS KATALIZÁTOROK SZINTÉZISE .....	68

5.3.2. ÚJGENERÁCIÓS, BICAAC-RU OLEFINMETATÉZIS KATALIZÁTOROK ALKALMAZÁSA, LÁTENS KATALÍZIS.....	71
5.3.3. ÚJGENERÁCIÓS, BICAAC-RU OLEFINMETATÉZIS KATALIZÁTOROK ALKALMAZÁSA IZOMERIZÁCIÓS METATÉZIS (ISOMET) REAKCIÓKBAN' .....	73
6. ÖSSZEFOGLALÁS.....	79
7. IRODALOMJEGYZÉK .....	82
8. A DISSZERTÁCIÓ ELKÉSZÍTÉSÉHEZ FELHASZNÁLT KÖZLEMÉNYEK.....	95
9. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS .....	97

**1. RÖVIDÍTÉSEK**

ADMET	aciklikus dién metatézis polimerizáció (acyclic diene metathesis polymerization)
ALA	<i>alfa</i> -eleosztearinsav
BICAAC	biciklusos alkil-amino-karbén
CAAC	ciklusos alkil-amino-karbén
CM	keresztmetatézis (cross-metathesis)
CPD	ciklopentadién
Cy	ciklohexil
Đ	Diszperzitás ( $M_w/M_n$ )
DA	Diels–Alder-reakció
DFT	sűrűségfüggvény-elmélet (density functional theory)
Dipp	2,6-diizopropilfenil
DKM	diklórmétán
DOPC	dipalmitoil-foszfatidilkolin
EVE	etil-vinil-éter
G2	második generációs Grubbs-katalizátor
GPC	gélpermeációs kromatográfia
HDPE	nagy sűrűségű polietilén
HG2	második generációs Hoveyda–Grubbs-katalizátor
HOMO	legnagyobb energiájú, betöltött molekulapálya (highest occupied molecular orbital)
ISOMET	izomerizációs metatézis
LDA	lítium-diizopropilamid
LiHMDS	lítium-hexametil-diszilazán
LUMO	legkisebb energiájú, betöltetlen molekulapálya (lowest unoccupied molecular orbital)

MeOTf	metil-trifluormetánszulfonát
$M_n$	szám szerinti átlagos moláris tömeg
$M_w$	tömeg átlagos molekulatömeg
NEAT	oldószer nélkül megvalósított reakció
NHC	N-heterociklusos-karbén
RCM	gyűrűzáró metatézis (ring-closing-metathesis)
REMP	gyűrűexpanziós metatézis polimerizáció (ring expansion metathesis polymerization)
ROCM	gyűrűnyitó keresztmetatézis (ring-opening cross-metathesis)
ROMP	gyűrűnyitó metatézis polimerizáció (ring-opening metathesis polymerization)
RT	szobahőmérséklet (20 °C)
SDEV	szórás (standard deviation)
SI	kiegészítő információ (supplementary information)
THF	tetrahidrofurán
TOF	„turnover frequency”, egy katalizátormolekula által időegység alatt előállított termékmolekulák száma ( $s^{-1}$ )
TON	„turnover number”, egy katalizátormolekula által a reakció során előállított termékmolekulák száma (–)

## 2. A KUTATÓMUNKA CÉLJA

A katalízis alkalmazása kulcsfontosságú napjaink fenntartható kémiai technológiáiban.<sup>1-3</sup> Becslések szerint a kereskedelmi forgalomban levő vegyi anyagok 90%-át részben vagy egészben valamilyen katalitikus reakcióval állítják elő.<sup>1</sup> A katalitikus eljárások ipari alkalmazása rendkívül széleskörű, melyről többek között az is tanúskodik, hogy az Egyesült Államok bruttó nemzeti termékének (GNP) közel 20%-ában szerepe van valamilyen katalitikus reakciók alkalmazásának.<sup>2</sup>

A fenntartható és zöldkémiai eljárások a katalitikus folyamatok széles körű alkalmazását igénylik, amely további kihívások elé állítja a tudományt.<sup>3</sup> Mivel a fosszilis energiaforrások elérhetősége folyamatosan csökken, a szén-dioxid-mentes motorhajtóanyagok és nyersanyagok fejlesztése a társadalmunk egyik legsürgetőbb kihívásává vált. Ennek megfelelően a kortárs katalitikus kémiai eljárásoknak számos új kihívásnak kell megfelelnie. Elvárható például, hogy az új rendszerek alacsony katalizátor koncentráció mellett, környezetbarát, ún. zöld oldószerben mutassanak nagy hatékonyságot. Mindezen túl egyre nagyobb hangsúlyt kap a természetes eredetű (megújuló) nyersanyagkeverékek katalitikus értéknövelő átalakítása is.<sup>4</sup>

A fémorganikus vegyületek kutatása alaptudományos és ipari szempontból is világszerte nagy jelentőségű. Az olefinmetatézis az elmúlt ötven évben felfedezett új fémorganikus katalizátorokkal kiváltott reakciók egyike, amely új ipari technológiai lehetőségeket nyitott az innovatív anyagok, petrolkémia és gyógyszeripari termékek előállításában. Alkalmazása fenntarthatósági szempontból előnyös, így például finomkémiai eljárásoknál éppúgy, mint nagy mennyiségű alapanyagok előállításakor. A disszertációban áttekintett kutatómunka olyan, ruténiumalapú olefinmetatézis katalizátorrendszerek fejlesztését mutatja be, amelyek potenciális lehetőséget teremtenek a fenntartható kémiai folyamatok megvalósítására. Kutatásunk többek között arra a kérdésre keresi a választ, hogy hogyan lehet újgenerációs olefinmetatézis-katalizátorok által megvalósított katalitikus lebontással előállítani napjaink egyik legnagyobb mennyiségben gyártott petrolkémiai alapanyagát, a propilént, alacsony hozzáadott értékű, megújuló alapanyagokból vagy biológiailag nem lebomló műanyag hulladékokból.

Az olefinmetatézise egy, hatékony és sokoldalú katalitikus reakció a szintetikus szerves- és polimerkémiaiában.<sup>5,6</sup> Az olefinek metatézise során két szén–szén kettős kötés szénatomjai irányított módon két új, kettős kötést tartalmazó molekulává rendeződnek át.<sup>7,8</sup> Ezeknek a szintetikus eljárásoknak az atomhatékonysága gyakran 100%, amely azt mutatja, hogy az összes kiindulási anyag beépül a termékekbe melléktermékek képződése nélkül. Bár ezek a reakciók számos esetben kiemelkedő szelektivitásúak, sok esetben nagy katalizátor mennyiséget és inert reakciókörülményeket igényelnek, ami határt szab az ipari alkalmazásuknak.

A szintetikus gumik, mint például a polipenténamerek [a ciklopentén gyűrűnyitó metatézis polimerizációjának (ROMP) termékei] kivételesen előnyös fizikai és mechanikai tulajdonságaik miatt rendkívül fontos anyagok.<sup>9</sup> A polipenténamerekből előállított elasztomerek – különösen azok funkcionális származékaik – nagy ipari érdeklődésre tartanak számot. Különösen igaz ez a *transz*-polipenténamerekre, amelyek a természetes gumihoz hasonló fizikai tulajdonságokkal rendelkeznek.<sup>10</sup> A gumiabroncsok újrahasznosítása komoly kihívások elé állította a gumiipart. A probléma egyik lehetséges megoldása a *transz*-polipenténamer alkalmazása, amely könnyen előállítható ciklopentén egyensúlyi gyűrűnyitó polimerizációjával. A gyűrűs olefin gyűrűnyitási metatézisének hajtóereje a gyűrű feszültségéből fakadó energia felszabadulása. Korábbi vizsgálataink kimutatták, hogy az olefinmetatézis katalizátorral megvalósított ciklopentén gyűrűnyitó metatézis polimerizációja (ROMP) egyensúlyi ciklopentén–polipenténamer keveréket eredményez, amelyben a monomer és a polimer arányát a reakció hőmérséklete határozza meg.<sup>11</sup> Az egyensúlyi polimerizáció hőmérsékletfüggését kihasználva, 0 °C-on, 80% feletti polipenténamerhozam érhető el. A reakcióhőmérséklet növelése (> 40 °C) azt eredményezi, hogy a polipenténamer/monomer egyensúly eltolódik a monomerképződés az irányába.<sup>12</sup> Ez a jelenség megteremti annak a lehetőségét, hogy ugyanazzal a katalizátorral nemcsak felépíthető a gumiabroncs alapját képező polimer, hanem a reakciókörülmények enyhe megváltoztatásával az vissza is bontható kiindulási monomerjeire. Mindezeket túl arra is kerestük a választ, hogy hasonló módon elő tudunk-e állítani, illetve lebontani különböző hidroxil- és sziloxiszubsztituált, illetve makrociklusos polipenténamereket, amelyek számos előnyös tulajdonsággal rendelkezhetnek lineáris analógjaikhoz képest.

A természetben bőségesen találhatóak olyan, izolált vagy konjugált kettőskötéseket tartalmazó anyagok, mint például a többszörösen telítetlen zsírsavak, terpének és ezek származékaik. Konjugált olefinok óriási mennyiségben találhatóak alacsony hozzáadott értékű petrokémiai melléktermékekben is. Ezeknek az alapanyagoknak az átalakítása a konjugáció miatt nehézkes. Igaz ez a metatézisreakciók útján történő értéknövelő átalakításukra is, amelynek vizsgálatát szintén célul tűztük ki, mivel a jelenleg elérhető olefinmetatézis katalizátorrendszereket nem optimalizálták konjugált kettős kötéseket tartalmazó monomerek metatézis reakcióira.<sup>13</sup>

Az ismert katalizátorok sok esetben nem képesek megfelelni a katalitikus eljárásokkal szemben támasztott fentarthatósági követelményeknek. Ilyen követelmény például a katalitikus reakciók megvalósítása protikus, környezetbarát oldószerben kis katalizátorkoncentráció mellett, oxigén, esteleg nedvesség jelenlétében, illetve a katalizátor újrahasznosíthatósága. Általánosságban elmondható, hogy azok az olefinmetatézis reakciók, amelyeket protikus oldószerben valósítanak meg, általában nagy, 2-5 mol% katalizátorarányt igényelnek a megfelelő



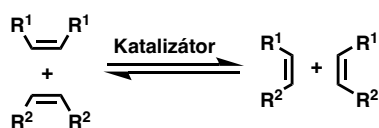
termékhozam eléréséhez.<sup>14</sup> A gazdaságos, ipari alkalmazásukhoz azonban lényegesen kevesebb, közel három nagyságrenddel kisebb katalizátorkoncentráció lenne elfogadható. Ennek megvalósításához olyan katalizátorok kifejlesztésére van szükség, amelyek rendkívül stabilisak, ellenállóak és kiemelkedő aktivitásúak nem feltétlenül homogén (például biomassza) alapanyagok átalakításában oxigén és víz jelenlétében, esetleg savas vagy éppen bázikus környezetben. A kereskedelmi forgalomban megvásárolható, jól definiált szerkezetű, az 1990-es évek végén és 2000-es évek elején kifejlesztett katalizátorok főleg trialkilfoszfin (PCy<sub>3</sub>), illetve *N*-heterociklusos szerkezetű karbén (NHC) ligandumokat tartalmaznak. Ezek a rendszerek számos esetben jelentős aktivitást mutatnak, ugyanakkor oldhatóságuk és stabilitásuk protikus oldószerekben meglehetősen csekély. 2005-ben megjelent egy új karbénligandum-család, a gyűrűs (alkil)(amino)karbének (CAAC), amelyekkel a korábbiaknál lényegesen ellenállóbb ruténiumkomplexek előállítására nyílt lehetőség. Amellett, hogy ezek a katalizátorok kiemelkedő stabilitást mutatnak, katalitikus aktivitásuk is felülmúlta a kereskedelmi forgalomban beszerezhető NHC- és PCy<sub>3</sub>-ligandumokat tartalmazó olefinmetatézis-katalizátorokét (TON > 100000). Kutatásunk kezdetéig ezeknek a komplexeknek protikus oldószerekben oldódó származékai nem voltak ismertek. Feltételezésünk szerint a protikus oldószerekben, oxigénnyomok jelenlétében kiemelkedő aktivitást mutató olefinmetatézis katalizátorok kifejlesztése hosszabb élettartamú és fenntartható kémiai alkalmazások széles skálájához vezethet, ideértve a megújuló nyersanyagok, például a protikus közegben oldódó, élelmezési célra nem használható növényi olajok vagy akár alga foszfolipidek értéknövelő átalakítását. Mindezekén túl ezek a katalizátorok nemcsak olefin metatézis, hanem akár katalitikus, vizesfázisú ammónia borán (**AB**) – potenciális hidrogén tároló rendszer – hidrolitikus dehidrogénező reakcióiban is alkalmazhatók, amelyek vizsgálatát szintén célul tűztük ki.

Az olefinek metatézisének speciális esete az izomerizációs metatézis (ISOMET). Az ISOMET során az olefines kötések a szénhidrogénlánc mentén vándorolnak (kettőskötés izomerizáció), amelyet metatézis reakció követ. A kutatómunka során olyan, újszerű és hosszú élettartamú BICAAC-Ru izomerizációs metatézis (ISOMET) katalizátorrendszereket fejlesztettünk ki, amelyek lehetővé teszik a nem biodegradábilis műanyag hulladékok enyhe pirolízis olajában megtalálható hosszúszenláncú olefinek katalitikus lebontását propilénné.

### 3. SZAKIRODALMI EREDMÉNYEK ÖSSZEFOGLALÁSA ÉS KRITIKAI ÉRTÉKELÉSE

#### 3.1. OLEFINEK METATÉZISE

A fémorganikus vegyületek kutatása az anyagtudomány olyan csoportjába tartozik, amelyet világszerte nagy érdeklődés övez mind a tudomány, mind az ipar részéről. Mindez annak köszönhető, hogy a fémorganikus kémia vívmányai közé sorolható számos olyan fémkomplex kifejlesztése, melyek kiemelkedő katalitikus aktivitást mutattak. Az egyik legjelentősebb homogén katalitikus reakció az olefinek metatézise, amely talán a legintenzívebben vizsgált katalitikus reakció volt az elmúlt húsz évben, és ma is az. Alkalmazása a zöld kémia területén egyre nagyobb hangsúlyt kap a folyamatban elérhető kiemelkedő katalitikus aktivitásnak, szelektivitásának és számos esetben a nagy atomhatékonyságnak köszönhetően. A „metatézis” szó görög eredetű, jelentése helyzetváltozás vagy átrendeződés. Általánosan megfogalmazva az olefinmetatézis-reakciók során valamilyen katalizátor jelenlétében két olefinmolekula két, új, kettős kötést tartalmazó molekulává rendeződnek át (1. ábra).



1. ábra. Olefinek metatézise

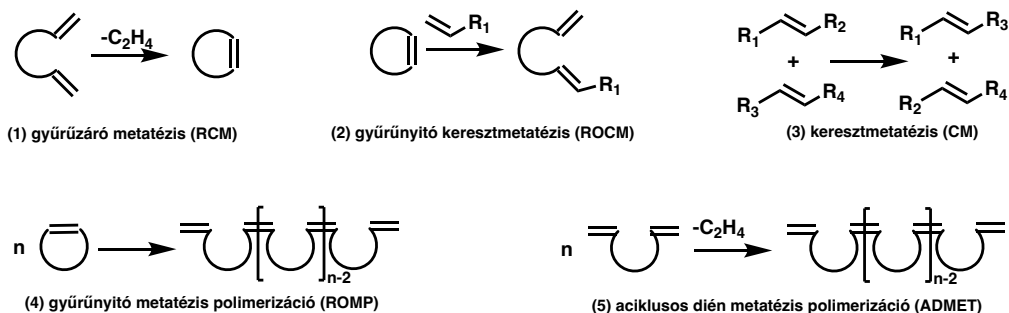
A legelső, nem teljesen feltárt (ill-defined) kémiai szerkezetű aktív, többkomponensű olefinmetatézis katalizátorrendszerek *in situ* képződtek a reakcióelegyben. Ezek leginkább magas oxidációs számú átmenetifém-halogenid ( $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{WCl}_6$ ) és fémalkil kokatalizátor ( $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{SnBu}_4$ ) keverékei voltak.<sup>15</sup> Számos esetben ezeknek a definiálatlan kémiai szerkezetű katalizátoroknak alacsony volt a funkciócsoport-toleranciája és emellett erélyes reakciókörülményeket is igényeltek, ezért korai alkalmazásuk főként petrokémiai eljárásokra korlátozódott. Az első egykomponensű, jól definiált szerkezetű, olefinmetatézis-aktivitást mutató átmenetifém-komplexek a titán, a volfrám és a molibdén vegyületei voltak. Ezek a katalizátorok már több reakcióban kiemelkedő aktivitást mutattak, azonban rendkívül érzékenyek voltak nedvesség- és oxigénnyomokra, illetve funkciócsoport toleranciájuk is meglehetősen alacsony volt. A későbbiekben kiderült, hogy számos, más átmenetifém-komplex is képes metatézisreakciókat kiváltani, azonban a legszélesebb körben használt és vizsgált rendszerek továbbra is a titán-, a volfrám-, a molibdén-<sup>16–18</sup> és a ruténiumrendszerek<sup>19–21</sup> maradtak.

1. táblázat. A Ti-, W-, Mo- és Ru-fémkomplexek aktivitása különböző funkciós csoportokat tartalmazó vegyületekkel szemben

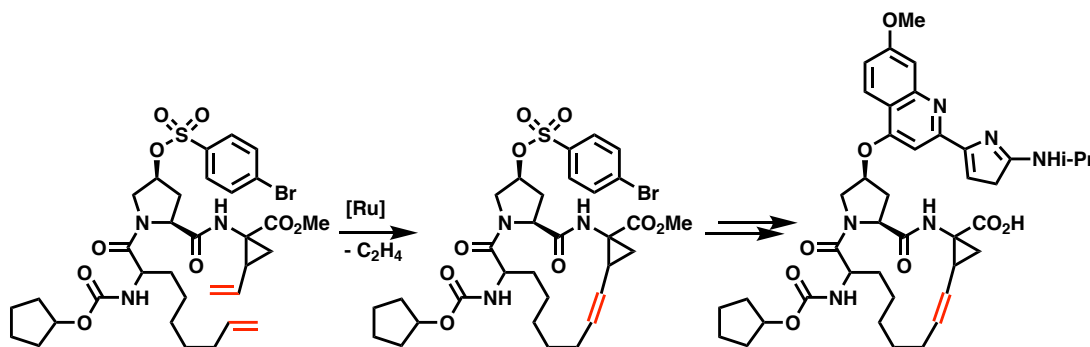
Reaktivitási sorrend	Titán	Volfrám	Molibdén	Ruténium
1	Szerves savak	Szerves savak	Szerves savak	<b>Olefin</b>
2	Alkoholok, víz	Alkoholok, víz	Alkoholok, víz	Szerves savak
3	Aldehidek	Aldehidek	Aldehidek	Alkoholok, víz
4	Ketonok	Ketonok	<b>Olefin</b>	Aldehidek
5	Észterek, amidok	<b>Olefin</b>	Ketonok	Ketonok
6	<b>Olefin</b>	Észterek, amidok	Észterek, amidok	Észterek, amidok

Amint az 1. táblázatban is látható, a ruténium mutatja a legnagyobb reakcióképességet az olefinokéval, miközben viszonylag ellenálló a nedvességgel, oxigénnel és számos funkciós csoporttal szemben. Ezért mai napig ez az egyik legszélesebb körben alkalmazott fém az ipari méretű metatézisreakciókban.<sup>22,23</sup>

Az olefinmetatézis-reakciók általánosságban öt fő csoportba sorolhatók:<sup>7,8</sup> (1) gyűrűzáró metatézis (RCM); (2) gyűrűnyitó keresztmetatézis (ROCM); (3) keresztmetatézis (CM); (4) gyűrűnyitó metatézispolimerizáció (ROMP) és (5) aciklusos dién metatézis polimerizáció (ADMET) (2. ábra).



2. ábra. Az olefinmetatézis öt fő típusa

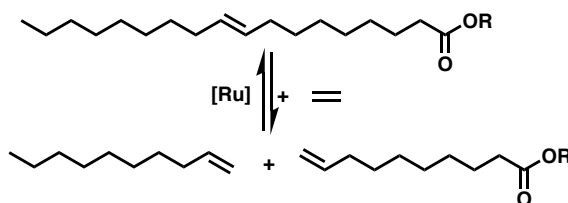


3. **ábra.** A BILN 2061 ZW Anti-hepatitis C hatóanyagának szintézise gyűrűzáró olefinmetatézissel (RCM; > 400 kg lépték)

Az RCM során két, olykor terminális olefinkötést tartalmazó molekula metatéziskatalizátor jelenlétében reagál makrociklusokat eredményezve, miközben rövidebb szénláncú olefin (például etilén) szabadul fel. Ez a típusú reakció széles körben alkalmazható, különösen bioaktív anyagok, például alkaloidok és különböző gyógyszerhatóanyagok szintézisében (3. ábra).

A gyűrűnyitó keresztmetatézis reakciók (ROCM) valójában a gyűrűzáró metatézisreakció ellentéte. Metatéziskatalizátor és lineáris olefinek jelenlétében a makrociklusos olefinek megnyílnak, és aciklusos diéneket képeznek. Metatéziskatalizátor jelenlétében a feszített gyűrűs olefinek hajlamosak felnyílni és polimerizálódni, mely gyűrűnyitó metatézis polimerizáció (ROMP) révén poliolefinekhez vezet. Ez a fajta reakció széles körben alkalmazható az innovatív anyagfejlesztésben, például a környezetbarát, szintetikus kaucsuk vagy biológiailag lebomló polimerek szintézisében. A ROMP-reakciónak gyógyszeripari alkalmazása is van, mint amilyen például biokompatibilis polimerek vagy jól definiált szerkezetű poli(vinil-alkohol)-kopolimer gyógyszerhordozók szintézise.<sup>24</sup>

A keresztmetatézis (CM) reakcióval tetszőleges molekulatömegű, nyílt láncú olefinek állíthatók elő attól függően, hogy milyen szubsztrátkeveréket alkalmazunk. Hosszabb szénláncú, terminális olefinek esetében nagy molekulatömegű, internális olefinek állíthatóak elő, miközben etilén szabadul fel (4. ábra).



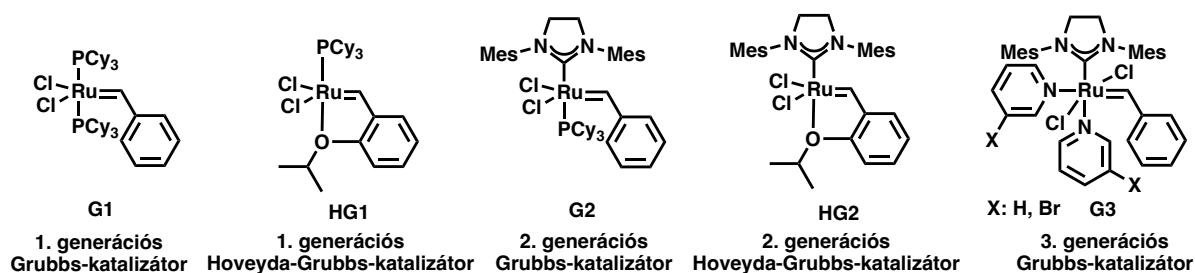
4. **ábra.** Dec-1-én és dec-9-enoátészter előállítása olajsavészterekből keresztmetatézis reakcióval (CM)

Ellenkező esetben, amikor egy hosszú szénláncú, internális olefint reagáltatunk etilénfelesleg jelenlétében, akkor rövidebb szénláncú terminális olefinek képződnek. Ennek a reakciónak az egyik legelterjedtebb alkalmazása az olajsavészterek átalakítása nagy értékű vegyi anyagokká (4. ábra).

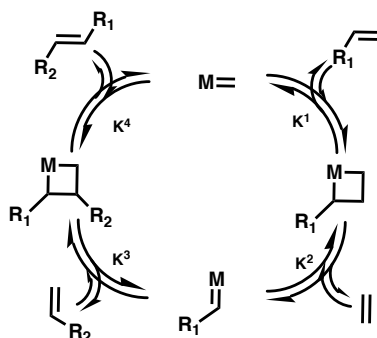
Az ADMET polimerizáció a ROMP reakcióval – egy láncnövekedéses (chain-growth) polimerizációval – szemben egy lépésenként növekvő (step-growth), kondenzációs polimerizáció. A reakció mechanizmusa alapvetően eltér a két polimerizáció esetében. Míg az ADMET-nek az illékony etiléngáz képződése, addig a ROMP reakciónak a gyűrűfeszültség a termodinamikai hajtóereje.

Az első alkilidén- és alkilidin-tantálkomplexek képviselőit 1974-ben és 1975-ben közölték.<sup>25,26</sup> Hosszú évek kitartó kutatómunkájára volt szükség annak bizonyítására, hogy a tantálkémia alapelvei felhasználhatók a molibdén-, volfrám és rénium–szén többszörös kötéseket tartalmazó vegyületek előállítására. Bebizonyosodott továbbá, hogy ezek a nagy oxidációs számú komplexek (különösen azok, amelyek egy vagy több alkoxidligandumot tartalmaznak) hatékony katalizátorok az alkén-, illetve alkinmetatézis-reakciókban.<sup>27</sup> Később a jól definiált ruténiumrendszerek is megjelentek, amelyek kiemelkedő stabilitása lehetővé tette, hogy az olefinek metatézise nemcsak laboratóriumi körülmények között, hanem nagy léptékű, ipari alkalmazása is megvalósulhatott.<sup>28</sup> Az olefinmetatézis irodalmát minden részletre kiterjedően a Handbook of Metathesis 2003-ban megjelent első<sup>29</sup> és 2016-ban megjelent második kötete<sup>30</sup> foglalja össze.

Az olefinmetatézis reakciók jelentőségének elismeréséül 2005-ben Yves Chauvin, Richard R. Schrock és Robert H. Grubbs a területen végzett korszakalkotó munkájáért kémiai Nobel-díjban részesült. Chauvin nevéhez köthető a reakciómechanizmus feltérképezése,<sup>31</sup> míg Schrock<sup>16–18</sup> és Grubbs<sup>19–21</sup> fejlesztették ki az első hatékony molibdén-, volfrám- és ruténiumalapú olefinmetatézis katalizátorrendszereket. Mára számos metatéziskatalizátor kereskedelmi forgalomban elérhetővé vált, és ezeket széles körben használják ipari eljárásokban (5. ábra).



**5. ábra.** Kereskedelmi forgalomban megvásárolható, ruténiumalapú foszfin- és NHC-ligandumot tartalmazó olefinmetatézis-katalizátorok



6. ábra. Az átmenetifémkomplex-katalizált olefinmetatézis általános mechanizmusa

Chauvin elsőként igazolta az olefinmetatézis reakciók részlépéseit és felvázolta a katalitikus ciklus általános mechanizmusát.<sup>31</sup> Úgy vélte, hogy a reakció átmenetifém-karbénkomplexek és metallaciklus intermedierek útján megy végbe, miközben a köztitermékek és a reakciótermékek egyensúlyban vannak a reakcióelegyben (6. ábra). A metatézisreakciók mechanizmusának leírása fontos szerepet játszott később a katalizátorfejlesztési stratégiák kidolgozásában. A ruténiumalapú katalizátorrendszerek részletes vizsgálata új ligandumok kifejlesztését segítette elő, ami hozzájárult a katalizátorok funkcióscsoport-toleranciájának javításához. Az elmúlt húsz évben számos Grubbs-típusú katalizátorrendszert fejlesztettek ki (1., 2. és 3. generációs rendszerek, korábbi 5. ábra).

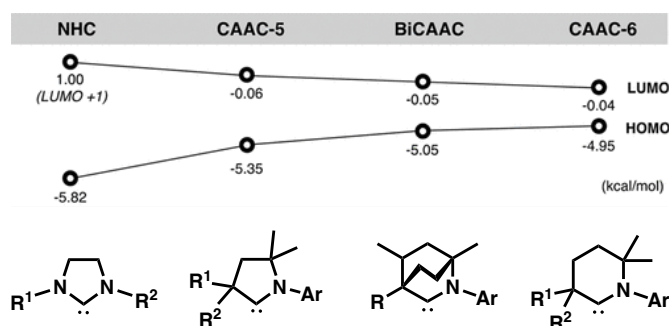
### 3.2. KARBÉNLIGANDUMOK FEJLŐDÉSE

A karbén egy olyan, semleges töltésű szénatomot tartalmazó molekula, amelynek vegyértékhéján lévő négy elektrontól kettő párosított és kettő párosítatlan vegyértékelektron. A kettő párosítatlan elektron spinállapotától függően a karbének lehetnek szinglet- vagy tripllett állapotúak. Ennek megfelelően eltérő reaktivitást is mutatnak. A tripllett karbének inkább egyfajta kettős gyököknek tekinthetők, és ezért gyökaddíciós típusú reakciókban vesznek részt. A karbének általánosságban véve rendkívül reakcióképes molekulák, számos esetben nem izolálhatóak, létezésükre olykor csak indirekt bizonyítékok utalnak. Legjellemzőbb reakcióik a C-H inzerció és ciklopropanálás. Jelentőségük az utóbbi időkben erősen megnőtt, köszönhetően annak, hogy számos karbént egyre szélesebb körben alkalmaznak hatékony homogén katalizátorok ligandumaként.

Bertrand és Arduengo a 80-as évek végén számolt be az első olyan karbénokról, melyeket fémkomplex vagy más addukt képzése nélkül, önmagukban is lehetett izolálni.<sup>32,33</sup> Azóta a karbénokat nemcsak reakcióintermedier formában, hanem katalitikus hatású fémkomplexek

ligandumaként is hasznosítják. A legstabilabb karbénligandumok közé tartoznak a gyűrűs diaminokarbének, amelyeket általában *N*-heterociklusos karbéneknek (vagy NHC-knek) nevezik (7. ábra). A szomszédos aminocsoportok kissé  $\sigma$ -elektronszívó és erősen  $\pi$ -donor jellege miatt az NHC-ligandumok kiemelkedő  $\sigma$ -donor és nagyon gyenge  $\pi$ -akceptor tulajdonságúak. Ennek köszönhetően a foszfinligandumokhoz képest az NHC-karbének koordinációja az átmenetifémekhez lényegesen erősebb.<sup>34–36</sup> Mindezekén túl az NHC-ligandum funkcióscsoportjai könnyen módosíthatók és így nemcsak azok elektronikus, hanem szterikus tulajdonságai is széles tartományban változtathatók. Ennek eredményeként a katalizátor finomhangolhatóvá válik. A fent említett tulajdonságai miatt az NHC-ligandumok áttörést hoztak az olefinmetatézis-katalizátorok fejlesztése területén, amelynek során új megközelítések nyíltak meg a katalizátor tervezésének és fejlesztésének terén. Reprezentatív és ipari szempontból releváns példák közé tartoznak a ruténiumalapú **G2**, **G3** és **HG2** olefinmetatézis-katalizátorok (korábbi 5. ábra).

Az elmúlt évtizedben az NHC-ligandumoknál előnyösebb tulajdonságú karbénligandum csoport, a gyűrűs (alkil)(amino)karbén (CAAC) ligandumok családja jelent meg a potenciális ruténiumalapú olefinmetatézis-katalizátorok ligandumaként. Ez mindamelllett, hogy kiválóan stabilizálják a prekatalizátor formát és a katalitikus ciklus intermediereit, a katalizátor aktivitását is jelentősen megnövelik.<sup>37–39</sup> A ligandum szerkezeti különbsége az NHC-ligandumokhoz képest az, hogy a karbén szénatom mellett egyik nitrogénatomot szénatom helyettesíti (7. ábra). A nitrogén az enyhe  $\sigma$ -akceptor karaktere mellett túlnyomórészt erős  $\pi$ -elektron donor. Ez növeli a karbén szénatom üres LUMO pályájának energiáját. Amint a 7. ábra mutatja, a  $\pi$ -donor és a  $\sigma$ -akceptor aminoszubsztituensnek egy  $\sigma$ -donor alkilcsoporttal való helyettesítésének hatására a karbén szénatom elektrondúsabbá válik, amely a karbénligandum nukleofilitásának növekedéséhez vezet.<sup>40</sup>



7. ábra. A LUMO- és HOMO-pályák energiájának összehasonlítása CAAC- és NHC-ligandumok esetében<sup>41</sup>

Következésképpen a CAAC-ligandumok nukleofilebbek és jobb szigma donorok, mint az NHC-ligandumok. Amellett, hogy a CAAC karbének a foszfinligandumokhoz képest javítják az ruténiumkomplexek elektronikus tulajdonságait, sztérikus tulajdonságaik is széleskörűen módosíthatók – hasonlóan az NHC-ligandumokhoz. Ez számos előnyt hordoz magában, mint például, hogy a nagyobb térkitöltésű csoportoknak köszönhetően a szabad karbének dimerizációját gátolják, illetve – ami talán még nagyobb jelentőségű –, hogy az így létrejövő katalizátorok sztereoselektivitására is nagy hatást gyakorolhatnak. Az öttagú gyűrűs CAAC (CAAC-5) karbének esetében ez a variabilitás még nagyobb, hiszen amíg a heteroatomot tartalmazó gyűrűben a nitrogénhez egy, addig a nitrogént helyettesítő szénatomhoz két különböző szubsztituens is kapcsolható, melyek további lehetőséget biztosítanak a sztérikus és elektronikus paraméterek hangolására. Figyelemre méltó körülmény az, hogy amikor a két szubsztituens különbözik egymástól, akkor a szénatomon aszimmetriacentrum alakul ki, ami akár enantioszelektív homogén katalitikus reakciók megvalósítására is lehetőséget teremt (7. ábra).

A CAAC-5 ligandumok felfedezése (2005) óta<sup>42</sup> számos kiemelkedő homogén katalitikus aktivitást mutató fémorganikus komplex szintézise valósult meg. Az alapstruktúra módosításával és újragondolásával a közelmúltban új, hattagú gyűrűs CAAC-ligandumokat (CAAC-6) szintetizáltak. A módosítás lehetővé tette a monociklusos változat mellett egy bizonyos, 2-azabicyclo[2.2.2]oktán alapvázú biciklusos molekula (BICAAC) szintézisét is, amely sokkal előnyösebb elektronikus tulajdonságokkal rendelkezik az öttagú gyűrűs analóg molekuláknál (7. ábra).<sup>43</sup> A nagyobb elektronsűrűség és a merev térszerkezet lehetőséget kínál arra, hogy az ezekből előállított fémkomplexek a katalitikus ciklusban hosszabb élettartamúak legyenek.<sup>41,44</sup>

### **3.3. GYŰRŰS (ALKIL)(AMINO)KARBÉN (CAAC) LIGANDUMOT TARTALMAZÓ RUTÉNium OLEFINMETATÉZIS KATALIZÁTOROK**

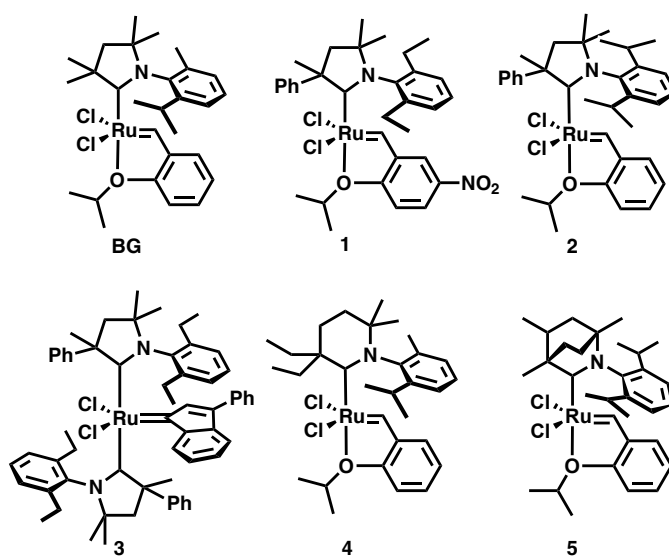
Az NHC-ligandumokat tartalmazó ruténiumalapú olefinmetatézis-katalizátorok már széles körben elterjedtek és számos ipari alkalmazásuk is megvalósult. Ezeknek a rendszereknek igen nagy az irodalma, amelynek részletes bemutatása nem célja a dolgozatnak. Ugyanakkor fontos megemlíteni, hogy az NHC-rendszerek alapos tanulmányozása, a reakciók mechanizmusának megértése vezetett az új típusú olefinmetatézis-katalizátorok kifejlesztéséhez.

A CAAC mint új, potenciális ruténiumalapú olefinmetatéziskatalizátor-ligandum család, jelentősen hozzájárul a katalizátor prekursorformájának és a katalitikus ciklusban aktív részecskéknek a stabilitásához (7. ábra).<sup>37-39</sup> A közelmúltban beszámoltak arról, hogy a **HG2** komplex (korábbi 5. ábra) koordinációs szférájában az NHC-ligandum CAAC-kkal való



helyettesítése lényegesen jobb katalitikus olefinmetatézis-aktivitást eredményez. Olajsavmetilészter etenolízise esetében igen nagy TON-értékeket mértek ( $\text{TON} > 100000$ ). Az ilyen nagy olefinmetatézis-aktivitást már lehetőséget teremt a gazdaságos és fentartható kémiai eljárások kidolgozására.<sup>37,38</sup> A kiemelkedő aktivitás, a magas TON-érték leginkább a 14-elektronos intermedierek megnövekedett stabilitásával magyarázhatóak.

