

# Olefinska metateza

---

**Draženović, Josip**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2018**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:960718>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-19**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijски odsjek

Josip Draženović

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

## **Olefinska metateza**

### **Završni rad**

Rad je izrađen u Zavodu za organsku kemiju

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Vesna Petrović Peroković

Zagreb, 2018.



Datum predaje prve verzije Završnog rada:

6. srpnja 2018.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

21. rujna 2018.

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Vesna Petrović Peroković

Potpis:



# Sadržaj

<b>§ KRATICE .....</b>	<b>VII</b>
<b>§ SAŽETAK.....</b>	<b>VIII</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Mehanizam metateze .....</b>	<b>2</b>
<b>1.2. Katalizatori.....</b>	<b>4</b>
<i>1.2.1. Schrockovi katalizatori .....</i>	<i>4</i>
<i>1.2.2. Grubbsovi katalizatori .....</i>	<i>5</i>
<b>1.3. Kaskade reakcija.....</b>	<b>8</b>
<b>§ 2. VRSTE REAKCIJA OLEFINSKE METATEZE .....</b>	<b>9</b>
<b>2.1. Križna metateza .....</b>	<b>9</b>
<i>2.1.1. Etenoliza.....</i>	<i>12</i>
<b>2.2. Zatvaranje prstena metatezom .....</b>	<b>13</b>
<b>2.3. Polimerizacija .....</b>	<b>16</b>
<i>2.3.1. Polimerizacija acikličkih diena metatezom.....</i>	<i>16</i>
<b>2.4. Eninska metateza .....</b>	<b>17</b>
<b>2.5. Kaskade reakcija olefinske metateze.....</b>	<b>19</b>
<i>2.5.1. Otvaranje prstena praćeno križnom metatezom.....</i>	<i>20</i>
<i>2.5.2. Otvaranje prstena praćeno zatvaranjem prstena.....</i>	<i>23</i>
<i>2.5.3. Otvaranje prstena praćeno polimerizacijom .....</i>	<i>23</i>
<i>2.5.4. Proširenje prstena metatezom.....</i>	<i>24</i>
<i>2.5.5. Zatvaranje prstena eninskom metatezom praćeno zatvaranjem prstena olefinskom metatezom .....</i>	<i>25</i>
<b>§ 3. INDUSTRIJSKA PRIMJENA.....</b>	<b>26</b>
<b>3.1. Proizvodnja alkena .....</b>	<b>26</b>
<b>3.2. Proizvodnja polimera .....</b>	<b>28</b>
<b>§ 4. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>30</b>



## § Kratice

MIT	<i>eng.</i> Massachusetts Institute of Technology
Cy	cikloheksilna skupina
Ph	fenilna skupina
Me	metilna skupina
Ar	arilna skupina
i-Pr	izopropilna skupina
DMP	Dess-Martinov perjodinan
AcO	etanoatna (acetatna) skupina
Et	etilna skupina
Ts	<i>p</i> -toluensulfonilna skupina
PTSA	<i>p</i> -toluensulfonska kiselina
TBDMS	<i>tert</i> -butildimetilsililna skupina
THF	tetrahidrofuran

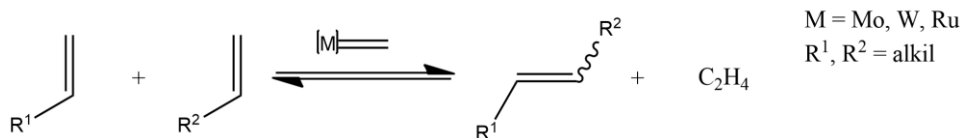


## § Sažetak

Olefinska ili alkenska metateza vrsta je kemijskih reakcija koje uključuju zamjenu karbonskih fragmenata alkena pomoću organometalnog katalizatora. Olefinska metateza otkrivena je zahvaljujući industrijskim kemičarima, a upravo je to područje gdje i danas pronalazi svoje mjesto. Mnoge industrije, kao što su industrija polimera, farmaceutska te industrija parfema, zasigurno svoj razvoj duguju olefinskoj metatezi. Također, olefinska metateza ponudila je sintetskim kemičarima nova rješenja kod pripreve spojeva koji sadrže dvostruku vezu u svojoj strukturi. U ovom radu ukratko su opisani povijest i otkrića koja su dovela do razvoja metateze, primjeri organometalnih spojeva koji kataliziraju ove reakcije te neke podvrste reakcija olefinske metateze. Kroz nekoliko primjera predstavljene su veoma brze i efektivne sinteze raznih spojeva: spiro-spojeva, makrolida pa čak i aromatskih spojeva kao što su pirol i piridini. Očiti doprinos olefinske metateze današnjoj znanosti i unaprijeđenju svakodnevnog života nagradila je i Švedska akademija dodjelivši 2005. godine najzaslužnijima: Yvesu Chauvinu, Robertu H. Grubbsu i Richardu R. Schrocku, Nobelovu nagradu za kemiju.

## § 1. UVOD

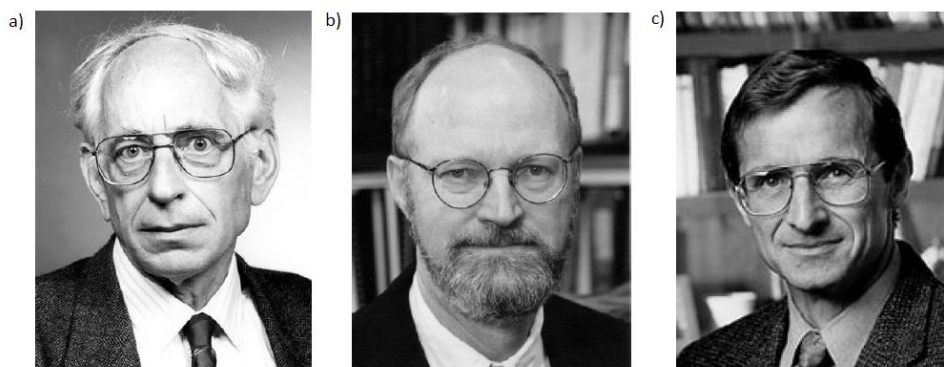
Izraz metatezna reakcija odnosi se na sve reakcije u kojima dva reaktanta izmjenjuju svoje fragmente, na što ukazuje i riječ metateza koja dolazi od grčke riječi *μεταθεσις* što u prijevodu znači premještanje, promjena, zamjena. U imaginarnoj reakciji  $AB + CD \rightarrow AD + CB$ , B je zamjenio svoje mjesto s D. Poseban slučaj metateze je alkenska ili olefinska metateza koja je ukratko opisana u ovome radu. Reaktanti u ovim reakcija su alkeni (olefini) koji pomoću organometalnog katalizatora izmjenjuju svoje karbonske fragmente prilikom čega nastaju novi alkeni tj. nove dvostruke veze (slika 1.).



Slika 1. Shema reakcija križne alkenske metateze.

