

Warszawa, 10.10.2018  
mgr Adrian Sytniczuk  
Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski  
Pracownia Chemii Metaloorganicznej

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.

*Zastosowanie pochodnych estrowych kwasu oleinowego i 9-dekenowego w wybranych reakcjach metatezy*

Promotor: prof. dr hab. Karol Grela

Paliwa kopalne, takie jak ropa naftowa, gaz ziemny czy węgiel ulegną w przyszłości wyczerpaniu, a skutki tego braku odczują zarówno sektory energetyczny czy petrochemiczny, jak również inne branże, dla których np. ropa naftowa jest kluczowym surowcem w produkcji różnych materiałów. Zastosowanie surowców odnawialnych w kontekście zamiennika dla paliw kopalnych jest atrakcyjną i wręcz nieuniknioną alternatywą. Trzeba wyraźnie zaznaczyć, że związki wchodzące w skład biomasy to również doskonały surowiec, który po prostych przekształceniach może stanowić prekursorzy do produkcji m. in.: polimerów, smarów, farb czy lakierów. Do niezwykle ciekawych i wartościowych przemian należą transformacje pochodnych wyższych nienasyconych kwasów tłuszczowych np.: estrów, nitryli lub alkoholi. Coraz częściej jako narzędzia do ich przekształceń używa się reakcji metatezy olefin. Do niezwykle ważnych przykładów można zaliczyć reakcje alkenolizy pochodnych estrowych, zarówno w skali laboratoryjnej jak i przemysłowej. Nienasycone kwasy tłuszczowe z jednym (kwas oleinowy) lub kilkoma (kwas linoleinowy) wiązaniami podwójnymi są prekursorami wartościowych związków jak kwas 9-dekenowy oraz 1-deken.

Celem badań prowadzonych w ramach mojej pracy doktorskiej były transformacje pochodnych estrowych kwasu oleinowego i 9-dekenowego. Jako pierwsze zbadałem reakcje oleinianu etylu w obecności 2-metylo-2-butenu. W trakcie prowadzenia eksperymentów moja uwaga była skupiona na zastosowaniu i przebadaniu dostępnych handlowo kompleksów metatezy. W pierwszej kolejności zoptymalizowałem warunki prowadzenia reakcji, które pozwoliłyby na uzyskanie wysokiej konwersji substratu z jednoczesnym zachowaniem optymalnego poziomu selektywności powstających w trakcie reakcji produktów. Przeprowadzone w dalszej kolejności testy reaktywności pozwoliły na wybór aktywnych i selektywnych kompleksów mogących znaleźć szersze zastosowanie w wariacie przemysłowym. Chociaż nie udało mi się określić jednoznacznych zależności pomiędzy strukturą kompleksów, a ich skutecznością w reakcji metatezy krzyżowej, zauważyłem pewne trendy. Po pierwsze stwierdziłem, że reakcja metatezy krzyżowej (CM) może być skutecznie prowadzona przy użyciu katalizatorów

rutenowych drugiej generacji. Stwierdziłem również, że katalizatory Hoveydy-Grubbsa są bardziej aktywne, w porównaniu z kompleksami typu indenylidenu i Grubbsa.

W drugiej części badań zbadałem aplikacyjne możliwości zastosowania pochodnych estrowych kwasu oleinowego i 9-dekenowego jako prekursorów w syntezie makrocyklicznych laktonów. W procesie optymalizacji znalazłem dogodne warunki prowadzenia reakcji umożliwiające efektywną syntezę związków makrocyklicznych. Po raz pierwszy w toku moich badań pojawił się i wyraźnie zaznaczył wpływ podstawników alkilowych obecnych przy wiązaniach podwójnych wyraźnie rzutując na wydajność cyklizacji w roztworze. Rezultaty jasno pokazały, że dieny posiadające dwa terminalne wiązania podwójne cyklizują z niższymi wydajnościami niż ich analogi zawierające podstawione wiązanie nienasycone. W trakcie tego etapu badań udało mi się w pewnym stopniu określić optymalną strukturę substratu. Dalsze eksperymenty pokazały, że w celu poprawy wydajności makrocyklizacji, a zarazem obniżenia ilości produktów ubocznych będących wynikiem oligomeryzacji kluczowa jest obecność podstawników metylowych przy wiązaniach podwójnych.

Poważną przeszkodą ekonomiczną dla przemysłowego wykorzystania reakcji makrocyklizacji jest konieczność stosowania wysokich rozcieńczeń. Skłoniło mnie do szukania alternatywy dla standardowych rozpuszczalników jak chlorek metylenu czy toluen. Na tym etapie studiów nad reakcjami makrocyklizacji przeprowadziłem serię testów z użyciem octanu etylu jako rozpuszczalnika uzyskując dobre rezultaty w szerokim zakresie stężeń (1,5 - 100 mM). Poszukiwania granicznego stężenia, w którym reakcja makrocyklizacji zachodziłaby w dalszym ciągu wydajnie i efektywnie skłoniły mnie do prowadzenia reakcji w warunkach obniżonego ciśnienia, w zakresie  $10^{-3}$  -  $10^{-6}$  mbar. Udało mi się opracować efektywną procedurę otrzymywania makrocyklicznych laktonów z dobrymi wydajnościami w stężeniu 0,2 M z użyciem dyfuzyjnej pompy olejowej. Mając na uwadze aplikacyjne zastosowanie destylacji połączonej z makrocyklizacją postanowiłem przeprowadzić identyczny proces przy użyciu bardziej dostępnych rotacyjnych pomp olejowych (próżnia rzędu  $10^{-3}$  mbar). Przeprowadzone badania pokazały, że kluczowy dla procesu jest czas prowadzenia reakcji. Duże korzyści przyniosło podzielenie całego procesu na kilkugodzinne cykle. W końcowym etapie badań zwiększyłem stężenie dienu w mieszaninie reakcyjnej z 0,2 M do 0,7 M (odpowiednio 9 % wag. oraz 33 % wag.). Z pewnym sukcesem udało mi się również przeprowadzić reakcje w stężeniach 1,4 oraz 1,9 M (odpowiednio 67 % wag. oraz 90% wag.).

Rozprawa napisana jest w języku polskim. Wyniki zostały opublikowane w czterech czasopismach o zasięgu międzynarodowym: *Catalysis Science & Technology*, *Chemistry: A European Journal*, *ChemSusChem* oraz *Journal of American Chemical Society*, a także zostały ujęte w polskim i europejskim zgłoszeniu patentowym.