Ismeretesebb hattedű gyűrűs és kettős gyűrűs (alkil)(amino)karbén ligandumokat tartalmazó ruténiumkomplexek (pl. **4** és **5**) is. Ezek azonban kisebb olefinmetatézis-aktivitást mutatnak szobahőmérsékleten mint például a **BG** és **1 – 3** katalizátorok (8. ábra).<sup>45</sup> A gyűrű módosítása lehetővé tette a kedvező elektronikus és szterikus tulajdonságú biciklusos karbének (BICAAC) szintézisét (8. ábra).<sup>43</sup> Bár a közelmúltban beszámoltak néhány BICAAC-ligandum átmenetifém-komplexéről, ezek ruténiumszármazékai – egy minimális katalitikus aktivitást mutató komplextől eltekintve (**5**) – nem voltak ismertek (az **5** komplexet a Bertrand-csoporttal egy időben publikáltuk 2022 elején).<sup>46–49</sup>



**8. ábra.** Néhány példa a CAAC és BICAAC-ruténiumkomplexekre, amelyek aktivitást mutatnak az olefinmetatézis-reakcióiban

#### 4. KÍSÉRLETI RÉSZ - FELHASZNÁLT ANYAGOK VEGYSZEREK, VIZSGÁLATI ÉS KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

Általános leírás az 5.1.1.-5.1.4. fejezetekben elvégzett kísérletekhez (Texas A&M University at Qatar – California Institute of Technology): Minden reakciót argon atmoszférában végeztünk. A **G1**, **G2** és **HG2** komplexeket (Materia), ciklopentént (Aldrich), etil-vinil-étert (Aldrich), norbornént (Aldrich), toluol-*d*<sub>8</sub>-at (Cambridge Isotope vagy Aldrich) és más oldószereket előkezelés nélkül használtuk fel. A **G3** katalizátort az irodalmi eljárások szerint szintetizáltuk.<sup>50</sup> Az NMR méréseket 25 °C-on végeztük. A csavaros kupakos NMR-csővet szárítottuk és előzetesen vákuumban szárítottuk. Az <sup>1</sup>H- és <sup>13</sup>C-NMR-spektrumokat Bruker Avance II 400 spektrométeren vettük fel toluol-*d*<sub>8</sub>-ban, és a kémiai eltolódás skáláját a maradék belső toluolra vonatkoztattuk ( $\delta = 2,09$  ppm <sup>1</sup>H és 20,4 ppm <sup>13</sup>C). A *cis/transz* kötés arányt kvantitatív <sup>13</sup>C-NMR segítségével határoztuk meg. A gélpermeációs kromatográfiás GPC-analíziseket Viscotek GPC Max VE 2001 műszerrel, Viscotek TDA 302 háromsoros detektorral és Viscotek Org Guard oszloppal, Mixed Medium oszloppal (LT5000L) 35 °C-on és 1,0 mL/áramlási sebességgel végeztük. A készülék kalibrációjához polisztirol standardokat használtunk. Mindegyik mintából három mérést végeztünk, és kiszámítottuk azok átlagait. A ciklopentén származékok gyűrűfeszültség energiáit DFT-vel számoltuk, RB3LYP módszerrel 6-31G (D) bázisszeten, SPARTAN '10 MECHANICS PROGRAM: PC/x86 1.1.0.szoftver segítségével.

*Az elvégzett kísérletek részletes bemutatása a K1 – K5 sorszám alatt hivatkozott saját közlemények Supporting Information (SI) dokumentációjában található.*

Általános leírás az 5.1.5. fejezettől elvégzett kísérletekhez (Texas A&M University at Qatar - Természettudományi Kutatóközpont): Valamennyi metatézisreakciót nitrogénatmoszférában Schlenk-technikával vagy argon alatt, gloveboxban végeztük. A reagenseket és oldószereket (Aldrich), beleértve a deuterált oldószereket (Eurisotop) is, előkezelés nélkül használtuk. Az **1** és **3** katalizátort a Strem Chemicals cégtől vásároltuk. A **29** - **31** szilícium-dioxid-hordozós katalizátorokat Daryl P. Allen szintetizálta a Materia Inc. vállalatnál. A **G1**, **HG1**, **G2** és **HG2** katalizátorokat a Materia Inc. vállalatától kaptuk, illetve az Aldrich-tól vásároltuk. A nagynyomású reakciókat 150 ml-es Fischer-Porter palackban hajtottuk végre, 99,9%-os, 99,95%-os vagy 99,995%-os tisztaságú etilénnel (Linde). Az NMR-spektrumokat Varian Unity INOVA és Varian INOVA spektrométereken vettük fel. A GC-MS analíziseket egy Shimadzu GC-MS-QP2010 műszerrel végeztük, amely Rxi-5Sil MS-oszloppal és kvadrupól analizátorral volt összekapcsolva. A gáznemű reakciótermékeket egy 50 m-es HP-PLOT-Fused Silica oszloppal

(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, KCl) és lángionizációs detektorral (FID) felszerelt Shimadzu GC-2010 gázkromatográfval (GC) elemeztük.

A nagyfelbontású tömegspektrometriás mérésekhez (HRMS) egy Maxis II típusú Qq-TOF MS készüléket (Bruker Daltonics, Bremen, Németország) használtunk elektropray ionforrással. A permetezési feszültséget 3,5 kV-on tartottuk, és N<sub>2</sub>-t használtunk szárító (200 °C, 4,0 l/perc) és porlasztógázként (0,5 bar). A tömegspektrumokat 2 GHz-es mintavételezési frekvenciával vettük fel. A műszer tömegpontossága jobb, mint 600 ppb (belső kalibráció), a felbontási teljesítmény pedig nagyobb, mint 40000 m/z. Az MS-spektrumokat belsőleg kalibráltuk nátrium-formiát-klaszterekkel, amelyeket a Bruker Daltonics (Bréma, Németország) Compass DataAnalysis 4.4 szoftverével értékeltük ki. A mintákat diklórometánban (DKM) oldottuk, majd metanollal (MeOH) (MeOH/DKM: 9/1 V/V) hígítottuk, így 0,01 ± 0,04 mg/ml mintakonzentrációt kaptunk.

A **77**, **79**, **99**, **101**, **103** és **104**-es vegyületek röntgenminőségű kristályait hexános vagy DKM-oldatok lassú bepárlásával vagy hűtésével növesztettük. A kristályokat mikroszkóp alatt Mitegenhurokra rögzítettük viszkózus olaj segítségével. A diffrakciós intenzitás adatokat szobahőmérsékleten (295-300 K) gyűjtöttük Bruker-D8 Venture diffraktométerrel (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Németország).

*Az elvégzett kísérletek részletes bemutatása és az új katalizátorok szintézise a K6 – K13 sorszám alatt hivatkozott saját közlemények SI dokumentációjában találhatóak.*

## 5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

### 5.1. ÚJ SZINTETIKUS IRÁNYOK KLASSZIKUS, N-HETEROCIKLUSOS KARBÉN (NHC) - RUTÉNIUM OLEFINMETATÉZIS KATALIZÁTORRENDSZEREK ALKALMAZÁSÁVAL

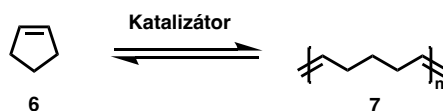
Ebben a fejezetben az NHC-karbéneket tartalmazó „klasszikus” ruténium olefin metatézis katalizátorok új, a fenntarthatóság irányába mutató alkalmazásai kerülnek bemutatásra. A kutatásaink két fő területre összpontosultak: (1) alacsony hozzáadott értékű petrolkémiai alapanyagok (ciklopentén és ciklopentadién), illetve (2) megújuló alapanyagok ( $\alpha$ -eleosztearinsav és linolénsav) értéknövelő átalakítása.

#### 5.1.1. POLIPENTÉNAMEREK SZINTÉZISE EGYENSÚLYI GYŰRŰNYÍTÓ METATÉZIS POLIMERIZÁCIÓVAL (EROMP)<sup>K1</sup>

Az olefinek metatézise egy hatékony és sokoldalú módszer a szintetikus szerves és polimer kémiában. Különösen a gyűrűnyitó metatézispolimerizáció (ROMP) vált rendkívül értékes kémiai eljárássá a funkcionizált polimerek előállítása területén. A közepesen mértékben feszített gyűrűs olefinek és az azokból egyensúlyi ROMP-reakció során keletkező lineáris polimerek, mint például a *transz*-polipenténamer (7) és származékaik különleges lehetőséget teremtenek nemcsak a katalitikusan elállítható, de egyben le is bontható polimerek, műanyagipari alapanyagok számára. A polipenténamer adalékok kedvezően befolyásolják a gumiabroncs tulajdonságait, ezeket az anyagokat elsősorban a nagy igénybe vételnek kitett gumikban – úgymint repülőgépek futóműve vagy teherautók abroncsai – alkalmazhatók.<sup>9</sup> A polipenténamer a közepes gyűrűfeszítéssel rendelkező 22,59 kJ/mol (5,4 kcal/mol) ciklopentén (6) egyensúlyi ROMP-reakciójával állítható elő olefinmetatézis-katalizátorok alkalmazásával (9. ábra).<sup>51</sup> Az egyensúlyi polimerizáció ezen egyedülálló tulajdonsága utat nyit a tartós, környezetbarát elasztomerek szintéziséhez, amelynek során a gumiabroncsok nemcsak előállíthatóak, hanem könnyen újra fel is dolgozhatók akár ugyanazzal az átmenetifém katalizátorrendszerrel.<sup>52</sup>

---

<sup>K1</sup> Tuba, R.; Grubbs, R. H. "Ruthenium catalyzed equilibrium ring-opening metathesis polymerization of cyclopentene" *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 3959. (IF: 5.37)



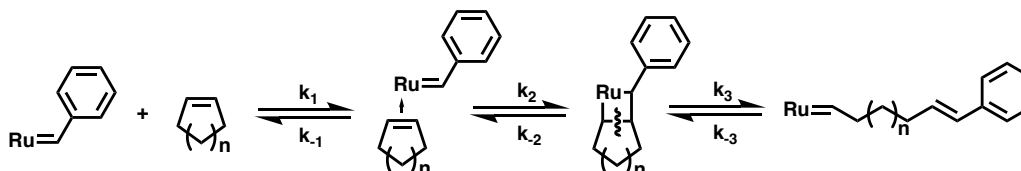
9. ábra. A ciklopentén (6) egyensúlyi, gyűrűnyitó metatézis polimerizációja

A gyűrűs olefinek gyűrűnyitó metatézisének hajtóereje a gyűrűfeszültségi energia felszabadulása. Nagy általánosságban az mondható, hogy ha a gyűrűfeszültség értéke 12 – 33 kJ/mol (~ 3 és 8 kcal/mol) között van, akkor egyensúlyi ROMP-reakció várható normál reakció körülmények között. A ciklopentén (6) polimerizációját korábban molibdén ( $\text{MoCl}_5/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ) és volfrám ( $\text{WCl}_6/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ) katalizátorrendszerek alkalmazásával vizsgálták. Beck és munkatársai számoltak be először a *cisz*- és *transz*-polipenténamer polimerizációs entalpiájáról [–17,57 kJ/mol (–4,2 kcal/mol) *transz* és 13,39 kJ/mol (–3,2 kcal/mol) *cisz* esetén].<sup>53</sup> Calderon és munkatársai tanulmányozták a 6 ROMP-reakciójának a termodinamikai paramétereit  $\text{WCl}_6/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$  katalizátor alkalmazásával.<sup>51</sup> A vizsgálataik során kiderült, hogy a konverzió nem a katalizátor aktivitásától, hanem a monomer koncentrációjától és a reakció hőmérsékletétől függ. Ez a megfigyelés a monomer–polimer jellegzetes egyensúlyát jelezte. Noha a molibdén- és volfrámalapú átmenetifém-katalizátorok jelentős katalitikus aktivitást mutatnak, a mérsékelt funkcióscsoport-toleranciájuk és rendkívül nagy nedvesség- és oxigénérzékenységük miatt az alkalmazásuk gyakran korlátozott. A ruténiumrendszerek ezzel szemben jelentős aktivitást és nagyobb stabilitást mutatnak, amely lehetővé teszi a léptéknövelt, polimerizációs katalizátorrendszerek és polimerizációs eljárások kifejlesztését. Mivel a ruténiumrendszerek által katalizált 7 képződésének termodinamikáját korábban még nem tanulmányozták figyelmünk először a 6 ruténiumkatalizált gyűrűnyitási metatézis polimerizáció (ROMP) szisztematikusan vizsgáltára irányult. A vizsgálatok kiterjedtek az alkalmazott katalizátor mennyiségének és a katalizátor típusának (G1, G2 és G3) a polimerizációra és polimer tulajdonságaira gyakorolt hatására is.

A ruténiumalapú olefinmetatézis-katalizátorok reakciómechanizmusának vizsgálata alapján ismert, hogy egy „mozgékony” ligandumnak (pl. foszfin, piridin vagy izopropoxi-csoport) először disszociálnia kell a ruténium koordinációs övezetéből, mely így egy tizennégy elektronos, katalitikusan aktív ruténiumintermedier kialakulásához vezet. Ez az aktív species lép reakcióba az olefinnel és vesz részt a katalitikus ciklusban. Ahogy ezt a bevezetőben már említettem a gyűrűnyitó olefinmetatézis-polimerizációs (ROMP) reakciókat az olefin gyűrűfeszültségében rejlő energia hajtja, amely a polimerizáció során felszabadul.

2. táblázat. Öt- és hattagú cikloolefinek gyűrűfeszültségének értékei ( $E_{str}$ )

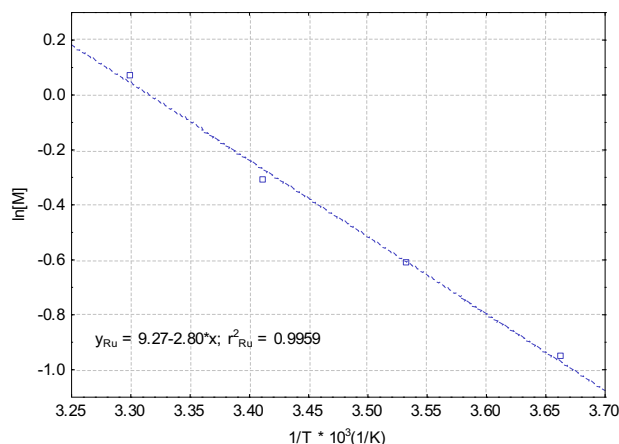
Molekula	$E_{str}$ (kJ/mol) <sup>54</sup>	$E_{str}$ (kcal/mol) <sup>54</sup>	$E_{str}$ (kJ/mol) <sup>55</sup>	$E_{str}$ (kcal/mol) <sup>55</sup>
ciklopentén (6)	22,89	5,47	23,81	5,69
1,3-ciklopentadién	25,02	5,98	21,00	5,02
ciklohexén	4,69	1,12	5,31	1,27
1,4-ciklohexadién	- 0,209	- 0,05	- 0,711	- 0,17



10. ábra. Cikloolefinek ruténiumkatalizált, gyűrűnyitó metatézise

Így például nem lehetséges a ciklohexén ROMP-ja, mivel a gyűrű feszültsége közel 0 kJ/mol (0 kcal/mol); ellentétben a norbornénnel vagy *transz*-ciklookténnel, amelyeknek igen nagy a gyűrűfeszültségük: 113,8 kJ/mol (27,2 kcal/mol) és 69,87 kJ/mol (16,7 kcal/mol), és ezáltal könnyen polimerizálódnak (2. táblázat). A ciklopentén (6) gyűrűfeszültsége a ciklohexén és a ciklooktén energiája közé esik. Ez az energiaérték olyan állapotot eredményez, ahol az oda- és visszaalakuló reakciók sebességi állandói közel egyenlőek, ezáltal a negatív és közepesen nagy  $\Delta S$  miatt a ciklopentén egyensúlyi koncentrációját könnyen lehet a hőmérséklet változtatással az egyik, vagy a másik irányba eltolni (10. ábra).

A 6 polimerizációit különböző reakcióhőmérsékleten (0, 10, 20 és 30 °C) vizsgáltuk állandó katalizátor- (0,22 mol%) és monomerkoncentráció (2,17 M) mellett toluol-*d*<sub>8</sub> oldatban. A reakció végén a katalízist etil-vinil-éter (EVE) hozzáadásával leállítottuk. A minta összetételét <sup>1</sup>H-NMR-rel határozzuk meg a monomer (5,53 ppm) és a polipenténamer csúcsának (5,30 ppm) integráljai alapján. Megállapítottuk, hogy az egyensúly 0 °C-on két órán belül elérhető (konverzió: 82,2 ± 1,6%; 82,4% öt óra elteltével). A G2 ruténiumkomplex által katalizált ciklopentén egyensúlyi összetételét, illetve konverzióját az 3. táblázat tartalmazza. Megfigyeltük, hogy a reakció során az elegyek viszkozitása folyamatosan növekedett; a viszkozitás nagyobb volt a 0 °C-on és 10 °C-on végzett polimerizációknál, mint a magasabb hőmérsékleten végzett reakciókban. A termodinamikai paraméterekre a következő értékeket számítottuk:  $\Delta H = -23,43$  kJ/mol (-5,6 kcal/mol)  $\Delta S = -77,4$  J/mol·K (-18,5 cal/mol·K) (11. ábra).



**11. ábra.** A ciklopentén (6) ROMP-reakciójának termodinamikai vizsgálata. Toluol-*d*<sub>8</sub> oldószer; [6] = 2,17 M; 0,22 mol% G2 katalizátor, 2 óra reakcióidő

Az egyensúlyi polimerizációs elmélet szerint a termodinamikai adatokat a következő összefüggésekből számítottam ki:

$$\ln[M] = \frac{\Delta H}{R \cdot T} - \frac{\Delta S}{R}$$

ahol [M] a monomer egyensúlyi koncentrációja,  $\Delta H$  az entalpia ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) a polimerizáció során, R az univerzális gázállandó ( $8,3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ), T az abszolút hőmérséklet Kelvinben (K) és  $\Delta S$  az entrópia ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ).  $\Delta H$  az 11. ábra egyenes meredekségéből számítható ( $m = -2,80 \cdot 10^3 \text{ K}$ ) a következő egyenlet szerint (1 kcal = 4,184 kJ):

$$\Delta H = m \cdot R$$

$$\Delta H = -2,80 \cdot 10^3 \text{ K} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -23,28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H = -5,56 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Az entrópiaváltozás kiszámítható az egyenlet átrendeződésével:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} - R \cdot \ln [M]$$

$$\Delta S = \frac{-23268 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{273 \text{ K}} - 8,31 \cdot \ln[0.385] = -77,30 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = -18,47 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

A  $\text{WCl}_6/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$  rendszerhez hasonlóan magasabb hőmérsékleten alacsonyabb konverziót figyeltünk meg. A 7 polimerben kialakuló kettőskötések *cisz/transz* arányait kvantitatív  $^{13}\text{C}$  NMR spektroszkópiával határoztuk meg (130,7 ppm *transz*; 130,1 ppm *cisz*). Azt tapasztaltuk, hogy a 7 polimerben a *transz*-kötések aránya 81,8% és 83,8% közé esik a 0 °C és 30 °C közötti hőmérséklet-tartományban. Hasonló *cisz/transz*-kötésarányról számoltak be a  $\text{WCl}_6/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$  katalizátorrendszerrel (84% *transz* szerkezet egyensúlyi polipenténamereknél 0 °C-on).

Jelen tanulmányban a reakció hőmérsékletének a tömeg átlagos molekulatömegre ( $M_w$ ), a szám szerinti átlagos moláris tömegre ( $M_n$ ) és az ezekből számítható diszperzitásra ( $\mathcal{D}$ ) gyakorolt hatását is vizsgáltuk (3. táblázat). Azt figyeltük meg, hogy a polimer molekulatömege jelentősen függ az alkalmazott reakcióhőmérséklettől. Magasabb hőmérsékleten kisebb molekulatömegű polimerek képződését tapasztaltuk. Érdekes módon a 0 °C-on szintetizált polimerek molekulatömege ötször nagyobb volt, mint a monomer és katalizátor molarányából elméletileg számított molekulatömeg. Ez azt jelzi, hogy a láncnövekedési sebesség sokkal nagyobb, mint az iniciációs sebesség, amely gyakran megfigyelhető a **G2**-katalizált ROMP-reakciónál. A  $\mathcal{D}$  értékek viszonylag magasak, 1,7 és 2,1 közötti tartományba esnek. Magasabb reakcióhőmérsékletnél enyhe diszperzitásnövekedés figyelhető meg, amelyet a polimerlánc – magas hőmérsékleten dominánsabb – nemkívánatos keresztmetatézis reakciói okoznak. Hasonló tendenciáról számoltak be a  $\text{W}(\text{CH-}t\text{-Bu})(N\text{-Dipp})(O\text{-}t\text{Bu})_2$  katalizátorrendszer esetében.<sup>56</sup> A 25 °C-on végzett polimerizáció 1,5 – 1,8  $\mathcal{D}$  értékű polipenténamereket eredményezett, azonban alacsony reakcióhőmérsékleten (–40 °C) a képződött polimerek  $\mathcal{D}$  értéke 1,1 – 1,2-re csökkent. Hosszabb reakcióidő mellett a keresztmetatézis reakciók miatt kisebb molekulatömegű, magasabb  $\mathcal{D}$  értékű polimer keletkezett.<sup>56</sup>

**3. táblázat:** A különböző reakcióhőmérsékleten szintetizált polipenténamer (**6**)  $M_w$  és  $\mathcal{D}$  adatai. toluol- $d_8$  oldat;  $[\mathbf{6}] = 2,17 \text{ M}$ ; 0,22 mol% katalizátor (**2**)

t (°C)	t <sub>r</sub> (h)	Konverzió (%)	$M_w^a$ (kDa)	$M_w^b$ (kDa)	$M_w^c$ (kDa)	$\mathcal{D}$
0	2	82,2 ± 1,6 <sup>d</sup>	31,5	25,2	145,4	1,76
0	5	82,4	30,4	25,1	122,3	1,88
10	2	75,1	30,4	22,8	114,7	1,85
20	2	66,2	31,9	21,0	69,6	1,96
30	2	50,0 ± 1,4 <sup>d</sup>	31,9	16,5	31,8	2,07

<sup>a</sup> Számított; <sup>b</sup> számított és konverzióval korrigált; <sup>c</sup> kísérletileg mért adat; <sup>d</sup> négy kísérlet átlaga.



Az alkalmazott katalizátor mennyiségének a hatását is tanulmányoztuk a **6** konverziójára és a **7** tulajdonságaira. A tesztreakciókat 0 °C-on hajtottuk végre toluol-*d*<sub>8</sub> oldatban, állandó kiindulási monomerkoncentráció mellett (2,17 M), mindegyik kísérlet esetében két óra reakcióidővel. Az alkalmazott katalizátor (**G2**) mennyiségének hatását 0,11–1,04 mol% tartományban vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy a polimerek képződésének mértéke és ennek megfelelően a monomer konverziója hasonló volt 0,22 mol% katalizátor koncentráció alkalmazása felett (82,2–83,7%). Ugyanakkor az volt tapasztalható, hogy amennyiben ennél kisebb katalizátor mennyiséget alkalmazunk, több mint két óra reakcióidőre volt szükség az egyensúlyi koncentráció eléréséhez. A vizsgálatok során az is egyértelműen igazolódott, hogy az alkalmazott katalizátorkoncentráció hatással van a képződött polimer molekulatömegére ( $M_w$ ). A legnagyobb polimer molekulatömeget (156,7 kDa,  $\bar{D} = 1,70$ ) 0,54 mol%-os katalizátor koncentráció mellett tapasztaltuk. Érdeemes megemlíteni, hogy ez az érték megközelítőleg 15-szöröse a monomer/katalizátor arány alapján számított és elméleti konverzióval korrigált polimer-molekulatömegnek (10,62 kDa). Szignifikánsan kisebb polimer molekulatömeget (76,3 kDa) és valamivel nagyobb diszperzítást ( $\bar{D} = 1,96$ ) figyeltünk meg 1,04 mol%-os katalizátorarányánál – feltehetőleg a nagyobb mértékű keresztmetatézis mellékreakciók miatt.

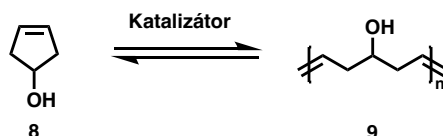
A különböző katalizátorrendszerek aktivitását állandó kiindulási anyag- (**6**, 2,17 M) és katalizátorkoncentráció (0,22 mol%) mellett vizsgáltuk. Mindegyik katalizátorral több mint 70%-os konverzió volt elérhető két óra elteltével 0 °C-on. Alacsonyabb volt a konverzió **G1** katalizátor esetén (70,2%); ugyanakkor hasonló konverziót figyeltünk meg a **G2** és **G3** katalizátor alkalmazásakor (82,2 és 82,4%). Bár az konverziók hasonlóak voltak, a gélesedési idők jelentősen eltértek. A **G1** és **G2** katalizátor esetében a gélesedési idő közel 70 perc volt. Ezzel szemben a **G3** katalizátor alkalmazásakor a gélesedési idő mindössze 5 perc volt. Ez azt jelzi, hogy az egyensúly eléréséhez szükséges idő lényegesen rövidebb a **G3** katalizátorral, mint a **G2** vagy **G1** katalizátorral. A legnagyobb molekulatömegű polimert a **G2** katalizátorral kaptuk (145,4 kDa), 1,76  $\bar{D}$  értékkel, ami összhangban van a rendszer lassú iniciálásával és gyors láncnövekedésével. A **G1** és **G3** katalizátor is kisebb molekulatömegű polimert eredményezett: 87,8 és 68,6 kDa. A  $\bar{D}$  értékek 1,70 (**G1**), 1,76 (**G2**) és 1,89 (**G3**) voltak. A korábbi eredmények azt mutatták, hogy mind a **G1**, mind a **G3** katalizátornak nagyobb az iniciáló sebessége a **6** polimerizációja során, mint a **G2** katalizátoré. Azonban a teljes reakciósebesség lassabb **G1** esetében (feltehetőleg a lassabb láncnövekedési lépések miatt), mint a **G2** vagy **G3** katalizátornál. A korábbi megfigyeléseknek megfelelően úgy tűnik, hogy mind az iniciációs, mind a láncnövekedési lépés gyorsabb, mint a másik két katalizátor esetében. Mivel a szintetizált polimerek molekulatömege ( $M_w$ ) szignifikánsan nagyobbak volt, mint az elméleti értékek, várható, hogy a láncnövekedési

lépés sebessége minden esetben nagyobb, mint az adott katalizátor iniciációs sebessége. A ciklopentén (6) ruténiumkatalizált egyensúlyi polimerizációjának vizsgálta során megállapítottam, hogy nagyobb konverzió figyelhető meg, ha a polimerizációt alacsonyabb hőmérsékleten végezzük. Bár az egyensúly gyorsabb eléréséhez a katalizátor koncentrációjának emelése vagy aktívabb katalizátor alkalmazása kedvez, a 6 egyensúlyi koncentrációját, ahogy az várható volt, csak a reakció hőmérséklete határozza meg (azonos kezdeti monomerkoncentráció alkalmazása esetében). Természetesen a monomer egyensúlyi koncentrációja nem változik nagyobb mennyiségű (2,5-szer vagy 5-ször nagyobb) vagy aktívabb katalizátor (G3) alkalmazásakor. Ezek a tényezők ugyanakkor hatással vannak a polimer molekulatömegére és diszperzitására (Đ). Alacsonyabb katalizátorkoncentráció és alacsony hőmérséklet mellett az egyensúly beállásának ideje hosszabb. Alacsony hőmérsékleten megvalósított polimerizációnál nagyobb konverziót és nagyobb molekulatömegű polimer képződését lehetett megfigyelni kisebb Đ értékek mellett. A polimerekben a *transz* kötési arány 81,8% és 83,8% közé esett. Ez a kis eltérés (amely a kvantitatív <sup>13</sup>C NMR mérési hibán belül lehet) azt jelzi, hogy a *cisz/transz*-arányt nem az alkalmazott reakcióhőmérséklet, hanem az alkalmazott katalizátorrendszer határozza meg a vizsgált 0 – 30°C hőmérséklet-tartományban.

Összefoglalva, a jól definiált szerkezetű, kiemelkedő katalitikus aktivitást és stabilitást mutató, ruténiumalapú katalizátorrendszerek által katalizált 6 ROMP-reakciójában megállapított termodinamikai paraméterek fontosak lehetnek a 7 szerkezettel jellemezhető polipenténamerek méretnövelt, akár ipari mértékű alkalmazásához.

### 5.1.2. JÓL DEFINIÁLT SZERKEZETŰ POLI(VINIL-ALKOHOL) KOPOLIMEREK SZINTÉZISE EGYENSÚLYI GYŰRŰNYITÓ METATÉZIS POLIMERIZÁCIÓVAL (EROMP)<sup>K2</sup>

A ciklopentadiénből (42) előállítható hidroxilcsoporttal funkcionizált ciklopentén (8) ROMP-reakciója egy új, fenntartható alternatíva a ciklopentadién prekursor felhasználására, mivel az különböző, jól definiált szerkezetű poli(vinil-alkohol) (PVA) (9) kopolimerszármazékok előállítását teszi lehetővé (12. ábra).



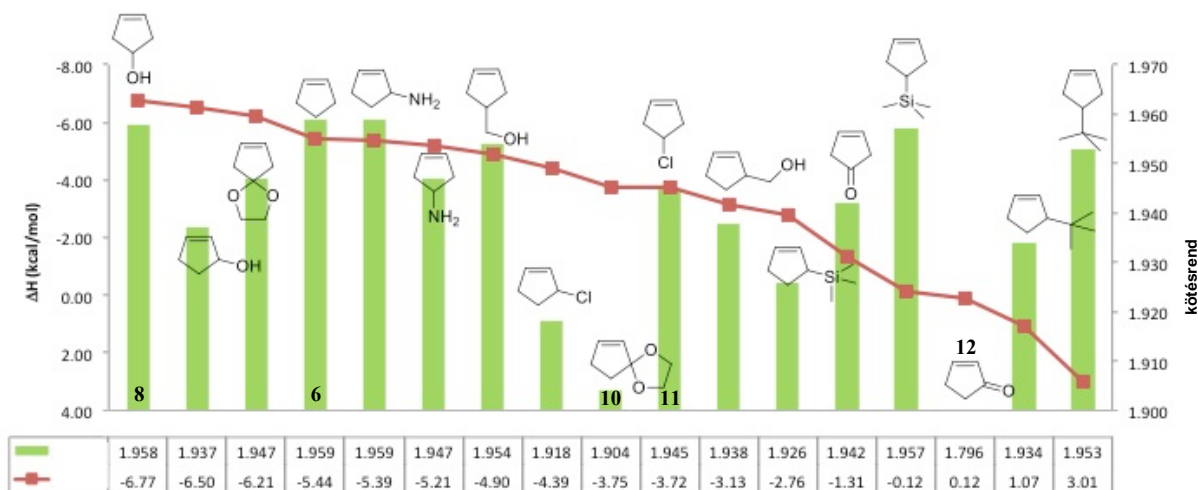
12. ábra. A ciklopent-3-én-1-ol (8) ROMP-reakciója

PVA-származékokat széles körben alkalmazzák, mint ragasztók és környezetbarát, biodegradábilis csomagolóanyagok alapanyagait. A poli(vinil-alkohol) (PVA) kopolimerjei alacsony gázáteresztő (barrier) tulajdonságokkal rendelkeznek többek között ennek is köszönhető széleskörű csomagolóipari alkalmazásuk.<sup>57</sup> A polaritásuk megfelelő hangolásával olyan környezetben lebomló műanyagok állíthatóak elő, amelyekben a termékek védőgáz közegben tárolhatók, megnövelve ezáltal pl. az élelmiszerek eltarthatósági idejét, szavatosságát.<sup>58</sup> Ezen túlmenően ezeknek a hidrofil, szintetikus polimereknek számos orvosi biológiai alkalmazása – akár mint gyógyszerhordozó alapanyag is – ismert. Többek között a gyógyszerhordozó PVA kopolimerek polaritásának finomhangolásával szabályozható akár az adott gyógyszerhatóanyag célzott felszabadítása is.<sup>24</sup> Például az 5-fluorouracil (5-FU) rákellenes szer leadása könnyen szabályozható a vinil-alkohol és az etilén monomerek arányának a módosításával a PEVA kopolimerekben.<sup>59</sup> Ezekkel a polimermátrixokkal például megvalósítható a kemoterápiás hatóanyag tervezett és szabályozott leadása daganatterápiák során. Számos szintézis eljárás ismert az ilyen típusú kopolimereknek az előállítására; ugyanakkor a jól definiált szerkezetű, alternáló polimerek szintézise ritka.<sup>60</sup> E polimereknek az egyik legáltalánosabb előállítási módja a szabadgyökös kopolimerizáció (pl. etilén és vinil-acetát esetén), amely véletlenszerű eloszlású,

<sup>K2</sup> Tuba, R.; Al-Hashimi, M.; Bazzi, H. S.; Grubbs, R. H. "One-Pot Synthesis of Polyvinyl Alcohol (PVA) Copolymers via Ruthenium Catalyzed Equilibrium Ring-Opening Metathesis Polymerization of Hydroxyl Functionalized Cyclopentene" *Macromolecules* **2014**, *47*, 8190. (IF: 5.80)

úgynevezett random polimereket eredményez.<sup>61</sup> Ismert a PVA-kopolimerek szintézise ruténiumkatalizált gyűrűnyitási metatézis (ROMP, 12. ábra)<sup>62</sup> és aciklusos dién-metatézis (ADMET) polimerizációval is.<sup>63</sup>

A ROMP vizsgálatokat megelőzően figyelmünk először a funkcionizált ciklopentén monomerek gyűrűnyitó metatézispolimerizációjára irányult. Ennek során először a DFT-módszer alkalmazásával megbecsültük a különböző funkciós csoportokat tartalmazó ciklopenténszármazékok gyűrűfeszültség-energiáját és kötésrendjét. A gyűrűfeszültségadatok alapján következtettünk az adott szubsztituált ciklopentén monomer ROMP-hajlandóságára. A számításoknak köszönhetően előre tudtuk jelezni, hogy melyek lehetnek azok a monomerek, amelyek kevésbé ROMP-aktívak, illetve melyek azok, amelyek előreláthatólag egyensúlyi polimerizációs reakcióban vehetnek részt normál reakciókörülmények között. A ciklopent-3-én-1-ol (**8**) gyűrűfeszültsége valamivel nagyobbak adódott,  $-28,33$  kJ/mol ( $-6,77$  kcal/mol), mint a **6** vegyületé,  $-22,76$  kJ/mol ( $-5,44$  kcal/mol), míg a kötésrend gyakorlatilag azonos volt (1,958 és 1,959) (13. ábra). Ezért azt feltételeztük, hogy **8** részt vehet egyensúlyi ROMP reakcióban. Amint arra a termodinamikai adatokból is következtetni lehetett, a monomer egyensúlyi koncentrációja  $30$  °C-on alacsonyabb volt **8** esetében (20%), mint a szubsztituátlan ciklopentén (**6**) monomeré (43%). Más, alacsonyabb gyűrűfeszültségű, funkcionizált cikloolefinek, mint például a ciklopent-2-én-1-on-etilén-ketál [**10**,  $-15,69$  kJ/mol ( $-3,75$  kcal/mol)] és a ciklopent-2-én-1-on [**12**,  $0,502$  kJ/mol ( $0,12$  kcal/mol)], ahogy várható volt – hasonló reakciókörülmények között – nem vettek részt ROMP-reakcióban (13. ábra). A 3-klórciklopent-1-én gyűrűfeszültsége hasonló a **6**-éhoz, ami alapján ROMP-aktivitás volt várható. A monomer azonban nagyon instabilnak bizonyult. Alacsony hőmérsékleten ( $-20$  °C) tartva is gyorsan lebomlott – feltehetően sósav szabadult fel a monomerből, és a ciklopentadién savkatalizált reakcióban kationosan polimerizálódott. A termodinamikai vizsgálatokhoz a reakciókat NMR-csőben hajtottuk végre THF- $d_8$ -oldatban, **G2** vagy **G1** katalizátor alkalmazásával,  $10$ – $40$  °C-on. A reakció lefolyását  $^1\text{H}$ -NMR-spektroszkópiával követtük. A **8** monomer katalitikus, egyensúlyi ROMP-reakcióját a **G2** és **HG2** ruténiumkomplex alkalmazásával végeztük (4. táblázat, 14. ábra). Amikor a reakciót  $0$  °C-on hajtottuk végre, csapadékképződés volt tapasztalható, amely a reakcióhőmérséklet  $10$  °C-ra emelésével feloldódott. 60 perc elteltével 90%-os monomerátalakulást figyeltünk meg mindkét katalizátor alkalmazásakor (**6** = 89,8% és **7** = 90,5%). Ezek az értékek 15%-kal nagyobbak, mint a **6** hasonló körülmények között végzett ROMP-reakciójában.<sup>12</sup> A **8** monomer polimerizációja még  $30$  °C-on is 79,5% (**G2**) és 79,8% (**HG2**) konverziót eredményezett.  $30$  °C felett a **HG2** katalizátor bomlása volt tapasztalható. A **G2** katalizátorral végzett vizsgálat  $40$  °C-on a monomerkonverzió további csökkenését mutatta. A konverzió 74,4%-ra csökkent.

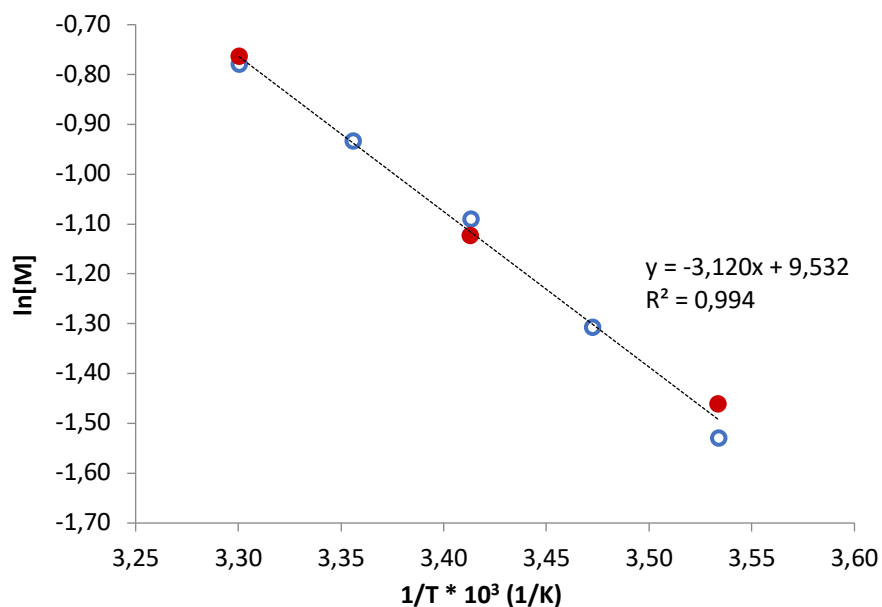


13. ábra. DFT-számítások funkcionális ciklopenténszármazékok gyűrűfeszültség-energiájára kcal/mol-ban (piros négyzet) és kötésrendjére (zöld oszlop). (A kJ/mol értékek 4.184 szorzóval számíthatók)

A **G2** és **HG2** katalizátor által megvalósított **8** monomer egyensúlyi polimerizációs reakciója hasonló termodinamikai tulajdonságokat mutatott (14. ábra). A **HG2** katalizátor esetében, a nagyobb aktivitásnak (nagyobb iniciációs sebességnek) köszönhetően rövidebb idő alatt állt be az egyensúly. A **8** monomer esetében a **HG2** katalizátor alkalmazásával mért entalpia [ $\Delta H = -25.94$  kJ/mol ( $-6.2$  kcal/mol)] 3,34 kJ/mol (0,8 kcal/mol)-al volt alacsonyabb, mint korábban a ciklopentén (**6**) monomer esetében mért érték [ $\Delta H = -22.59$  kJ/mol ( $-5.4$  kcal/mol)]. Ez az eredmény 21%-kal alacsonyabb egyensúlyi monomerkoncentrációnak felel meg a **8**-nál a **6**-hoz képest hasonló reakciókörülmények között.