Počeci olefinske metateze često se smještaju u 1950-e godine, u vrijeme kad je K. Ziegler radio na katalitičkoj polimerizaciji etena. Nakon njegova rada uslijedila su brojna istraživanja i patenti pa tako H. S. Elauterio iz tvrtke Du Pont 1957. patentira postupak katalitičke polimerizacije norbornena. Kao katalizator u toj reakciji korišten je molibdenov oksid i litijev aluminijev hidrid na nosaču od alumijeva oksida. Iste godine H. S. Elauterio patentira i „disproporcioniranje“ propena na eten i buten uz smjesu triizobutilaluminija i molibdenova oksida na aluminijevom oksidu kao katalizator. 1966. godine G. Natta i suradnici pokazuju da ciklohepten, ciklookten i ciklododecen polimeriziraju u prisutnosti smjese volframova heksaklorida i trietilaluminija ili dietilaluminijeva klorida. Slijedeće godine N. Calderon i suradnici pokazuju da u prisutnosti volframova heksaklorida i etilaluminijeva klorida polimeriziraju i još neki ciklički alkeni.<sup>1,2</sup>

Kao vrijedan „alat“ metatezne reakcije svoju primjenu pronalaze u mnogim područjima industrije i znanosti. Značaj metateze prepoznala je i Švedska akademija dodijelivši 2005. godine Nobelovu nagradu Yvesu Chauvinu, Robertu H. Grubbsu i Richardu R. Schrocku za njihov rad na području metatezne kemije (slika 2.).<sup>2</sup>

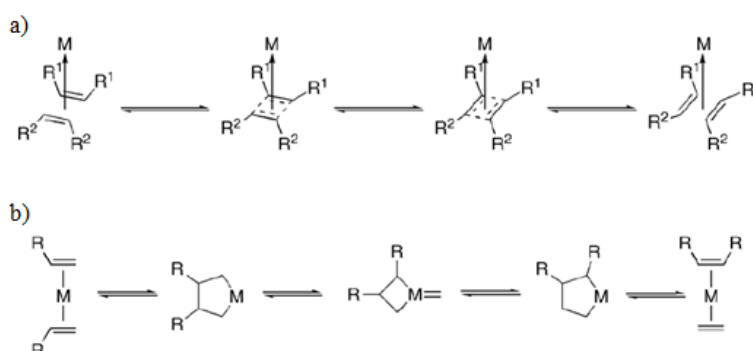


Slika 2. Dobitnici Nobelove nagrade za kemiju 2005. godine: a) Yves Chauvin b) Robert H. Grubbs c) Richard R. Schrock.<sup>2</sup>

### 1.1. Mehanizam metateze

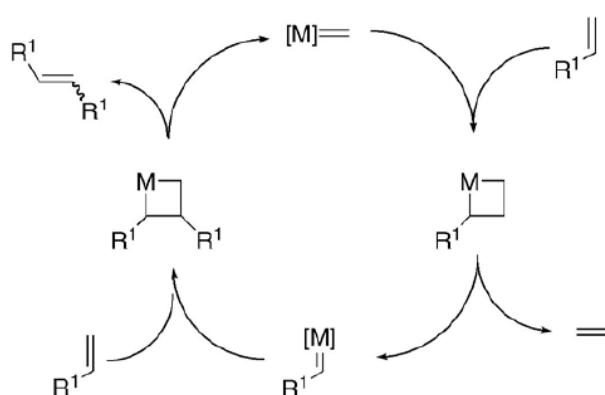
Kroz godine i godine istraživanja olefinske metateze dobivani su produkti čiji nastanak nije bilo moguće objasniti do tada poznatim reakcijama alkena. U samim počecima predlagano je nekoliko mogućih mehanizama, a jedno od prvih pitanja koje se nametnulo je izmjenjuju li se tijekom reakcija olefinske metateze alkilne ili alkilidenske skupine. Da se u ovim reakcijama izmjenjuju alkilidenski fragmenti otprilike u isto vrijeme ustvrdila su dva tima znanstvenika, prvi, tim Goodyear Tire & Rubber Company, predvođen s već spomenutim N. Calderonom, i drugi, tim sa Sveučilišta u Amsterdamu, predvođen J. C. Molom.<sup>3</sup>

Između nekoliko mehanističkih hipoteza koje su kružile u to vrijeme valja izdvojiti dvije: Calderonovu koji predlaže mehanizam koji uključuje metal koordiniran ciklobutadienskim prstenom (slika 3. a) i Grubbsovu koji predlaže mehanizam preko metalaciklopentanskog međuprodukta (slika 3. b).<sup>2</sup>



Slika 3. a) Calderonov i b) Grubbsov mehanizam metatezne reakcije. R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = H, alkil.<sup>2</sup>

Iako je predlagano nekoliko hipoteza, konačno objašnjenje mehanizma dao je Yves Chauvin s Francuskog naftnog instituta usporedivši izvještaje E. O. Fischera o pripravi volframova karbenskog kompleksa, Natte o polimerizaciji ciklopentena kataliziranoj smjesom volframova heksaklorida i trietilaluminija te Banksa i Baileya o „disproporcioniranju“ propena na eten i but-2-en kataliziranim volframovim heksakarbonilom na aluminijskom oksidu. 1971. godine Y. Chauvin i njegov student J. L. Hérisson predlažu prvi općeprihvaćeni mehanizam metateze opisan u nastavku (slika 4.).<sup>1,2</sup>



Slika 4. Chauvinov katalitički ciklus – mehanizam reakcije olefinske metateze.  $R^1 = H$ , alkil.<sup>2</sup>

Ciklus prikazan na slici 4. često se naziva i Chauvinovim katalitičkim ciklusom. Ciklus započinje reakcijom alkena s katalizatorom, metal-metilidenom (metal-alkilidenom) tvoreći metalaciklobutanski međuprodukt. Nakon toga dolazi do pregrupacije dvostrukih veza i raspada međuprodukta prilikom čega se oslobađa eten i nastaje slijedeći međuprodukt, novi metal-alkiliden. Nastali metal-alkiliden potom reagira s novom molekulom alkena koji može, ali i ne mora biti jednak alkenu koji je prvi reagirao s metal-metilidenom. Nova molekula alkena s metal-alkilidenom ponovo tvori metalaciklobutanski međuprodukt koji se u slijedećem koraku raspada na alken kao konačni produkt i metal-metiliden čime se katalizator regenerira. Iz mehanizma je vidljivo da metilenska skupina regeneriranog katalizatora nije ista ona metilenska skupina katalizatora koji je reagirao s prvom molekulom alkena već ta skupina potječe od molekule drugog alkena. Metilidenska skupina početnog metal-metilidena zajedno s metilidenskim fragmentom prvog alkena koji ulazi u katalitički ciklus zamjenjuje se i izlaze iz ciklusa kao molekula etena.<sup>2</sup>