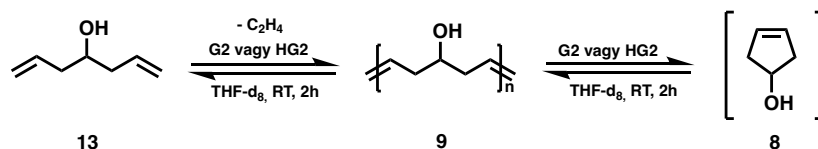
4. táblázat. Ciklopentén (**6**) és ciklopent-3-én-1-ol (**8**) átalakulása és egyensúlyi koncentrációja különböző reakcióhőmérsékleten. A polimerizáció körülményei: THF-*d*<sub>8</sub> oldószer (VT-<sup>1</sup>H NMR), [**6**] = 2,17 M, [**8**] = 2,28 M és 0,23 mol% **G2** és **HG2**. 1 óras reakcióidő elegendő volt arra, hogy minden egyes esetben elérjük az egyensúlyi koncentrációt. (VT-<sup>1</sup>H NMR; 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 °C)

Sor	t (°C)	Katalizátor	[ <b>6</b> ] (M)	Konverzió <b>6</b> (%)	[ <b>8</b> ] (M)	Konverzió <b>8</b> (%)
1	10	<b>HG2</b>	0,544	74,8	0,217	90,5
2	10	<b>G2</b>	0,540	75,1 <sup>12</sup>	0,232	89,9
3	15	<b>HG2</b>	0,629	70,9	0,271	88,1
4	20	<b>HG2</b>	0,711	67,1	0,337	85,2
5	20	<b>G2</b>	0,733	66,2 <sup>12</sup>	0,325	85,7
6	25	<b>HG2</b>	0,816	62,2	0,394	82,7
7	30	<b>HG2</b>	0,920	57,4	0,460	79,8
8	30	<b>G2</b>	1,085	50,0 <sup>12</sup>	0,466	79,5
9	40	<b>G2</b>	-	-	0,582	74,4



**14. ábra.** A **8** monomer egyensúlyi ROMP-reakciójának termodinamikai vizsgálata. THF-*d*<sub>6</sub>; [**8**] = 2,28 M; 0,23 mol% katalizátor **G2** (piros pont) és **HG2** (kék kör). 1 óra reakcióidő (VT-<sup>1</sup>H NMR; 10, 15, 20, 25, 30 °C)

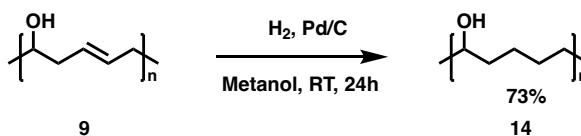
Az entrópia 1,68 J/mol · K (0,4 cal/mol · K) eltérést mutatott a két monomer gyűrűnyitási polimerizációs entrópiájában ( $\Delta S$ ) [**6**:  $\Delta S = -77,40$  J/mol · K (-18,5 cal/mol · K)], illetve **8**:  $\Delta S = -79,08$  J/mol · K (-18,9 cal/mol · K)].<sup>12</sup> A **8** monomert **HG2**-es katalizátor alkalmazásával THF-ben szobahőmérsékleten polimerizáltuk. Amikor a keletkező, halványsárga **8** folyadékot hozzáadtuk a zöld **HG2**-es katalizátor oldathoz, az elegy szinte azonnal narancssárgává és fokozatosan viszkózussá vált. Ezután EVE-t adtunk az elegyhez, majd n-hexánba öntöttük. Egy narancssárga, szilárd polimer keletkezett 76%-os izolált hozammal. Az izolált polimer apoláris oldószerben (toluolban vagy n-hexánban) nem, de poláris oldószerben, mint pl. a metanol igen jól, míg THF-ben és vízben mérsékelten oldódott. A GPC-vizsgálatok viszonylag kis molekulatömegű és viszonylag szűk molekulatömeg-eloszlást, diszperzitást ( $\mathcal{D}$ ) mutattak ( $M_n = 3,8$  kDa;  $\mathcal{D} = 1,57$ ) a hasonló körülmények között előállított polipenténamer (**7**) paramétereire képest ( $M_n = 15,4$  kDa;  $\mathcal{D} = 2,07$ ). A **9**-es polimer <sup>1</sup>H-NMR-spektrumában az olefin protonok kémiai eltolódásában enyhe „upshift” ( $\Delta\delta = 0,10$  ppm) volt megfigyelhető a **8**-as monomer protonjainak kémiai eltolódásához képest. Ez a jelenség korábban ciklopentén (**6**) és polipenténamer (**7**) esetében is megfigyelhető volt ( $\Delta\delta = 0,30$  ppm). A poli(vinil-alkohol-*alt*-propenilén)-ben (**9**) lévő olefin protonok kémiai eltolódása (5,46 ppm) kissé negatív irányba mozdult el a polipenténamerhez (**7**) (5,35 ppm) képest. A *cis*-*transz* olefin kötések arányát kvantitatív <sup>13</sup>C-NMR-spektroszkópiával mértük, és 20:80 *cis*-*transz* szelektivitás volt tapasztalható. Ez összhangban van a **7** polimer szintézisekor tapasztalt *cis*-*transz* aránnyal (18:82).



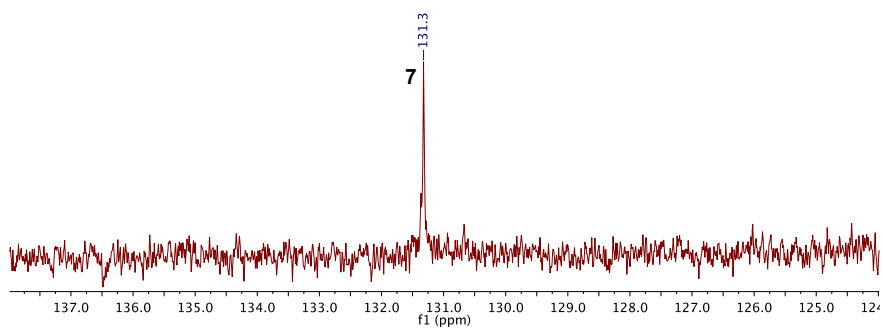
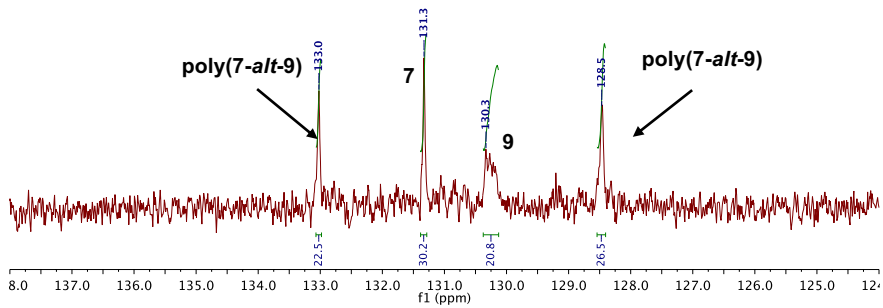
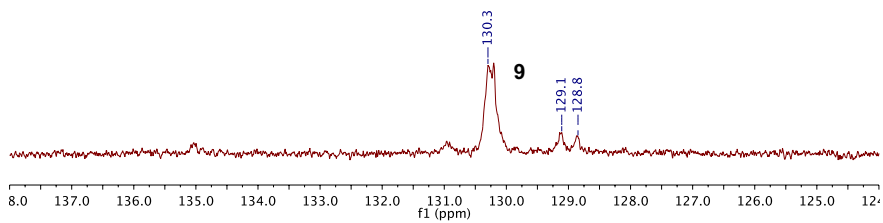
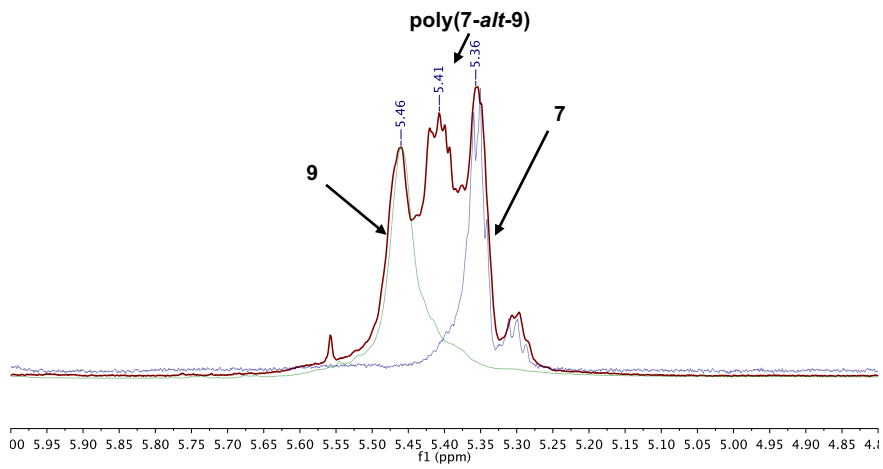
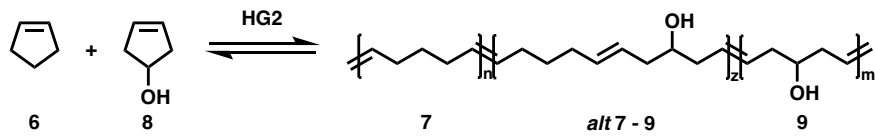
15. ábra. A **9** szintézise hepta-1,6-dién-4-olból (**13**) ADMET-tel,  $[13] = 2,30 \text{ M}$ ,  $27 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $G2 = 0,22 \text{ mol\%}$ , THF- $d_8$ , reakcióidő = 1 óra

A **9**-es polimerek nemcsak ROMP-reakcióval, hanem aciklusos dién-metatézis-polimerizációval (ADMET) is előállítható hepta-1,6-dién-4-olból (**13**).<sup>63</sup> A reakciót gloveboxban, nyitott fiolában, szobahőmérsékleten ( $27 \text{ }^\circ\text{C}$ ) hajtottuk végre. A fiolába **G2** katalizátort, THF- $d_8$ -at, majd egy adag **13**-es monomert mértünk be. Azonnali etilénfejlődés volt tapasztalható. Egy óra reakcióidő után a reakcióelegy  $^1\text{H-NMR}$ -spektroszkópiás vizsgálata alapján megállapítható volt, hogy a reakcióelegy közel 10,7%-ban **13** kiindulási anyagot, 17,9%-ban a **8** gyűrűzárt terméket és 71,5%-ban a **9**-es polimert (71,5%) tartalmazza (15. ábra). A GPC-vizsgálatok alapján kisebb molekulatömeg volt megfigyelhető ( $M_n = 2,8 \text{ kDa}$  ( $\bar{M} = 1,38$ )), mint a **8** vegyület ROMP-reakciója által szintetizált polimer esetében. Ez általánosságban jellemző az ADMET-reakciókra, azaz hasonló reakciókörülmények között alacsonyabb móltömegű polimer képződés tapasztalható.

A **9**-es polimer (ADMET-tel szintetizált) hidrogénezését palládium/C katalizátorral, atmoszférikus nyomású hidrogéngázzal szobahőmérsékleten végeztük (16. ábra). A hidrogénezés befejeződése után a reakcióelegyet forró metanolban szuszpendáltuk, szűrtük, és az oldószert bepárlással vákuumban eltávolítottuk, így poli(vinil-alkohol-*alt*-propilén)-t kaptunk 73%-os hozammal fehér por formájában. A polimer jellemzését  $^1\text{H NMR}$ - és  $^{13}\text{C NMR}$ -spektroszkópiával végeztük: a **9**-es polimer  $\delta = 5,56 \text{ ppm}$  ( $^1\text{H-NMR}$ ) és  $\delta = 130,3 \text{ ppm}$  ( $^{13}\text{C NMR}$ ) olefines csúcsai helyett a hidrogénezett polimerben (**14**) új csúcsok jelentek meg  $1,34$  ( $^1\text{H NMR}$ ) és  $30,8$  ( $^{13}\text{C NMR}$ ) ppm-nél. A  $^{13}\text{C NMR}$ -spektrumban háromféle szén kémiai eltolódást figyeltünk meg  $\text{CD}_3\text{OD}$ -ben, amelyből kettő metilén, míg egy széles csúcs a metin szénatomhoz volt rendelhető. A PVA-kopolimerek takticitását szintén NMR-spektrometriával vizsgáltuk.<sup>64,65</sup> Mivel a csúcsok erősen átfednek a metin szénatom régiójában, a polimerlánc takticitását a szomszédos metilén szén kémiai eltolódásai alapján állapítottuk meg.



16. ábra. A poli(vinil-alkohol-*alt*-propilén) (**14**) szintézise **9** hidrogénezésével



17. ábra. Az 6 és 8 egyensúlyi kopolimerizációs reakcióelegy  $^1\text{H}$  és kvantitatív  $^{13}\text{C}$  NMR spektruma a  $-\text{CH}=\text{}$  régióban.  $[\mathbf{6}] = 1,13 \text{ M}$ ,  $[\mathbf{8}] = 1,14 \text{ M}$ , RT,  $\mathbf{6} = 0,22 \text{ mol\%}$ ,  $\text{THF-}d_8$



Amiya *et al.* beszámolt arról, hogy a metilén szénatom kémiai eltolódási adatai a következő trendet követik:  $\delta_{rr} > \delta_{rm} > \delta_{mm}$  (r: *racemo*; m: *mezo*).<sup>65</sup> A metilénrégió analógiájával (30,9 és 30,8 ppm) az ADMET által szintetizált **9** magasabb *mezo*-takticitásra utal.<sup>66</sup>

Jelentős érdeklődés övezi a finomhangolható polaritású biopolimerek (például gyógyszeradagoló szerek vagy mesterséges szövetek) előállítását lehetővé tevő kémiai eljárásokat. Ilyen, jól definiált, finomhangolt polaritású PVA-kopolimerek állíthatók elő a **8** vagy **13** monomer és a **6** monomer kopolimerizálásával. A **6** és **8** monomereket **HG2**-katalizátor alkalmazásával kopolimerizáltuk THF-*d*<sub>8</sub>-ban, a reakciót <sup>1</sup>H-NMR-spektroszkópiával követtük. A teljes monomer konverzió 68% volt, mely közel áll az (**6** és **8**) monomerek átlagos konverzióihoz (70%), ha azokat 30 °C-on homopolimerizáljuk (korábbi 4. táblázat). Új csúcs volt megfigyelhető 5,41 ppm a **7** (5,35 ppm) és **9** (5,46) homopolimerek mellett. Ezek a csúcsok feltételezéseink szerint az alternáló kopolimer-egységekhez rendelhetők (17. ábra, fent). A reakcióidő meghosszabbításával a blokk- és alternáló polimerek egységeihez rendelhető integrálok aránya nem változott. Hasonló kémiai eltolódásértékek voltak tapasztalhatók a <sup>13</sup>C-NMR-spektrumokon is: két új csúcs jelent meg 128,9 ppm-nél és 133,5 ppm-nél a **7** (131.8 ppm) és a **8** homopolimeregységekre utaló jelek mellett (17. ábra, lent). Amikor a reakcióelegyet n-hexánba öntöttük, a polimer kivált. A kvantitatív <sup>13</sup>C-NMR-vizsgálat szerint a polimer körülbelül 50% alternáló egységekből és 25 – 25% blokkpolimer-egységekből áll. Ez a megfigyelés összhangban van a random kopolimerizációs eljárások során tapasztalt polimerek szerkezeti felépítésével.<sup>67</sup>

### 5.1.3. ÚJRAHASZNOSÍTHATÓ GUMIALAPANYAGKÉNT HASZNÁLHATÓ ELASZTOMEREK SZINTÉZISE EGYENSÚLYI GYŰRŰNYITÓ METATÉZIS POLIMERIZÁCIÓVAL (EROMP)<sup>K3</sup>

Az egyensúlyi polimerizáció előzőekben bemutatott hőmérsékletfüggése lehetővé teszi, hogy 0 °C-on nagy hozammal előállítsuk a polipentenamert, míg a reakcióhőmérséklet 40 °C-ra történő emelésével visszaalakítsuk azt kiindulási monomerjeire. A depolimerizáció teljes mértékben megvalósítható, különösen azért, mert a ciklopentén forráspontja 37 °C, így annak folyamatos kidesztillálásával az egyensúly teljes mértékben a monomer visszaalakulásának az irányába

---

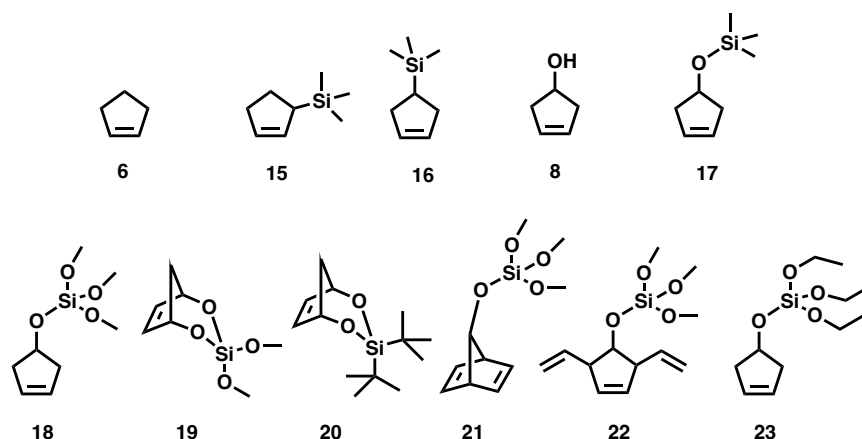
<sup>K3</sup> Tuba, R.; Balogh, J.; Hlil, A.; Barlog, M.; Al-Hashimi, M.; Bazzi, H. S. "Synthesis of Recyclable Tire Additives via Equilibrium Ring-Opening Metathesis Polymerization" *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2016**, *4*, 6090. (IF: 6.37)

tolható el. Az egyensúlyi polimerizáció ezirányú előnyös tulajdonságát kihasználva lehetőség nyílik a polipenténameralapú gumiabroncsok újrahasznosítására. Ez egyben nemcsak a polimer, hanem a gumiban található egyéb komponensek visszanyerésének a lehetőségét is megteremtheti.

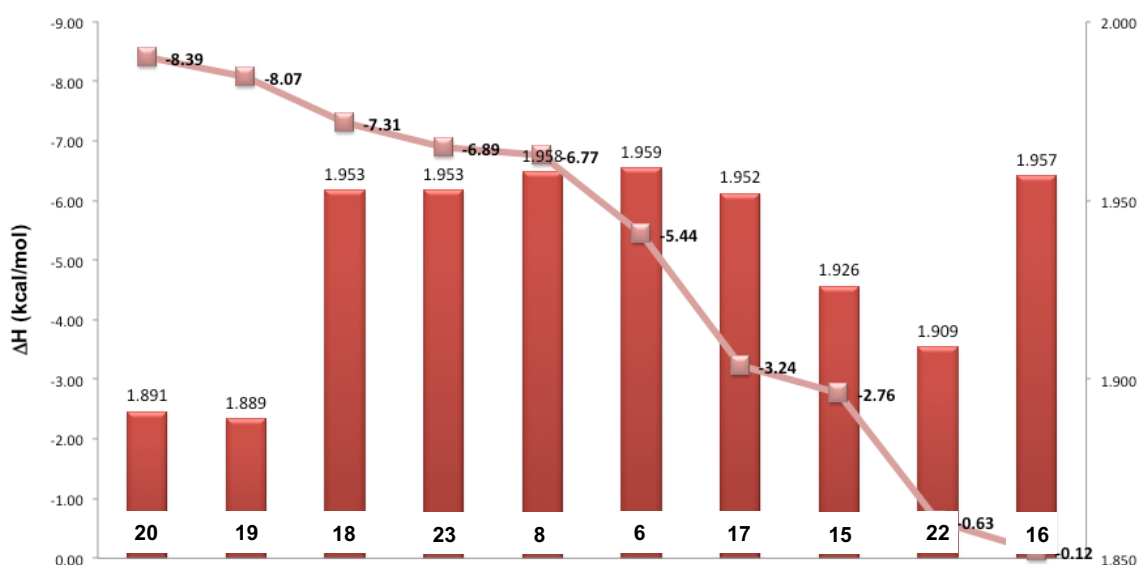
A gumiabroncsok általában különböző komponensek keverékeiből állnak, mint például korom és/vagy szilícium-dioxid, agyag, valamint különböző szerves és szervetlen kompozitok. A mechanikai és fizikai tulajdonságok javítása érdekében acélt és textiliát is tartalmaznak. A gumiabroncsok 45–47%-a általában valamilyen polimerből, 22%-a pedig koromból és/vagy kovasavból áll. A fennmaradó 30% további acél, szövet és adalékanyagok. A szilícium-dioxid és korom kompozit töltőanyagok előnyös tulajdonságai az elasztomerekre jól ismertek. Irodalmi adatokból ismert, hogy a kompozitok tulajdonságaira nagy hatással vannak a kompozit töltőanyag és a polimer felületi kölcsönhatásai.<sup>68</sup>

A szilícium-dioxid töltőanyagok és elasztomerek affinitásának növelése elérhető a polimerlánc sziloxicsoport-funkcionalizálásával. Azt feltételeztük, hogy a részben sziloxicsoportokat is tartalmazó polipenténamerek jobb tulajdonságokkal rendelkező szilícium-dioxid/polipenténamer kompozitokat eredményeznek. DFT elméleti számításokat végeztem annak kiderítésére, hogy melyek azok a sziloxifunkcionált ciklopentén-származékok, amelyeknek akkora a gyűrűfeszültsége, hogy ROMP-, előnyösen eROMP-reakcióban vehessenek részt (18. és 19. ábra).

A DFT-számítások szerint az **17**, **18**, **19** és **23** monomer közepes gyűrűfeszültség-energiával rendelkezik [**17**: -13,56 kJ/mol (-3,24 kcal/mol); **18**: -30,59 kJ/mol (-7,31 kcal/mol); **19**: -33,76 kJ/mol (-8,07 kcal/mol); **23**: -28,83 kJ/mol (-6,89 kcal/mol)], míg a kötésrend 1,952; 1,953, 1,889 és 1,953. Így azt feltételeztük, hogy ezeknek a vegyületeknek az egyensúlyi polimerizációja nagy valószínűséggel megvalósítható. Amint az a 19. ábrán látható, a **18** és **23** monomerek hasonló gyűrűfeszültséggel rendelkeznek. A **20** monomerre számított gyűrűfeszültség a fent ábrázolt ciklopentén származékok közül a legnagyobb, -35,10 kJ/mol (-8,39 kcal/mol). Ez összhangban van Scherman és munkatársai által közölt adatokkal, amely leírja, hogy a **20** vegyület miért polimerizálható könnyen a ROMP-reakcióval.<sup>62</sup> Elméletileg a **21**-ből származó ROMP két lépésben játszódhat le, elágazó polipenténamereket eredményezve. A számítások szerint azonban a **21** monomer második ROMP-lépése valószínűleg nem valósítható meg a kialakult **22** ciklopentén részecskék kisebb gyűrűfeszültsége miatt. Az előállított sziloxifunkcionált ciklopentének ROMP-reakcióit toluolban vagy toluol-*d*<sub>8</sub> oldatban hajtottuk végre 0 °C-on, 0,2 - 0,7 mol% **G2** vagy **HG2** katalizátor koncentráció alkalmazásával. Számításaink alapján azt feltételeztük, hogy a **17** monomer alacsony gyűrűfeszültség-energiája miatt a ROMP-reakció nem, vagy csak kismértékben játszódik le normál reakciókörülmények között.

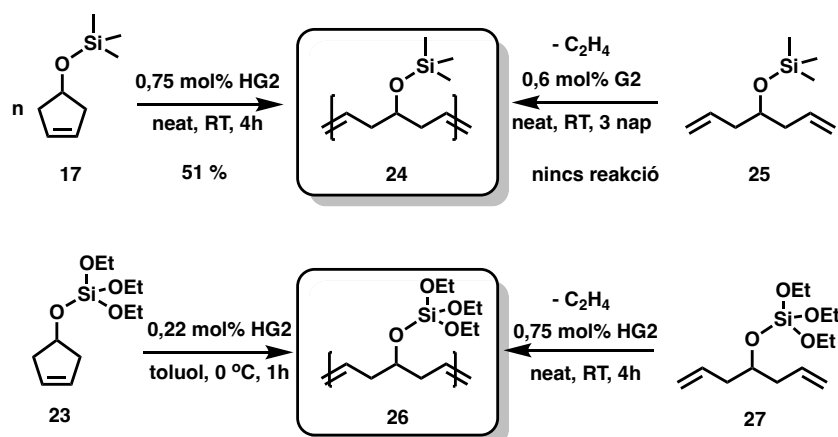


18. ábra. Az elméleti számítások során vizsgált funkcionáliszt ciklopenténszármazékok



19. ábra. Számított gyűrűfeszültségi energiák (rózsaszín) és a kötési rendek (piros) **6, 8, 15-23** monomerekre számítva (**21** = -27,36 kcal/mol). (A kJ/mol értékek 4.184 szorzóval számíthatók)

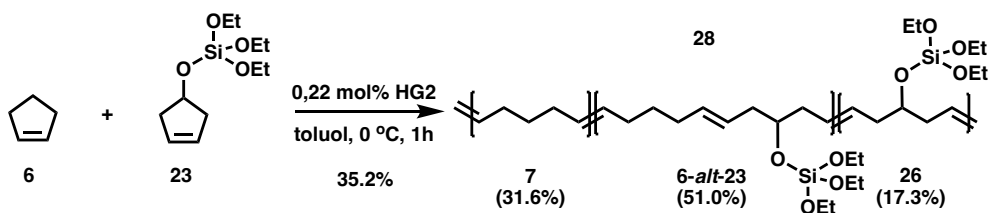
Amikor a **17**-es monomer toluolos oldatához **HG2** katalizátort adtunk, a keverék színe zöldről fokozatosan narancssárgává változott. A színváltozás az aktív katalizátor részecskéinek képződésére utalt, ugyanakkor polimer képződés az  $^1\text{H-NMR}$ -spektroszkópiával nem volt kimutatható. A reakciót ezután megismételtük oldószer alkalmazása nélkül. A keverék színe ebben az esetben is – 15 percen belül – fokozatosan zöldről narancssárgára változott. Ezt követően, 30 perc múlva az elegy viszkozitásának a növekedése volt megfigyelhető, majd 60 perc múlva a folyadék megszilárdult. 3,5 óra reakcióidő után a szilárd polimert feloldottuk  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -ban, és  $^1\text{H-NMR}$ -spektroszkópiával elemeztük. Az  $^1\text{H NMR}$  spektrumban a kémiai eltolódások nagysága és a csúcsok alakja (szélesedése) a polimer (**24**) képződésére utalt.



20. ábra. A **17**, **23**, **25** és **27** vegyületek polimerizációs tesztje (neat: oldószer nélkül megvalósított reakció)

A MeOH hozzáadására a polimer kivált, ezzel egyúttal a polimer könnyen tisztíthatóvá és izolálhatóvá vált. A tisztítási eljárást követően szintelen, viaszos polimert 51%-os hozammal izoláltunk. A **17**-es monomer ciklopenténhez viszonyított alacsony gyűrűfeszültsége miatt [ $-13,56$  kJ/mol ( $-3,24$  kcal/mol)]; **6**;  $-22,76$  kJ/mol ( $-5,44$  kcal/mol)] magasabb monomerkoncentrációra volt szükség a nagyobb polimerhozam eléréséhez (20. ábra).

A **25** aciklusos diénmetatézis polimerizációját (ADMET) hasonló reakciókörülmények között vizsgáltuk **G2** katalizátor alkalmazásával (20. ábra). Megállapítottuk, hogy a polimerizáció sem oldatban, sem oldószermentes környezetben nem játszódik le. Az elegy nem képzett gélt, és a hosszabb reakcióidők (3 nap) alatt sem észleltünk etilénképződést. A számítások alapján a trialkoxiszilán-funkcionalizált ciklopentének gyűrűfeszültség-energiája viszonylag magasabbnak adódott [**18**:  $-30,58$  kJ/mol ( $-7,31$  kcal/mol)] vagy ciklopent-3-én-1-il-trietil-szilikát, [**23**:  $-28,83$  kJ/mol ( $-6,89$  kcal/mol)], mint a (ciklopent-3-én-1-iloxi)-trimetil-sziláné [**17**:  $-13,56$  kJ/mol ( $-3,24$  kcal/mol)]. A számításokkal összhangban azt tapasztaltuk, hogy a **23** monomer alacsonyabb egyensúlyi koncentrációt mutat a nem funkcionális ciklopenténhez képest a ruténiumkatalizált ROMP-reakciókban. A **23**-as monomer ( $2,1$  mol/dm<sup>3</sup> toluolban) polimerizációjával a célpolimert (**26**) jó hozammal (81%) kaptuk. Érdekes módon a **27**-ből nem sikerült ADMET-polimerizációval előállítani a várt polimert. Az elméleti számítások és a kísérleti eredmények mind azt igazolták, hogy a ciklopentényűrű szubsztitúciója jelentős hatással van a gyűrű feszültségre, és így az egyensúlyi monomerkoncentrációra is. Minél nagyobb a gyűrűfeszültség, annál alacsonyabb egyensúlyi monomerkoncentráció volt megfigyelhető. Például az -OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-csoport bevitele (**17**) alacsonyabb gyűrűfeszültséget eredményezett [ $-13,56$  kJ/mol ( $-3,24$  kcal/mol)], aminek eredményeként a ROMP-reakció csak nagy koncentrációban, oldószermentes körülmények között játszódott le.



21. ábra. A **6** és **23** véletlenszerű kopolimerizálása toluolban

Ezzel szemben a már jól ismert 3-hidroxi- (OH) (**8**) vagy a 3-OSi(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-csoportok (**23**) alkalmazása jelentősen megnöveli a gyűrűfeszültséget [−28,33 kJ/mol (−6,77) és −28,83 kJ/mol (−6,89 kcal/mol)] és ezáltal a reaktivitást. Ezeknek eredményeképp nagy (> 80%) konverzió érhető el, hígabb oldatban alacsonyabb hőmérsékleten (0–10 °C).

Korábbi vizsgálataink kimutatták, hogy a **6** és **8** egyensúlyi polimerizációja véletlenszerű eloszlású monomereket tartalmazó polimert eredményez. Általánosságban ez azt jelenti, hogy a képződött kopolimer körülbelül 50% alternáló, valamint 25% **6** és 25% **8** homopolimer-egységeket tartalmaz. A **6** és **23** véletlenszerű kopolimerizációját hasonló körülmények mellett vizsgáltuk (21. ábra). Megállapítottuk, hogy a képződő kopolimer váltakozó **6-alt-23** (51,1%), **7** (31,6%) és **26** (17,3%) egységeket tartalmaz, ami hasonló a **6** és **8** vegyületekből összeálló kopolimer monomereloszlásához.

A termodinamikai vizsgálatok alapján tudjuk, hogy az egyensúlyi polimerizációban képződő polimerek és kopolimerek depolimerizálhatóak ugyanazzal a katalizátorrendszerrel, ha reakciót magasabb hőmérsékleten és/vagy alacsony polimerkoncentrációval hajtjuk végre. Kísérlettel is igazoltuk, hogy nagyobb hígításokban (5 helyett 20 térfogat% polimerkoncentráció) szobahőmérsékleten a polipenténamer rövid időn belül teljesen depolimerizálható ciklopenténné a **G2** komplex alkalmazásával. A **26** és **28** molekulák depolimerizációs reakciója a monomerek teljes visszaalakulásához vezetett az *in situ* <sup>1</sup>H NMR-vizsgálatok alapján. Amennyiben a depolimerizációt nagyobb polimerkoncentrációnál szükséges végrehajtani, akkor az egyensúly, a hőmérséklet 50 °C-ig történő emelésével teljesen eltolható a depolimerizáció irányába. Ha figyelembe vesszük, hogy a **6** forráspontja 44 °C, akkor könnyen belátható, hogy a polipenténamer és azok származékai nagy koncentrációban és magasabb hőmérsékleten (50 °C) gyakorlatilag teljesen depolimerizálhatók, miközben a kiindulási monomer (**6**) könnyen kidesztillálható az elegyből, és ily módon visszanyerhető a reakcióból.

Az 1970-es években végzett vizsgálatok alapján kiderült, hogy azok a gumiabroncsok, amelyek előállításához polipenténamer elasztomereket használtak, tartósabbak voltak (abban az időszakban), mint a butadién- és sztirolalapú gumiabroncsok. A hosszabb élettartam, a jobb

teljesítmény, valamint az újrahasznosíthatóság szempontjából a polipenténameralapú gumiabroncsok sokkal környezetbarátabbnak, fentarthatóbbnak tekinthetők. A polipenténamerek és azok funkcionális származékai kivételes fizikai és mechanikai tulajdonságúak. Széleskörű ipari és kereskedelmi alkalmazásuk a csomagolás, a gyógyászati segédanyagok, a petrokémiai és az abroncsgyártás területén nyithat új perspektívákat.

#### 5.1.4. MAKROCIKLUSOS POLIMEREK ELŐÁLLÍTÁSA GYŰRŰEXPANZIÓS OLEFINMETATÉZIS POLIMERIZÁCIÓVAL (REMP)<sup>K4, K5</sup>

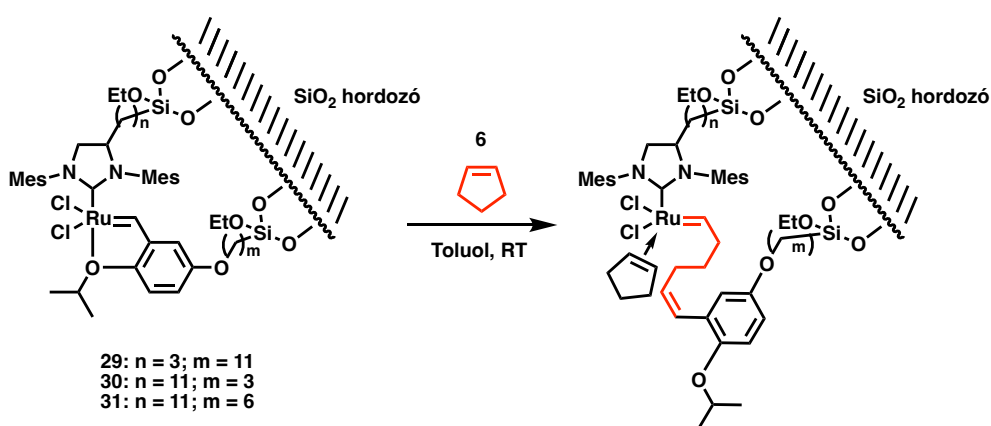
A gyűrűs topológiát mutató polimerek nagy érdeklődést váltottak ki az elmúlt 30 évben. A több mint 20, ismétlődő monomeregységet tartalmazó makrociklusok vagy ciklopolimerek kivételes makromolekuláknak tekinthetők a hőre lágyuló műanyagipari alkalmazások szempontjából, mivel lineáris analógjaikkal összehasonlítva egyedülálló a kémiai stabilitásuk és fizikai tulajdonságaik. Ide tartozik például a nagy hidrodinamikai rádiusz, a nagy funkciós csoport-sűrűség, a jó hőállóság és az alacsony belső viszkozitás.<sup>69,70</sup> Ennek köszönhetően a ciklusos polimerek számos esetben jobb mechanikai tulajdonságúak a lineáris analógjaikhoz képest. Az élettartamuk hosszabb, mert nem tartalmaznak kémiai szempontból érzékeny végcsoportokat. Bár a szintetikus kihívások korlátozzák a ciklikus polimerekkel kapcsolatos alkalmazásokat, a ruténiumkatalizált, ún. gyűrűexpanziós metatézispolimerizáció (Ring Expansion Metathesis Polymerization, REMP) legújabb fejlesztései lehetővé tették a nagy molekulatömegű makrociklusok szintézisét és azok szerkezet-tulajdonság kapcsolatának vizsgálatát. A REMP-reakciókban a polimerképződés egy tranzien, makrociklusos fémkomplexen keresztül megy végbe, amelyben a növekvő polimerlánc mindkét vége a katalizátor centrumához kötődik (22 és 23. ábra).<sup>71</sup>

Ciklopolipenténamer és polihidroxi-analógjának szilícium-dioxid-hordozós **HG2 (29 – 31)** katalizátorral történő szintézisét valósítottuk meg enyhe reakciókörülmények között (22. ábra). A szintézist ciklopentén **(6)** vagy 3-hidroxi-ciklopentén **(8)** egyensúlyi, gyűrűnyitó

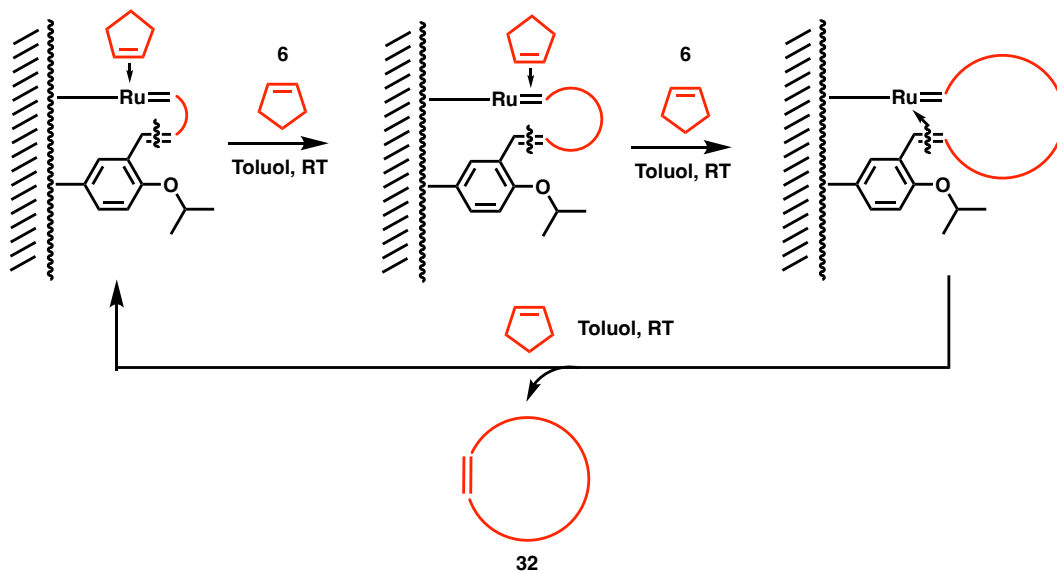
<sup>K4</sup> Tuba, R.; Grubbs, R. H. „Functionalized linear and cyclic polyolefins” US9890239, Benyújtás éve (szabadalom): **2014**, Benyújtás száma: US14915822, Benyújtás országa: Amerikai Egyesült Államok Oltalmi formák (USA szabadalom) Tudományos

<sup>K5</sup> Yoon, K.-Y.; Noh, J.; Gan, Q.; Edwards, J.; Tuba, R.; Choi, T.-L.; Grubbs, R. H. “A scalable and continuous access to pure cyclic polymers enabled by quarantined heterogeneous catalysts” *Nature Chemistry* **2022**, *14*, 1242. (IF: 24.27)

metatézispolimerizációjával (ROMP) toluolos oldatban (20 tömeg%), szobahőmérsékleten hajtottuk végre. A szilikahordozós ruténium katalizátor (**29** – **31**) könnyen elválasztható szilárd–folyadék elválasztással, így az előállított gyűrűs polipenténamer (**32**,  $M_w = 36.0$  kDa,  $\bar{D} = 1,31$ ) tiszta, lineáris polimer és katalizátorszennyeződéstől mentesen kinyerhető (22. és 23. ábra). A katalizátorok akár többször is újrahasznosíthatók. Hasonlóan sikerült makrociklikus polihidroxi-polipenténamereket is előállítani. Mivel a reakció egyensúlyi, a reakciókörülmények módosítása lehetővé teszi a szintetikus gumik könnyű lebontását és a monomerek újrafelhasználását. A ciklopentén forráspontja feletti reakcióhőmérséklet ugyanis lehetővé teszi, hogy a monomer elpárologjon az elegyből, és ezáltal az egyensúly a depolimerizáció irányába tolódjon el.



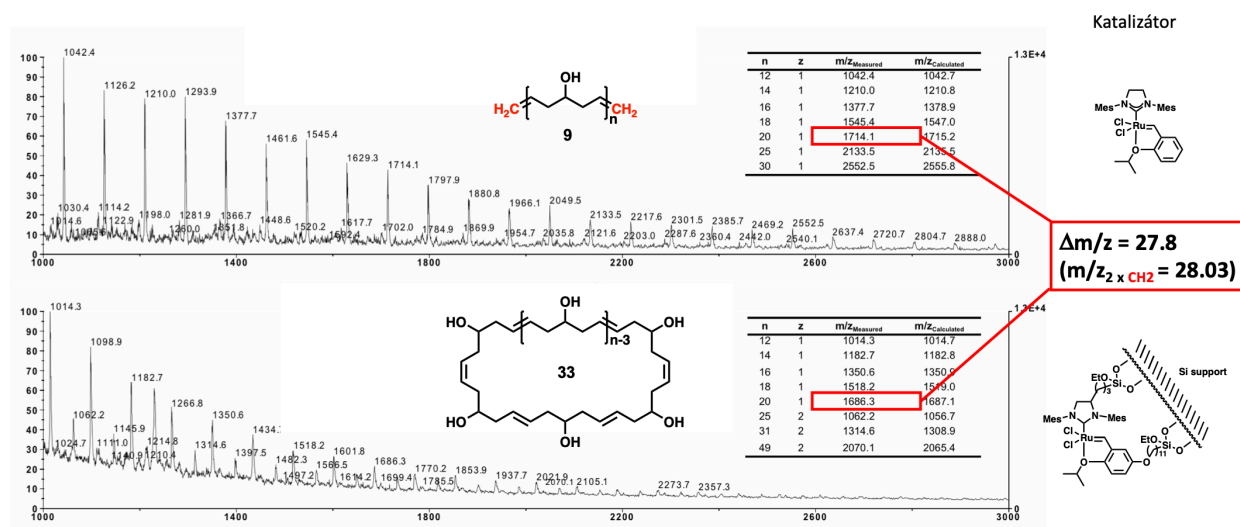
22. ábra. A ciklopolimer szintézisében tesztelt katalizátor, és reakciói ciklopentén (6) monomerrel



23. ábra. A ciklikus polipenténamerek szilícium-dioxid-hordozós, HG2 (**29** – **31**) katalizátorral történő szintézisének általános sémája

A szilícium-dioxid-hordozós katalizátorokkal (**29** – **31**) előállított polipenténamerek ciklikus topológiáját MALDI-TOF tömegspektroszkópiás analízissel is vizsgáltuk. Mivel a nem poláris, nagy molekulatömegű szintetikus polimereket (amilyen a polipenténamer is) nehéz jellemezni MALDI-TOF-technikával, különösen akkor, ha nagy diszperzitással ( $\mathfrak{D}$ ) rendelkeznek, hasonló méretű lineáris és gyűrűs hidroxilcsoporttal szubsztituált analógokat szintetizáltunk. A jól definiált, lineáris hidroxifunkcionalizált polipenténamereket (**9**), a poli(vinil-alkohol-*alt*-propenilén) aciklusos diénmetatézis- (ADMET-) polimerizációval szintetizáltam **G2** katalizátor alkalmazásával ( $M_n = 2,79$  kDa;  $\mathfrak{D} = 1,38$ ).

A hidroxi-funkcionalizált makrociklusos polipenténamer (**33**) szintézisét szilícium-dioxid-hordozós **30**-as katalizátorral végeztük a lineáris analógjának szintéziséhez hasonló reakciókörülmények között. Az izolált halványsárga polimer korlátozott THF-oldhatósága nem tette lehetővé a GPC-analízist, azonban a MALDI-TOF jellemzése könnyen megvalósítható volt (24. ábra). A MALDI-TOF spektrumok összehasonlítása egyértelműen azt mutatja, hogy a lineáris polimerek  $m/z$  értéke kb. 27,8 g/mol értékkel magasabb, mint a makrociklusos megfelelője. Ez a különbség arra utal, hogy a lineáris polimeren jelen lévő két  $\text{CH}_2$  végcsoport (pontos tömeg  $m/z = 28,03$ ) hiányzik a ciklusos polimerből. A makrociklusos polimer tömegspektrumában két látszólagos csúcseloszlás található. A fő csúcs az egyszerűen pozitív töltésű deszorbeált láncokat jelzik ( $z = 1$ ), míg a kisebb csúcsok a kétszeresen pozitív töltésű ( $z = 2$ ) makrociklusos polimerek lehetnek (24. ábra).



**24. ábra.** Lineáris (felső) és ciklikus (alsó) hidroxi-funkcionalizált polipenténamerek MALDI-TOF-tömegspektruma. A táblázatok a lineáris és makrociklusos sorozatokat mutatják (pl. makrociklusos  $[20n + \text{Li}]^+$  mért: 1686,3 Da; számított: 1687,1 Da) (Si support = szilícium-dioxid-hordozó)



Összefoglalva megállapítottuk, hogy a ciklopentén gyűrűnyitó metatézispolimerizációja szilícium-dioxid-hordozós katalizátorok (29 – 31) alkalmazásával mérsékelt molekulatömegű makrociklusos polipenténamereket eredményez. A makrociklusos polipenténamer mért molekulatömege egy nagyságrenddel kisebb volt, mint a számított érték. A szilícium-dioxid-hordozós katalizátorok újrahasonosíthatók a képződő polimer minőségének csökkenése nélkül (40 mg 30 felhasználásával 600 mg ciklopolipenténamer szintetizálható). A szilícium-dioxid-hordozós katalizátorok által nyújtott topológiai szabályozás megnyitja az utat a hatékony gyűrűs polimerek szintéziséhez, és ezáltal lehetővé teszi azok ipari szintű megvalósításának a kidolgozását.

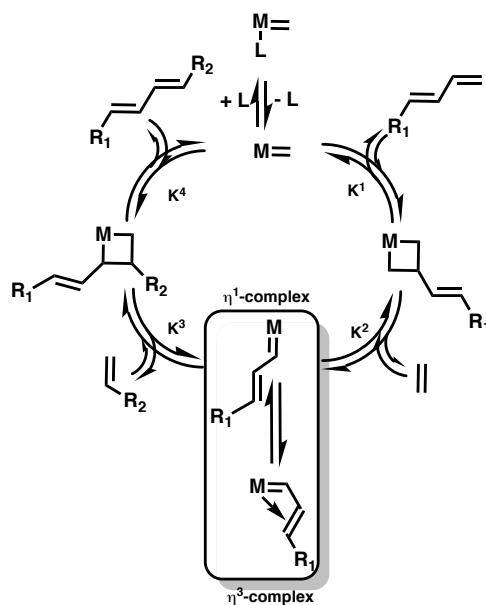
### 5.1.5. KONJUGÁLT POLIOLEFINEK METATÉZISE

Az egyik feltörekvő kutatási terület az alacsony hozzáadott értékű megújuló, esetleg fosszilis alapú nyersanyagforrások értéknövelő átalakítása. Ide tartozik például a konjugált kettőskötésrendszereket tartalmazó, alacsony hozzáadott értékű alapanyagok értékesebbé tétele. Ezek a vegyi anyagok a konjugált elektronrendszereik miatt nem, vagy csak nehezen alakíthatók át hasznosabb terméké, ezért gyakran alacsony hozzáadott értékű vegyületekként vannak számontartva (nagy részüket újra krakkolják vagy hőtermelés céljából elégetik). Különösen igaz metatézisreakciók útján történő átalakításukra, mivel a rendelkezésre álló olefinmetatézis katalizátorrendszereket – az irodalmi adatok alapján – nem optimalizálták konjugált szubsztrátokra. A ruténiumalapú olefinmetatézis katalizátorrendszerek ezirányú vizsgálata megoldást kínálhat az alacsony hozzáadott értékű, konjugált kettőskötést tartalmazó vegyipari alapanyagok értéknövelő átalakítására.

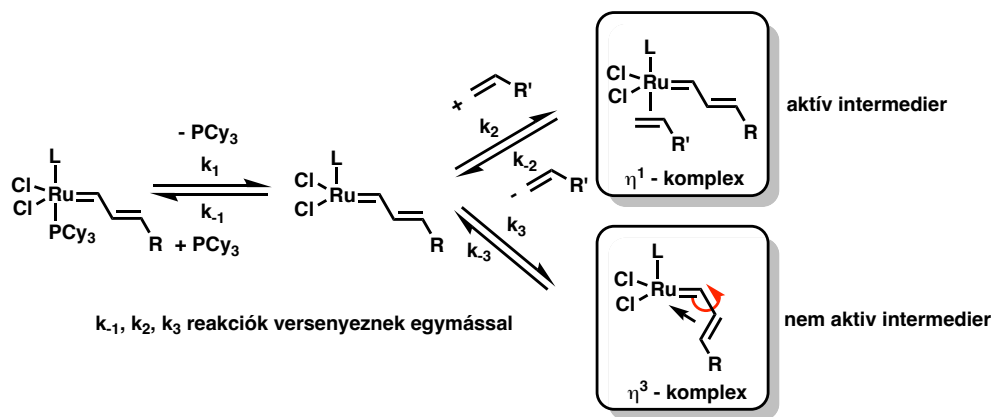
A „zöld” hulladékok és melléktermékek alapanyagként történő felhasználását konszenzus övezi a környezetbarát és fenntartható fejlődés politikájában. A megújuló nyersanyagforrások átalakítása, továbbá az alacsony hozzáadott értéket képviselő petrokémiai melléktermékek hasznosítása katalitikus olefinmetatézis reakciókkal egy feltörekvő alternatíva a fenntartható és előremutató kémiai eljárások kifejlesztéséhez. Bár a szakirodalomban található néhány példa a konjugált diének vagy poliének metatézisére,<sup>72</sup> a konjugált rendszerek metatézisének számos alkalmazási területe maradt kihasználatlan. Ennek oka elsősorban az, hogy megalapozatlanul feltételezik, hogy a rendelkezésre álló metatéziskatalizátorok konjugált kettőskötés-toleranciája korlátozott. Általános az a nézet, hogy a konjugált olefinek esetén a csökkent metatézisaktivitás feltételezhetően a katalitikus ciklusban a  $\eta^1$ -allilcsoportokon keresztül képződő kevésbé reaktív és bomlékony  $\eta^3$ -allil-csoportok képződéséhez köthető (25. és 26. ábra). Azt feltételezik, hogy ez

a nem kívánt mellékreakció csökkenti a napjainkban ismert olefinmetatézis katalizátorrendszerek aktivitását.<sup>73</sup> Részletes tanulmány azonban eddig még nem készült a jelenleg rendelkezésre álló katalizátorrendszerek hatékonyságáról a konjugált vegyületek olefinmetatézis reakcióira. Először meg kell értenünk a katalitikus ciklus elemi lépéseit. Az a feltételezés, hogy a katalitikus ciklusban két reakció lépés verseng: (1) az olefines szubsztrát koordinációja és (2) a  $\eta^3$ -allil-ruténium részecskék kialakulása egy molekulán belüli átrendeződés során. Ez a verseny minden bizonnyal kihat az aktív intermedierek pillanatnyi koncentrációjára, csökkentve ezáltal a katalitikus hatékonyságot (26. ábra).

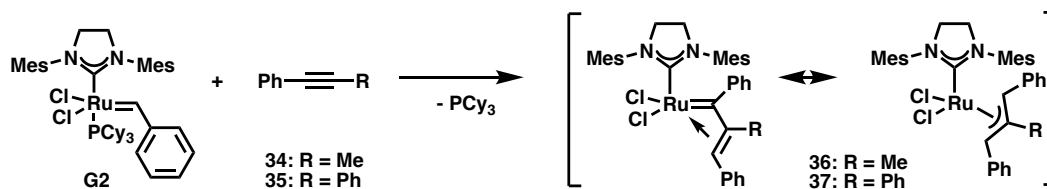
Bizonyos ruténium- $\eta^3$ -allil rendszerek létezését Robert H. Grubbs és kollégái már leírták. A képződött  $\eta^3$ -allil-ruténium komplexek (36, 37) ugyanakkor nem konjugált olefin metatézis reakciója során képződtek, hanem **G2** katalizátor és az acetilén (34, 35) reakciójában (27. ábra). Az így képződött  $\eta^3$ -allil specieszek magas (140 °C-os) termikus stabilitást mutattak. Katalitikus aktivitás nem volt tapasztalható, ami arra engedett következtetni, hogy a  $\eta^3$ - $\eta^1$ -allil-ruténiumkomplexek között egyensúlyra vezető átalakulása még erélyesebb reakciókörülmények között sem valószínű.<sup>74</sup>



25. ábra. A konjugált olefinek metatézisének feltételezett katalitikus ciklusa



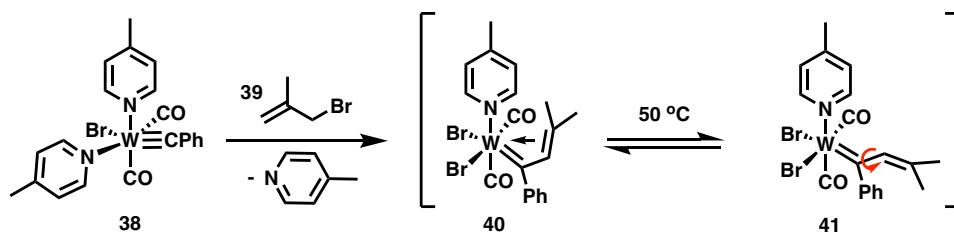
26. **ábra.** Versengő reakciók a katalitikus ciklus során képződő 14 elektronos  $\eta^1$ -allil-csoportot tartalmazó ruténium intermedieren keresztül



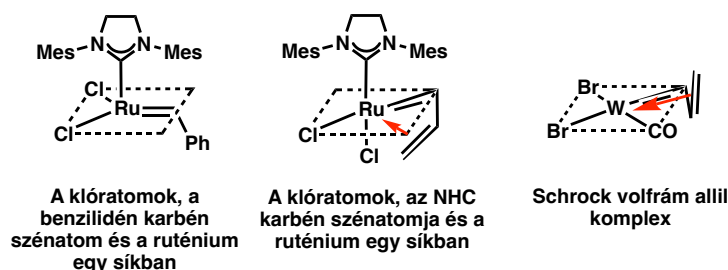
27. **ábra.** NHC  $\eta^3$ -allil ruténiumkomplexek képződése

Az izolált  $\eta^3$ -allil-ruténiumkomplexek (**36**, **37**) röntgenszerkezeti elemzéséből kiderült, hogy a klóratomok ruténiumatom körüli elrendeződése eltér a megszokottól. Az egyik klór majdnem merőleges a Cl-Ru=CR'R'' síkra (29. ábra, középső), gyakorlatilag a ruténium az NHC-ligandum karbén szénatomjának kötésével egy egyenesbe esik. Az aktív ruténium olefinmetatézis-katalizátorok esetében ugyanakkor a klóratomok téréllása teljesen más elrendeződést mutat. E szerint a két klóratom a ruténiummal, valamint a benzilidén csoport karbén szénatomjával alkot egy síkot (Cl<sub>2</sub>Ru=CH-) (29. ábra, balra). Ezekből a vizsgálatokból arra lehet következtetni, hogy a bemutatott  $\eta^3$ -allil-ruténiumkomplexek esetében a kialakult stabil  $\eta^3$ -allilruténium-struktúra jelentősen megváltoztatja komplex térszerkezetét, amelyből az aktív részecske nem tud kialakulni. Feltételezhetően katalitikus aktivitást akkor lehetne elvárni, ha a  $\eta^3$ -allil-ruténium kötés gyengébb lenne, a szerkezet átrendeződhetne és a  $\eta^3$  és  $\eta^1$ -allil-ruténiumkomplexek egyensúlyban kerülnének egymással a reakció során.

A Schrock-féle katalitikus rendszerekben alkalmazott volfrámkomplexek allilszármazékai szintén ismertek, és néhányukról leírták, hogy dinamikus intramolekuláris átrendeződésre képesek (28. ábra).<sup>75</sup>



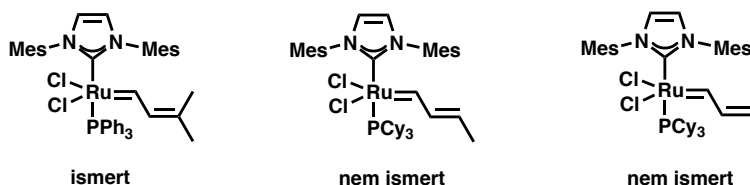
28. ábra. A Schrock  $\eta^3$ -allil volfrámkomplexek (40, 41) előállítás és dinamikus viselkedése



29. ábra. Az allilcsoportok térbeli elhelyezkedése a ruténium- és volfrám alapú olefinmetatézis-katalizátorok esetében

A VT (variable temperature – változó hőmérsékletű)-NMR-vizsgálatok azt mutatták, hogy 50 °C-on a  $\eta^3$ -allil rendszerek (40) átalakíthatók  $\eta^1$ -re (41). A röntgenszerkezet vizsgálatokból az is kiderült, hogy a W=C és az allil C=C kötések nem esnek egy síkba (29. ábra, jobbra), szinte egymásra merőlegesek, ezért a klasszikus  $\pi$ -allil típusú elektronok delokalizációja nem tud kialakulni. A szerzők ezt a szokatlan  $\eta^3$ -allil  $\leftrightarrow$   $\eta^1$ -allil-konverziót gyenge fém-vinil kölcsönhatással magyarázták. A  $\eta^3$ -allil-ruténium-komplex részletes szerkezeti elemzése alapján arra lehet következtetni, hogy a karbén kettős kötés és az allilkötés szinte egy síkba esik, ami ideális a  $\pi$ -allil-delokalizációhoz – szemben a volfrámkomplexszel (29. ábra). Ez magyarázatot adhat arra, hogy miért nem figyelhető meg magas hőmérsékleten sem az  $\eta^3$  –  $\eta^1$  allilkötés disszociációja a ruténium-allilkomplexnél, noha ez a volfrám-allilkomplexeknél könnyen megvalósul.

A sztérikus hatások szerepét jelzi, hogy a 4-metilpenta-1,3-diénszármazék 1-allil-Ru-NHC komplexe ismert, amely katalitikus aktivitást is mutat.<sup>76</sup> Hasonló komplexek, amelyek penta-1,3-diénből vagy butadiénből levezethetők, nem ismertek (30. ábra). Feltehetőleg az allilcsoportok kevésbé jelentős térigénye miatt az aktív specieszből instabil, katalitikusan inaktív  $\eta^3$ -allil-komplex képződik, amely normál reakciókörülmények között elbomlik. Azt feltételezik, hogy ha az allilkötés feszültté válik, akkor a  $\pi$ -allil delokalizáció kevésbé lesz preferált. Ebben az esetben a vinilkötés koordinációja gyenge lesz, a katalizátor dinamikus marad, és a szubsztrát olefin koordinációs lépése versenyképes marad az allilcsoport koordinációjával és így a katalitikus ciklus nem áll le.



30. **ábra.** A  $\eta^3$ -allil-Ru-NHC komplexek általános szerkezete levezethető a 4-metilpenta-1,3-diénből (ismert), az 1,3-pentadiénből és a butadiénből (nem ismert)

### 5.1.5.1. HEXÁN-1,6-DIOL ÉS BUTADIÉN SZINTÉZISE PETROLKÉMIAI MELLÉKTERMÉKBŐL<sup>K6</sup>

A petrokémiai ipar továbbra is hatalmas kihívásokkal néz szembe napjainkban a termékfejlesztés és a diverzifikáció, valamint a fenntarthatóság által nyújtott kihívások miatt is. Három évtizeddel ezelőtt például a műanyaggyártás szinte kizárólag etilénen, propilénen és az aromás BTX-frakciókon alapult.<sup>77</sup> A finomítókat kifejezetten ezekre a vegyületekre optimalizálták. A C4 és C5 olefin- és diénáramok komponenseit alacsony értékű intermediereknek tekintették, és jellemzően a vízgőzös pirolízis üzemekben újrahasznosították azokat a könnyű olefinek hozamának növelése érdekében. A butadién (BD) felhasználása azonban napjainkban egyre nagyobb teret kap számos, kereskedelmi forgalomban kapható polimer, mint például sztírol-butadién kaucsuk (SBR), a polibutadién kaucsuk (PBR), az akrilnitril-butadién-sztírol (ABS) gyanták, a sztírol-butadién (SR) latex és egyéb anyagok előállításában. Az előállított BD nagy részét a vízgőzös benzin- és/vagy gázolajpirolizáló üzemek C4-anyagáramából (kb. 5% BD) extrakcióval nyerik ki.<sup>78</sup> A BD-t más, nem széles körben alkalmazott technológiákkal is elő lehet állítani, például bután dehidrogénezésével.<sup>79–81</sup>

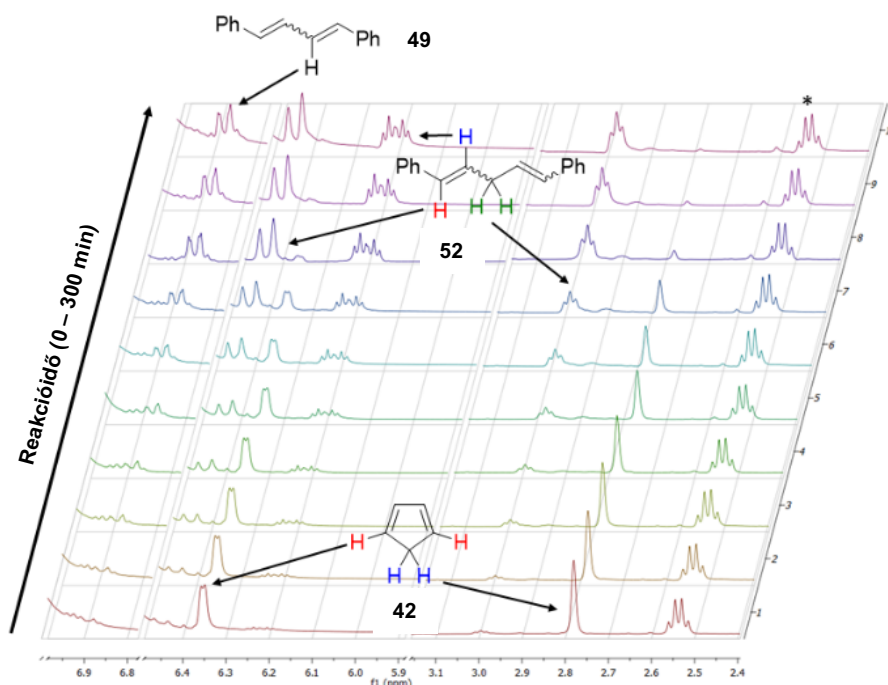
Egy másik feltörekvő terület a hexán-1,6-diol előállítása, amely intermedier terméként alkalmazható poliuretánok, akrilátok, poliészterek, poliolkok (például propilén-oxiddal reakcióban), bevonatok és lágyítók előállításában.<sup>82</sup> A hexán-1,6-diol piacát 2016-ban 730 millió USD-ra becsülték, amely 2021-re 1 milliárd USD fölé nőtt.<sup>83</sup> Ez a köztitermék nemcsak nagy értékű építőelem a fent említett kereskedelmi polimerekben, de heterogén Pt-, Au- és Pd-alapú katalizátorrendszer katalizált aerob oxidációval adipinsavat is elő lehet belőle állítani.<sup>84</sup>

A ciklopentadién (42) a petrokémia vízgőzös szénhidrogénpirolízis C5 frakciójában közel 20%-ban van jelen. Alkalmazási területe rendkívül szűk területet fed le; ezért alapvetően alacsony

<sup>K6</sup> Turczel, G.; Kovács, E.; Cszizmadia, E.; Nagy, T.; Tóth, I.; **Tuba, R.** "One-pot Synthesis of 1,3-Butadiene and 1,6-Hexanediol Derivatives from Cyclopentadiene (CPD) via Tandem Olefin Metathesis Reactions" *ChemCatChem*. **2018**, *10*, 4884. (IF: 4.50)

hozzáadott értékű vegyipari alapanyagként tartják számon. Feltehetően instabilitása miatt (a ciklopentadiénből Diels-Alder (DA)-reakcióban diciklopentadién képződik) a **42** olefinmetatézis reakcióját még nem vizsgálták, holott az etilénnel történő gyűrűnyitó keresztmetatézise nagyobb hozzáadott értékű vegyi anyagokat, például butadiént és propilént eredményezhet. Kísérleteink során megfigyeltük, hogy szobahőmérsékleten a dimerizációs reakció sebessége oldatfázisban a metatézis reakciókhoz képest viszonylag lassú. Az előkísérleti vizsgálatok azt igazolták, hogy a **42** gyűrűnyitó keresztmetatézis-reakciója (ROCM) ruténiumalapú katalizátorrendszerek alkalmazásával körülbelül két nagyságrenddel gyorsabb, mint a DA dimerizációé. A **42** gyűrűfeszültsége közepes nagyságú, hasonló a ciklopenténeéhez,  $-22,89$  kJ/mol ( $-5,47$  kcal/mol), amely alapján egyensúlyi, gyűrűnyitási keresztmetatézis-reakciókat (ROCM) valószínűsítettünk.

Az előkísérletek során a **42** ROCM reakcióját *cisz*-sztilbénnel (**43**) vizsgáltuk  $25$  °C-on. A **43** ideális választás, mert reakciója **G2** katalizátorral benzilidén intermediereket eredményez, és így a reakció nem vezet katalitikusan kevésbé aktív köztitermék képződéséhez. Azt feltételeztük, hogy a **42** és a **43** közötti ROCM reakció sebességét és a konverziót csak a **42** határozza meg. Az ROCM reakció során 8-szoros moláris felesleget alkalmaztunk a **43** vegyületből, amely négyszeres feleslegnek felel meg **42** kettős kötéseire számítva. A szubsztrátkeverék ROCM reakciójának vizsgálatát **HG2** katalizátor jelenlétében  $25$  °C-on toluol- $d_8$  oldatban (5 V%), *in situ*  $^1\text{H-NMR}$ -spektroszkópiával követtük (31. ábra).

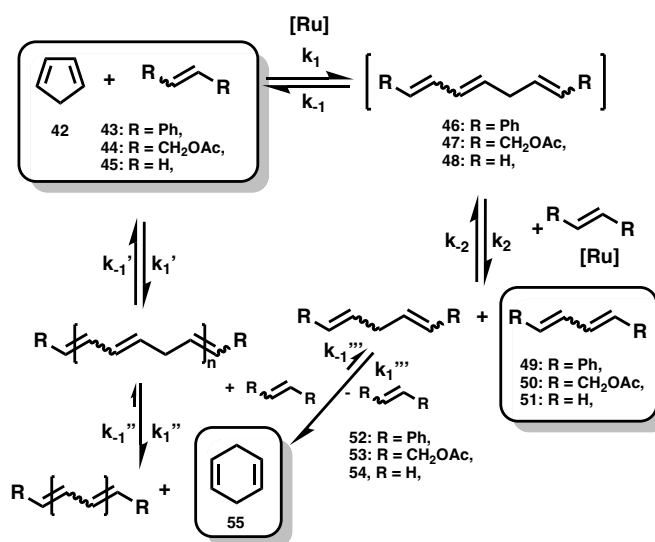


31. ábra. A **42** ROCM *in situ*  $^1\text{H-NMR}$ -vizsgálata **43** modellvegyülettel. (Toluol- $d_8$ , 5 V% (0,543 M), szobahőmérséklet, **HG2** 1 mol%, **43** (4,34 M, 8 ekvivalens, négyszeres felesleg **42** kettős kötéseire számolva).

\*Etilbenzol, belső standard

Ahogy az várható volt, viszonylag gyors ( $r = 7,8 \cdot 10^{-5}$  1/s) ROCM reakciósebességet figyeltünk meg, miközben Diels-Alder-termék képződése nem volt tapasztalható. A **42** konverziója megközelítette a 100%-ot. Az *in-situ* NMR-vizsgálat (31. ábra) alapján a feltételezett termékek, az 1,4-difenil-buta-1,3-dién (**49**) és az 1,5-difenil-penta-1,4-dién (**52**) képződése volt tapasztalható nagy hozammal (**49**: 77%, **52**: 80%). A könnyebb kimutathatóság érdekében végrehajtott hidrogénezést követően a GC-MS-vizsgálat igazolta, hogy kis mennyiségű hidrogénezett homológok is megjelentek (C6 és C8-C14) csökkenő integrálterületekkel, amelyek a reakciótermékek további, saját magukkal bekövetkezett keresztmetatézisükből származhatnak.

A **43** vegyülettel végzett sztöchiometrikus kísérletek során néhány primer termék – többek között (1,7-difenilhepta-1,3,6-trién)dibenzol (**46**) és homológjainak – képződését mutattuk ki. Csapadékképződés is megfigyelhető volt, amely a **42** oligomerizációs reakciójára utal. Hosszabb reakcióidő esetén azonban jelentős mennyiségű (42%) ciklohexa-1,4-dién képződése (**55**) volt megfigyelhető. Hipotetikusán az **55** a **42** oligomerek önmetatézisével vagy **52** önmetatézisével képződhet (32. ábra.). Ez a megfigyelés arra enged következtetni, hogy azonos koncentrációk esetén a másodlagos metatézislépés feltehetőleg gyorsabb, mint a primer reakció sebessége ( $k_2 > k_1$ ). Az **55** molekula képződése lassú. Mindezeket túl elméleti számítások szerint a másodlagos metatézis termékek (**49** és **52**) termodinamikai stabilitása nagyobb az elsődleges részecskékhez képest (**46**).



32. ábra. **42** átalakítása ROCM-reakcióval Grubbs-katalizátorrendszerrel

A **42** *cisz*-stilbénnel (**43**) lejátszódó metatézisének vizsgálata után a figyelmünk a nagy hozzáadott értéket képviselő vegyipari alapanyagok, mint például a hexa-2,4-dién-1,6-diil-diacetát (**50**) (hexán-1,6-diol prekursora) és buta-1,3-dién (**51**) szintézisére irányult. A reakciókat 25 °C-on, kereskedelmi forgalomban kapható **G2**, **G3** és **HG2** katalizátor (0,05 és 1 mol%) alkalmazásával, **42** 5 V% toluolos oldatában (0,543 M) *cisz*-butén-diol-diacetát (**44**) és etilén (**45**) alkalmazásával (4. és 5. táblázat) valósítottuk meg. A **42** teljes átalakulását és **50** valamint **53** képződését tapasztaltuk jó hozammal (67% és 68%) három óra alatt (4. táblázat, 5. sor), 1 mol% **G3** katalizátorkoncentrációt és a keresztkötő ágensből nyolcszoros felesleget használva. Hasonló hozamok voltak tapasztalhatóak **HG2** katalizátor használata esetén is (68% és 61%).

A **G2** katalizátor valamivel kisebb konverziót (84%) és termékhozamot (59% és 52% **50** és **53** esetén) eredményezett, mint a korábban alkalmazott katalizátorok. A hidrogénezett reakcióelegy GC-MS-vizsgálata azt mutatta, hogy az **50** és **53** vegyületek homológ származékai kisebb mennyiségben képződnek. A kísérletek 0,05 mol% katalizátormennyiséggel történő reprodukciója során a **42** vegyület nagy konverzióját tapasztaltunk (akár 91%), és viszonylag magas TON-számokat (940–1180). A reakcióelegy hidrogénezését szokásos eljárás szerint hajtottuk végre, hexán-1,6-diol-diacetátot (**56**) és heptán-1,7-diol-diacetátot (**57**) kapva kvantitatív hozamokkal.

**4. táblázat.** A CPD konverziója és az **50** valamint **53** vegyületek hozama szobahőmérsékleten a kereskedelemben kapható Grubbs-katalizátorrendszerek alkalmazásával (toluolos oldat, 5 V% CPD (0,543 M), 3 óra, a hozamokat <sup>1</sup>H NMR-rel határoztuk meg)

Sor	Katalizátor	Kat. (mol%)	<b>44</b> ekv. <sup>[b]</sup>	<b>42</b> konv. (%)	<b>50</b> (%)	<b>53</b> (%)	TON ( <b>50</b> )
1 <sup>[a]</sup>	<b>G3</b>	1	1	77	~6	~20	~6
2 <sup>[a]</sup>	<b>G3</b>	1	2	88	~8	~21	~8
3	<b>G3</b>	1	4	97	24	31	24
4	<b>G3</b>	1	6	>98	48	58	48
5	<b>G3</b>	1	8	>98	67	68	67
6	<b>HG2</b>	1	8	>98	68	61	68
7	<b>G2</b>	1	8	84	59	52	59
8	<b>G2</b>	0,05	8	74	47	44	940
9	<b>G3</b>	0,05	8	90	59	57	1180
10	<b>HG2</b>	0,05	8	91	56	57	1120

[a] Az **50**-ös és **53**-as hozamokat a GC-MS (TIC) alapján becsültük; [b] mólekv./mol **42**.



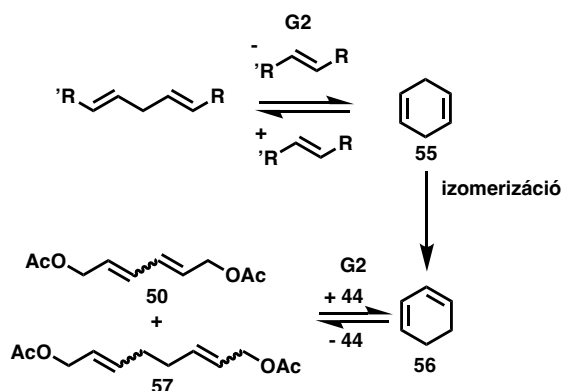
Amikor a reakciókat 0,01 mol%-os katalizátor koncentráció mellett végeztük, alacsony **42** konverziót és csak nyomokban keletkezett reakciótermékeket figyeltünk meg. Sztöchiometrikus mennyiségű **44** hozzáadásával 77%-os **CPD**-konverzió volt tapasztalható, amelynek során a primer metatézis termék (**47**) mellett **50** valamint **53** termékek is keletkeztek kis hozammal (6% és 20%) (4. táblázat, 1. sor). Mindezek mellett csapadékkiválás volt megfigyelhető. Hosszabb reakcióidőt alkalmazva (24 óra) jelentős mennyiségű **55** (40%) képződését és teljes **42** konverziót tapasztaltunk. A **44** feleslegének fokozatos növelésével a másodlagos metatézis termékek (**50** és **53**) nagyobb mértékű keletkezése (68%, 4. táblázat, 1-5. sor) volt megfigyelhető (háromórás reakcióidőnél), míg az **55** csak nyomokban volt kimutatható.

A **42** (0,543 M) etenolízisét<sup>85</sup> egy, ill. öt mol% **G2** felhasználásával végeztük szobahőmérsékleten és 10 bar etilénnyomáson. Figyelembe véve az etilén toluolban való oldhatóságát az alkalmazott reakciókörülmények között (10 bar és 25 °C), 2,6 mólekvalens (1,55 M) etilént számíthatunk egy mól **42**-re.<sup>86</sup> Mivel az etilén ebben az esetben csak enyhe feleslegben van, mérsékelt **42** konverzió, valamint az elsődleges és a szekunder metatézis termékek egyensúlyi keveréke volt elvárható. Valójában némi nem reagált **42** mellett a butadién (**51**), az penta-1,4-dién (**54**) és az hepta-1,3,6-trién (**48**) képződését tapasztaltuk közepes hozammal (5. táblázat).

Bár a **42** konverziója mérsékelt (50-73%), szinte kizárólag az ROCM-metatézis termékeinek képződését figyeltük meg. A reakcióidő 3-ról 12 órára történő növelése kissé nagyobb **42** konverziót eredményezett (46-ról 58%-ra), azonban 12 óránál hosszabb reakcióidő 1 mol% katalizátor koncentráció mellett nem gyakorolt további hatást a **42** konverziójára. Meg kell jegyezni, hogy a várható **48**, **51** és **54** reakciótermékek mellett az **55** képződése is jelentős volt az **54** vagy a **42** oligomerek önmetatézise miatt (32. ábra). Noha az olefinmetatézis reakcióban az **55** aktivitása alacsony, a kettőskötés izomerizációja egyszerűen megvalósítható.

**5. táblázat.** A **CPD** etenolízise. (**G2** (1-5 mol%), szobahőmérséklet, 10 bar etilén (**45**) (1,55 M), oldószerként toluolban, **42**: 5 V%, 0,543 M (L: folyadék, G: gázfázis). (A **42** konverziót <sup>1</sup>H NMR-el határoztuk meg. A reakciótermékek hozamát a GC-integrálterületek alapján becsültük, a gázfázisú **51**-et FID-, a folyadékfázisú termékeket MS-detektor segítségével azonosítottuk)

t (h)	<b>G2</b> (mol%)	<b>42</b> konv. (%)	<b>51</b> (L) (%)	<b>51</b> (G) (%)	<b>54</b> (L) (%)	<b>48</b> (L) (%)	<b>55</b> (L) (%)
3	1	46±6,0	11±1,5	2,6±1,0	20,0 ±5.9	13,0±6.9	1,2±0.47
12	1	58	12,8	2,5	25,2	23,2	1,8
20	1	60	12,4	2,3	24,0	20,4	1,1
120	5	73	15,6	8,0	35,2	16,1	6,1



33. ábra. Bután-1,6-diol prekursorának (50) és 57 szintézise ciklohexa-1,3-diénből (55)

Az így képződő ciklohexa-1,3-dién (56) ugyanakkor már jelentős olefinmetatézis aktivitást mutat. 56 reakciója 44-es vegyülettel további mennyiségű 50-t és tetradehidrooktán-1,8-diol-diacetátot adott (57) (33. ábra). A 42 etenolízise viszonylag magas (5 mol%) katalizátor koncentrációval és meghosszabbított reakcióidővel (120 óra) magasabb 42-konverziót és szekunder metatézis termékek (51 és 54) nagyobb hozamát eredményezte.