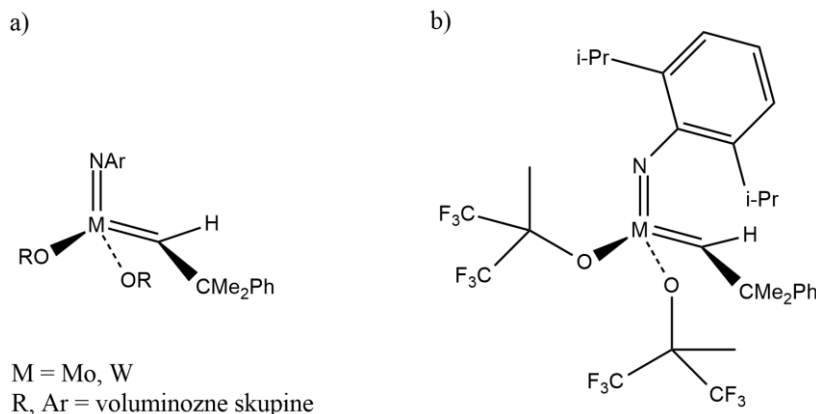
## 1.2. Katalizatori

U samo nekoliko desetljeća, od slabo definiranih multikomponentnih smjesa koje su korištene kao katalizatori došlo se do dobro definiranih, na različite skupine tolerantnih jednokomponentnih katalizatora. Najpoznatiji katalizatori korišteni u sintetskoj organskoj kemiji razvijeni su od strane R. R. Schrocka te oni R. H. Grubbsa koji će biti detaljnije opisani u nastavku rada.<sup>2,4</sup>

### 1.2.1. Schrockovi katalizatori

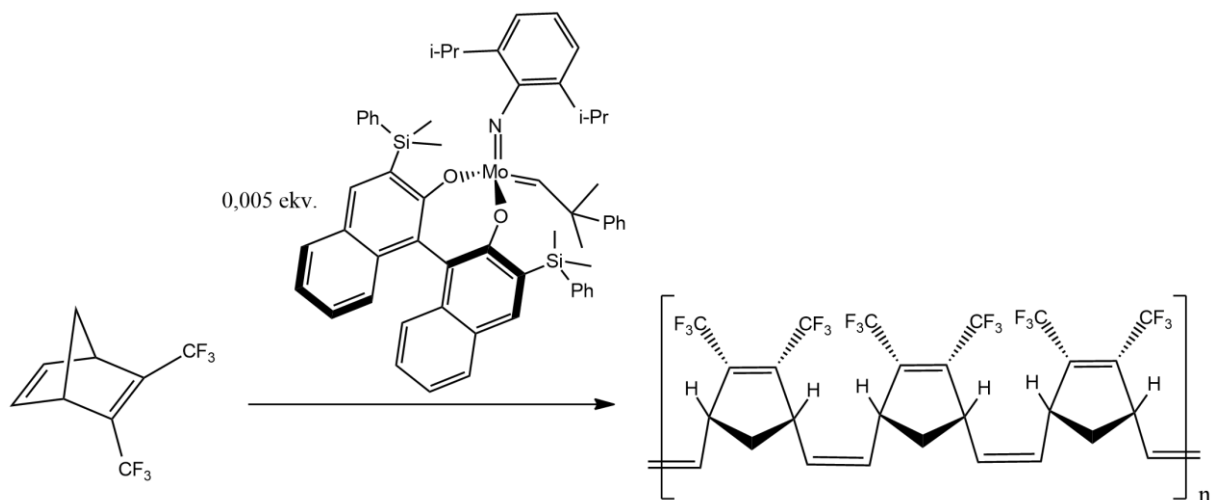
U vrijeme kada je primjena metateze bila otežana zbog osjetljivosti na vlagu i zrak dotada poznatih katalizatora Richard R. Schrock daje veliki doprinos sintezi stabilnih katalizatora. 70-ih godina prošlog stoljeća Schrock u Du Pontu tako izolira prvi stabilni metal-alkilidenski kompleks, u kojem se tantal nalazio u oksidacijskom stanju V, koji kao ni još neki sintetizani kompleksi nažalost nisu učinkovito katalizirali metatezu. Godine 1980. Schrock i suradnici sa sveučilišta Massachusetts Institute of Technology (MIT) izvještavaju o tantal-alkilidenskom kompleksu  $[\text{Ta}(\text{=CH}_2\text{CMe}_3)_3\text{Cl}(\text{PMe}_3)(\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3)]$  koji katalizira metatezu *cis*-pent-2-ena.<sup>1,2</sup>

S obzirom da su se molibden i volfram pokazali najaktivnijim metalima u alkenškoj metatezi, Schrock je svoje istraživanje odlučio nastaviti istraživanjem kompleksa upravo tih metala. Istraživanje je rezultiralo pripravom čitavog niza kompleksa opće formule  $[\text{M}(\text{=CHMe}_2\text{Ph})(\text{=N-Ar})(\text{OR}_2)]$  gdje su R i Ar voluminozne skupine, a M molibden ili volfram. Priređeni kompleksi predstavljaju jedne od najaktivnijih poznatih katalizatora metateze (slika 5.).<sup>1,2</sup>



Slika 5. a) Opća formula Schrockovih katalizatora metateze, b) Strukturna formula jednog od komercijalnih Schrockovih katalizatora.<sup>1</sup>

Schrock 1993. godine izvještava da je sintetizirao prve kiralne katalizatore olefinske metateze koje je koristio u reakciji polimerizacije derivata norbornadiena (slika 6.).<sup>5</sup>

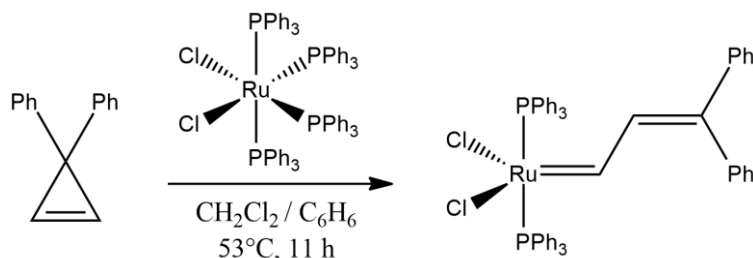


Slika 6. Primjena prvog kiralnog katalizatora olefinske metateze razvijenog od strane R. R. Schrocka.<sup>5</sup>

### 1.2.2. Grubbsovi katalizatori

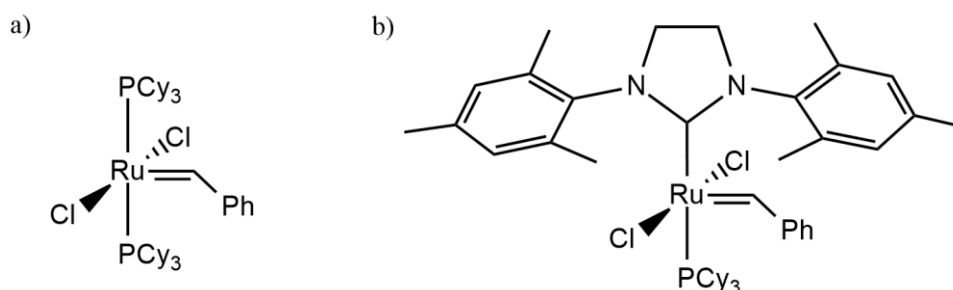
Šezdesetih godina prošlog stoljeća G. Natta izvještava kako je koristeći rutenijev triklorid kao katalizator uspio polimerizirati ciklobuten. Kasnije 1988. godina, R. H. Grubbs otkriva da isti taj rutenijev triklorid polimerizira alkene čak i u vodi. Grubbs zaključuje da navedeni katalitički sustav djeluje poznatim metal-karbenskim mehanizmom, nastavlja s

istraživanjem i 1992. godine sa suradnicima objavljuje da su sintetizirali prvi dobro definiran rutenij-karbenski kompleks koji je stabilan čak i u protičnim otapalima. Priprava tog kompleksa prikazana je na slici 7.<sup>1,2,4</sup>



Slika 7. Priprava rutenij-karbenskog kompleksa.<sup>4</sup>

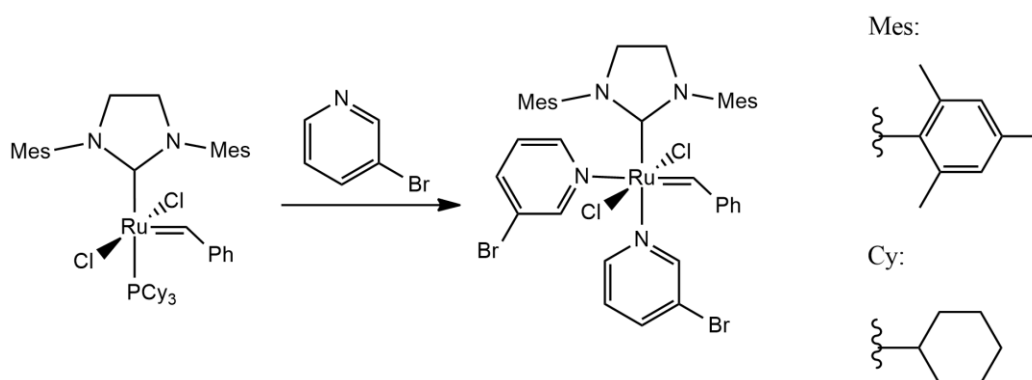
S ciljem povećanja reaktivnosti katalizatora Grubbs fenilne skupine zamjenjuje cikloheksilnim skupinama. Dobiveni katalizatori katalizirali su puno istih reakcija kao i Schrockovi molibdenovi katalizatori, no za razliku od njih imali su veću toleranciju za velik broj funkcijskih skupina. Također, za razliku od spomenutih Schrockovih katalizatora, korištenje Grubbsovih bilo je moguće i u uobičajenim postupcima organske sinteze. 1995. godine Grubbs izvještava o novim benzilidenskim katalizatorima općenite formule  $[\text{Ru}(=\text{CHPh})\text{Cl}_2(\text{PR}_3)_2]$  gdje su R fenilne ili cikloheksilne skupine. Dobiveni spojevi u kojima je R cikloheksilna skupina nazivaju se Grubbsovim katalizatorima prve generacije (slika 8.a), a ti su spojevi zbog svoje stabilnosti prema kisiku i vlazi te upotrebljivosti u prisutnosti različitih funkcijskih skupina do danas ostali jedni od najčešće korištenih katalizatora olefinske metateze.<sup>1,2</sup>



Slika 8. Strukturne formule Grubbsovih katalizatora a) prve i b) druge generacije.<sup>1,2</sup>

Detaljna mehanistička istraživanja dovela su Grubbsov tim do zaključka da disocijacijom jedne od tris(cikloheksil)fosfinskih skupina nastaje reaktivni rutenijev međuprodukt. Da bi ubrzao disocijaciju Grubbs jednu od navedenih skupina zamjenjuje cikličkim bis-aminokarbenskim ligandom. Do istih rezultata gotovo istovremeno došli su i S. P. Nolan te A. Fürstner i A. Hermann. Dobiveni katalizatori predstavljaju drugu generaciju Grubbsovih katalizatora (slika 8.b) te su kao i katalizatori prve generacije komercijalno dostupni.<sup>1,2</sup>

Reakcijom Grubbsova katalizatora druge generacije i dovoljne količine piridina (suvišak) i derivata piridina priređeni su Grubbsovi katalizatori treće generacije. Ove reakcije su brze i zahtjevaju malu količinu otapala te nije potrebno provoditi kromatografsko ili neko drugo čišćenje. Primjerice, reakcijom 3-brompiridina s Grubbsovim katalizatorom druge generacije odgovarajući kompleks nastaje unutar jedne minute s iskorištenjem od 89 % (slika 9.).<sup>6</sup>



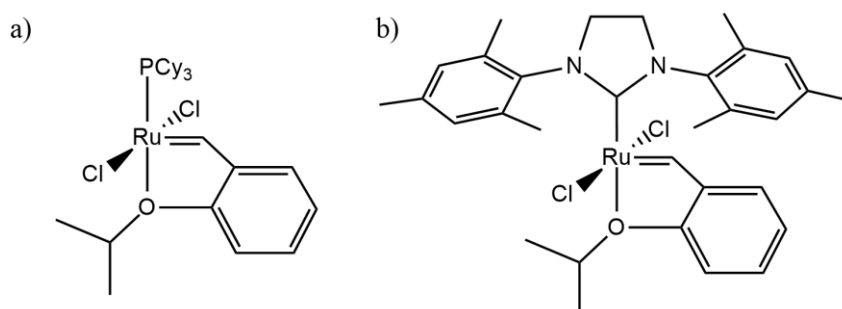
Slika 9. Sintaza Grubbsova katalizatora treće generacije.<sup>6</sup>

Općenito gledano, Schrockovi katalizatori reaktivniji su od Grubbsovi, no Grubbsovi su jednostavniji za uporabu u sintezi. Naime, dok su Schrockovi iznimno osjetljivi na vlagu i kisik i zato zahtjevaju potpuno suhu aparaturu i maksimalan oprez, Grubbsovi su stabilni na zraku te čak i u prisutnosti vode ili alkohola, a sintetiziran je i u vodi topljiv Grubbsov katalizator korišten u metateznom zatvaranju prstena (poglavlje 2.2.).<sup>7,8</sup>

Među nekoliko modifikacija Grubbsovih katalizatora izdvajaju se Hoveyda-Grubbsovi katalizatori nastali zamjenom benzilidena na mjesto kojega dolazi *ortho*-



izopropoksibenziliden. Kisik iz izopropoksi-skupine također zamjenjuje tris(cikloheksil)fosfinski ligand u kompleksu Grubbsova katalizatora prve generacije, a nastali kompleks naziva se Hoveyda-Grubbsovim katalizatorom prve generacije (slika 10.a).<sup>9</sup> Analogno pripravi Grubbsovih katalizatora druge generacije, zamijeni li se drugi fosfinski ligand u Hoveyda-Grubbsovom katalizatoru prve generacije bis-aminokarbenskim, nastali kompleks naziva se Hoveyda-Grubbsovim katalizatorom druge generacije (slika 10.b).<sup>10,11</sup>



Slika 10. Strukturne formule Hoveyda-Grubbsovih katalizatora a) prve i b) druge generacije.<sup>10,11</sup>