A vizsgálataink során igazoltuk, hogy a CPD (42) jó hozammal olyan, értékes vegyipari alapanyagokká alakítható át, mint például hexán-1,6-diol-poliuretán monomerének prekursora (50) vagy buta-1,3-dién (51) tandem ROCM és CM reakciókkal alacsony katalizátorkoncentráció mellett és enyhe reakciókörülmények között. Megállapítottuk, hogy a reakciótermék összetétele nagymértékben függ az alkalmazott reakcióidőtől és a keresztkapcsoló reagensek feleslegétől. Ha a 42 tandem ROCM–CM reakciókat sztöchiometrikus vagy kis mennyiségű keresztkapcsoló ágens (43 - 45) jelenlétében hajtjuk végre, hosszabb reakcióidő alatt oligomerizáció tapasztalható, és egy oldhatatlan szilárd anyag is képződik, néhány másodlagos metatézis termék és ciklohexa-1,4-dién (55) mellett. Rövid reakcióidő (3 óra) és a keresztkapcsoló ágens nagy feleslege alkalmazása esetén másodlagos metatézis termékek (például 50 és 53) képződnek jó hozammal, mint fő reakciótermékek (68%).

### 5.1.5.2. HEXÁN-1,6-DIOL SZINTÉZISE $\alpha$ -ELEOSZTEARINSAV ÉS LINOLÉNSAV MEGÚJULÓ ALAPANYAGOKBÓL<sup>K7, K8</sup>

Az  $\alpha$ -eleosztearinsav (**58**) egy megújuló anyag, amely három konjugált kettős kötést tartalmaz (9-*cisz*, 11-*transz* és 13-*transz* térállással). Ez a vegyület zöld alternatívája lehet számos petrokémiai alapanyagoknak, mint pl. nejlomonomerek prekursorainak.<sup>87</sup> Az ilyen konjugált vegyület egyik forrása a tungolaj, amely élelmezési célra nem használható, és rossz minőségű területeken is termesztető tungafa magjának sajtolásával állítható elő.<sup>88</sup> Más növényi olajoktól eltérően, mint például a szójabab- vagy a napraforgóolaj (főként olajsavat tartalmazó), a tungolaj akár 80%-os koncentrációban a kívánt  $\alpha$ -eleosztearinsavból áll, ami ezt a megújuló alapanyagot alkalmassá teszi számos vegyi alapanyag szintézisére olefinmetatézis útján. Például a  $\alpha$ -eleosztearinsav egyszerű etenolízise metil-dec-9-enoátot és 4-10 szénatomos szénhidrogéneket eredményezhet, beleértve a butadiént és az 1-hexént (34. ábra).<sup>88</sup> Ezeket a vegyi anyagokat széles körben használják adalékanyagként a kozmetikumokban, valamint a szintetikus gumi továbbá nagy és kis sűrűségű polietilén (HDPE/LDPE) gyártásában. A konjugált poliének keresztmetatézise egy alternatív módja a poliénekben található =CH–CH= építőelemek hasznosításának. Az **58** keresztmetatézisét a közelmúltban a *cisz*-sztilbén (**43**) keresztkapcsoló ágens alkalmazásával is vizsgáltuk.<sup>89</sup> Az eredmények alapján megállapítottuk, hogy a (=CH–CH=)-egységeket tartalmazó vegyületeket jó hozamokkal lehet előállítani. Ezeket az előzetes vizsgálatokat követően az **58** keresztmetatézisét végeztük el *cisz*-1,4-diacetoxibut-2-énnel (**44**) az hexán-1,6-diol-diacetát telítetlen származékának, hexa-2,4-dién-1,6-diil-diacetát (**50**) előállításához, amely hidrogénezést követően hexán-1,6-diol-diacetátot (**59**) a hexán-1,6-diol (**60**) prekursorát eredményezi. Néhány előzetes katalitikus vizsgálatot nem acilezett *cisz*-butén diollal (**61**) is elvégeztük, azonban a szubsztrát protikus tulajdonsága miatt viszonylag gyors katalizátorbomlás volt tapasztalható, amely alacsony termékhozamot eredményezett.

---

<sup>K7</sup> Kovács, E.; Sággy, P.; Turczel, G.; Tóth, I.; Lendvay, G.; Domján, A.; Anastas, P. T.; **Tuba, R.** “Metathesis of Renewable Polyene Feedstocks - Indirect Evidences of the Formation of Catalytically Active Ruthenium Allylidene Species” *J. Organomet. Chem.* **2017**, 847C, 213. (IF: 1.95)

<sup>K8</sup> Kovács, E.; Turczel, G.; Szabó, L.; Varga, R.; Tóth, I.; Anastas, P. T.; **Tuba, R.** “Synthesis of 1,6-Hexandiol, Polyurethane Monomer Derivatives via Isomerization Metathesis of Methyl Linolenate” *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2017**, 5, 11215. (IF: 6.14)



34. ábra). Mivel a végső cél az **59**-es vegyület hatékony, egy lombikos szintézisének kidolgozása volt, a metatézisreakciókat mindig hidrogénezés követte, és így a telítetlen köztitermékek izomerjeit nem vizsgáltuk részletesen. Néhány minta GC-MS adatelemzése alapján 80% *transz*- és 20% *cisz*-kötés kialakulása volt valószínűsíthető, amely összhangban van a hasonló katalizátorokat alkalmazó metatézis reakciótermékeire vonatkozó irodalmi adatokkal.<sup>94</sup> Az **59** valamivel alacsonyabb hozama azzal magyarázható, hogy az oktán-1,8-diil-diacetát (**67**) is jelen van a reakcióelegyben, amely a nem reagált köztitermék, a hexa-1,3,5-trién-1,6-diil-diacetát (**68**) homológból képződik hidrogénezést követően (34. ábra). Az is feltételezhető, hogy néhány további mellékreakció is végbe megy, beleértve az **50** és **68** önmetatézisét is, amelynek során nem oldható poliacetilén-oligomerek képződhetnek. Ezek képződése szintén az **50** célvegyület hozamát csökkenti.

A **G2**, **HG2** és **G3** katalizátorok aktivitásait szobahőmérsékleten (RT, 24 óra) és 100 °C-on (2 óra) vizsgáltuk oldószermentes környezetben kilencszeres **44** felesleget alkalmazva (azaz háromszoros feleslegben kettős kötésenként). Szobahőmérsékleten a **HG2** komplex mutatta a legnagyobb aktivitást, míg magas hőmérsékleten a **G3** volt a leghatékonyabb katalizátor (6. táblázat). A 1,6-diacetoxi-hexánt (**59**) legnagyobb hozammal (53%) a **G3** katalizátor 100 °C-on történő alkalmazásával értük el, amelyet az **58** kiindulási anyag teljes átalakításával kaptuk. A 100 °C-on végrehajtott reakciók során a **62**-es vegyület homológjainak a képződése volt megfigyelhető, amely a katalizátor bomlása során képződő ruténium-hidrid-részecskék izomerizációs aktivitásának eredménye. Hasonló mellékreakciók lejátszódása nem volt tapasztalható abban az esetben, amikor a reakciókat szobahőmérsékleten hajtottuk végre, akár még hosszabb reakcióidő esetén sem. Az alacsonyabb katalizátor koncentrációnál (1 mol%, 0,33 mol% kettős kötésenként) lefolytatott reakciók a kiindulási **58**-es vegyület konverziójának enyhe csökkenését eredményezték (80%). A **65** és **66** képződése azonban jelentősen lecsökkent (36% és 23%), és **59**-et egyáltalán nem detektáltunk a reakcióelegyben (csak **67**-et 6%-os hozammal).

**6. táblázat.** **65**, **59** és **66** vegyületek hozama **58**-ra vonatkoztatva, különböző Grubbs-katalizátorrendszerek használatával. Katalizátorterhelés: 5 mol% (1,66 mol% kettős kötésenként az **58**-ra vonatkoztatva), [**58**] = 0,34 M; [**44**] = 4,1 M (12 mólekvalens)

Katalizátor	Reakcióköörülmény 100 °C, 2 óra (hozam %)			Reakcióköörülmény RT, 24 óra (hozam %)		
	<b>65</b>	<b>59 (67)</b>	<b>66</b>	<b>65</b>	<b>59 (67)</b>	<b>66</b>
<b>G2</b>	84	36 (13)	98	81	37 (10)	81
<b>HG2</b>	99	21 (11)	88	<b>99</b>	<b>49 (17)</b>	<b>99</b>
<b>G3</b>	<b>99</b>	<b>53 (12)</b>	<b>94</b>	87	22 (13)	97

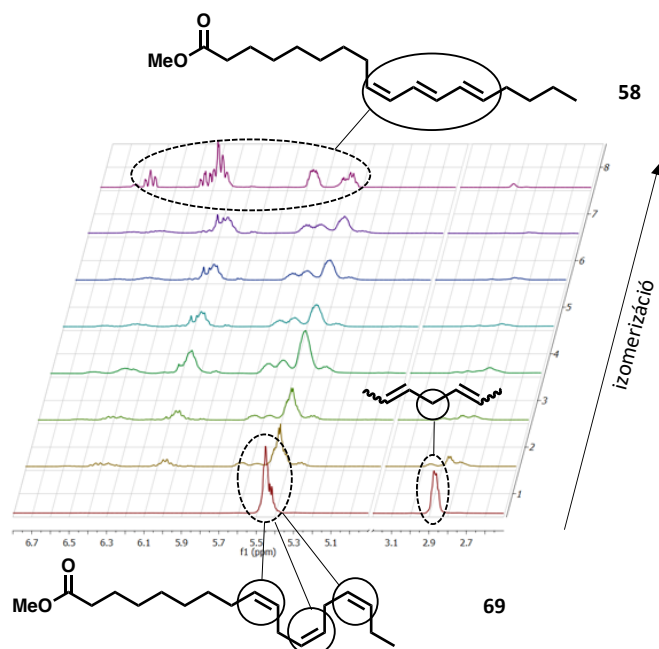


Ezeket a vizsgálatokat követően figyelmünk a hexán-1,6-diol prekursorának (**59**), illetve a **65** és **66** homológjainak *in situ* szintézisének lehetőségére irányult metil-linoleátból (**69**), tandem izomerizációs metatézis (ISOMET) reakció alkalmazásával. Az olefinek kombinált izomerizációja és metatézise már jól ismert az oleokémiai eljárásoknál.<sup>97-99</sup> A két izolált kettős kötést tartalmazó linolsav-származékok ISOMET-je ismert az irodalomban,<sup>98</sup> a három izolált kettőskötést tartalmazó metil-linolenát (**69**) izomerizációs metatézisét még nem vizsgálták. Először is, a **69** vegyület ruténiumhidridkomplex-katalizált izomerizációját vizsgáltuk RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**70**) katalizátor alkalmazásával. Az *in situ* <sup>1</sup>H NMR vizsgálat alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a **69** izolált kettős kötése viszonylag kis katalizátor koncentráció alkalmazása mellett (0,5 mol%) könnyen izomerizálhatók konjugált kötésekké, így az **58**-hoz hasonló kémiai szerkezetű vegyületek keverékét kapjuk (36. ábra).

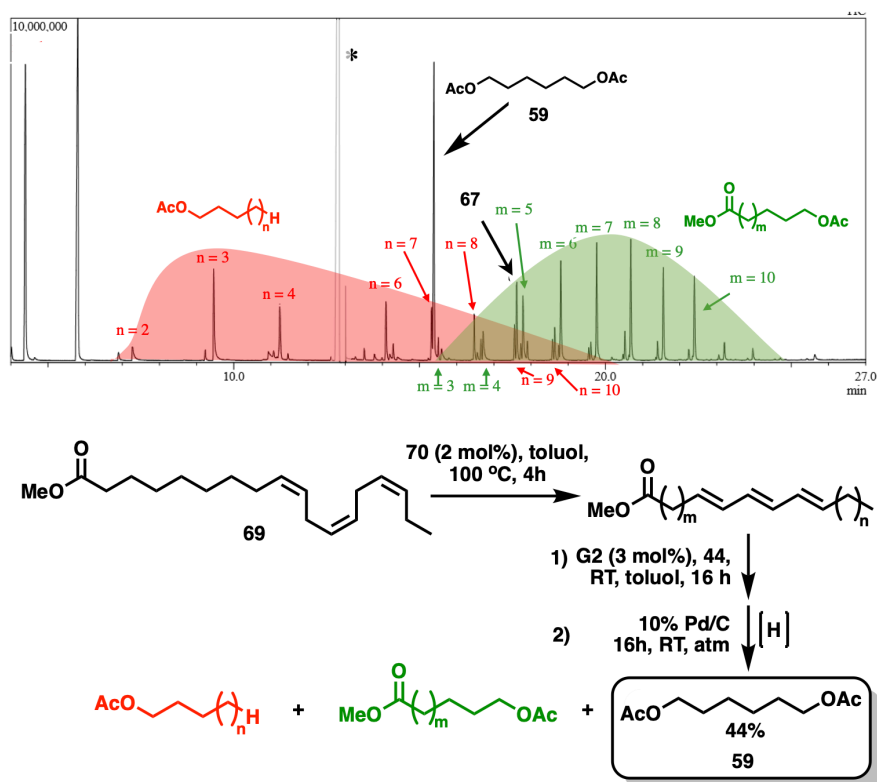
A =CH-CH<sub>2</sub>-CH= jel eltűnése 2,85 ppm-nél és az =CH- „downshift” eltolódása 5,5-ről 6,5 ppm-re egyértelműen a konjugált rendszerek kialakulását jelezte (36. ábra, felül).<sup>100</sup> Két óra reakcióidő után közel 90%-os konverziót figyeltünk meg. Ezt követően a reakciót megismételtük **G2** metatéziskatalizátor jelenlétében. Megfigyeltük, hogy a **69** ISOMET-reakciója hasonló reakcióelegy-összetételt eredményezett, mint az **58** metatézise. Az **59**-es vegyületet 44%-os hozammal képződött, illetve **65** és **66** vegyületek statisztikai eloszlású homológjainak képződését figyeltük meg (37. ábra). A **65** és **66** statisztikai eloszlása az izolált kettős kötések véletlenszerű vándorlásával (izomerizációjával) magyarázható a zsírsavláncon keresztül. Amint a 37. ábrán jól látható, a fő reakciótermék az **65** és **66** homológjai 4 – 13 szénatomos acilezett alkoholokat tartalmaznak, míg a **65** homológjai 7 – 14 szénatomot tartalmaznak. Az n = 4 (C7-Ac) **65**-nek, m = 7 (C11-Ac) pedig **66**-nak felel meg. A metatézis után a kiindulási anyag (**69**) nem volt kimutatható.

Poliészter- és poliuretánmonomerek, köztük 1,6-diacetoxi-hexán (**59**), acetoxi-alkanoátok, **65** és 1-heptil-acetát (**66**) szintézisét valósítottuk meg többszörösen telítetlen konjugált alapanyag felhasználásával. Az α-eleosztearinsav-metil-észter, **58** ideális alapanyag magasan hozzáadott értékű vegyszerek, például **65**, **59** és **66** polimer és kozmetikai alapanyagok előállításához Grubbs-típusú (**G2**, **HG2** és **G3**) katalizátorrendszerekkel. A **65**, valamint az **59** és **66** homológjainak szintézise lehetséges továbbá a **69** alkalmazásával is ruténiumkatalizált, „egylombikos” izomerizációval és keresztmetatézis reakcióval. Az itt bemutatott kémiai eljárások megteremtik annak a lehetőségét, hogy poliuretán és poliészter monomereket szintetizáljunk különböző eredetű, többszörösen telítetlen megújuló alapanyagok számító zsírsavakból. A szintézisek attól függetlenül is megvalósíthatóak, hogy a kiindulási vegyületek konjugált vagy izolált kettős kötések tartalmaznak. A többszörösen telítetlen zsírsav alapanyagok (akár növényiolaj-, akár

algaolajalapú) „egylombikos” izomerizációs és keresztmetatézis reakcióinak kombinációja új alternatívákat kínál a fosszilisalapú anyagok szén-dioxid-semleges, fenntartható helyettesítésére.



36. ábra. A **69** (toluol-*d*<sub>8</sub>, **70** (0,5 mol%) izomerizációs reakcióelegyének *in situ* <sup>1</sup>H-NMR-spektrumai (1-7 spektrumok), 90 °C, [**69**] = 0,947 M; [**70**] = 4,51 mM) és **58** <sup>1</sup>H-NMR (8. spektrum)



37. ábra. A **69** „Egylombikos” izomerizációs metatézis és hidrogénezés reakcióelegyének TIC-kromatogramja. A CM-reagens (**44**) szintén látható 12,7 percnél csillaggal jelölve. A hozam a **69**-re vonatkozik



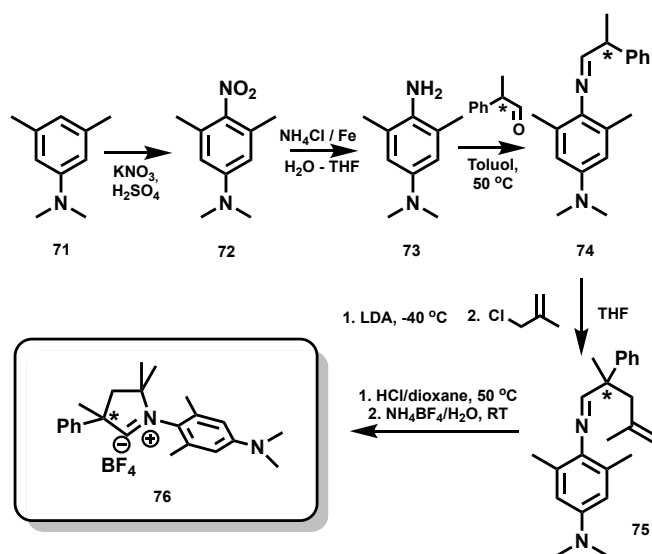
## 5.2. ÚJGENERÁCIÓS, GYŰRŰS (ALKIL)(AMINO)KARBÉN-RUTÉNIUM (CAAC-RU) OLEFINMETATÉZIS KATALIZÁTORRENDSZEREK FEJLESZTÉSE

A katalízis széleskörű, fenntartható és zöld kémiai eljárásokban megvalósuló alkalmazásának legújabb tendenciái további kihívásokat jelentenek a tudomány számára.<sup>101</sup> Egyre nagyobb igény mutatkozik a minél hatékonyabb, ellenállóbb és kis energiaigényű katalitikus folyamatok kifejlesztésére. Ilyen például a katalitikus reakciók alkalmazása komplex, a vegyi anyagok széles skáláját felölelő, valamint víz- és oxigénnyomokat is tartalmazó megújuló keverékek értéknövelő átalakításában. Mindezeket túl az alacsony katalizátor koncentráció (<0,005 mol%), enyhe reakciókörülmények és környezetbarát oldószerek alkalmazása is kívánatos.<sup>4</sup> Az elmúlt ötven évben kifejlesztett olefinmetatézis katalizátorrendszerek új lehetőségeket teremtettek az innovatív anyagok, a petrokémia termékek és a gyógyszerek gyártásában. Mindazonáltal a jelenlegi korszerű ruténiumalapú katalizátorrendszerek, melyek kivételes aktivitást mutatnak más átmenetifém-komplexekhez képest, csak korlátozottan alkalmazhatók a komplex bioalapú heterogén alapanyagok protikus közegben történő átalakítására. Az eredményeink közlésének idejéig a katalitikus folyamatok jellemzően 2-5 mol% katalizátor koncentrációt igényelnek a megfelelő szubsztrátkonverzió eléréséhez környezetbarát, protikus oldószerek alkalmazása mellett, ami igen nagy katalizátor koncentrációnak számít, mivel az elérhető TON legfeljebb 20 és 50.<sup>102</sup> Általános az a nézet ugyanakkor, hogy a homogén katalitikus eljárások ipari alkalmazásához lehetőség szerint legalább 50000 TON a gazdaságilag már elfogadható érték. Ezen túlmenően a katalizátorok környezetbarát oldószerekben történő alkalmazásánál a kiemelkedő ellenállóképesség és aktivitás is alapvető szempont, amely tulajdonságokat jelentősen javítani kell. Nemrégiben megjelent, egy új, kimagasló olefinmetatézis-aktivitást és stabilitást mutató ruténiumalapú katalizátorosztály, amely a széleskörben alkalmazott *N*-heterociklusos karbének (NHC) helyett gyűrűs (alkil)(amino)karbén (CAAC) ligandumokat tartalmaznak. Ezek az új típusú rendszerek már akár 300.000 TON-értéket is el tudnak érni.<sup>6,103-106</sup> Noha ezek a katalizátorok kiemelkedő aktivitást és stabilitást mutatnak szénhidrogén oldószerekben, poláris, protikus közegben oldódó, stabil származékaik nem ismertek. Elképzelésünk, melyet egy NHC-rendszer ihletett, hogy a ligandum ionos csoporttal való szubsztitúciója elősegíti a katalizátor oldhatóságát protikus, poláris közegben. A CAAC-rendszerek kiemelkedő stabilitása és az ionos csoportok együttes alkalmazása hozzájárulhat ahhoz, hogy poláris szubsztrátokat lehessen átalakítani akár alkoholos közegben. Ez a fenntartható alkalmazások széles skálájához vezethet, ideértve a megújuló nyersanyagok, például az alga eredetű foszfolipidek protikus közegben történő átalakítását nagy hozzáadott értékű vegyi anyagokká.

### 5.2.1. IONOS CSOPORTTAL SZUBSZTITUÁLT CAAC-RU ALKILIDÉNKOMPLEXEK SZINTÉZISE<sup>K9</sup>

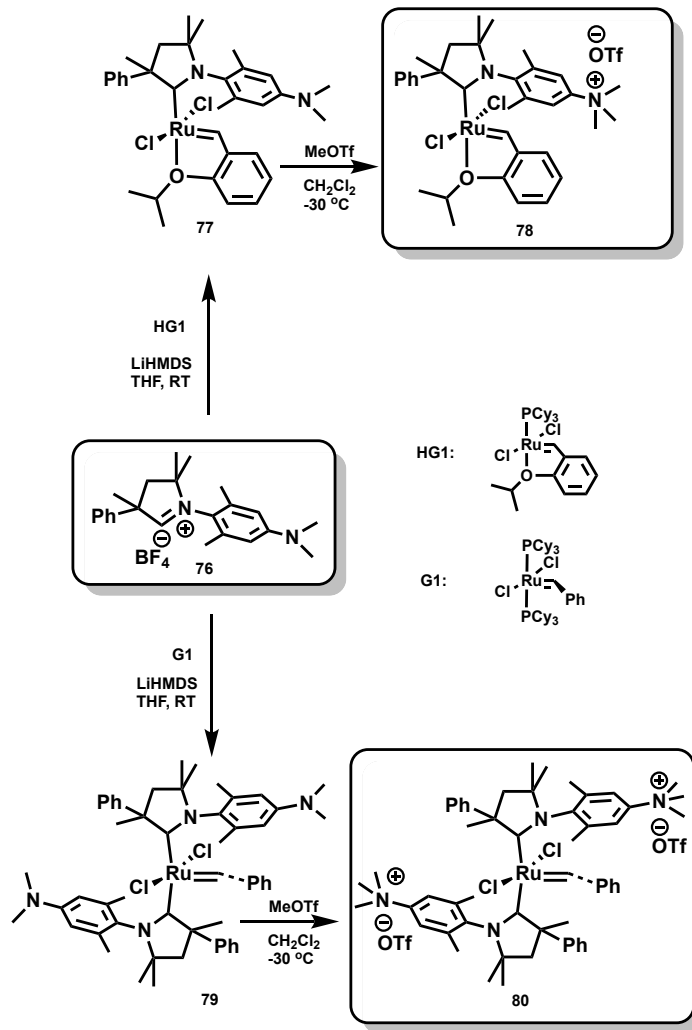
A kutatási alapkoncenpciónk arra épült, hogy ha a CAAC-karbéneket erősen poláris funkcionális csoporttal módosítjuk, akkor az **1** és **3** komplexek olyan analógjai jöhetnek létre, amelyek környezetbarát, protikus közegben is oldódnak, miközben megőrzik nagy katalitikus aktivitásukat és stabilitásukat (8. ábra, 17 oldal). Általánosságban elmondható, hogy az irodalomban két fő megközelítést alkalmaznak a poláris katalizátorrendszerek szintézisében:<sup>107-109</sup> (1) a katalizátorok vízoldható polimerekhez kapcsolása<sup>110-112</sup> vagy (2) erősen poláris csoportokat,<sup>113,114</sup> például *kvaterner*-ammóniumcsoportot vagy savmaradékiont tartalmazó csoportot visznek be a katalizátor szerkezetébe.<sup>115,116</sup>

A protikus oldószerekben és vízben oldhatóság elérése érdekében a CAAC-ligandum *N*-arilcsoportjain, *para*-helyzetben trimetilammónium-csoportok kialakítását tűztük ki célul.<sup>6,103,104,117,118</sup> A 4-dimetilaminoaril-részt tartalmazó ligandumprekurzor-sót öt lépésben szintetizáltuk 19%-os hozammal (38. ábra). A reakció egyik kulcslépése a **73** vegyület szintézise a **71**<sup>119</sup> nitrálásával, majd Bechamp-redukcióval.<sup>120</sup>

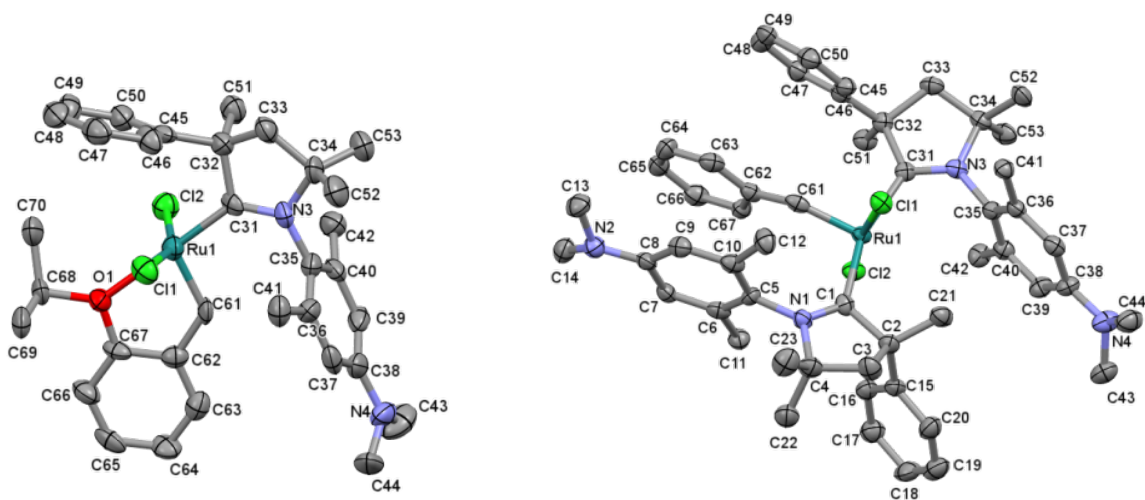


**38. ábra.** Dimetilaminocsoporttal szubsztituált CAAC-ligandum prekurzorának (**76**) szintézise

<sup>K9</sup> Nagyházi, M.; Turczel, G.; Balla, Á.; Szálas, G.; Tóth, I.; Gál, G. T.; Bombicz, P.; Anastas, P. T.; Tuba, R. "Towards Sustainable Catalysis – Highly Efficient Olefin Metathesis in Protic Media Using Phase Labelled Cyclic Alkyl Amino Carbene (CAAC) Ruthenium Catalysts" *ChemCatChem* **2020**, *12*, 1953. (IF: 5.69)



39. ábra. 77 – 80 komplexek szintézise

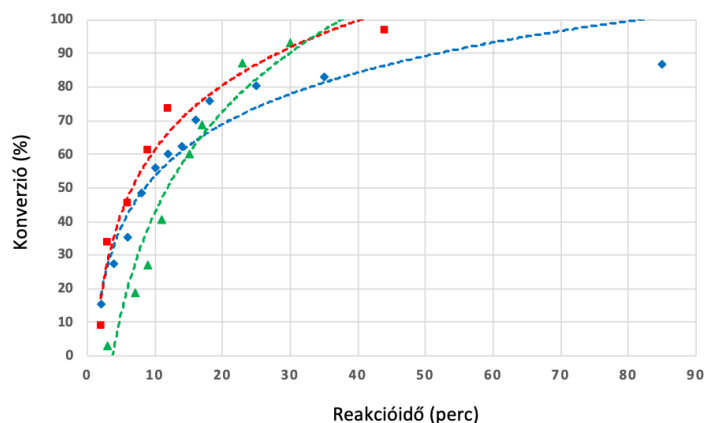


40. ábra. A 77 és 79 egykristály röntgendiffrakciós szerkezete

A **76**-os ligandumprekurzort az irodalmi eljárással analóg módon kaptuk meg.<sup>104</sup> Az új CAAC ligandumokat *in situ* állítottuk elő LiHMDS bázis hozzáadásával THF-oldatban, amelyet ezt követően **HG1** vagy **G1** komplexekkel reagáltattuk (39. ábra). A **77** és **79** komplexeket jó hozammal izoláltuk (70, illetve 60%, 39 és 40 ábra). A **77** és **79** komplexek metil-trifláttal (MeOTf) hideg diklórmétánban történő reagáltatásával a **78** és **80** célkomplexeket 70% és 48% hozammal kaptuk.

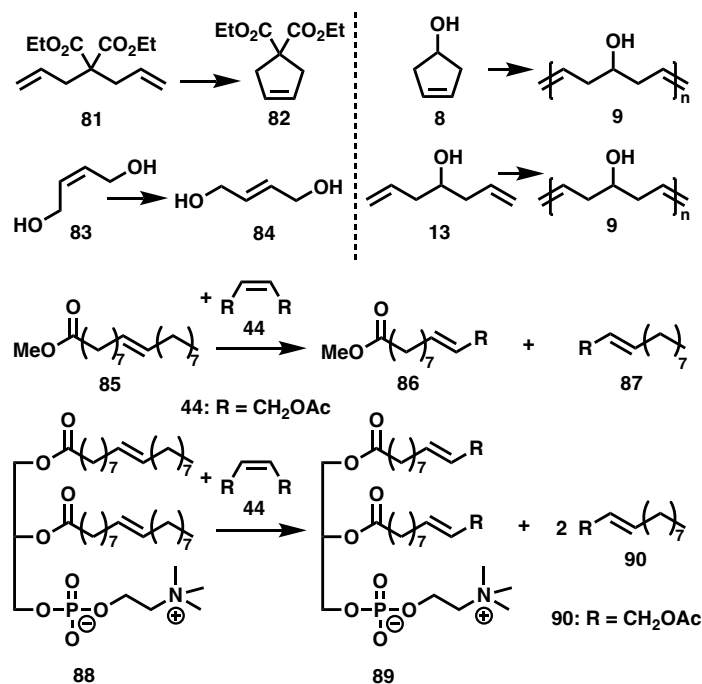
### 5.2.2. OLEFINMETATÉZISE PROTIKUS KÖZEGBEN<sup>K9</sup>

A kísérletek kezdeti fázisában azt vizsgáltuk, hogy az ionos és nem ionos komplexek katalitikus aktivitása hogyan viszonyul a **HG2** katalizátoréhoz. A dietil-diállil-malonát modellvegyület (**81**, 42. ábra) gyűrűzáró metatézisének (RCM) acetonban végzett kinetikai vizsgálatok azt tapasztaltuk, hogy a **77** és a **78**-es katalizátor hasonló aktivitást mutat (90% hozam, 30 perc alatt). Ezzel szemben a **HG2** aktivitása valamivel kisebb volt (80% hozam, 30 perc alatt) (41. ábra). Az új komplexek kivételes stabilitásúak a korábbi NHC-alapú ruténium metatéziskatalizátorokhoz képest. Például a **77** és **80** komplexeket akár levegőn is lehet szűrni és kezelni. A **78**, illetve **80** komplexek katalitikus aktivitását protikus oldószerben, beleértve MeOH-t, MeOH/víz elegyét és izopropanolt (IPA) vizsgáltuk. A **81** vegyület RCM-reakciója 0,05 mol%-os katalizátorkoncentrációnál 29%-os hozamot eredményezett szobahőmérsékleten a **78**-as katalizátor használatával.



41. ábra. A **82** képződésének reakciókinetikai vizsgálata **HG2** (kék), **77** (piros) és **78** (zöld) katalizátorral. ( $[81] = 0,12 \text{ M}$ ;  $[Cat] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , aceton- $d_6$ )

<sup>K9</sup> Nagyházi, M.; Turczel, G.; Balla, Á.; Szálas, G.; Tóth, I.; Gál, G. T.; Bombicz, P.; Anastas, P. T.; Tuba, R. "Towards Sustainable Catalysis – Highly Efficient Olefin Metathesis in Protic Media Using Phase Labelled Cyclic Alkyl Amino Carbene (CAAC) Ruthenium Catalysts" *ChemCatChem* **2020**, *12*, 1953. (IF: 5.69)



42. ábra. Protikus közegben tesztelt olefinmetatézis reakciók

Szobahőmérsékleten nem tapasztaltunk reakciót a **80**-as katalizátorral. A hőmérsékletet 65 °C-ra emelve azonban 64%-os hozam érhető el. A *cisz*-buténdiol (**83**) izomerizálását a **78** katalizátorral metanol és izopropanol (IPA) oldatban végeztük. IPA használatakor szignifikánsan magasabb hozamot (56% vs. 36%) figyeltünk meg (7. táblázat). A **8**-as gyűrűnyitó metatézis polimerizációja (ROMP) metanolos oldatban a várt biodegradábilis polimert (**9**) nagy hozammal és TON-értékekkel eredményezte. A **9**-es polimer a **13**-as vegyület aciklusos dién-metatézis polimerizációjával (ADMET) is szintetizálható, bár csak viszonylag nagy, 0,5 mol%-os katalizátorkoncentráció alkalmazásával (7. táblázat). A kis aktivitás a rendkívül érzékeny Ru=CH<sub>2</sub> intermedier gyors bomlásával magyarázható. A (**85**) metil-oleát keresztmetatézise **44**-gyel metanolban könnyen megvalósítható volt a **80**-as katalizátor alkalmazásával 0,05 mol%-os katalizátor koncentráció mellett 65 °C-os reakcióhőmérsékleten. A nem *kvaternerizált* **79** katalizátor alkalmazásakor 99%-os hozamot értünk el. Az alacsony hozzáadott értékű algafoszfolipidek, az algaolaj előállítás során képződő olyan melléktermékek, amelyek telítetlen zsírsavak széles skáláját tartalmazzák, kiemelkedő potenciállal rendelkeznek mint fenntartható alapanyag- és energiaforrás.<sup>121</sup> A DOPC (**88**) algafoszfolipid modellvegyület keresztmetatézis reakciója 0,5 mol% katalizátorral (**78**) 57% hozammal eredményezte a **90** célvegyületet metanolban. A **79**-es katalizátor inaktív volt a reakcióban. Ezzel szemben a **80**-as katalizátor nagyon aktív volt, közel 80%-os hozammal eredményezte a célvegyületeket – igaz meglehetősen nagy, 4,2 mol%-os katalizátortartalom mellett.

7. táblázat. A 42. ábra szerinti olefinmetatézis reakciók eredményei

Sor	Oldószer	S	P	C	Mol%	T (°C)	t (h)	Hozam (%)	TON
1	M	81	82	78	0,05	RT	3	29	580
2	M	81	82	80	0,05	65	3	64	1280
3	M	83	84	78	0,05	RT	3	36	780
4	IPA	83	84	78	0,05	RT	3	56	1120
5	M	83	84	80	0,05	65	3	30	- <sup>a</sup>
6	M	8	9	78	0,05	RT	3	65	1300
7	M	8	9	78	0,05	RT	24	79	1580
8	M/W	8	9	78	0,05	RT	24	32	640
9	neat <sup>c</sup>	8	9	79	0,05	65	3	33	660
10	W	8	9	78	<0,50	RT	24	99	>200
11	neat <sup>c</sup>	8	9	80	0,05	65	3	50	1000
12	M	13	9	78	0,50	RT	3	39	78 <sup>b</sup>
13	M	13	9	80	0,50	65	3	50	100 <sup>b</sup>
14	M	85	86	78	0,05	RT	24	NR	NR
15	neat <sup>c</sup>	85	86	79	0,05	65	3	99	1980
16	M	85	86	80	0,05	65	3	41	820
17	M	88	90	78	0,50	RT	24	57	114
18	M	88	90	79	4,2	65	3	NR	NR
19	M	88	90	80	4,2	65	3	80	19

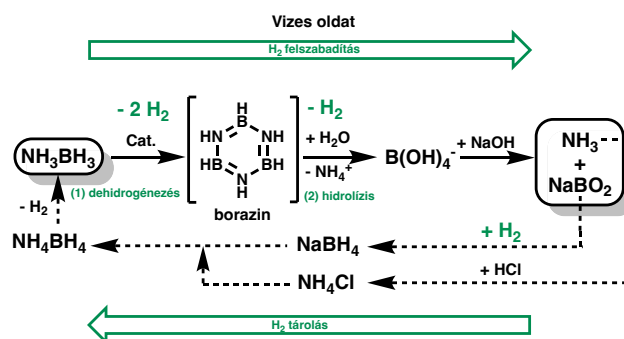
<sup>a</sup>komplex keverék képződött; <sup>b</sup>8 és 9 keveréke; oldószer: (M) metanol, (IPA) izopropil-alkohol, (W) víz. NR: nincs reakció. S = szubsztrátum. P = termék, C = katalizátor. <sup>c</sup>neat: oldószer nélkül megvalósított reakció

Összefoglalva, olyan új ruténium-CAAC olefinmetatézis-katalizátorokat állítottunk elő, amelyek protikus oldószerekben jól oldódnak, illetve kivételes stabilitásúak és katalitikus aktivitásúak. Bebizonyosodott, hogy az OH-funkcionalizált alapanyag katalitikus reakciói (RCM, ROMP, CM és izomerizáció) már 0,05 mol%-os katalizátor koncentráció mellett végrehajthatók metanolban, izopropanolban, vízben vagy metanol/víz oldószerkeverékben. Azt is kimutattuk, hogy a megújuló nyersanyagok, például a metil-oleát keresztmetatézise végrehajtható környezetbarát, protikus közegben, alacsony katalizátorkoncentráció mellett.