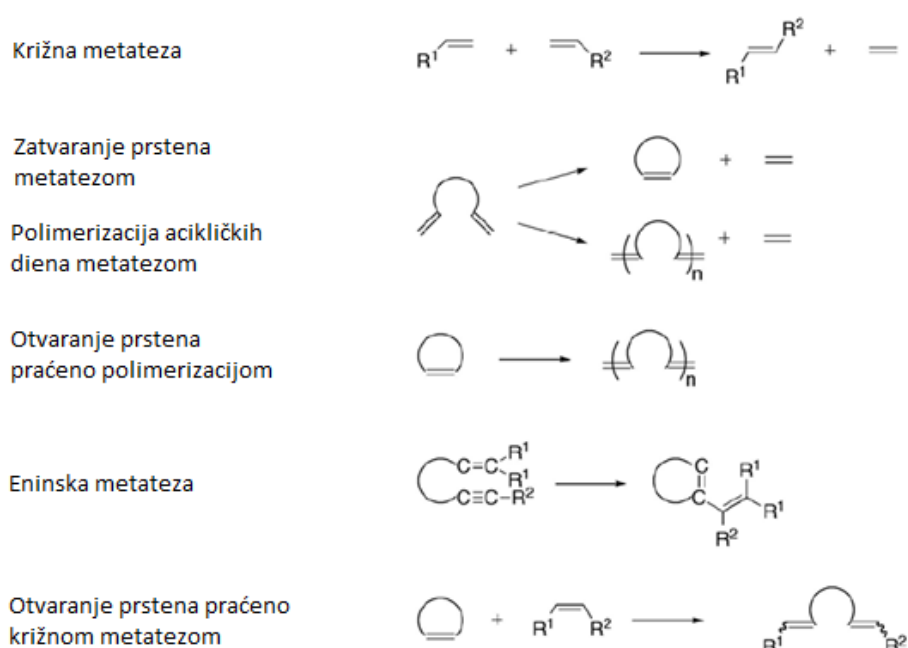
### 1.3. Kaskade reakcija

Pod pojmom kaskade reakcija, a koje se često nazivaju domino reakcije ili tandemne reakcije, podrazumjeva se proces koji uključuje dvije ili više konsekutivnih reakcija, a koje se događaju tako da je produkt svake reakcije supstrat za reakciju koja nakon nje slijedi. Niz takvih reakcija nastavlja se sve dok, s obzirom na određene uvjete reakcije, ne nastane stabilni produkt koji neće biti supstrat za neku drugu reakciju. Kako se kaskadnim reakcija očito smanjuje broj manipulacija koje se moraju učiniti da bi se došlo do nekog produkta, a time i štede reagensi, katalizatori, otapala, ali i vrijeme, kaskadne reakcije često se smatraju zelenom kemijom.<sup>12</sup>

## § 2. VRSTE REAKCIJA OLEFINSKE METATEZE

Kao što je rečeno i u uvodu, metatezne reakcije pružaju velike mogućnosti u organskoj sintezi. Neke od vrsta metateznih reakcija pobrojane su u tablici 2. Iz tablice je vidljivo da metateznim reakcijama podliježu kako aciklički, tako i ciklički alkeni, ali i alkini u posebnom slučaju metateze koji se naziva eninska metateza. Osim u tablici spomenutih kaskada reakcija, reakcije otvaranja prstena praćene križnom metatezom te reakcije otvaranja prstena praćene polimerizacijom, u metateznoj kemiji postoji još nekoliko takvih od kojih su neke opisane u poglavljima koja slijede.

Tablica 1. Neke vrste metateznih reakcija.  $R^1, R^2 = H, \text{ alkil}$ .



### 2.1. Križna metateza

Reakcija križne metateze je metatezna reakcija između dva aciklička alkena koji izmjenju svoje alkilidenske dijelove, a koja je kroz nekoliko posljednjih desetljeća postala moćna metoda u sintetskoj organskoj kemiji. Ovom reakcijom polaznim spojevima mogu se produljiti ili skratiti ugljikovodični lanci ili pak uvesti funkcijska skupina.<sup>13</sup>

U reakcijama križne metateze mogu reagirati dvije različite, ali također i dvije molekule istog alkena. U prvom slučaju to možemo nazvati heterodimerizacijom, a u drugom homodimerizacijom. S obzirom na to podliježu li alkeni homodimerizaciji i koliko su nastali homodimeri podložni reakcijama križne metateze, alkeni se klasificiraju u 4 skupine. U 1. skupini nalaze se alkeni koji brzo homodimeriziraju i čiji homodimeri mogu sudjelovati u reakcijama križne metateze jednako dobro kao i sami alkeni (tip I). Alkeni 2. skupine homodimeriziraju, ali sporije nego oni 1. skupine, a homodimeri alkena ove skupine sporije reagiraju s drugim alkenima (tip II). Alkeni 3. skupine ne homodimeriziraju, ali reagiraju s alkenima 1. i 2. skupine (tip III) dok alkeni 4. skupine ne reagiraju u reakcijama križne metateze (tip IV). Reaktivnost alkena raste od 4. prema 1. skupini, a tipovi alkena koji reagiraju određuje i to je li reakcija selektivna ili nije. Reagiraju li primjerice dva alkena tipa I omjer količina nastalih produkata bit će statistički predvidiv dok će u slučaju kada reagiraju bilo koja dva različita tipa alkena reakcija biti selektivna. Treba naglasiti da će reaktivnost alkena i klasifikacija u skupine ovisiti i o tome koji se katalizator koristi.<sup>13</sup>

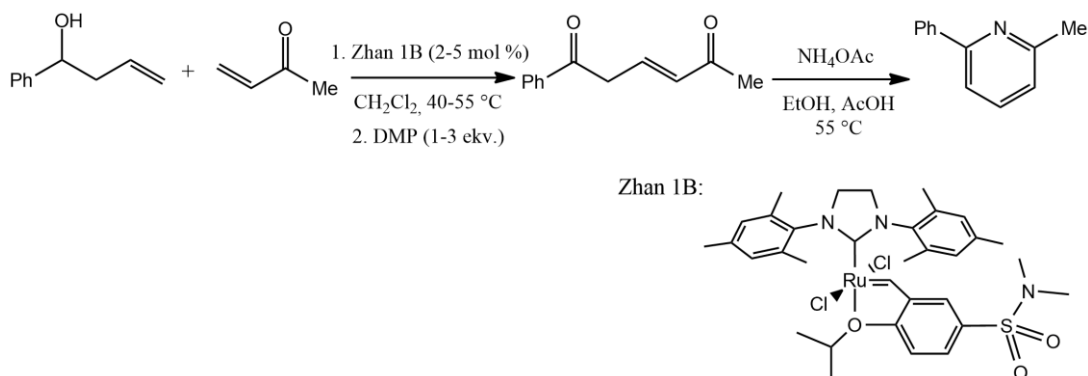
Tablica 2. Podjela alkena prema 4 skupine ukoliko se koristi Grubbsov katalizator druge generacije.<sup>13</sup>

Tip alkena	Alkeni
Tip I (brza homodimerizacija)	terminalni alkeni, 1° alilni alkoholi, esteri, alilboronatni esteri, alilni halogenidi, stireni (bez voluminoznog supstituenta u <i>ortho</i> položaju), alil-fosfonati, alil-silani, alilni sulfidi, zaštićeni alil-amini
Tip II (spora homodimerizacija)	stireni (voluminozni supstituenti u <i>ortho</i> položaju), akrilati, akrilamidi, akrilna kiselina, akrolein, vinilni ketoni, 2° alilni alkohol
Tip III (bez homodimerizacije)	1,1-disupstituirani alkeni, trisupstituirani alkeni (s neoluminoznim skupinama), vinil-fosfonati, 4° alilni ugljik (alkilni supstituenti), 3° zaštićeni alilni alkohol
Tip IV („promatrač“ križne metateze)	trisupstituirani zaštićeni alilni alkoholi

Često se u ovim reakcijama, ukoliko reagiraju dva terminalna alkena, oslobađa eten. Oslobađanje etena, odnosno uklanjanje jednog produkta iz reakcijske smjese, služi kao pokretačka sila ovih reakcija, a što se dakako objašnjava Le Chatelierovim načelom.

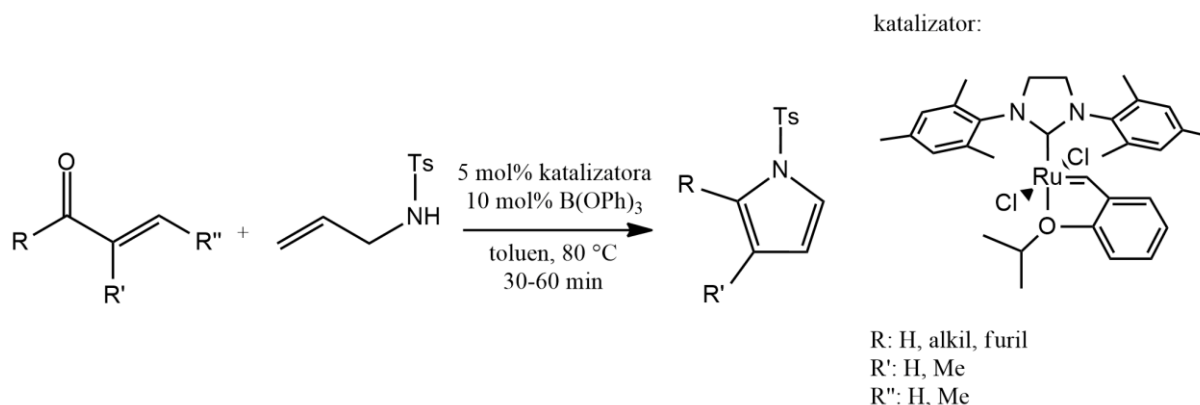
Križna metateza poslužila je kao korak u brznoj i efektivnoj sintezi supstituiranih piridina (slika 11.). U prvom koraku ove sinteze reagiraju supstituirani homoalilni alkohol i

$\alpha,\beta$ -nezasićeni keton pri čemu u križnoj metatezi nastaju spojevi koji oksidacijom Dess-Martinovim perjodinanom (DMP) prelaze u  $\alpha,\beta$ -nezasićene 1,5-dikarbonilne spojeve. Dobiveni spojevi reakcijom s amonijevim acetatom daju odgovarajući supstituirani piridin.<sup>14</sup>



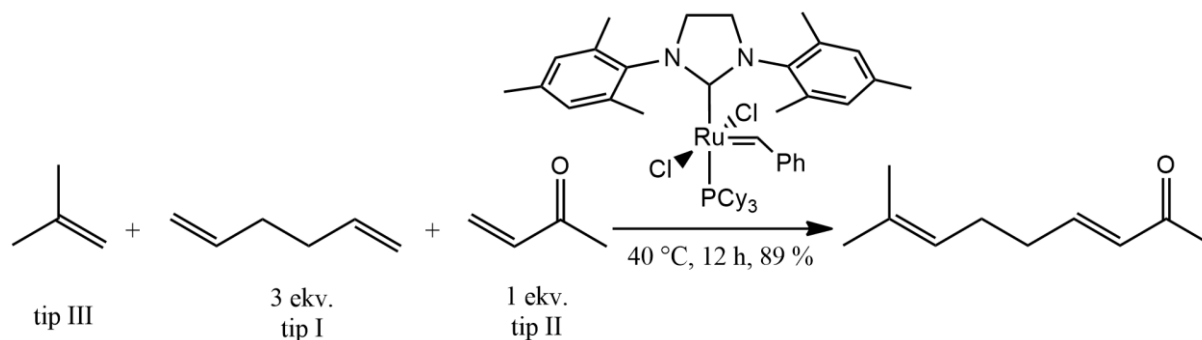
Slika 11. Priprava polisupstituiranih piridina križnom metatezom.<sup>14</sup>

Još jedan aromatski spoj može se prirediti reakcijom križne metateze. Naime, derivati pirola mogu se prirediti u jednom koraku reakcijom elektronima deficijentnih *N*-alilamina i  $\alpha,\beta$ -nezasićenih karbonilnih spojeva u prisutnosti Lewisove kiseline. Primjer jedne takve sinteze prikazana je na slici 12.<sup>15</sup>



Slika 12. Priprava derivata pirola reakcijom križne metateze.<sup>15</sup>

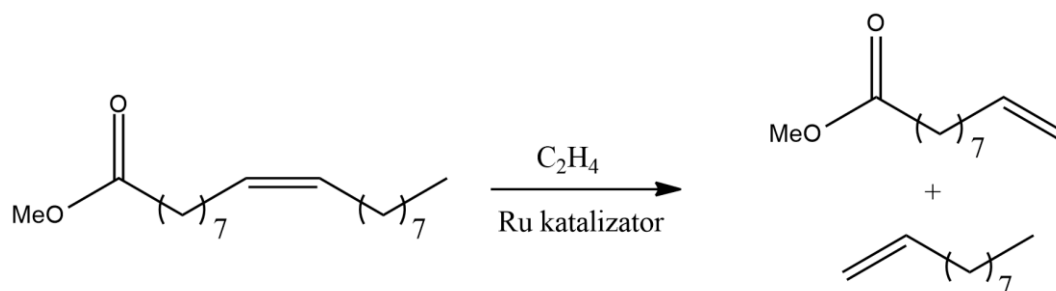
Ranije opisana klasifikacija alkena po tipovima koja omogućuje predviđanje selektivnosti reakcija poslužila je znanstvenicima za pripravu spojeva trikomponentnim reakcijama križne olefinske metateze. Ovakva reakcija odvija se pomiješaju li se dien tipa I s alkenom tipa II i alkenom tipa III (slika 13.).<sup>13</sup>

Slika 13. Trikomponentna reakcija križne metateze.<sup>13</sup>

### 2.1.1. Etenoliza

Kao što je u prethodnom poglavlju spomenuto, pokretačka sila mnogih reakcija križne metateze jest uklanjanje etena kao nusprodukta iz reakcijske smjese. Uvodi li se eten u ravnotežnu reakcijsku smjesu, ravnoteža će se prema istom Le Chatelierovu načelu pomaknuti prema reaktantima. Koristeći to načelo, uvodeći eten u smjesu katalizatora olefinske metateze i alkena kojeg se želi fragmentirati, ravnoteža se pomiče prema strani na kojoj je željeni alken pocijepan na alkilidenske fragmente (alkilidenski fragmenti spajaju se s metilidenskim fragmentima uvođenog etena).