### 5.2.3. VÍZOLDHATÓ CAAC-RU KOMPLEXEK ALTERNATÍV ALKALMAZÁSI LEHETŐSÉGE HIDROGÉNTÁROLÓ-RENDSZEREKBE<sup>K10, K11</sup>

Az ammónia-borán (**AB**) nagy figyelmet kapott az elmúlt években, mint feltörekvő hidrogéntároló anyag a nagy hidrogénsűrűsége (19,6 tömeg%), stabilitása és vízdoldhatósága miatt. Továbbá fontos tény, hogy az **AB** nem mérgező és nem jelent kockázatot a környezetre. Bár az **AB** vizes oldata stabilis, katalitikus dehidrogénezése 2 mólekvalens molekuláris hidrogén képződése mellett borazint eredményez, amelynek tandem hidrolitikus reakciója további hidrogén felszabadulását teszi lehetővé (1 mólek.). Így a víz egyszerre szolgál reakcióközegként és egyben tiszta hidrogénüzemanyag-forrásként is (a teljes felszabaduló H<sub>2</sub> 33%-át adja) (43. ábra).

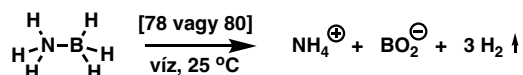
A ruténiumalapú, NHC-ligandumokat tartalmazó komplexek hidrogénező aktivitása és hidridképző képessége jól ismert.<sup>122</sup> Például a Grubbs-típusú második generációs katalizátornak metanolban történő tárolásakor Ru-H származékok képződnek.<sup>123</sup> Ismert az is, hogy az olefinmetatézis reakciók során, a metallaciklusos intermedierek β-eliminációs reakcióba is tudnak lépni, amelyben ugyancsak Ru-H részecskék képződnek (intrinsic decomposition).<sup>124,125</sup> Kíváncsiak voltunk arra, hogy az általunk kifejlesztett, nagy stabilitású és jó vízdoldhatóságú **78** és **80** komplexek mutatnak-e **AB**-dehidrogénező aktivitást vizes közegben.



43. ábra. Az ammónia borán (**AB**) katalitikus, hidrolitikus dehidrogénezése és regenerálása

<sup>K10</sup> Balla, Á.; Nagyházi, M.; Turczel, G.; Solt, H. E.; Mihályi, R. M.; Hancsók, J.; Valyon, J.; Nagy, T.; Kéki, S.; Anastas, P. T.; Tuba, R. "Hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane in neat water using recyclable zeolite-supported cyclic alkyl amino carbene (CAAC)-Ru catalysts" *New J. Chem.*, **2022**, *46*, 16309. (IF: 3.93)

<sup>K11</sup> Nagyházi, M.; Turczel, G.; Anastas, P. T.; Tuba, R. "Highly Efficient Ammonia Borane Hydrolytic Dehydrogenation in Neat Water Using Phase Labelled CAAC-Ru Catalysts." *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 16097. (IF: 8.20)



44. ábra. Az ammónia-borán (**AB**) hidrolitikus dehidrogénezése a **78**, ill. **80** katalizátor használatával vizes oldatban, a levegőn

A **78** és **80** komplexek **AB**-ra gyakorolt hidrolitikus dehidrogénezési aktivitásának vizsgálatát szobahőmérsékleten, vizes oldatban, levegőn végeztük (44. ábra). Amikor a komplexek etanos oldatát hozzáadtuk az **AB** híg oldatához (0,30 M), azonnali gázfelszabadulást tapasztaltunk. A gázbürettában összegyűjtött gáz TCD detektorral felszerelt gázkromatográfiás elemzése azt mutatta, hogy a képződött gáz kizárólag H<sub>2</sub>-t tartalmaz. Dehidropolimerizációs mellékreakcióra utaló csapadékképződést nem észleltünk. A **78** és **80**-as katalizátorral képződött H<sub>2</sub>/**AB** arány hasonló volt (2,8-2,9) vízben, mint a CAAC-Cu komplexek esetében<sup>126</sup> aceton-víz (80-20 tömeg%) keverékben 1 mol%-os katalizátor koncentráció mellett (8. táblázat). A katalizátor koncentráció csökkentésével arányosan a felszabaduló H<sub>2</sub>/**AB** arány is enyhe csökkenő tendenciát mutat (8. táblázat, 45. ábra). Ez a megfigyelés összhangban van a korábban közölt vízzel kompatibilis, homogénfázisú ruténiumalapú katalizátorrendszerekkel.<sup>127</sup>

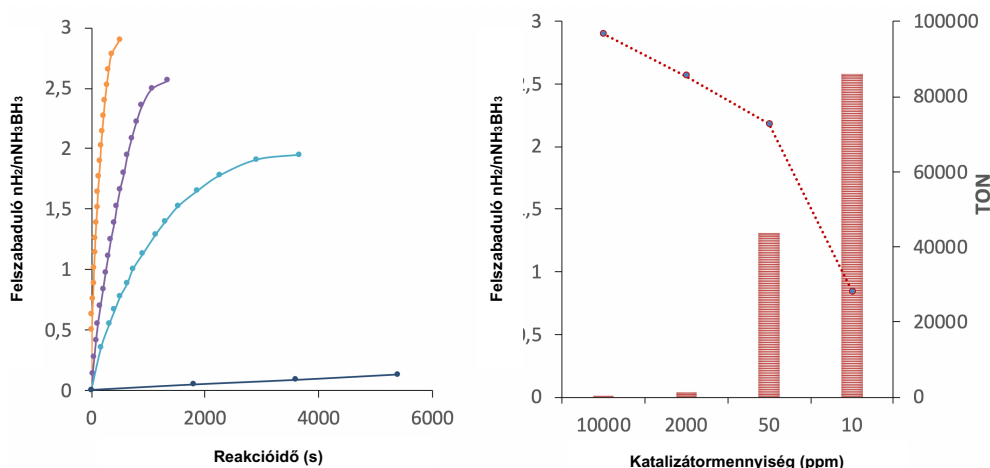
A **78** és **80** katalizátor által megvalósított vizes fázisú **AB** dehidrogénezésekor tapasztalt TON-értékek a homogén ruténium alapú katalitikus **AB** dehidrogénező rendszerek eddigi legmagasabb értékei közé tartoznak (TON **78**: 56000, TON **80**: 86100) (8. táblázat). A **80**-as *bisz*-karbénkomplex nagyobb TON-t és valamivel magasabb TOF-t eredményezett, mint az **78**-as katalizátor, bár mindkét katalizátor kivételes aktivitású vizes oldatban és levegő atmoszférában. Kvantitatív <sup>11</sup>B NMR-vizsgálat szerint a képződő borátionok mennyisége felszabaduló hidrogéneenként akár 99%-ot is elérheti, ami különösen fontos a bórtartalom újrahasznosítása szempontjából. A kísérleteket a későbbiekben kiterjesztettük Y-zeolithordozós **78** és **80** komplexek katalizátorokra is (**Y-78** és **Y-80**). Mindkét hordozós katalizátor 0,1 tömeg% ruténiumot tartalmazott és még 10 ppm (0,001 mol%) ruténium terhelés mellett is kiemelkedő aktivitású volt. Kimagasló, (78200 és 79000 molH<sub>2</sub> · molcat<sup>-1</sup>) TON-értékeket értünk el, amelyek megközelítették a homogén katalitikus körülmények között kapott értékeket. Az optimális katalizátor koncentráció azonban valamivel nagyobb volt a **Y-80** katalizátor esetében, 50 ppm (0,005 mol%). Ilyen körülmények között mind a TOF, a TON értékek és az nH<sub>2</sub>/nAB-arány nagyok voltak (TOF: 8500 molH<sub>2</sub> · molkat<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>; TON: 49375 molH<sub>2</sub> · molkat<sup>-1</sup>; nH<sub>2</sub>/nAB-arány: 2,51). Ezek az értékek nagyobbak, mint a homogénfázisú **80**-as analógnál megfigyelt értékek (TOF: 7500 molH<sub>2</sub> · molkat<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>; TON: 43600 molH<sub>2</sub> · molkat<sup>-1</sup>; nH<sub>2</sub>/nAB arány: 2,18).



8. táblázat. A homogénfázisú, katalitikus, hidrolitikus **AB** dehidrogénezési kísérleteinek eredményei

Sor	Katalizátor	Kat. koncentráció [mol%] [ppm]	Reakcióidő	Ekv. hidrogén	TOF ( $\text{mol}_{\text{H}_2}\text{mol}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$ )	TON [ $\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{kat}}^{-1}$ ]
1 <sup>a</sup>	<b>78</b>	1,000 10000	6 min	2,78	4230	269
2 <sup>a</sup>	<b>80</b>	1,000 10000	6 min	2,88±0,15 <sup>d</sup>	4340±229 <sup>d</sup>	288±1,25 <sup>d</sup>
3 <sup>a</sup>	<b>78</b>	0,200 2000	24 min	2,51	5490	1253
4 <sup>a</sup>	<b>80</b>	0,200 2000	24 min	2,56	5420	1280
5 <sup>a</sup>	<b>78</b>	0,050 500	1 óra	2,06	6940	4120
6 <sup>a</sup>	<b>80</b>	0,050 500	1 óra	1,95	7460	3900
7 <sup>b</sup>	<b>78</b>	0,005 50	20 óra	2,11	6900	41200
8 <sup>b</sup>	<b>80</b>	0,005 50	20 óra	2,18	7500	43600
9 <sup>c</sup>	<b>78</b>	0,001 10	36 óra	0,58	8190	56000
10 <sup>c</sup>	<b>80</b>	0,001 10	36 óra	0,88±0,05 <sup>d</sup>	8620±388 <sup>d</sup>	86100± 3971 <sup>d</sup>

[**AB**] = 0,30 M; T = 25 °C; oldószer: H<sub>2</sub>O; térfogat: <sup>a</sup>2 ml; <sup>b</sup>5 ml; <sup>c</sup>8 ml; <sup>d</sup>Három kísérlet átlaga.

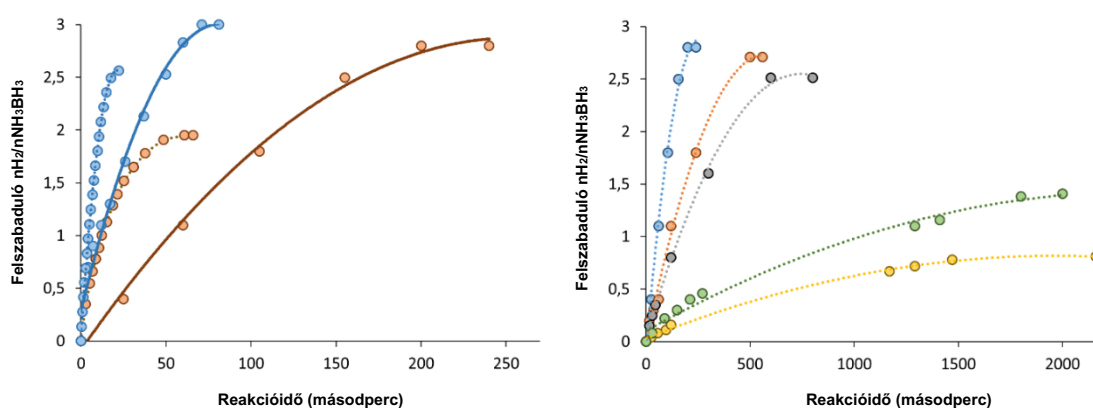


45. ábra. Balra: a felszabaduló H<sub>2</sub>-ekvivalens a reakcióidő függvényében különböző katalizátor koncentrációk (**80**) esetében (narancs 1,00 mol% (10000 ppm), lila 0,20% (2000 ppm), kék 0,05 mol% (500 ppm), fekete 0,001 mol% (10 ppm)). Jobb oldalon: felszabaduló H<sub>2</sub>-ekvivalens és a TON értékei különböző katalizátor koncentrációk (**80**) esetén (a megfelelő reakcióidőt és feltételeket minden egyes reakcióhoz a 8. táblázat 2., 4., 6., 8. és 10. sora tartalmazza)

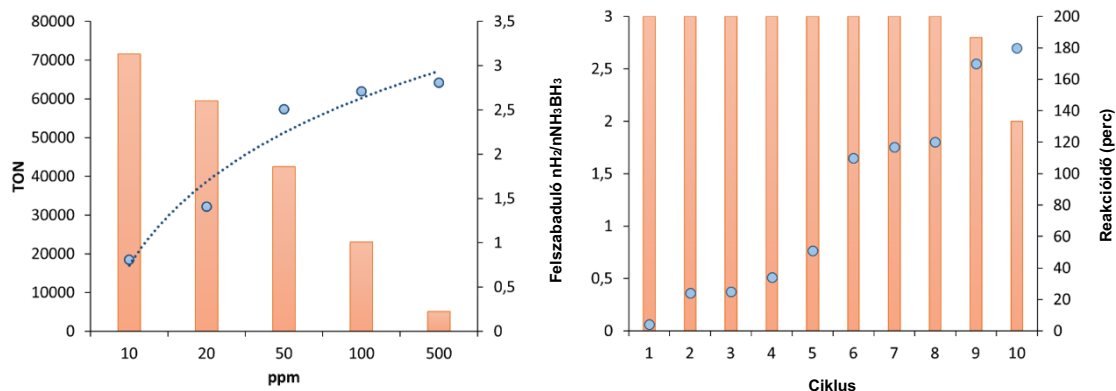
Érdekes módon azt tapasztaltuk, hogy a zeolithordozós katalizátorokon, bár valamivel kisebb reakciósebességgel, de nagyobb nH<sub>2</sub>/nAB-arányt kaptunk, mint azok nem hordozós, vízdoldható származékai esetében (9. táblázat és 46. ábra). A zeolithordozós rendszerek egyikénél sem mutattunk ki az oldatban ruténiumot. Azt is megfigyeltük, hogy az **Y-80** katalizátor szignifikánsan nagyobb aktivitású, mint az **Y-78** katalizátor, és akár tízszer is újrahasznosítható (47. ábra).

9. táblázat. Ammónia-borán (AB) dehidrogénezési kísérletek 0,3 M AB koncentrációjánál homogén (78 és 80) és zeolithordozós (Y-78 és Y-80) katalizátorok alkalmazásával

Sor	Katalizátor	Kat. koncentráció [mol%]	[ppm] <sup>e</sup>	Reakcióidő [h]	Ekvivalens hidrogén	TOF [mol <sub>H2</sub> mol <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	TON [mol <sub>H2</sub> mol <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ]
1 <sup>a</sup>	78	0,050	500	1	2,06	6940	4120
2 <sup>a</sup>	Y-78	0,050	500	4	2,76 (±0,05)	2600	5430 ±92 <sup>d</sup>
3 <sup>a</sup>	80	0,050	500	1	1,95	7460	3900
4 <sup>a</sup>	Y-80	0,050	500	4	2,81 (±0,01)	2600	5530 ±18 <sup>d</sup>
5 <sup>a</sup>	Y-78	0,010	100	12	2,16 (±0,15)	6300	21300±125 <sup>d</sup>
6 <sup>a</sup>	Y-80	0,010	100	12	2,61 (±0,01)	6050	25700±90 <sup>d</sup>
7 <sup>b</sup>	78	0,005	50	20	2,11	6900	41200
8 <sup>b</sup>	Y-78	0,005	50	24	1,52 (±0,03)	8500	30100±532 <sup>d</sup>
9 <sup>b</sup>	80	0,005	50	20	2,18	7500	43600
10 <sup>b</sup>	Y-80	0,005	50	24	2,51 (±0,01)	8500	49375±178 <sup>d</sup>
11	Y-78	0,002	20	36	1,01 (±0,03)	6643	45000±135 <sup>d</sup>
12	Y-80	0,002	20	36	1,41 (±0,01)	8300	62200±450 <sup>d</sup>
13 <sup>c</sup>	78	0,001	10	36	0,58	8190	56000
14 <sup>b</sup>	Y-78	0,001	10	36	0,80 (±0,1)	9000	78200±882 <sup>d</sup>
15 <sup>c</sup>	80	0,001	10	36	0,88 (±0,05) <sup>d</sup>	8620	86100±397 <sup>d</sup>
16 <sup>b</sup>	Y-80	0,001	10	36	0,81 (±0,1)	9200	79000±786 <sup>d</sup>



46. ábra. Balra: a H<sub>2</sub> felszabadulás sebességének összehasonlítása a homogénfázisú 80 katalizátor (szaggatott vonal) és a zeolithordozós 80 katalizátor (Y-80, folytonos vonal) alkalmazásakor. Kék: katalizátorterhelés 2000 ppm; Barna: katalizátorterhelés 500 ppm. [AB] = 0,30 M, T = 25 °C, oldószer: víz. Jobbra: a H<sub>2</sub> felszabadulásának sebessége különböző Y-80 katalizátor terhelésnél. Kék: 0,05 mol% (500 ppm), narancssárga 0,01% (100 ppm), szürke: 0,005 mol% (50 ppm), zöld: 0,002 mol% (20 ppm), sárga: 0,001 mol% (10 ppm)



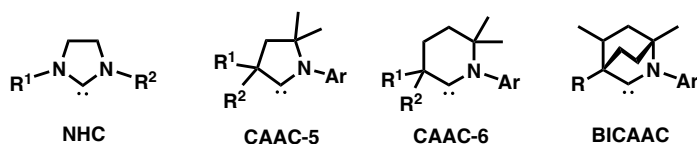
**47. ábra.** Balra: felszabaduló H<sub>2</sub>-ekvivalens és a TON értékei különböző katalizátor mennyiségek esetén (**Y-80**) (a megfelelő reakcióidőt és feltételeket minden egyes futtatáshoz a 9. táblázat 4., 6., 10., 12. és 16. sora tartalmazza).

[**AB**] = 0,0960 M, T = 25 °C, oldószer: víz. Jobbra: katalizátor újrahasznosítása. Narancssárga oszlop: H<sub>2</sub>/**AB**-arány; Kék pontok: reakcióidő percekben (**Y-80** katalizátor koncentrációja 5000 ppm (0,5 mol%); [**AB**] = 0,3 M; 25 °C; teljes reakcióidő: 3 nap. A reakció befejeződése után az elegyet centrifugáltuk, majd a felülúszót dekantáltuk, és a következő ciklusban további **AB**-oldatot adtunk az **Y-80** katalizátorhoz)

A **Y-80** katalizátor vizes oldatban, levegőn, még három nap után is mutatott hidrolitikus dehidrogénezési aktivitást. Megállapítottuk, hogy az **AB** hidrolitikus dehidrogénezése megvalósítható vizes oldatban 0,1 tömeg% ruténiumot tartalmazó zeolithordozós gyűrűs (alkil)(amino)-*mono*- és *bisz*-kARBÉN komplexekkel (**Y-78** és **Y-80** katalizátor). Az **Y-78** és **Y-80** katalizátor összehasonlítása során megfigyeltük, hogy az **Y-80** katalizátor nagyobb aktivitású volt, mint az **Y-78** katalizátor. Ez a tendencia egybe vág az **78** és **80**-as katalizátorok esetében is tapasztaltakkal. Azt feltételezzük, hogy a két koordinált CAAC-ligandum feltehetően jelentősen javítja a katalizátor stabilitását és a teljesítményét. Bár a **78** és **80** komplexet használó homogén katalizátorrendszerek (500 és 2000 ppm) esetén nagyobbak voltak a TOF-értékek, mint az **Y-78** és **Y-80** heterogén analógjaik alkalmazásakor, de a teljes **AB** konverzió szignifikánsan nagyobb volt a zeolithordozós rendszerek esetében. Az általunk kifejlesztett Y-zeolithordozós **Y-78** és **Y-80** katalizátorok az eddigi legaktívabb **AB** hidrolitikus dehidrogénező ruténiumkatalizátorok közé tartoznak. Megállapítottuk, hogy a heterogenizálásnak köszönhetően az **Y-80** katalizátor akár tízszer is újrahasznosítható 0,5 mol%-os katalizátorterhelés mellett az nH<sub>2</sub>/n**AB**-arány jelentős csökkenése nélkül.

### 5.3. ÚJGENERÁCIÓS, BICIKLUSOS (ALKIL)(AMINO)KARBÉN-RUTÉNIUM (BICAAC-RU) OLEFINMETATÉZIS KATALIZÁTOROK FEJLESZTÉSE ÉS ALKALMAZÁSA

A karbénligandumok folyamatos fejlődése nagyobb stabilitású és funkcióscsoport-toleranciájú, valamint jobb katalitikus aktivitású olefinmetatézis katalizátorokat eredményezett (48. ábra).<sup>34–36</sup> Például a 2. generációs Hoveyda-Grubbs katalizátor (**HG2**) NHC-ligandumának CAAC-5-ligandummal való helyettesítése esetén a komplexek olefinmetatézis aktivitása jelentős megnőtt. (8. ábra, **BG, 1 – 3**, 17. oldal).<sup>37–39</sup> Ismeretesen hattagú karbénligandumot (CAAC-6) tartalmazó ruténiumkomplexek is (8. ábra, **4**, 17 oldal).<sup>45</sup> Ezek azonban szobahőmérsékleten alacsonyabb olefinmetatézis-aktivitásúak. A gyűrű módosítása lehetővé tette a kedvező elektronikus és szterikus tulajdonságú, kettős gyűrűs (alkil)(amino)karbének (BICAAC) szintézisét (48. ábra).<sup>43</sup> Bár a közelmúltban beszámoltak néhány BICAAC-ligandum átmenetifémekkel alkotott komplexéről, ezek ruténiumszármazékait kutatásunk kezdetéig még nem írták le.<sup>46–49</sup>

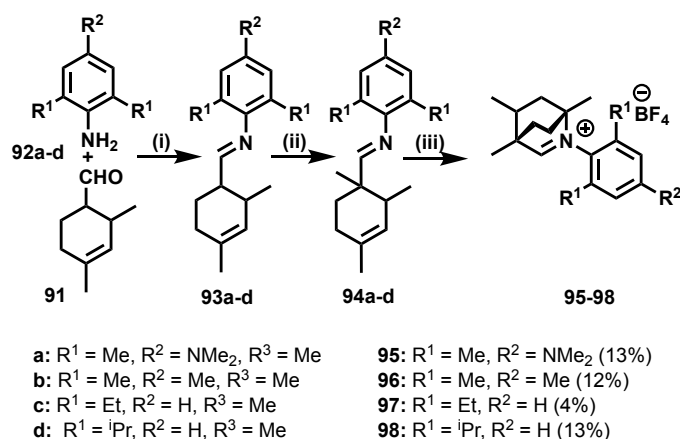


48. ábra. Reprezentatív példák a homogén katalízishez használt karbénligandumokra

#### 5.3.1. ÚJGENERÁCIÓS, BICAAC-RU OLEFINMETATÉZIS KATALIZÁTOROK SZINTÉZISE<sup>K12</sup>

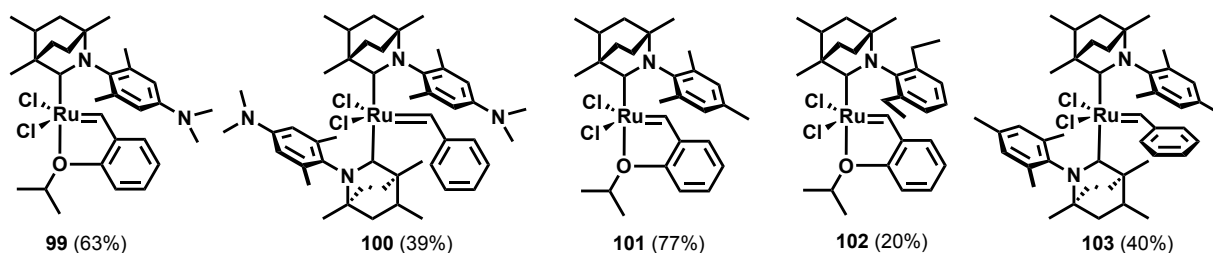
A **95 – 98** ligandumokat kissé módosított irodalmi eljárásokkal szintetizáltuk (49. ábra).<sup>43,49</sup> A megfelelő karbénligandumokat az előállított BICAAC-karbénprekursorok deprotonálásával állítottuk elő. Megfigyeltük, hogy a foszfin–karbén ligandumcsere mind a **G1**, mind a **HG1** komplexekkel könnyen végbemegy (50-52. ábra, **99** és **100** komplexek példája). Az *in situ* képződött karbének reakcióit **G1** és **HG1** komplexekkel vízmentes THF-ben végeztük, így a **99 – 103** célkomplexeket (50. ábra) 20-77%-os hozammal sikerült előállítanunk.

<sup>K12</sup> Nagyházi, M.; Lukács, Á.; Turczel, G.; Hancsók, J.; Valyon, J.; Bényei, A.; Kéki, S.; Tuba, R. “Catalytic Decomposition of Long-Chain Olefins to Propylene via Isomerization-Metathesis Using Latent Bicyclic(Alkyl)(Amino)Carbene-Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *134*, e202204413. (IF: 16.82)

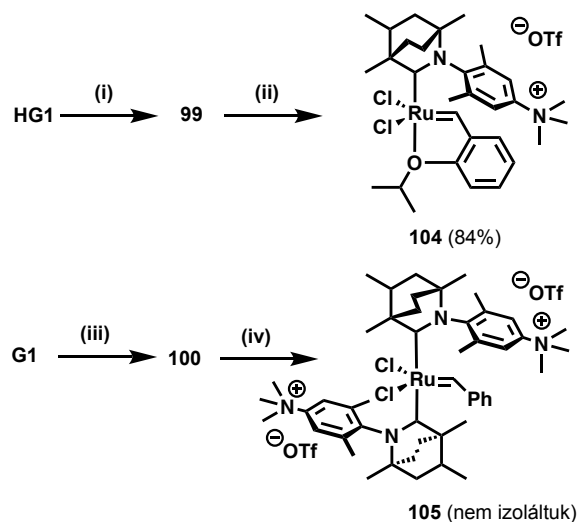


**49. ábra.** Reprezentatív példa a BICAAC-karbének prekursorainak szintézisére **95-98**. Feltételek: (i) DKM, szobahőmérséklet, molekulaszita (3 Å pórusméret); (ii) 2 ekv. LDA, száraz THF, 2 ekv. metil-jodid, 0 °C, (iii) 3-6 ekv. HCl dioxánban (3 M), 80 °C, NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>

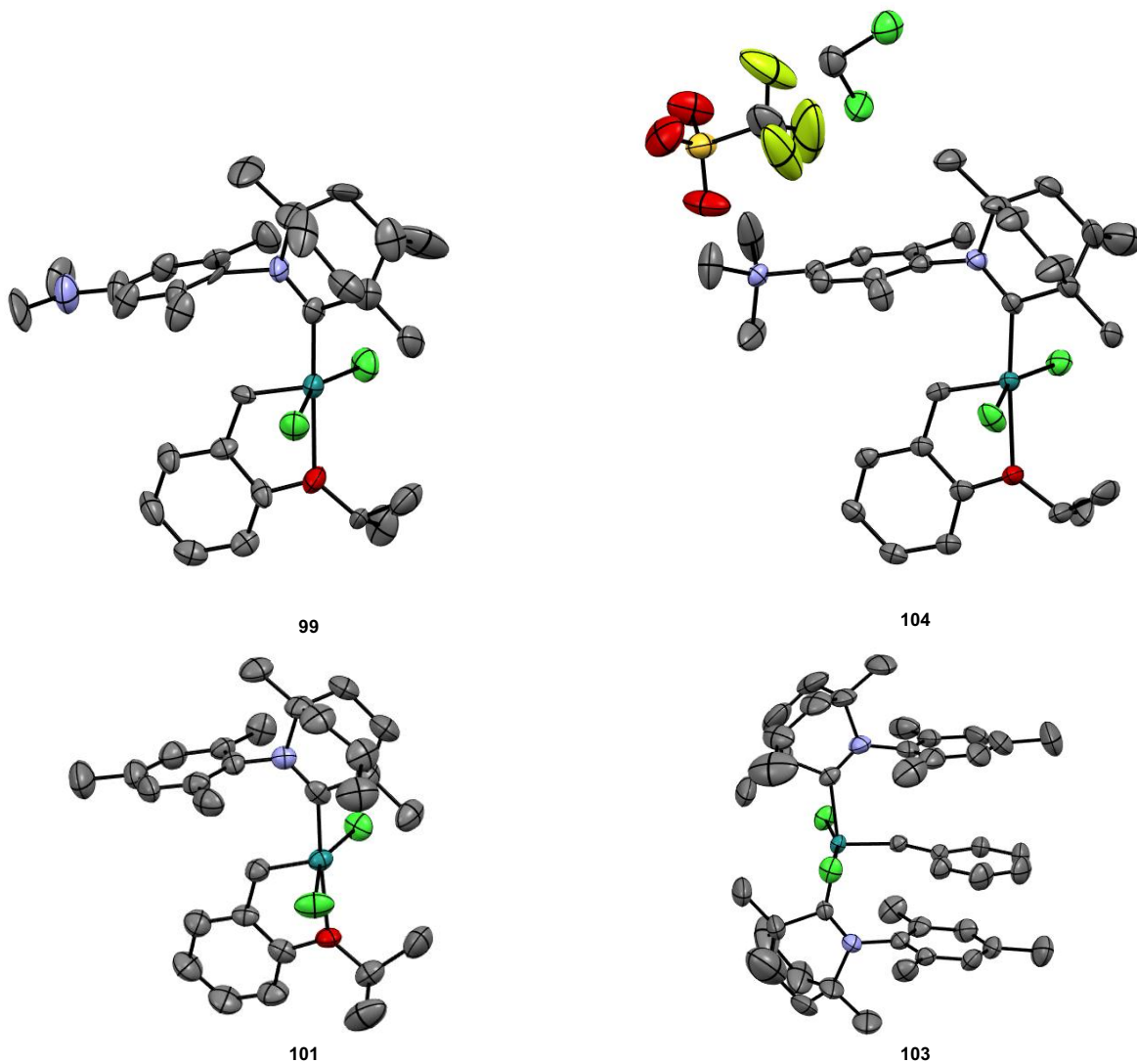
A *mono*-BICAAC-komplexek, mint például a **99**, kiemelkedő stabilitást mutatnak levegőn, még oldatban is, vagy akár kromatográfia során, ami oxigén jelenlétében (levegőn) is elvégezhető. Ezzel szemben a *bisz*-BICAAC-komplexek (**100**, **103**), kisebb stabilitásúak voltak, amelyet a BICAAC-ligandumok erős *transz*-hatásának tulajdonítottunk. Ez a hatás jól ismert mind az NHC,<sup>128</sup> mind a CAAC-rendszerek<sup>129</sup> esetében. A **99** és **100** komplexet metil-trifluormetánszulfonáttal (MeOTf) *N*-alkileztük (51. ábra). Míg a **104**-es komplexet jó hozammal izoláltuk, és a termék egykristály röntgendiffrakciós analízissel is jellemezhető volt (52. ábra), addig a **100**-as alkilezése többkomponensű keveréket eredményezett. Az <sup>1</sup>H-NMR-spektrum adatai alapján a **105** képződése valószínűsíthető, azonban az alkilezett komplex izolálását nem sikerült megvalósítani. A **104**-es komplex protikus oldószerekben kis stabilitást és jó oldhatóságot mutatott (51. ábra). Az <sup>1</sup>H NMR-vizsgálatok kimutatták, hogy bár a *mono*-karbénkomplexek képződése után a nyers keverékben több benzilidénjel (Ru=CH) is jelen volt – a BICAAC-ligandumok aszimmetrikus jellege miatt –, tisztítás (átkristályosítás vagy kromatográfia) után csak egy fő diasztereomer volt megfigyelhető.



**50. ábra.** Az előállított **99** - **103** BICAAC-ruténiumkomplexek szerkezetei



**51. ábra.** Kvaternizált BICAAC-ruténiumkomplexek (**104** és **105**) előállítása. Reakciókörülmények: (i) 1,5 ekv. karbénprekurzor (**95**), 1,5 ekv. LiHMDS, THF, 25 °C; (ii) 1,1 ekv. MeOTf, DKM, -30 °C; (iii) 2,5 ekv. karbénprekurzor (**95**), 2,5 ekv. LiHMDS, THF, 25 °C; (iv) 2,2 ekv. MeOTf, DKM, -30 °C



**52. ábra.** A **99**, **101**, **103** és **104** komplexek röntgenszerkezete

Az aszimmetrikus karbénligandum felhasználásával létrejött lehetséges komplex diasztereomerpárok szerepét már egy korábbi közleményünkben tárgyaltuk.<sup>130</sup> A röntgendiffrakciós analízisre alkalmas egykristályokat (52. ábra) a komplexek acetonos oldatának lassú bepárlásával állítottuk elő, vagy tömény hexános oldatuk hűtésével kaptuk.

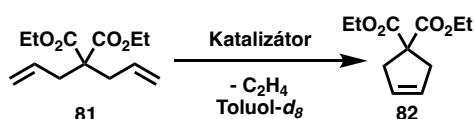
### 5.3.2. ÚJGENERÁCIÓS, BICAAC-RU OLEFINMETATÉZIS KATALIZÁTOROK ALKALMAZÁSA, LÁTENS KATALÍZIS<sup>K12</sup>

Látens (hőmérséklet-stimulált) olefinmetatézis reakció vizsgálata: dietil-diállil-malonát (**81**) gyűrűzárási metatézisreakcióját (RCM) a **99**, **101-103** katalizátorok segítségével vizsgáltuk (53. ábra) 50 és 75 °C reakcióhőmérsékleten *in situ* <sup>1</sup>H NMR-spektroszkópiával. Amikor 0,05 mol% **99** katalizátort alkalmaztunk, azt tapasztaltuk, hogy az 50 °C-on végrehajtott reakció során három óra alatt a **82** RCM-termék képződése csak nagyon kis hozamú (2%) volt. Ha azonban a reakciót 75 °C-on megismételtük, a **82**-es vegyületet 80%-os hozammal sikerült előállítani ugyanazon reakcióidőn belül. Egy további kísérletben a **99**, **101-103** komplexek katalitikus aktivitását vizsgáltuk 0,25 mol%-os katalizátor koncentráció alkalmazásával: a reakciót 50 °C-on végeztük az első órában, majd a hőmérsékletet további öt órára 75 °C-ra emeltük (54. ábra). Az első órában 50 °C-on minden egyes katalizátor esetében nagyon alacsony volt az RCM-termékhozam. A hőmérséklet 75 °C-ra történő emelésével viszont az RCM-reakciók azonnal megindultak. A **99**-es katalizátor esetében 75 °C-on 2 óra után több mint 90% volt a **82** hozama, miközben a kiindulási vegyület (**81**) csaknem teljesen átalakult. A **103** *bisz*-karbén komplex is jó aktivitású volt, azonban két óra elteltével 75 °C-on, amikor a termék hozama 80%-ot ért el, a katalizátor dezaktiválódását figyeltük meg. A **101**-es katalizátor esetén hat óra elteltével 90% volt a hozam. A **102** komplex katalitikus aktivitása valamivel alacsonyabb, 80%-os hozamot eredményezett hasonló reakcióidőkeretben; azonban a reakció még nem fejeződött be, ami valamivel alacsonyabb aktivitásra, de ugyanakkor jó ellenállóképességre is utal. Megállapítottuk, hogy mind a *mono*-karbén- (**99**, **101** és **102**), mind a *bisz*-karbén- (**103**) komplexek egyértelműen látens tulajdonságúak.

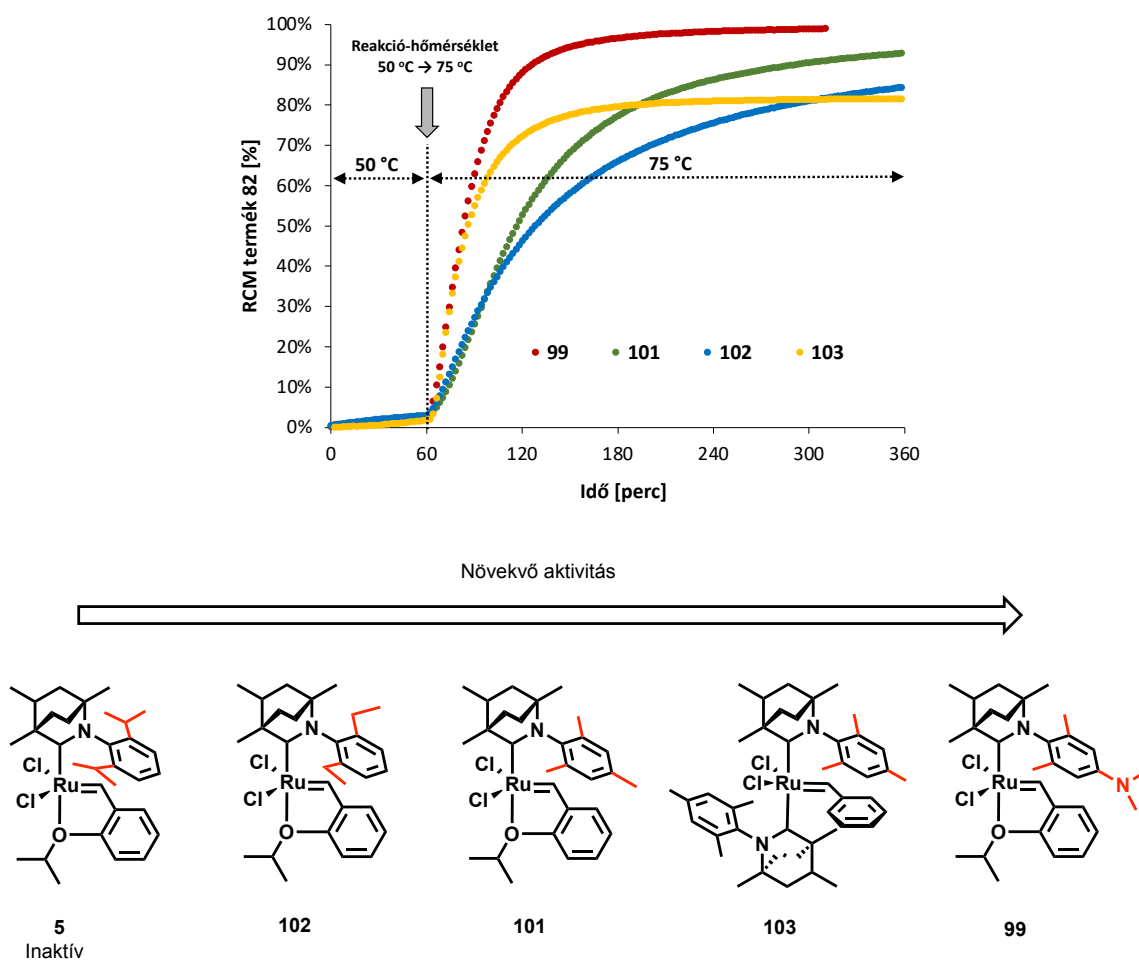
---

<sup>K12</sup> Nagyházi, M.; Lukács, Á.; Turczel, G.; Hancsók, J.; Valyon, J.; Bényei, A.; Kéki, S.; Tuba, R. "Catalytic Decomposition of Long-Chain Olefins to Propylene via Isomerization-Metathesis Using Latent Bicyclic(Alkyl)(Amino)Carbene-Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *134*, e202204413. (IF: 16.82)

Érdekes módon az **5**-ös komplex (amelyet a Bertrand-csoporttal egy időben közöltünk,<sup>91,131</sup> 8. ábra, 17. oldal) alkalmazása esetében nem tapasztaltunk RCM-reakciót (53. ábra). Még a reakcióhőmérséklet 100 °C-ra történő növelése is csak nagyon alacsony, 3%-os RCM-termékhozamot eredményezett hosszabb reakcióidő (24 óra) alatt. A reakciógörbéket tekintve összefüggés látható az *N*-aril molekularész *orto*-helyzetben lévő alkilcsoportjainak sztérikus gátlása és a BICAAC-Ru-komplexek katalitikus aktivitása között (54. ábra). Az RCM reakció metanolban ionos csoportot tartalmazó **104** komplex alkalmazásakor hasonló körülmények között katalizátorbomlást állapítottunk meg, RCM termék képződését nem tapasztaltuk.