Križna metateza etena, nazvana još i etenolizom, koristi se za pripremu terminalnih alkena koji sami ili derivatizirani pronalaze primjenu u mnogim područjima. Tako je dek-9-enska kiselina, koja se može dobiti etenolizom metil-oleata i naknadnom hidrolizom dobivenog estera (metil-dek-9-enoata), izvrstan antimikrobni agens. Hvale je vrijedna činjenica što metil-oleat, polazna tvar za sintezu dek-9-enske kiseline, dolazi kao sastojak ulja dobivenih iz sjemenki biljaka te je kao takav obnovljiva sirovina. Sintetizira li se pak iz metil-dek-9-enoata, umjesto spomenute kiseline, 10-aminodekanska kiselina ona može poslužiti kao polazna tvar u sintezi najlona 10. Dek-9-enska kiselina i dekanol, koji se također može dobiti iz metil-dek-9-enoata, mogu se koristiti u sintezi lubrikanata, feromona, prostaglandina i još mnogo drugih tvari.<sup>4</sup>

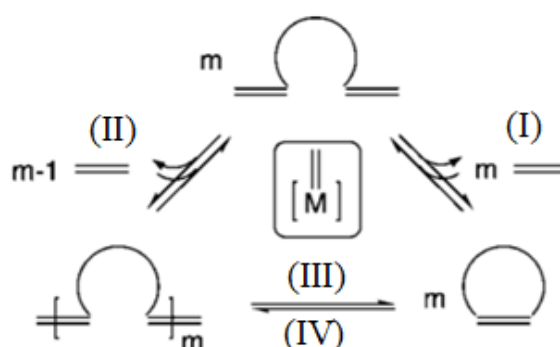


Slika 14. Etenoliza metil-oleata

Samo na ovom jednostavnom primjeru vidljivo je kolike mogućnosti otvara reakcija etenolize te zbog čega je postala često korištena industrijska metoda. O primjeni etenolize kao i primjeni ostalih metatezних reakcija više će riječi biti u poglavlju o industrijskoj primjeni.

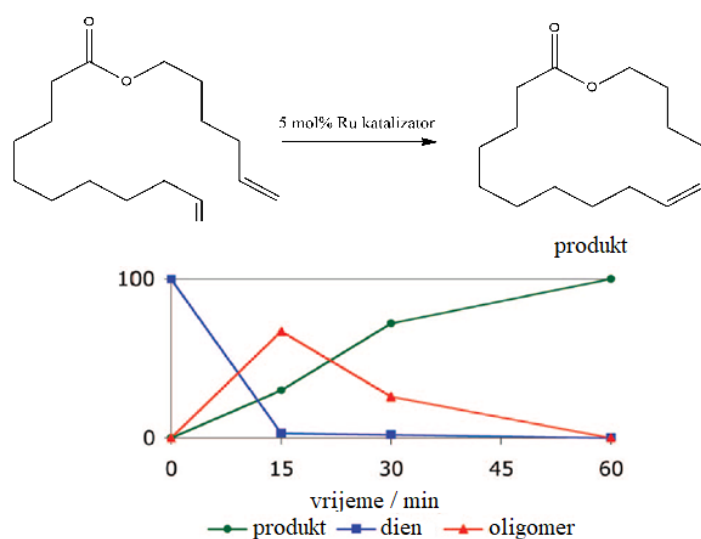
## 2.2. Zatvaranje prstena metatezom

Reakcija zatvaranja prstena metatezom često je korištena metoda za pripravu kako manjih, tako i većih prstenova. Iako su najčešće sintetizirani prstenovi od 5 do 7 atoma, opisane su i sinteze makrocikličkih spojeva od čak 90 atoma u prstenu. Kao i bilo koja druga metoda za ciklizaciju spoja, sintetska korisnost zatvaranja prstena metatezom ograničena je kompeticijom između dvije reakcije: prve, intramolekulske ciklizacije i druge, intermolekulske oligomerizacije (slika 15.) te također konverzijom oligomernog produkta u ciklizacijski produkt.<sup>16,17</sup>



Slika 15. Reakcija zatvaranja prstena olefinskom metatezom (I) i njoj kompetirajuće reakcije: (II) polimerizacija acikličkog diena, (III) depolimerizacija praćena zatvaranjem prstena i (IV) otvaranje prstena praćeno polimerizacijom. Reakcijama I i III nastaje željeni produkt dok reakcijama II i IV nastaje polimerizacijski nusprodukt. Povratne reakcije (I) i (II) nisu od velikog značaja zbog vrlo čestog odvođenja etena iz reakcijske smjese.<sup>16</sup>

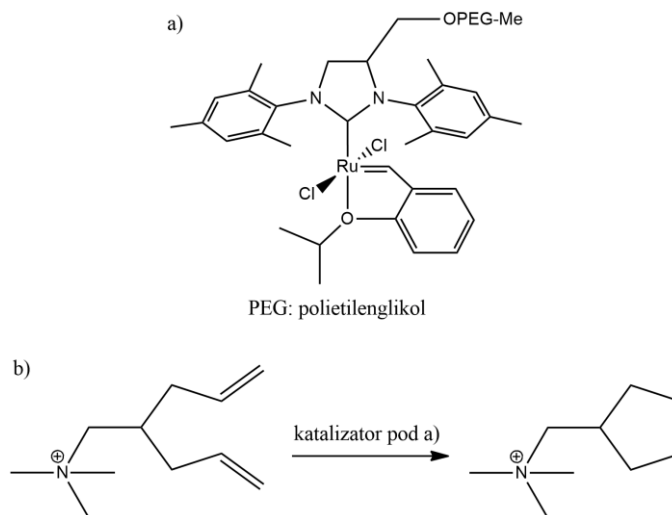
S. Monfette i D. E. Fogg sa Sveučilišta u Ottawi u svom osvrtu spominju 4 čimbenika bitna za kontrolu nastajanja produkata u reakcijama ciklizacije kojima kompetira intermolekulska oligomerizacija. Prvi od spomenutih je vrijeme provođenja reakcije. Povećanje duljine trajanja reakcije vodi do povećanja udjela produkta ciklizacije. Naime, potrebno je određeno vrijeme da produkt oligomerizacije prijeđe u ciklizacijski produkt. Na slici 16. prikazan je odnos količine nastalog dimera, oligomera i produkta ciklizacije prema vremenu reakcije iz čega je vidljivo da je duljina trajanja reakcije bitan čimbenik pri nastanku produkta. Drugi čimbenik koji se ističe je temperatura. Spomenuto je nekoliko radova u kojima povećanje temperature vodi do osjetnog povećanja udjela ciklizacijskog produkta u odnosu na dimer. Treći, ali zasigurno jedan od ključnih eksperimentalnih čimbenika koji utječu na nastajanje produkta reakcije, jest koncentracija: smanjenje koncentracije reaktanta povećava udio produkta nastalog ciklizacijom. S industrijskog gledišta mijenjanje ovog parametra nije preferirano jer se na ovaj način troši veća količina otapala, reakcije duže traju, a čišćenje je teže. Posljednji, četvrti, čimbenik je odabir katalizatora: korištenje reaktivnijeg katalizatora može rezultirati nastankom veće količine produkta ciklizacije.<sup>16</sup>



Slika 16. Ovisnost količine nastalih produkata o vremenu provođenja reakcije.<sup>16</sup>