**53. ábra.** Gyűrűzáró metatézis (RCM) modellreakció a *mono*-karbén- (**99**, **101** és **102**) és *bisz*-karbén- (**103**) komplexek alkalmazásával



**54. ábra.** A BICAAC-Ru komplexek (**99**, **101**, **102** és **103**) látens aktivitásának összehasonlítása. *Mono*-karbén-komplexek: **99** (piros), **101** (zöld), **102** (kék), *bisz*-karbén-komplex: **103** (narancs). 50 °C 60 percig, majd 75 °C 300 percig; toluol-*d*<sub>8</sub>; [**82**] = 0,20 M; katalizátor: 0,25 mol%



### 5.3.3. ÚJGENERÁCIÓS, BICAAC-RU OLEFINMETATÉZIS KATALIZÁTOROK ALKALMAZÁSA IZOMERIZÁCIÓS METATÉZIS (ISOMET) REAKCIÓKBAN<sup>K12, K13</sup>

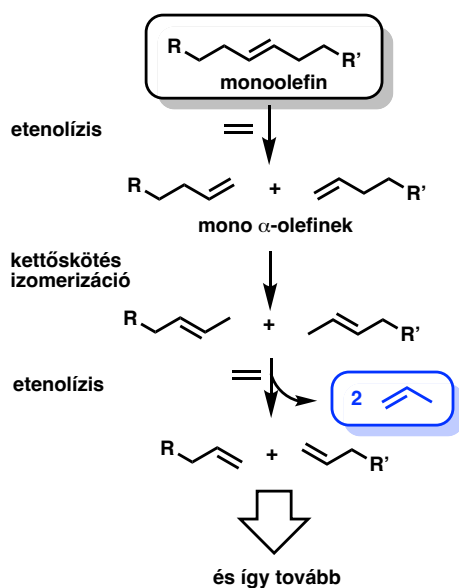
A fenntartható katalízis ipari alkalmazása kulcsfontosságú napjaink kémiai technológiáiban.<sup>1-</sup>  
<sup>3</sup> Ilyen például a biológiailag nem lebomló polimerek – potenciális mikroműanyag-források – szelektív katalitikus lebontása. Tipikus példa a polietilén (PE), amelyből a világban csak 2018-ban 100 millió tonnát állítottak elő.<sup>132</sup> A PE-hulladék propilénné átalakítása – amely ma a második legnagyobb mennyiségben előállított petrokémiai termék az etilén után – jelentős előrelépés lenne a biológiailag nem lebomló polimerhulladékok értélnövelő átalakításának irányába. Jelenleg a propilént főként a kőolaj-frakcióiból állítják elő vízgőzös pirolízissel, mint az etiléngyártás kísérőtermékét,<sup>133,134</sup> továbbá a propán dehidrogénezésével, könnyű olefin célú FCC-vel, valamint a but-2-én olefinmetatézisével.<sup>135–138</sup> Bár egyre nagyobb az igény a propilén fenntartható előállítására, műanyag hulladékból vagy más megújuló forrásokból történő, gazdaságosan is megvalósítható eljárások még kevésbé ismertek, illetve még nem terjedtek el.<sup>139</sup>

Az olefinek metatézisének egy speciális esete az izomerizációs metatézis (ISOMET). A lineáris hosszú szénláncú monoolefinek (akár azok elegye) etilént alkalmazó ISOMET reakciókkal szelektíven propilénné alakíthatóak (55. ábra).<sup>73,140</sup> Mivel a legtöbb kettőskötés-izomerizáló katalizátor, köztük a RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**RuH**) magasabb hőmérsékleten (> 50 °C) aktív, az ISOMET reakciókhoz jobb hőstabilitású etenolíziskatalizátorra van szükség.<sup>141</sup> Laboratóriumunkban nemrégiben demonstráltuk az ISOMET reakciót vegyes, heterogén, MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és H-BEA zeolitrendszerekkel, ahol az etenolízisért az MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, míg a kettőskötés izomerizációért a szilárd Brønsted sav, a H-BEA zeolit a felelős.<sup>142</sup> A reakció hátránya azonban az alacsony TON-értékek és a katalizátor rövid élettartama még viszonylag nagy molibdéntartalom mellett is (nem elhanyagolható előny ugyanakkor a katalizátor regenerálhatósága).<sup>143</sup>

---

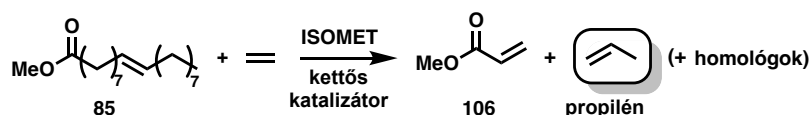
<sup>K12</sup> Nagyházi, M.; Lukács, Á.; Turczel, G.; Hancsók, J.; Valyon, J.; Bényei, A.; Kéki, S.; **Tuba, R.** “Catalytic Decomposition of Long-Chain Olefins to Propylene via Isomerization-Metathesis Using Latent Bicyclic(Alkyl)(Amino)Carbene-Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *134*, e202204413. (IF: 16.82)

<sup>K13</sup> Novodárszki, G.; B. Szabó.; Auer, R.; Tóth, K.; Leveles, L.; Barthos, R.; Turczel, G.; Pászti, Z.; Valyon, J.; Mihályi, M. R.; **Tuba, R.** “Propylene synthesis via isomerization–metathesis of 1-hexene and FCC olefins” *Catal. Sci. Technol.*, **2021**, *11*, 6257. (IF: 6.18)

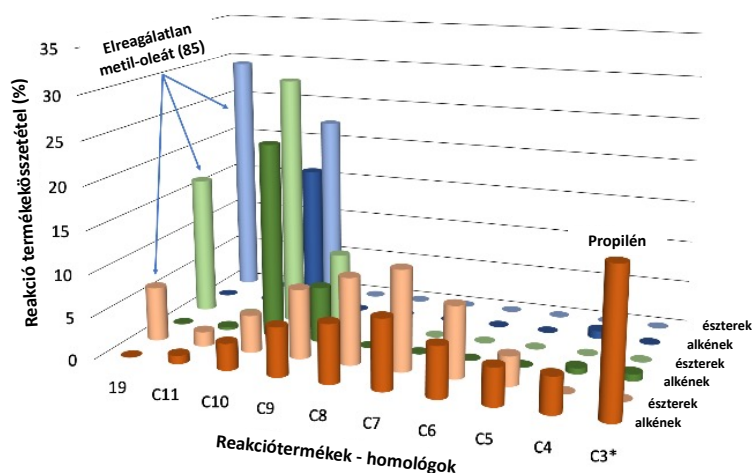


55. ábra. Általános koncepció propilén előállítására nagy molekulatömegű mono-olefinekből

Ezt követően figyelmünk a BICAAC-Ru (olefinmetatézis) és RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (kettőskötés izomerizáló) kettős katalizátorrendszer etilénrel végrehajtott ISOMET-reakciójára irányult. Az ISOMET-reakciók előzetes vizsgálatához modellvegyületként 96,5%-os tisztaságú megújuló alapanyagként számító metil-oleátot (**85**) választottunk, amelynek során **HG2**, **1**, **3**, **77** és **99** metatézis és izomerizációs (**RuH**) katalizátorok együttes ISOMET-aktivitását vizsgáltuk (56. ábra). Azt tapasztaltuk, hogy **HG2** katalizátor alkalmazása esetén 75 °C-on és 10 bar etilénnyomáson 1 mol% metatézis és 2 mol% izomerizációs katalizátor jelenlétében csak mérsékelt mennyiségű etanolízis-termék-képződés volt megfigyelhető (57. ábra, kék; 10. táblázat, 1. sor), propilénképződés nem volt kimutatható. A CAAC-Ru katalizátor (**77**) használatával azonban valamivel nagyobb metil-oleát (**85**) konverziót, valamint némi propilén- és homológképződést figyeltünk meg (57. ábra, zöld; 10. táblázat, 4. sor). Ezzel szemben a **99** BICAAC-Ru-katalizátor használatával a **85**-os vegyület csaknem teljes átalakulását és magas propilénhozamot figyeltünk meg (57. ábra, narancssárga; 10. táblázat, 5. sor). Megállapítható, hogy a **99** BICAAC-Ru-komplex nemcsak látens tulajdonsággal rendelkezik, hanem szignifikánsan nagyobb stabilitást és katalitikus aktivitást is mutat etilén jelenlétében még magasabb reakcióhőmérsékleten is, mint a **HG2** és **77** katalizátorok. Egy mol metil-oleátból (**85**) 14 mol propilént sikerült előállítani, ami 89%-os propilénhozamnak és 1400 TON-nak felel meg (10. táblázat). Megfigyeltük továbbá, hogy magasabb (30 bar) etilénnyomáson végrehajtott reakció alacsonyabb propilénhozamot eredményez. Vizsgálatokat végeztünk az **1** és **3** kereskedelmi forgalomban beszerezhető katalizátorokkal is, amelyek a **HG2**-höz hasonló eredményeket mutattak (10. táblázat, 2. és 3. sor).



56. ábra. A metil-oleát ISOMET-reakciója (85); tisztaság 96,5%; 75 °C; Toluol; 24 óra; RuH, 2 mol%; HG2/1/3/77/99, 1 mol%; [85] = 0,25 M; p(etilén, 3.0 tiszt.) = 10 bar



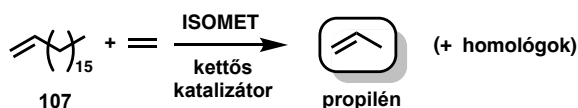
57. ábra. Metil-oleát (85) ISOMET, HG2 (kék), CAAC-Ru, 77 (zöld) és BICAAC-Ru, 99 (narancs). Az 56. ábrán leírt körülmények. Sötét: alkének, Világos: észterek. \*oldott propilén

10. táblázat. A metil-oleát (85) ISOMET-je RuH kettőskötés-izomerizáló és HG2, 1, 3, 77 és 99 olefinmetatézis katalizátorokkal<sup>[a]</sup>

Sor <sup>[b]</sup>	Katalizátor	85 Konverzió (%)	TON <sup>[e]</sup>	Termelt propilén per mól 85 <sup>[c]</sup>
1	HG2	71	0	< 1
2	1	86	3	< 1
3	3	85	11	< 1
4	77	84	100	< 1
5 <sup>[d]</sup>	99	92	1400	14

[a] A reakciókörülményeket lásd az 56. ábránál. [b] A reakciókat reprodukáltuk. [c] A hozamot a gázfázis propiléntartalma alapján számítottuk ki FID-detektorral felszerelt GC alkalmazásával. [d] A gázatmoszféra 24 óra elteltével történő átöblítése etilénnel további propilén és alacsonyabb molekulatömegű homológok képződését eredményezte. [e] Egy mól katalizátormolekula által előállított propilén mól száma

A metil-oleát (85) ISOMET vizsgálata után figyelmünk olyan hosszú szénláncú olefinek ISOMET-jére irányult, amelyek a HDPE enyhe körülmények között végzett pirolízisekor nyert cseppfolyós termékelegy (ún. pirolízisolajok) fő alkotóelemei.<sup>144–146</sup> Az oktadec-1-ént (107) – ami az egyik hosszú lineáris láncú olefin a pirolízis termékben – választottuk mintavegyületnek (58. ábra).



58. ábra. Az 1-oktadecén ISOMET-je (107). 75 °C; Toluol; [107] = 1,95 M;  $p_{Et}$  = 10 bar; 24 óra; [RuH] = 200 ppm; etiléntisztaság: 99,9%

Azt tapasztaltuk, hogy a **HG2** és a **77-es** jelű CAAC katalizátor ISOMET aktivitása egyértelműen alacsonyabb volt a BICAAC-Ru (**99**) katalizátornál, csakúgy, mint **85** esetében. Hasonlóan alacsony aktivitásúak voltak a nitro-Grela- (**1**) és ultranitra-Grela- (**3**) katalizátorok is. Érdekes módon az **5** diizopropilfenil- (dipp) származék minimális aktivitású volt, csak csekély mennyiségű propilén-képződés volt megfigyelhető (11. táblázat, 10. sor), míg a **101-as** *N*-mezitilszármazék hasonló TON-okat eredményezett, mint a **99-es** komplex (23000 vs. 26000). Érdeemes megemlíteni, hogy a **101-as**, **102-es** és **5-ös** komplexek aktivitása csökkenő tendenciát mutat (11. táblázat, 8., 9. és 10. sor), amely összefüggésben állhat az *orto*-pozíciókban lévő alkilcsoportok növekvő szterikus gátlásával.

A **100** és **103-as** *bisz*-BICAAC komplexek is mutattak ISOMET-aktivitást, azonban a megfigyelt TON-értékek csak kb. 50%-ai voltak a **99-es** komplex megfelelő értékeihez képest. A dimetilamino-származékok (**99**, **100**) valamivel magasabb TON-t eredményeztek, mint a mezitilanalógok (**101**, **103**; 11. táblázat).

11. táblázat. Oktadec-1-én (107) ISOMET-reakciója különböző katalizátorokkal<sup>[a]</sup>

Sor	Katalizátor	[Katalizátor] ppm	TON <sup>[b]</sup>
1	-	0	0
2	<b>HG2</b>	10	4700 <sup>[c]</sup>
3	<b>1</b>	10	1700
4	<b>3</b>	10	9300
5	<b>77</b>	10	4800
6	<b>99</b>	10	26000
7	<b>100</b>	10	16000
8	<b>101</b>	10	23000
9	<b>102</b>	10	11000
10	<b>5</b>	10	< 40 <sup>[c]</sup>
11	<b>103</b>	10	12000

[a] A reakciókörülmények az 58. ábrán láthatók. [b] Egy mól katalizátormolekula által előállított propilén mól száma. [c] három reakció átlaga, SDEV: 688. [d] három reakció átlaga, SDEV: 285. [e] két reakció átlaga.

**12. táblázat.** A RuH koncentráció hatása az 1-oktadecén (**107**) ISOMET reakciójára<sup>[a]</sup>

Entry	[RuH] ppm	TON <sup>[b]</sup>
1	0	2200
2	20	7600
3	200	26000
4	2000	36000

[a] 75 °C; toluol; [**107**] = 1,95 M; [**99**] = 10 ppm;  $p_{\text{etilén}} = 10$  bar; 24 óra; etilén tisztaság (%) 99,9%. [b] Egy mól katalizátormolekula által előállított propilén mól száma.

**13. táblázat.** Az etilén tisztaságának hatása az oktadec-1-én (**107**) ISOMET reakciójára<sup>[a]</sup>

Sor	Etilén tisztaság (%)	TON <sup>[b]</sup>
1	99.9	26000
2	99.95	41000 <sup>[c]</sup>
3	99.995	51000

[a] 75 °C; toluol; [**107**] = 1,95 M; [**99**] = 10 ppm; [**RuH**] = 200 ppm;  $p_{\text{Et}} = 10$  bar; 24 óra; [b] Egy mól katalizátormolekula által előállított propilén mól száma. [c] három reakció átlaga, SDEV: 910.

**14. táblázat.** A reakcióidő hatása az oktadec-1-én ISOMET reakciójára<sup>[a]</sup>

Sor	Idő (óra)	[Katalizátor <b>99</b> ] ppm	TON <sup>[b]</sup>
1	3	10	30000
2	6	10	44000
3	24	10	51000
4	48	10	55000
5	24	1	30000
6	48	1	41000
7	72	1	47000
8	96	1	50000

[a] 75 °C; Toluol; [**107**] = 1,95 M; [**RuH**] = 200 ppm;  $p_{\text{etilén}} = 10$  bar; etiléntisztaság: 99,995%. [b] Egy mól katalizátormolekula által előállított propilén mól száma.

A **107** ISOMET vizsgálata különböző izomerizáló-katalizátor koncentrációnál azt mutatta, hogy nagyobb **RuH**-koncentrációnál (20-2000 ppm) szignifikánsan nagyobb propilén hozam érhető el (12. táblázat). Meg kell jegyezni azonban azt is, hogy még izomerizációs katalizátor hiányában is megfigyelhető volt némi propilénképződés (TON: 2200). Ez azzal magyarázható, hogy a metatéziskatalizátor  $\beta$ -elimináción keresztül (intrinsic decomposition) lebomlik, és a képződő Ru-H részecskék izomerizációs aktivitást váltanak ki.<sup>125,129,147</sup> A nagyobb **RuH** katalizátor koncentráció pozitív hatása a propilén hozamra azt mutatta, hogy a propilén képződésének a korlátozó (sebességmeghatározó) lépése az izomerizáció.

Irodalmi adatok alapján ismert, hogy a felhasznált etiléngáz tisztasága erősen befolyásolja az etenolízisreakciók hozamát és így összességében az ISOMET-aktivitást is. Vizsgálataink során azt tapasztaltuk, hogy az etiléngáz tisztaságának 99,9%-ról 99,995%-ra történő módosítása csaknem megkétszerezte a propilén hozamát (13. táblázat). A katalizátorrendszerek még 48 óra elteltével is mutatnak bizonyos aktivitást (14. táblázat). A tapasztalt legmagasabb TON 55000 volt 48 óra után. Hasonló TON értékeket már 1 ppm **99** koncentráció mellett is el lehet érni. Meg kell azonban jegyezni, hogy 10 ppm katalizátor koncentráció esetén a propilén több mint fele három óra alatt képződött, ami ezen a reakcióidő alatt nagy TOF-értékre ( $\text{TOF} = 10000 \text{ mol}_{\text{propilén}} \cdot \text{mol}_{\text{katalizátor}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ) utal.

Részösszefoglalásként megállapítható, hogy olyan újgenerációs BICAAC-Ru látens olefinmetatézis-katalizátorokat fejlesztettünk ki, amelyek etenolízis aktivitása és stabilitása egyedülálló 75 °C reakcióhőmérsékleten. A 96,5%-os tisztaságú metil-oleát (**85**) ISOMET-reakciója 75 °C-on 10 bar etilén (99,9%-os tisztaságú, 3.0) nyomáson 1 mol% **99** metatézis és 2 mol% **RuH** izomerizációs katalizátor jelenlétében közel kvantitatív konverziót és nagy propilénhozamot eredményezett (TON = 1400). Az 1-oktadecén (**107**) ISOMET-reakciói azt mutatták, hogy a hosszú szénláncú olefinek – amelyek a HDPE enyhe pirolízisekor keletkező cseppfolyós szénhidrogén-elegy jellemző alkotóelemei – már 1 ppm BICAAC-Ru (**99**) katalizátor-koncentrációnál is szelektíven propilénné bomlanak le 75 °C-on. A legnagyobb TON-t (55000) a **99** katalizátor 10 ppm-es koncentrációban való alkalmazásakor érték el 48 óra reakcióidő után. Az izomerizáló katalizátor koncentrációjának hatására végzett kísérletek során arra a következtetésre jutottunk, hogy az ISOMET reakció összteljesítményének a meghatározó lépése valószínűleg a kettőskötés izomerizáció.

## 6. ÖSSZEFOGLALÁS

Értekezésem az olefinmetatézis területén az elmúlt tíz évben elért tudományos eredményeimet tekinti át. Kutatásaimat 2013-ban a ciklopentén egyensúlyi polimerizációjának vizsgálatával kezdtem Robert H. Grubbs laboratóriumában. A ciklopentén (**6**) ruténiumkatalizált polimerizációjának vizsgálta során a következő megfigyeléseket tettem: magasabb konverzió érhető el, ha a polimerizációt alacsonyabb hőmérsékleten végezzük. A számított termodinamikai paraméterek:  $\Delta H = -23,43 \text{ kJ/mol}$  ( $-5,6 \text{ kcal/mol}$ );  $\Delta S = -77,40 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$  ( $-18,5 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$ ). Bár a gyorsabb egyensúly eléréséhez a katalizátor koncentrációjának emelése vagy aktívabb katalizátor alkalmazása kedvez, a **6** egyensúlyi koncentrációját, ahogy az várható volt, csak a reakció hőmérséklete határozza meg (azonos kezdeti koncentráció alkalmazása esetében). A monomer egyensúlyi koncentrációja nem változik nagyobb mennyiségű (2,5 vagy 5-ször nagyobb) vagy aktívabb katalizátor (**G3**) alkalmazásakor. Ezek a tényezők ugyanakkor hatással vannak a polimer átlagmolekulatömegére és diszperzitására ( $\bar{M}_w$ ). Kisebb katalizátor koncentráció és alacsonyabb hőmérséklet mellett az egyensúly hosszabb idő alatt áll be. Az alacsony hőmérsékleten megvalósított polimerizációk esetében magasabb konverziót és nagyobb molekulatömegű polimer képződését lehetett megfigyelni kisebb  $\bar{M}_w$ -értékek mellett. A polimerekben a *transz* kötési arány 81,8% és 83,8% közé esett. Ez a kis eltérés (amely a kvantitatív  $^{13}\text{C}$  NMR mérési hibán belül lehet) azt jelzi, hogy a *cisz/transz* arányt nem az alkalmazott reakcióhőmérséklet, hanem az alkalmazott katalizátorrendszer határozza meg a vizsgált  $0 \text{ }^\circ\text{C} - 30 \text{ }^\circ\text{C}$  hőmérséklet-tartományban.

A termodinamikai vizsgálatok alapján tudjuk, hogy az egyensúlyi polimerizációban képződő polimerek és kopolimerek depolimerizálhatóak ugyanazzal a katalizátorrendszerrel abban az esetben, ha reakciót magasabb hőmérsékleten és/vagy alacsony kiindulási polimerkoncentrációval hajtjuk végre. Kísérletileg igazoltuk, hogy nagyobb hígításokban (5 vs. 20 térfogat% polimerkoncentráció), szobahőmérsékleten a polipenténamer **G2** katalizátor alkalmazásával rövid időn belül teljesen depolimerizálható ciklopenténné. *In situ*  $^1\text{H}$  NMR vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy a **26** és **28** polimer depolimerizációs reakciója a monomerek teljes visszaalakulásához vezetett.

Megállapítottuk, hogy a ciklopentén gyűrűnyitó metatézis polimerizációja szilícium-dioxid-hordozós katalizátorok (**29** – **31**) alkalmazásával mérsékelt molekulatömegű makrociklusos polipenténamereket eredményezett. A makrociklusos polipenténamer mért molekulatömege egy nagyságrenddel kisebb volt, mint a számított érték. A szilícium-dioxid-hordozós katalizátorok újrahasznosíthatók a képződő polimer minőségének csökkenése nélkül (600 mg

ciklopolipenténamer 40 mg **30** felhasználásával szintetizálható). A szilícium-dioxid-hordozós katalizátorok által nyújtott topológiai szabályozó hatás megnyitja az utat a hatékony ciklikus polimerek szintéziséhez, és ezáltal lehetővé teszi azok ipari szintű megvalósításának kidolgozását.

A polipenténamer alapú gumiabroncsok hosszabb élettartamúak, jobb teljesítményűek, valamint az újrahasznosíthatóság szempontjából sokkal kevésbé terhelik a környezetet és „fentarthatóbbak”. A polipenténamerek és azok funkcionizált származékai kivételes fizikai és mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek. Széles körű ipari és kereskedelmi alkalmazásuk a csomagolás, a gyógyászati segédanyagok, a petrolkémiai és az abroncsgyártás területén nyithat új lehetőségeket.

A ciklopentén vizsgálatát követően figyelmünk a ciklopentadién (**42**) értéknövelő átalakítására, annak gyűrűnyitó keresztmetatézis reakcióinak vizsgálatára irányult. Ennek során igazoltuk, hogy a **42** jó hozammal olyan, nagyértékű vegyipari alapanyagokká alakítható át, mint például hexán-1,6-diol-poliuretán monomerprekursor (**50**) vagy buta-1,3-dién (**51**). Megállapítottuk, hogy a reakciótermék összetétele nagymértékben függ az alkalmazott reakcióidőtől és a keresztkapcsoló ágensek feleslegétől. Ha a **42** tandem ROCM / CM reakciókat sztöchiometrikus vagy kis mennyiségű keresztkapcsoló ágens (**43 - 45**) jelenlétében hajtjuk végre, akkor hosszabb reakcióidő alatt oligomerizáció tapasztalható, és egy oldhatatlan szilárd anyag képződik, néhány másodlagos metatézis termék és ciklohexa-1,4-dién (**55**) mellett.

Poliészter és poliuretán monomerek, köztük 1,6-diacetoxi-hexán (**59**), acetoxi-alkanoátok, **65** és 1-heptil-acetát (**66**) szintézisét valósítottuk meg többszörösen telítetlen konjugált megújuló alapanyag felhasználásával is. Az  $\alpha$ -eleosztearinsav-metilészter, **58** ideális alapanyag nagy hozzáadott értékű vegyületek, például **65**, **59** és **66** polimer és kozmetikai alapanyagok előállításához. A **65**, valamint az **59** és **66** homológjainak szintézise lehetséges továbbá  $\alpha$ -linolénsav-metil-észter (**69**) alkalmazásával is ruténiumkatalizált, *one-pot* izomerizációval és keresztmetatézis reakcióval. A bemutatott kémiai eljárások megteremtik annak a lehetőségét, hogy poliuretán és poliészter monomereket szintetizáljunk különböző eredetű többszörösen telítetlen megújuló alapanyagok számító zsírsavakból. A szintézisek attól függetlenül is megvalósíthatóak, hogy a kiindulási vegyületek konjugált vagy izolált kettős kötések tartalmazzanak. A többszörösen telítetlen zsírsav-alapanyagok (akár növényiolaj-, akár algaolaj-alapú) „egylombikos” izomerizációs és keresztmetatézis (ISOMET) reakcióinak kombinációja új alternatívákat kínál a fosszilis alapú anyagok helyettesítésére szén-dioxid-semleges, megújuló anyagokkal.

A klasszikus, kereskedelmi forgalomban beszerezhető olefinmetatézis-katalizátorok alkalmazásán túl, olyan újgenerációs ruténium-CAAC olefinmetatézis reakciókban katalitikus



hatású komplexeket állítottunk elő, amelyek protikus oldószerekben jól oldódnak, illetve kivételes stabilitásúak és katalitikus aktivitásúak. Bebizonyítottuk, hogy az OH-funkcionalizált alapanyagok katalitikus reakciói (RCM, ROMP, CM és izomerizáció) már 0,05 mol%-os katalizátor koncentráció mellett is végrehajthatók metanolban, izopropanolban, vízben vagy metanol/víz oldószerkeverékben az általunk kifejlesztett **78** és **80** katalizátorrendszerekkel. Ez a katalizátor koncentráció két nagyságrenddel alacsonyabb az eddig ismert hasonló katalizátor rendszereknél. Azt is kimutattuk, hogy olyan megújuló nyersanyagok, mint például a metil-linoleát keresztmetatézise végrehajtható környezetbarát protikus közegben, alacsony katalizátor koncentráció mellett.

A kifejlesztett katalizátorrendszerrel teszteltük továbbá az ammónia borán (**AB**), potenciális hidrogéntároló-rendszer dehidrogénezését vizes oldatban homogén fázisú katalizátorokkal (**78** és **80**), valamint 0,1 tömeg% ruténiumot tartalmazó zeolithordozós, gyűrűs alkil-amino *mono*- és *bisz*-karbénkomplexekkel (**Y-78** és **Y-80** katalizátor). Az **Y-78** és **Y-80** katalizátorok összehasonlítása során megfigyeltük, hogy az **Y-80** katalizátor nagyobb aktivitású, mint az **Y-78**. Ez a tendencia hasonló a **78** és **80**-as katalizátorok esetében is tapasztaltakkal. Bár a **78** és **80** komplexet használó homogén katalizátorrendszerek magasabb TOF-értéket eredményeztek 500 és 2000 ppm koncentrációknál, mint a **Y-78** és **Y-80** heterogén analógjaik; a teljes **AB** konverzió szignifikánsan magasabb volt a zeolithordozós rendszerek esetében. Az általunk kifejlesztett Y-zeolithordozós **Y-78** és **Y-80** katalizátorok az eddigi legaktívabb **AB** hidrolitikus dehidrogénező ruténiumalapú katalizátorok közé tartoznak. A heterogenizálás előnyeit kihasználva az **Y-80** katalizátor akár 10-szer is újrahasznosítható. A **Y-80** katalizátorral kapott legmagasabb TON, 79000 mol H<sub>2</sub> / mol<sub>cat</sub>, mely megfelel 1,68 kg H<sub>2</sub>-nek 1 g ruténium fémre vonatkoztatva.

A legújabb karbénligandumok alkalmazásával újgenerációs BICAAC-Ru látens olefinmetatézis katalizátorokat fejlesztettünk ki, amelyek kivételes etenolízis aktivitásúak és stabilitásúak 75 °C reakcióhőmérsékleten. Az 1-oktadecén (**107**) (mint a polietilén enyhe körülmények között végzett pirolízisekor keletkező cseppfolyós termékek egyik hosszú szénláncú komponense) ISOMET-reakciói alapján megállapítottuk, hogy a hosszú szénláncú olefinek már 1 ppm BICAAC-Ru (**99**) katalizátor koncentrációnál is szelektíven propilénné bomlanak 75 °C-on. A legnagyobb TON-t (55000) a **99** katalizátor 10 ppm koncentrációban való alkalmazáskor érték el 48 óra reakcióidő után. Megállapítottuk, hogy az ISOMET-reakciók szűk keresztmetszete feltehetően a kettőskötés-izomerizáció lépés sebessége.

## 7. IRODALOMJEGYZÉK

- (1) Catalysis Definition in Chemistry <https://www.thoughtco.com/definition-of-catalyst-604402%0D%0A>.
- (2) Haensel, V. Catalysis : Significance in Industry and Relevance in Chemical Education. *J. Chem. Educ.* **1982**, *59* (2), 96–97.
- (3) *Sustainable Catalysis: Energy-Efficient Reactions and Applications*; Rafael Luque Frank Leung-Yuk Lam, Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2018.
- (4) Lanzafame, P.; Perathoner, S.; Centi, G.; Gross, S.; Hensen, E. J. M. Grand Challenges for Catalysis in the Science and Technology Roadmap on Catalysis for Europe: Moving Ahead for a Sustainable Future. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7* (22), 5182–5194, 10.1039/c7cy01067b.
- (5) Mol, J. C. Application of Olefin Metathesis in Oleochemistry: An Example of Green Chemistry. *Green Chem.* **2002**, *4* (1), 5–13, 10.1039/b109896a.
- (6) Marx, V. M.; Sullivan, A. H.; Melaimi, M.; Virgil, S. C.; Keitz, B. K.; Weinberger, D. S.; Bertrand, G.; Grubbs, R. H. Cyclic Alkyl Amino Carbene (CAAC) Ruthenium Complexes as Remarkably Active Catalysts for Ethenolysis. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54* (6), 1919–1923, 10.1002/anie.201410797.
- (7) Hoveyda, A. H.; Zhugralin, A. R. The Remarkable Metal-Catalysed Olefin Metathesis Reaction. *Nature* **2007**, *450* (7167), 243–251, 10.1038/nature06351.
- (8) Mol, J. C. Industrial Applications of Olefin Metathesis. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2004**, *213* (1), 39–45, 10.1016/j.molcata.2003.10.049.
- (9) Tucker, H.; Minchak, R. J.; Macey, J. H. Structure and Properties of Polypentenamer. *Polym. Eng. Sci.* **1975**, *15* (5), 360–366, 10.1002/pen.760150508.
- (10) Sanui, K.; MacKnight, W. J.; Lenz, R. W. Dynamic Mechanical Properties of a Polypentenamer and Its Hydrogenated Derivatives. *Macromolecules* **1974**, *7* (1), 101–105, 10.1021/ma60037a020.
- (11) Neary, W. J.; Kennemur, J. G. Polypentenamer Renaissance: Challenges and Opportunities. *ACS Macro Lett.* **2019**, *8* (1), 46–56, 10.1021/acsmacrolett.8b00885.
- (12) Tuba, R.; Grubbs, R. H. Ruthenium Catalyzed Equilibrium Ring-Opening Metathesis Polymerization of Cyclopentene. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (14), 3959–3962, 10.1039/c3py00584d.
- (13) Murelli, R. P.; Snapper, M. L. Ruthenium-Catalyzed Tandem Cross-Metathesis/Wittig Olefination: Generation of Conjugated Dienoic Esters from Terminal Olefins. *Org. Lett.*

- 2007, 9 (9), 1749–1752, 10.1021/ol070445t.
- (14) Czaban, J.; Torborg, C.; Grela, K. Olefin Metathesis: From Academic Concepts to Commercial Catalysts. In *Sustainable Catalysis: Challenges and Practices for the Pharmaceutical and Fine Chemical Industries*; P. J. Dunn, K. K. Hii, M. J. Krische, M. T. W., Ed.; Wiley, 2013; pp 163–214.
- (15) Calderon, N.; Ofstead, E. A.; Ward, J. P.; Judy, W. A.; Scott, K. W. Olefin Metathesis. I. Acyclic Vinylenic Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90 (15), 4133–4140, 10.1021/ja01017a039.
- (16) Murdzek, J. S.; Schrock, R. R. Well-Characterized Olefin Metathesis Catalysts That Contain Molybdenum. *Organometallics* **1987**, 6 (6), 1373–1374, 10.1021/om00149a048.
- (17) Schrock, R. R.; Murdzek, J. S.; Bazan, G. C.; Robbins, J.; DiMare, M.; O'Regan, M. Synthesis of Molybdenum Imido Alkylidene Complexes and Some Reactions Involving Acyclic Olefins. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112 (10), 3875–3886, 10.1021/ja00166a023.
- (18) Teng, X.; Cefalo, D. R.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. Enhancement of Enantioselectivity by THF in Asymmetric Mo-Catalyzed Olefin Metathesis. Catalytic Enantioselective Synthesis of Cyclic Tertiary Ethers and Spirocycles. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124 (36), 10779–10784, 10.1021/ja020671s.
- (19) Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) of Norbornene by a Group VIII Carbene Complex in Protic Media. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114 (10), 3974–3975, 10.1021/ja00036a053.
- (20) Sanford, M. S.; Ulman, M.; Grubbs, R. H. New Insights into the Mechanism of Ruthenium-Catalyzed Olefin Metathesis Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123 (4), 749–750, 10.1021/ja003582t.
- (21) Grubbs, R. H. Olefin Metathesis. *Tetrahedron* **2004**, 60, 7117–7139, 10.1016/j.tet.2004.05.124.
- (22) Connon, S. J.; Blechert, S. A Solid-Supported Phosphine-Free Ruthenium Alkylidene for Olefin Metathesis in Methanol and Water. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, 12 (14), 1873–1876, 10.1016/S0960-894X(02)00260-3.
- (23) Michrowska, A.; Gułajski, Ł.; Kaczmarska, Z.; Mennecke, K.; Kirschning, A.; Grela, K. A Green Catalyst for Green Chemistry: Synthesis and Application of an Olefin Metathesis Catalyst Bearing a Quaternary Ammonium Group. *Green Chem.* **2006**, 8 (8), 685–688, 10.1039/B605138C.
- (24) Feczko, T.; Merza, G.; Babos, G.; Varga, B.; Gyetvai, E.; Trif, L.; Kovács, E.; Tuba, R. Preparation of Cubic-Shaped Sorafenib-Loaded Nanocomposite Using Well-Defined

- Poly(Vinyl Alcohol Alt-Propenylene) Copolymer. *Int. J. Pharm.* **2019**, *562*, 10.1016/j.ijpharm.2019.03.008.
- (25) Lloyd J. Guggenberger, R. R. S. A Tantalum Carbyne Complex. *J Am Chem Soc.* **1975**, *97* (10), 2935.
- (26) Schrock, R. R. An “Alkylcarbene” Complex of Tantalum by Intramolecular Alpha-Hydrogen Abstraction. *J. am* **1974**, *96* (21), 6796–6797.
- (27) Schrock, R. R. High Oxidation State Multiple Metal-Carbon Bonds. *Chem. Rev.* **2002**, *102* (1), 145–179, 10.1021/cr0103726.
- (28) Ogba, O. M.; Warner, N. C.; O’Leary, D. J.; Grubbs, R. H. Recent Advances in Ruthenium-Based Olefin Metathesis. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (12), 4510–4544, 10.1039/c8cs00027a.
- (29) Robert H. Grubbs. *Handbook of Metathesis*; Wiley/VCH: Weinheim, 2003.
- (30) Grubbs, R. H. *Handbook of Metathesis*; 2015.
- (31) Chauvin, Y.; Commereuc, D.; Zaborowski, G. Catalysis of Olefin Transformation by Tungsten Complexes. *Makromol. Chem* **1976**, *177*, 2637–2646, <https://doi.org/10.1002/macp.1978.021790516>.
- (32) Igau, A.; Grutzmacher, H.; Baccaredo, A.; Bertrand, G. Analogous .Alpha.,.Alpha.’-Bis-Carbenoid, Triply Bonded Species: Synthesis of a Stable .Lambda.3-Phosphino Carbene-.Lambda.5-Phosphaacetylene. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110* (19), 6463–6466, 10.1021/ja00227a028.
- (33) Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. A Stable Crystalline Carbene. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (1), 361–363, 10.1021/ja00001a054.
- (34) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. Stable Carbenes. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–91, 10.1021/cr940472u.
- (35) Lin, J. C. Y.; Huang, R. T. W.; Lee, C. S.; Bhattacharyya, A.; Hwang, W. S.; Lin, I. J. B. Coinage Metal–N -Heterocyclic Carbene Complexes. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (8), 3561–3598, 10.1021/cr8005153.
- (36) Poater, A.; Ragone, F.; Giudice, S.; Costabile, C.; Dorta, R.; Nolan, S. P.; Cavallo, L. Thermodynamics of N-Heterocyclic Carbene Dimerization: The Balance of Sterics and Electronics. *Organometallics* **2008**, *27* (12), 2679–2681, 10.1021/om8001119.
- (37) Anderson, D. R.; Lavallo, V.; O’Leary, D. J.; Bertrand, G.; Grubbs, R. H. Synthesis and Reactivity of Olefin Metathesis Catalysts Bearing Cyclic (Alkyl)(Amino)Carbenes. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2007**, *46* (38), 7262–7265, 10.1002/anie.200702085.
- (38) Gawin, R.; Kozakiewicz, A.; Guńka, P. A.; Dąbrowski, P.; Skowerski, K. Bis(Cyclic Alkyl Amino Carbene) Ruthenium Complexes: A Versatile, Highly Efficient Tool for Olefin

- Metathesis. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, *56* (4), 981–986, 10.1002/anie.201609009.
- (39) Rozenberg, I.; Eivgi, O.; Frenklah, A.; Butilkov, D.; Kozuch, S.; Goldberg, I.; Lemcoff, N. G. Synthesis and Catalytic Properties of Sulfur-Chelated Ruthenium Benzylienes Bearing a Cyclic (Alkyl)(Amino)Carbene Ligand. *ACS Catal.* **2018**, *8* (9), 8182–8191, 10.1021/acscatal.8b02122.
- (40) Martin, D.; Lassauque, N.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. A Cyclic Diaminocarbene with a Pyramidalized Nitrogen Atom: A Stable N-Heterocyclic Carbene with Enhanced Electrophilicity. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51* (25), 6172–6175, 10.1002/anie.201202137.
- (41) Yazdani, S.; Junor, G. P.; Peltier, J. L.; Gembicky, M.; Jazzar, R.; Grotjahn, D. B.; Bertrand, G. Influence of Carbene and Phosphine Ligands on the Catalytic Activity of Gold Complexes in the Hydroamination and Hydrohydrazination of Alkynes. *ACS Catal.* **2020**, *10* (9), 5190–5201, 10.1021/acscatal.0c01352.
- (42) Lavallo, V.; Canac, Y.; Präsang, C.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. Stable Cyclic (Alkyl)(Amino)Carbenes as Rigid or Flexible, Bulky, Electron-Rich Ligands for Transition-Metal Catalysts: A Quaternary Carbon Atom Makes the Difference. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2005**, *44* (35), 5705–5709, 10.1002/anie.200501841.
- (43) Tomás-Mendivil, E.; Hansmann, M. M.; Weinstein, C. M.; Jazzar, R.; Melaimi, M.; Bertrand, G. Bicyclic (Alkyl)(Amino)Carbenes (BICAACs): Stable Carbenes More Ambiphilic than CAACs. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (23), 7753–7756, 10.1021/jacs.7b04640.
- (44) Jazzar, R.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. Cyclic (Alkyl)- And (Aryl)-(Amino)Carbene Coinage Metal Complexes and Their Applications. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (9), 4141–4168, 10.1021/acs.chemrev.0c00043.
- (45) Samkian, A. E.; Xu, Y.; Virgil, S. C.; Yoon, K. Y.; Grubbs, R. H. Synthesis and Activity of Six-Membered Cyclic Alkyl Amino Carbene-Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts. *Organometallics* **2020**, *39* (4), 495–499, 10.1021/acs.organomet.9b00862.
- (46) Manar, K. K.; Chakraborty, S.; Porwal, V. K.; Prakash, D.; Thakur, S. K.; Choudhury, A. R.; Singh, S. Two-Coordinate Cu(I) and Au(I) Complexes Supported by BICAAC and CAAC Ligands. *ChemistrySelect* **2020**, *5* (32), 9900–9907, 10.1002/slct.202002295.
- (47) Rajendran, N. M.; Gautam, N.; Sarkar, P.; Ahmed, J.; Das, A.; Das, S.; Pati, S. K.; Mandal, S. K. Bicyclic (Alkyl)(Amino)Carbene Stabilized Zinc(0) Complex with Singlet Biradicaloid Ground State. *Chem. Commun.* **2021**, *57* (43), 5282–5285, 10.1039/d1cc01298c.

- (48) Chakraborty, S.; Kaur, M.; Adhikari, M.; Manar, K. K.; Singh, S. A Bis (BICAAC) Palladium(II) Complex: Synthesis and Implementation as Catalyst in Heck-Mizoroki and Suzuki-Miyaura Cross Coupling Reactions. *Inorg. Chem.* **2021**, *60* (9), 6209–6217, 10.1021/acs.inorgchem.0c03614.
- (49) Nagyházi, M.; Almási, B.; Lukács, Á.; Bényei, A.; Nagy, T.; Kéki, S. Synthesis and Characterization of Novel PEPPSI Type Pd – BICAAC Complexes. *J. Mol. Struct.* **2022**, *1256*, 132483, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132483>.
- (50) Melanie S. Sanford, Jennifer A. Love, and R. H. G. A Versatile Precursor for the Synthesis of New Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts. *Organometallics* **2001**, *20* (25), 5314–5318, 10.1021/om010599r.
- (51) Ofstead, E. A.; Calderon, N. Equilibrium Ring-opening Polymerization of Mono- and Multicyclic Unsaturated Monomers. *Die Makromol. Chemie* **1972**, *154* (1), 21–34, 10.1002/macp.1972.021540102.
- (52) Tuba, R.; Balogh, J.; Hlil, A.; Barlóg, M.; Al-Hashimi, M.; Bazzi, H. S. Synthesis of Recyclable Tire Additives via Equilibrium Ring-Opening Metathesis Polymerization. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4* (11), 10.1021/acssuschemeng.6b01496.
- (53) Kranz, V. D.; Beck, M. Polymerisationsenthalpie Der Ringöffnenden Polymerisation von Cyclopenten (CPE) Zu Trans-polypentenamer (TPR). *Die Angew. Makromol. Chemie* **1972**, *27* (1), 29–35, 10.1002/apmc.1972.050270102.
- (54) Pedley, J. B.; Naylor, R. D.; Kirby, S. P.; Francis, P. G. *Thermochemical Data of Organic Compounds, 2nd Edn*; 1987; Vol. 194.
- (55) Sabbe, M. K.; Saeys, M.; Reyniers, M. F.; Marin, G. B.; Van Speybroeck, V.; Waroquier, M. Group Additive Values for the Gas Phase Standard Enthalpy of Formation of Hydrocarbons and Hydrocarbon Radicals. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109* (33), 7466–7480, 10.1021/jp050484r.
- (56) R. R. Schrock K. B. Yap, D. C. Yang, H. Sitzmann, L. R. Sita, and G. C. B. Evaluation of Cyclopentene-Based Chain-Transfer Agents for Living Ring-Opening Metathesis Polymerization. *Macromolecules* **1989**, *22* (8), 3191–3200, [doi.org/10.1021/ma00198a001](https://doi.org/10.1021/ma00198a001).
- (57) Lagaron, J. M.; Powell, A. K.; Bonner, G. Permeation of Water, Methanol, Fuel and Alcohol-Containing Fuels in High-Barrier Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymer. *Polym. Test.* **2001**, *20* (5), 569–577, 10.1016/S0142-9418(00)00077-5.
- (58) Mokwena, K. K.; Tang, J. Ethylene Vinyl Alcohol: A Review of Barrier Properties for Packaging Shelf Stable Foods. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2012**, *52* (7), 640–650,

- 10.1080/10408398.2010.504903.
- (59) Hou, W.-M.; Miyazaki, S.; Takada, M. Controlled Release of Pilocarpine Hydrochloride from Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymer Matrices. *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*. **1985**, *33* (3), 1242–1248, <https://doi.org/10.1248/cpb.33.1242>.
- (60) Valenti, D. J.; Wagener, K. B. Direct Synthesis of Well-Defined Alcohol-Functionalized Polymers via Acyclic Diene Metathesis (ADMET) Polymerization. *Macromolecules* **1998**, *31* (9), 2764–2773, 10.1021/ma9714833.
- (61) Sato, T.; Okaya, T. Regulation in Free-radical Polymerization of Vinyl Acetate and Synthesis of End-group Modified Poly(Vinyl Alcohol)S. *Die Makromol. Chemie* **1993**, *194* (1), 163–173.
- (62) Scherman, O. A.; Kim, H. M.; Grubbs, R. H. Synthesis of Well-Defined Poly (( Vinyl Alcohol ) via Ring-Opening Metathesis Polymerization. *Macromolecules* **2002**, *35*, 5366–5371.
- (63) K. B. Wagener,\* J. M. Boncella, and J. G. N. Macromolecules. *Macromolecules* **1991**, *24* (10), 2649–2657.
- (64) Nagara, Y.; Nakano, T.; Okamoto, Y.; Gotoh, Y.; Nagura, M. Properties of Highly Syndiotactic Poly(Vinyl Alcohol). *Polymer (Guildf)*. **2001**, *42* (24), 9679–9686, 10.1016/S0032-3861(01)00493-1.
- (65) Katsuraya, K.; Hatanaka, K.; Matsuzaki, K.; Amiya, S. Assignment of Finely Resolved <sup>13</sup>C NMR Spectra of Poly (Vinyl Alcohol ). *Polymer (Guildf)*. **2001**, *42*, 13–16.
- (66) Tuba, R.; Al-Hashimi, M.; Bazzi, H.; Grubbs, R. One-Pot Synthesis of Poly (Vinyl Alcohol)(PVA) Copolymers via Ruthenium Catalyzed Equilibrium Ring-Opening Metathesis Polymerization of Hydroxyl Functionalized. *Macromolecules* **2014**, *47*, 8190–8195, 10.1021/ma501976v.
- (67) *Introduction to Polymer Science and Chemistry*, 2nd ed.; Chanda, M., Ed.; CRC, 2013.
- (68) Bronstein, L. M.; Joo, C.; Karlinsey, R.; Ryder, A.; Zwanziger, J. W. Nanostructured Inorganic-Organic Composites as a Basis for Solid Polymer Electrolytes with Enhanced Properties. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (10), 3678–3684, 10.1021/cm011066b.
- (69) Kricheldorf, H. R. Cyclic Polymers: Synthetic Strategies and Physical Properties. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2010**, *448* (April), 251–254, 10.1002/pola.
- (70) Zimm, B. H.; Stockmayer, W. H. The Dimensions of Chain Molecules Containing Branches and Rings. *J. Chem. Phys.* **1949**, *17* (12), 1301–1314, 10.1063/1.1747157.
- (71) Tuba, R. Synthesis of Cyclopolyolefins via Ruthenium Catalyzed Ring-Expansion Metathesis Polymerization. *Pure Appl. Chem.* **2014**, *86* (11), 1685–1693, 10.1515/pac-

2014-0712.

- (72) Balla, Á.; Al-Hashimi, M.; Hlil, A.; Bazzi, H. S.; Tuba, R. Ruthenium-Catalyzed Metathesis of Conjugated Polyenes. *ChemCatChem* **2016**, *8* (18), 2865–2875, 10.1002/cctc.201600479.
- (73) Conk, R. J.; Hanna, S.; Shi, J. X.; Yang, J.; Ciccio, N. R.; Qi, L.; Bloomer, B. J.; Heuvel, S.; Wills, T.; Su, J.; et al. Catalytic Deconstruction of Waste Polyethylene with Ethylene to Form Propylene. *Science* **2022**, *377* (6614), 1561–1566, 10.1126/science.add1088.
- (74) Trnka, T. M.; Day, M. W.; Grubbs, R. H. Novel H3-Vinylcarbene Complexes Derived from Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts. *Organometallics* **2001**, *20* (18), 3845–3847, 10.1021/om010314a.
- (75) Mayr, A.; Asaro, M. F.; Van Engen, D. *Advances in Metal Carbene Chemistry*; Schubert, U., Ed.; Kluwer Academic: Dordrecht, The Netherlands, 1989.
- (76) Chatterjee, A. K.; Morgan, J. P.; Scholl, M.; Grubbs, R. H. Synthesis of Functionalized Olefins by Cross and Ring-Closing Metatheses. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (15), 3783–3784.
- (77) Ren, T.; Patel, M.; Blok, K. Olefins from Conventional and Heavy Feedstocks: Energy Use in Steam Cracking and Alternative Processes. *Energy* **2006**, *31* (4), 425–451, 10.1016/j.energy.2005.04.001.
- (78) Mantingh, J.; Kiss, A. A. Enhanced Process for Energy Efficient Extraction of 1,3-Butadiene from a Crude C4 Cut. *Sep. Purif. Technol.* **2021**, *267* (February), 118656, 10.1016/j.seppur.2021.118656.
- (79) Rischard, J.; Antinori, C.; Maier, L.; Deutschmann, O. Oxidative Dehydrogenation of N-Butane to Butadiene with Mo-V-MgO Catalysts in a Two-Zone Fluidized Bed Reactor. *Appl. Catal. A Gen.* **2016**, *511*, 23–30, 10.1016/j.apcata.2015.11.026.
- (80) Jung, J. C.; Kim, H.; Kim, Y. S.; Chung, Y. M.; Kim, T. J.; Lee, S. J.; Oh, S. H.; Song, I. K. Catalytic Performance of Bismuth Molybdate Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of C4 Raffinate-3 to 1,3-Butadiene. *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, *317* (2), 244–249, 10.1016/j.apcata.2006.10.021.
- (81) Rabindran Jermy, B.; Asaoka, S.; Al-Khattaf, S. Influence of Calcination on Performance of Bi-Ni-O/Gamma-Alumina Catalyst for n-Butane Oxidative Dehydrogenation to Butadiene. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5* (9), 4622–4635, 10.1039/C5CY00819K.
- (82) Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L. Production, Uses, and Fate of All Plastics Ever Made. *Sci. Adv.* **2017**, *3* (7), 5, 10.1126/sciadv.1700782.
- (83) *1,6-Hexanediol Market - Growth, Trends, COVID-19 Impact, and Forecasts (2022 - 2027)*;



Research and Markets, 2022.

- (84) Mounquengui-Diallo, M.; Vermersch, F.; Perret, N.; Pinel, C.; Besson, M. Base Free Oxidation of 1,6-Hexanediol to Adipic Acid over Supported Noble Metal Mono- and Bimetallic Catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2018**, *551* (December 2017), 88–97, 10.1016/j.apcata.2017.12.005.
- (85) Thomas, R. M.; Keitz, B. K.; Champagne, T. M.; Grubbs, R. H. Highly Selective Ruthenium Metathesis Catalysts for Ethenolysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (19), 7490–7496, 10.1021/ja200246e.
- (86) Wu, J.; Pan, Q.; Rempel, C. L. Solubility of Ethylene in Toluene and Toluene/Styrene-Butadiene Rubber Solutions. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *96* (3), 645–649, 10.1002/app.21488.
- (87) Noorder, B. A. J. Polyesters, Polycarbonates and Polyamides Based on Renewable Resources. In *Renewable Polymers: Synthesis, Processing, and Technology*; Mittal, V., Ed.; Scrivener Publishing LLC., 2011; pp 305–354.
- (88) Shang, Q.; Jiang, W.; Lu, H.; Liang, B. Properties of Tung Oil Biodiesel and Its Blends with 0# Diesel. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101* (2), 826–828, 10.1016/j.biortech.2009.08.047.
- (89) Kovács, E.; Ságghy, P.; Turczel, G.; Tóth, I.; Lendvay, G.; Domján, A.; Anastas, P. T.; Tuba, R. Metathesis of Renewable Polyene Feedstocks – Indirect Evidences of the Formation of Catalytically Active Ruthenium Allylidene Species. *J. Organomet. Chem.* **2017**, *847*, 213–217, 10.1016/j.jorganchem.2017.04.018.
- (90) Sun, D.; Yamada, Y.; Sato, S.; Ueda, W. Glycerol Hydrogenolysis into Useful C3 Chemicals. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *193*, 75–92, 10.1016/j.apcatb.2016.04.013.
- (91) Nagyházi, M.; Lukács, Á.; Turczel, G.; Hancsók, J.; Valyon, J.; Bényei, A.; Kéki, S.; Tuba, R. Catalytic Decomposition of Long-Chain Olefins to Propylene via Isomerization-Metathesis Using Latent Bicyclic (Alkyl)(Amino)Carbene-Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2022**, 10.1002/anie.202204413.
- (92) Behr, A.; Toepell, S. Comparison of Reactivity in the Cross Metathesis of Allyl Acetate-Derivatives with Oleochemical Compounds. *JAOCs, J. Am. Oil Chem. Soc.* **2015**, *92* (4), 603–611, 10.1007/s11746-015-2614-7.
- (93) Dinger, M. B.; Mol, J. C. Degradation of the Second-Generation Grubbs Metathesis Catalyst with Primary Alcohols and Oxygen - Isomerization and Hydrogenation Activities of Monocarbonyl Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2827–2833, 10.1002/ejic.200200702.

- (94) Tuba, R.; Grubbs, R. H. Ruthenium Catalyzed Equilibrium Ring-Opening Metathesis Polymerization of Cyclopentene. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (14), 3959–3962, 10.1039/c3py00584d.
- (95) Kajetanowicz, A.; Sytniczuk, A.; Grela, K. Metathesis of Renewable Raw Materials - Influence of Ligands in the Indenylidene Type Catalysts on Self-Metathesis of Methyl Oleate and Cross-Metathesis of Methyl Oleate with (Z)-2-Butene-1,4-Diol Diacetate. *Green Chem.* **2014**, *16* (3), 1579–1585, 10.1039/c3gc42194e.
- (96) Patel, J.; Elaridi, J.; Jackson, W. R.; Robinson, A. J.; Serelis, A. K.; Such, C. Cross-Metathesis of Unsaturated Natural Oils with 2-Butene. High Conversion and Productive Catalyst Turnovers. *Chem. Commun.* **2005**, No. 44, 5546–5547, 10.1039/b511626k.
- (97) Consorti, C. S.; Aydos, G. L. P.; Dupont, J. Tandem Isomerisation-Metathesis Catalytic Processes of Linear Olefins in Ionic Liquid Biphasic System. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (47), 9058–9060, 10.1039/c0cc03891a.
- (98) Ohlmann, D. M.; Tschauder, N.; Stockis, J. P.; Gooben, K.; Dierker, M.; Gooben, L. J. Isomerizing Olefin Metathesis as a Strategy to Access Defined Distributions of Unsaturated Compounds from Fatty Acids. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (33), 13716–13729, 10.1021/ja303822c.
- (99) Pfister, K. F.; Baader, S.; Baader, M.; Berndt, S.; Goossen, L. J. Biofuel by Isomerizing Metathesis of Rapeseed Oil Esters with (Bio)Ethylene for Use in Contemporary Diesel Engines. *Sci. Adv.* **2017**, *3* (6), 1–8, 10.1126/sciadv.1602624.
- (100) Larock, R. C.; Dong, X.; Chung, S.; Reddy, C. K.; Ehlers, L. E. Preparation of Conjugated Soybean Oil and Other Natural Oils and Fatty Acids by Homogeneous Transition Metal Catalysis. *JAACS, J. Am. Oil Chem. Soc.* **2001**, *78* (5), 447–453, 10.1007/s11746-001-0284-1.
- (101) Introduction to Catalysis. In *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*; Chorkendorff, I., Niemantsverdriet, J. W., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012; pp 1–22.
- (102) Czaban, J.; Torborg, C.; Grela, K. Olefin Metathesis: From Academic Concepts to Commercial Catalysts. In *Sustainable Catalysis: Challenges and Practices for the Pharmaceutical and Fine Chemical Industries*; Dunn, P. J., Hii, K. K. M., Krische, M. J., Williams, M. T., Eds.; Wiley, 2013; pp 163–214.
- (103) Zhang, J.; Song, S.; Wang, X.; Jiao, J.; Shi, M. Ruthenium-Catalyzed Olefin Metathesis Accelerated by the Steric Effect of the Backbone Substituent in Cyclic (Alkyl)(Amino) Carbenes. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9491–9493, 10.1039/c3cc45823g.
- (104) Gawin, R.; Kozakiewicz, A.; Guńka, P. A.; Dąbrowski, P.; Skowerski, K. Bis(Cyclic Alkyl

- Amino Carbene) Ruthenium Complexes: A Versatile, Highly Efficient Tool for Olefin Metathesis. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56* (4), 981–986, 10.1002/anie.201609009.
- (105) Nascimento, D. L.; Gawin, A.; Gawin, R.; Guńka, P. A.; Zachara, J.; Skowerski, K.; Fogg, D. E. Integrating Activity with Accessibility in Olefin Metathesis: An Unprecedentedly Reactive Ruthenium-Indenylidene Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 10626–10631, 10.1021/jacs.9b05362.
- (106) Melaimi, M.; Jazzar, R.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. Cyclic (Alkyl)(Amino)Carbenes (CAACs): Recent Developments. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56*, 10046–10068, 10.1002/anie.201702148.
- (107) Joó, F. *Aqueous Organometallic Catalysis*; Springer Netherlands: Dordrecht, 2002.
- (108) Cornils, B.; Herrmann, W. A. Aqueous-Phase Organometallic Catalysis. *Chemie Ing. Tech. - CIT* **1999**, *71* (1–2), 168–169, 10.1002/cite.330710132.
- (109) Levin, E.; Ivry, E.; Diesendruck, C. E.; Lemcoff, N. G. Water in N-Heterocyclic Carbene-Assisted Catalysis. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 4607–4692, 10.1021/cr400640e.
- (110) Wilson, M. E.; Whitesides, G. M. Conversion of a Protein to a Homogeneous Asymmetric Hydrogenation Catalyst by Site-Specific Modification with a Diphosphinerhodium(I) Moiety. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100* (1), 306–307, 10.1021/ja00469a064.
- (111) Gallivan, J. P.; Jordan, J. P.; Grubbs, R. H. A Neutral, Water-Soluble Olefin Metathesis Catalyst Based on an N-Heterocyclic Carbene Ligand. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46* (15), 2577–2580, 10.1016/j.tetlet.2005.02.096.
- (112) Hong, S. H.; Grubbs, R. H. Highly Active Water-Soluble Olefin Metathesis Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (11), 3508–3509, 10.1021/ja058451c.
- (113) Smith, R. T.; Ungar, R. K.; Baird, M. C. Rhodium Complexes of the Water-Soluble Phosphine (2-Diphenylphosphinoethyl)Trimethylammonium Nitrate: Their Chemistry in Polar Solvents, and Their Use as Catalysts in Aqueous Solution, in Aqueous/Organic Two-Phase Systems and Adsorbed on a Cation Exchange. *Transit. Met. Chem.* **1982**, *7* (5), 288–289, 10.1007/BF00618719.
- (114) Nagel, U.; Kinzel, E. Enantioselektive Katalytische Hydrierung von A-(Acetylamino)-zimtsäure Mit Einem Rhodium-Phosphankomplex in Wäßriger Lösung. *Chem. Ber.* **1986**, 10.1002/cber.19861190525.
- (115) Joó, F.; Beck, M. T. Formation and Catalytic Properties of Water-Soluble Phosphine Complexes. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1975**, *2* (3), 257–263, 10.1007/BF02068199.
- (116) Kuntz, E. G. FR Patent : 2,349,562; 2,366,237; 2,733,516. 2,349,562; 2,366,237; 2,733,516, 1976.

- (117) Tóth, I.; Hanson, B. E. Novel Chiral Water Soluble Phosphines I. Preparation and Characterization of Amine Functionalized DIOP, Chiraphos, and BDPP Derivatives and Quaternization of Their Rhodium Complexes. *Tetrahedron: Asymmetry* **1990**, *1* (12), 895–912, 10.1016/S0957-4166(00)82281-8.
- (118) Koy, M.; Altmann, H. J.; Autenrieth, B.; Frey, W.; Buchmeiser, M. R. Grubbs–Hoveyda Type Catalysts Bearing a Dicationic *N*-Heterocyclic Carbene for Biphasic Olefin Metathesis Reactions in Ionic Liquids. *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11* (1), 1632–1638, 10.3762/bjoc.11.178.
- (119) Chow, A. L. F.; So, M. H.; Lu, W.; Zhu, N.; Che, C. M. Synthesis, Photophysical Properties, and Molecular Aggregation of Gold(I) Complexes Containing Carbon-Donor Ligands. *Chem. - An Asian J.* **2011**, *6* (2), 544–553, 10.1002/asia.201000499.
- (120) Parikh, A.; Parikh, H.; Parikh, K.; Parikh, A.; Parikh, H.; Parikh, K. Bechamp Reduction. In *Name Reactions in Organic Synthesis*; Foundation Books, 2006.
- (121) Rastogi, R. P.; Pandey, A.; Larroche, C.; Madamwar, D. Algal Green Energy – R&D and Technological Perspectives for Biodiesel Production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *82*, 2946–2969, 10.1016/j.rser.2017.10.038.
- (122) Beach, N. J.; Camm, K. D.; Fogg, D. E. Hydrogenolysis versus Methanolysis of First-and Second-Generation Grubbs Catalysts: Rates, Speciation, and Implications for Tandem Catalysis. *Organometallics* **2010**, *29* (21), 5450–5455, 10.1021/om100410n.
- (123) Beach, N. J.; Lummiss, J. A. M.; Bates, J. M.; Fogg, D. E. Reactions of Grubbs Catalysts with Excess Methoxide: Formation of Novel Methoxyhydride Complexes. *Organometallics* **2012**, *31* (6), 2349–2356, 10.1021/om201288p.
- (124) Bailey, G. A.; Foscatto, M.; Higman, C. S.; Day, C. S.; Jensen, V. R.; Fogg, D. E. Bimolecular Coupling as a Vector for Decomposition of Fast-Initiating Olefin Metathesis Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (22), 6931–6944, 10.1021/jacs.8b02709.
- (125) Nascimento, D. L.; Fogg, D. E. Origin of the Breakthrough Productivity of Ruthenium-Cyclic Alkyl Amino Carbene Catalysts in Olefin Metathesis. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (49), 19236–19240, 10.1021/jacs.9b10750.
- (126) Hu, X.; Soleilhavoup, M.; Melaimi, M.; Chu, J.; Bertrand, G. Air-Stable (CAAC)CuCl and (CAAC)CuBH<sub>4</sub> Complexes as Catalysts for the Hydrolytic Dehydrogenation of BH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54* (20), 6008–6011, 10.1002/anie.201500224.
- (127) Nacianceno, V. S.; Garralda, A.; Matxain, J. M.; Freixa, Z. Proton-Responsive Ruthenium(II) Catalysts for the Solvolysis of Ammonia-Borane. *Organometallics* **2020**, *39*, 1238–1248, 10.1021/acs.organomet.0c00032.

- (128) Sandford, M. S.; Love, J. A.; Grubbs, R. H. Mechanism and Activity of Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (27), 6543–6554, 10.1021/ja010624k.
- (129) Nascimento, D. L.; Foscatto, M.; Occhipinti, G.; Jensen, V. R.; Fogg, D. E. Bimolecular Coupling in Olefin Metathesis: Correlating Structure and Decomposition for Leading and Emerging Ruthenium-Carbene Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 11072–11079, 10.1021/jacs.1c04424.
- (130) Nagyházi, M.; Turczel, G.; Balla, Á.; Szálas, G.; Tóth, I.; Gál, G. T.; Petra, B.; Anastas, P. T.; Tuba, R. Towards Sustainable Catalysis – Highly Efficient Olefin Metathesis in Protic Media Using Phase Labelled Cyclic Alkyl Amino Carbene (CAAC) Ruthenium Catalysts. *ChemCatChem* **2020**, *12* (7), 1953–1957, 10.1002/cctc.201902258.
- (131) R. Jazzar, G. Bertrand, F. Vermersch, V. Nicolas, M. Mauduit, J. M. Ruthenium Complexes, Their Optically Pure Enantiomers and Uses Thereof. WO 2022/008679A1, 2022.
- (132) Akdogan, Z.; Guven, B. Microplastics in the Environment: A Critical Review of Current Understanding and Identification of Future Research Needs. *Environ. Pollut.* **2019**, *254*, 113011, 10.1016/j.envpol.2019.113011.
- (133) Gholami, Z.; Gholami, F. A Review on Production of Light Olefins via Fluid. *Energies* **2021**, No. 2, 1–36.
- (134) Akah, A.; Al-Ghrami, M. Maximizing Propylene Production via FCC Technology. *Appl. Petrochemical Res.* **2015**, *5* (4), 377–392, 10.1007/s13203-015-0104-3.
- (135) Zuo, G.; Xu, Y.; Zheng, J.; Jiang, F.; Liu, X. Investigation on Converting 1-Butene and Ethylene into Propene: Via Metathesis Reaction over W-Based Catalysts. *RSC Adv.* **2018**, *8* (15), 8372–8384, 10.1039/c7ra13776a.
- (136) Hulea, V. Direct Transformation of Butenes or Ethylene into Propylene by Cascade Catalytic Reactions. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9* (17), 4466–4477, 10.1039/c9cy00870e.
- (137) Zhang, D.; Li, X.; Liu, S.; Zhu, X.; Chen, F.; Xu, L. Metathesis of 1-Butene to Propene over Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SBA-15: Influence of Alumina Introduction Methods on Catalytic Performance. *Chem. - An Asian J.* **2015**, *10* (8), 1647–1659, 10.1002/asia.201500351.
- (138) Gayapan, K.; Sripinun, S.; Panpranot, J.; Praserttham, P.; Assabumrungrat, S. Effect of Pretreatment Atmosphere of WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalysts on Metathesis of Ethylene and 2-Butene to Propylene. *RSC Adv.* **2018**, *8* (21), 11693–11704, 10.1039/c8ra01093e.
- (139) Adebayo-Ige, P. O.; Engelhardt, S. M.; Larson, M. C. *Mixed Plastics Waste to Ethylene and Propylene Feedstocks, Senior Design Reports (CBE)*; 2020; Vol. 127.
- (140) Wang, N. M.; Strong, G.; DaSilva, V.; Gao, L.; Huacuja, R.; Konstantinov, I. A.; Rosen,

- M. S.; Nett, A. J.; Ewart, S.; Geyer, R.; et al. Chemical Recycling of Polyethylene by Tandem Catalytic Conversion to Propylene. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 10.1021/jacs.2c07781.
- (141) Kovács, E.; Turczel, G.; Szabó, L.; Varga, R.; Tóth, I.; Anastas, P. T.; Tuba, R. Synthesis of 1,6-Hexandiol, Polyurethane Monomer Derivatives via Isomerization Metathesis of Methyl Linolenate. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, 5 (12), 11215–11220, 10.1021/acssuschemeng.7b03309.
- (142) Novodárszki, G.; Szabó, B.; Auer, R.; Tóth, K.; Leveles, L.; Barthos, R.; Turczel, G.; Pászti, Z.; Valyon, J.; Mihályi, M. R.; et al. Propylene Synthesis via Isomerization-Metathesis of 1-Hexene and FCC Olefins. *Catal. Sci. Technol.* **2021**, 11 (18), 6257–6270, 10.1039/d1cy00269d.
- (143) Li, X.; Zhang, W.; Li, X.; Liu, S.; Huang, H.; Han, X.; Xu, L.; Bao, X. Insights into the Deactivation Mechanism of Heterogeneous Mo/H(Beta)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Olefin Metathesis. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113 (19), 8228–8233, 10.1021/jp901103e.
- (144) Van Grieken, R.; Serrano, D. P.; Aguado, J.; García, R.; Rojo, C. Thermal and Catalytic Cracking of Polyethylene under Mild Conditions. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2001**, 58–59, 127–142, 10.1016/S0165-2370(00)00145-5.
- (145) Onwudili, J. A.; Insura, N.; Williams, P. T. Composition of Products from the Pyrolysis of Polyethylene and Polystyrene in a Closed Batch Reactor: Effects of Temperature and Residence Time. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2009**, 86 (2), 293–303, 10.1016/j.jaap.2009.07.008.
- (146) Jing, X.; Yan, G.; Zhao, Y.; Wen, H.; Xu, Z. Study on Mild Cracking of Polyolefins to Liquid Hydrocarbons in a Closed Batch Reactor for Subsequent Olefin Recovery. *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, 109, 79–91, 10.1016/j.polymdegradstab.2014.07.003.
- (147) Hong, S. H.; Wenzel, A. G.; Salguero, T. T.; Day, M. W.; Grubbs, R. H. Decomposition of Ruthenium Olefin Metathesis Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, pp 7961–7968.

**8. A DISSZERTÁCIÓ ELKÉSZÍTÉSÉHEZ FELHASZNÁLT KÖZLEMÉNYEK**

**K1.** Tuba, R.; Grubbs, R. H.

”Ruthenium catalyzed equilibrium ring-opening metathesis polymerization of cyclopentene”

*Polym. Chem.* **2013**, *4*, 3959. (IF: 5.37)

**K2.** Tuba, R.; Al-Hashimi, M.; Bazzi, H. S.; Grubbs, R. H.

”One-Pot Synthesis of Polyvinyl Alcohol (PVA) Copolymers via Ruthenium Catalyzed Equilibrium Ring-Opening Metathesis Polymerization of Hydroxyl Functionalized Cyclopentene”

*Macromolecules* **2014**, *47*, 8190. (IF: 5.80)

**K3.** Tuba, R.; Balogh, J.; Hlil, A.; Barlog, M.; Al-Hashimi, M.; Bazzi, H. S.

”Synthesis of Recyclable Tire Additives via Equilibrium Ring-Opening Metathesis Polymerization”

*ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2016**, *4*, 6090. (IF: 6.37)

**K4.** Tuba, R.; Grubbs, R. H. „Functionalized linear and cyclic polyolefins”

US9890239, Benyújtás éve (szabadalom): **2014**, Benyújtás száma: US14915822, Benyújtás országa: Amerikai Egyesült Államok Oltalmi formák (USA szabadalom)  
Tudományos

**K5.** Yoon, K.-Y.; Noh, J.; Gan, Q.; Edwards, J.; Tuba, R.; Choi, T.-L.; Grubbs, R. H. “A scalable and continuous access to pure cyclic polymers enabled by quarantined heterogeneous catalysts”

*Nature Chemistry* **2022**, *14*, 1242. (IF: 24.27)

**K6.** Turczel, G.; Kovács, E.; Csizmadia, E.; Nagy, T.; Tóth, I.; Tuba, R.

“One-pot Synthesis of 1,3-Butadiene and 1,6-Hexanediol Derivatives from Cyclopentadiene (CPD) via Tandem Olefin Metathesis Reactions”

*ChemCatChem.* **2018**, *10*, 4884. (IF: 4.50)

**K7.** Kovács, E.; Sággy, P.; Turczel, G.; Tóth, I.; Lendvay, G.; Domján, A.; Anastas, P. T.; Tuba, R. “Metathesis of Renewable Polyene Feedstocks - Indirect Evidences of the Formation of Catalytically Active Ruthenium Allylidene Species”

*J. Organomet. Chem.* **2017**, *847C*, 213. (IF: 1.95)

- K8.** Kovács, E.; Turczel, G.; Szabó, L.; Varga, R.; Tóth, I.; Anastas, P. T.; **Tuba, R.** “Synthesis of 1,6-Hexandiol, Polyurethane Monomer Derivatives via Isomerization Metathesis of Methyl Linolenate”  
*ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2017**, *5*, 11215. (IF: 6.14)
- K9.** Nagyházi, M.; Turczel, G.; Balla, Á.; Szálas, G.; Tóth, I.; Gál, G. T.; Bombicz, P.; Anastas, P. T.; **Tuba, R.** “Towards Sustainable Catalysis – Highly Efficient Olefin Metathesis in Protic Media Using Phase Labelled Cyclic Alkyl Amino Carbene (CAAC) Ruthenium Catalysts”  
*ChemCatChem* **2020**, *12*, 1953. (IF: 5.69)
- K10.** Nagyházi, M.; Turczel, G.; Anastas, P. T.; **Tuba, R.** “Highly Efficient Ammonia Borane Hydrolytic Dehydrogenation in Neat Water Using Phase Labelled CAAC-Ru Catalysts.”  
*ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 16097. (IF: 8.20)
- K11.** Balla, Á.; Nagyházi, M.; Turczel, G.; Solt, H. E.; Mihályi, R. M.; Hancsók, J.; Valyon, J.; Nagy, T.; Kéki, S.; Anastas, P. T.; **Tuba, R.** “Hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane in neat water using recyclable zeolite-supported cyclic alkyl amino carbene (CAAC)–Ru catalysts”  
*New J. Chem.*, **2022**, *46*, 16309. (IF: 3.93)
- K12.** Nagyházi, M.; Lukács, Á.; Turczel, G.; Hancsók, J.; Valyon, J.; Bényei, A.; Kéki, S.; **Tuba, R.** “Catalytic Decomposition of Long-Chain Olefins to Propylene via Isomerization-Metathesis Using Latent Bicyclic(Alkyl)(Amino)Carbene-Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts”  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *134*, e202204413. (IF: 16.82)
- K13.** Novodárszki, G.; Szabó, B.; Auer, R.; Tóth, K.; Leveles, L.; Barthos, R.; Turczel, G.; Pászti, Z.; Valyon, J.; Mihályi, M. R.; **Tuba, R.** “Propylene synthesis via isomerization–metathesis of 1-hexene and FCC olefins”  
*Catal. Sci. Technol.*, **2021**, *11*, 6257. (IF: 6.18)



## 9. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretném megköszönni gyerekeim, Zsófi és Robi támogatását, akik sok lemondást, kompromisszumokat és hosszú utazásokat, külföldi távolléteket is vállalva segítettek szakmai előmenetelem és feldobták olykor gondterhelt napjaim. Külön köszönöm feleségemnek, Mariannak, hogy már pályám korai fázisában, az egyetemi tanulmányaim alatt és azt követően is a sokszor számos kudarccal kikövezett utam során mindig mellettem állt, önzetlenül támogatta munkámat és bárhol is jártunk a világban mindig boldog családi környezetet teremtett.

Köszönöm mentoraimnak, professzoraimnak azt, hogy hittek bennem és mindent feltételt megteremtettek, ahhoz, hogy ez a dolgozat elkészülhessen. Köszönetem fejezem ki Ungváry Ferenc PhD témavezető tanáromnak, aki már elsőéves egyetemista tanulmányim során megszerettette velem a szerveskémiát, a mai napig élénken élnek emlékeim a szerveskémia előadásairól. Hálával tartozom Horváth István Tamás professzornak, aki bevezetett a zöldkémia csodálatos világába és többek között az Ő támogatásának is köszönhettem, hogy Humboldt ösztöndíjasként életre szóló szakmai kapcsolat köt Németországhoz.

Külön köszönettel tartozom önzetlen támogatásáért Robert H. Grubbs Nobel díjas professzornak, akinek a kutatócsoportjában 2012-től 2015-ig dolgozhattam a California Institute of Technology (Caltech)-en és a Texas A&M Egyetem katari intézetében. Példaként szolgál a hétköznapjaimban, amilyen alázattal végezte kutatásait és támogatta diákjait. A dolgozat első része a nála végzett kutatómunkámat mutatja be.

Paul T. Anastas kutatócsoportjában és a Center for Green Chemistry & Green Engineering at Yale intézetében szerzett tapasztalataim és az ott dolgozó kollégák önzetlen segítsége nagyon sokat segített abban, hogy a zöldkémia területen még szélesebb körű tapasztalatokat és ismereteket szerezzek.

Számos magyar egyetemen (Debreceni Egyetem, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Pannon Egyetem) és a Természettudományi Kutatóközpontban dolgozó kolléga önzetlen segítsége szintén nagyban segítette e dolgozat elkészültét. Utoljára de nem utolsó sorban külön köszönöm diákjaim (mindenekelőtt Turczel Gábor, Farkas Vajk és Nagyházi Márton) kitartó, magas színvonalú munkáját és elkötelezettségét a fémorganikus kémia és olefin metatézis iránt. Nélkülük ez a disszertáció nem jöhetett volna létre.