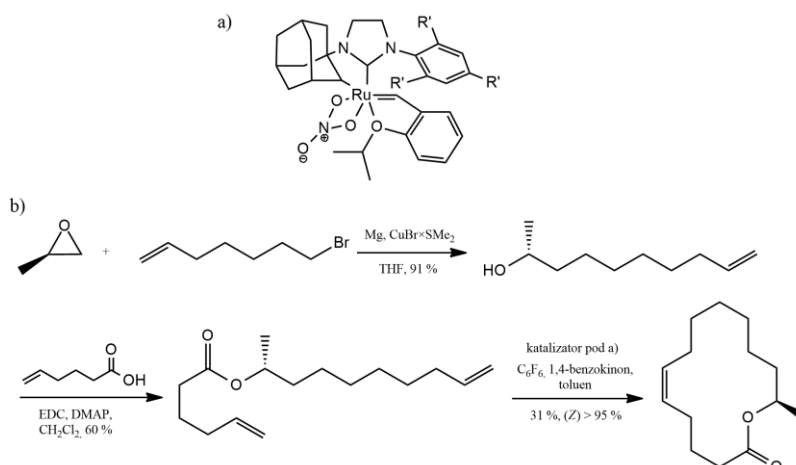
U poglavlju 1.2.2. spomenut topljivi Grubbsov katalizator (slika 17.a) iskorišten je za reakciju zatvaranja prstena u vodi topljivih terminalnih diena (slika 17.b). Reakcije su provedene uz dobro do izvrsno iskorištenje, a ovaj, u vodi topljivi katalizator uspješan je bio i

u križnoj metatezi (alilni alkohol) te polimerizaciji nakon otvaranja prstena (derivat *endo*-norbornena) koje su također provedene u vodenom mediju.<sup>8</sup>



Slika 17. a) Strukturna formula u vodi topljivog Grubbsovog katalizatora, b) reakcija zatvaranje prstena u prisutnosti katalizatora pod a).<sup>8</sup>

Zatvaranje prstena metatezom uz (*Z*)-selektivni Grubbsov katalizator (slika 18.a) često je korištena metoda za pripremu nezasićenih makrocikličkih laktona (makrolidi). Sinteza jednog takvog izoliranog iz vrste *Hyperolius cinnamomeoventris* koja u zadnjem koraku uključuje zatvaranje prstena metatezom prikazana je na slici 18.b.<sup>18</sup>



Slika 18. a) Strukturna formula (*Z*)-selektivnog Grubbsovog katalizatora, b) priprema makrocikličkih laktona zatvaranjem prstena metatezom uz katalizator pod a).<sup>18</sup>



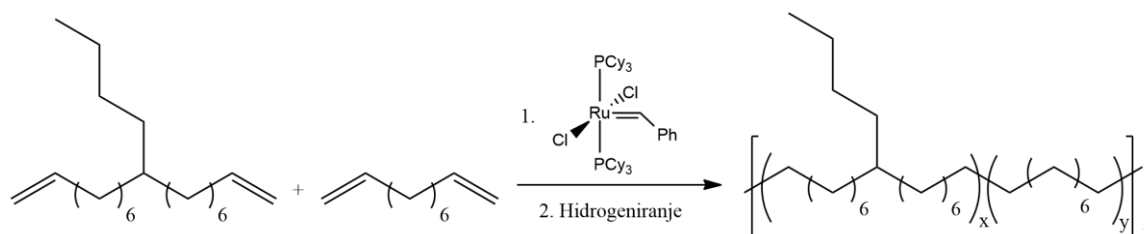
Osim ovog, reakcijama zatvaranja prstena olefinskom metatezom, priređeni su i mnogi drugi prirodni spojevi: prostaglandini, alkaloidi, terpenoidi itd.<sup>19</sup>

### 2.3. Polimerizacija

Često zbog svoje svakodnevne primjene spominjana, polimerizacija označava proces pretvorbe monomera (malih molekula podložnih udruživanju) ili smjese monomera u polimer (strukture velike molekulske mase i ponavljajućih podjedinica). Reakcije polimerizacije često se dijele na adicijske i kondenzacijske. Adicijskim reakcijama, za razliku od kondenzacijskih, ne nastaju nusprodukti polimerizacije. U ovom radu bit će spomenute dvije polimerizacijske reakcije koje se temelje na olefinskoj metatezi: prva - reakcija udruživanja acikličkih terminalnih diena i druga - polimerizacija cikličkih alkena. Prva reakcija je u svojoj biti križna metateza gdje se za svaku, na prepolimer dodanu podjedinicu alkena, izlučuje po jedna molekula nusprodukta, etena. Reakcija polimerizacije cikličkih alkena sastoji se od dva bitna koraka, otvaranja prstena i potom polimerizacije istih. Zbog navedenog ova reakcija bit će spomenuta u poglavlju o kaskadama reakcija. O ovim, industrijski bitnim reakcijama, riječi će biti i u poglavlju o industrijskoj primjeni alkenске metateze.<sup>20,21</sup>

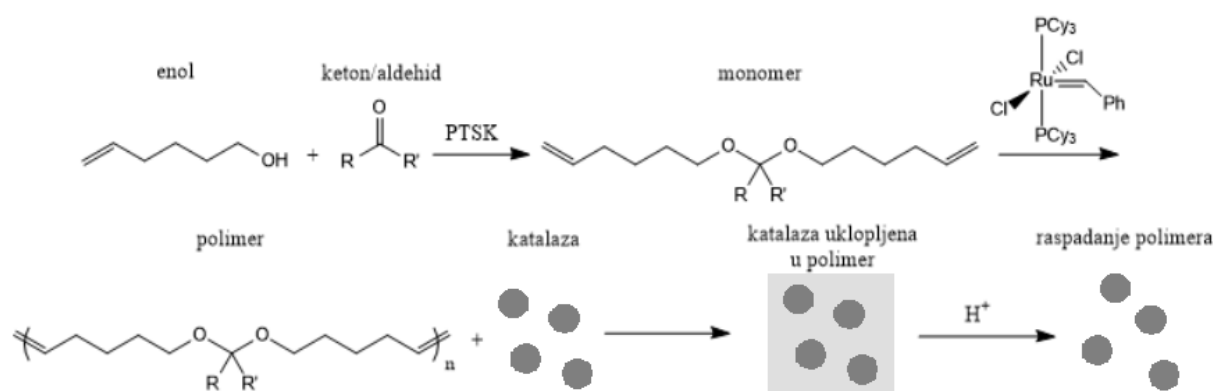
#### 2.3.1. Polimerizacija acikličkih diena metatezom

Osim reakcija u kojima polimerizira samo jedan tip monomera (nastali polimer naziva se homopolimer), u reakcijama polimerizacije acikličkih diena mogu reagirati i dva ili više različitih tipova monomera pri čemu nastaje kopolimer. Jedna takva reakcija, u kojoj deka-1,9-dien reagira s 9-butilheptadeka-1,16-dienom prikazana je na slici 19. Prikazani polimer sadrži nasumično raspoređene butilne supstituente.<sup>21,22</sup>



Slika 19. Sintaza kopolimera olefinskom metatezom.

Polimerizacija acikličkih diena iskorištena je za sintezu poliacetala i poliketala, polimera osjetljivih na kiselinu. U kiselom području ti polimeri se razgrađuju na alkohol i keton/acetone, a ovo svojstvo znanstvenici su iskoristili za formiranje mikročestica polimera u kojeg su uklopljene molekule enzima katalaze. Dolaskom na ciljano mjesto (niske pH vrijednosti) mikročestice se razgrađuju, a uklopljena molekula oslobađa. Zbog niske pH vrijednosti tumorskih stanica ova metoda može se koristiti za ciljano dostavu upravo u ove stanice.<sup>21,23</sup>



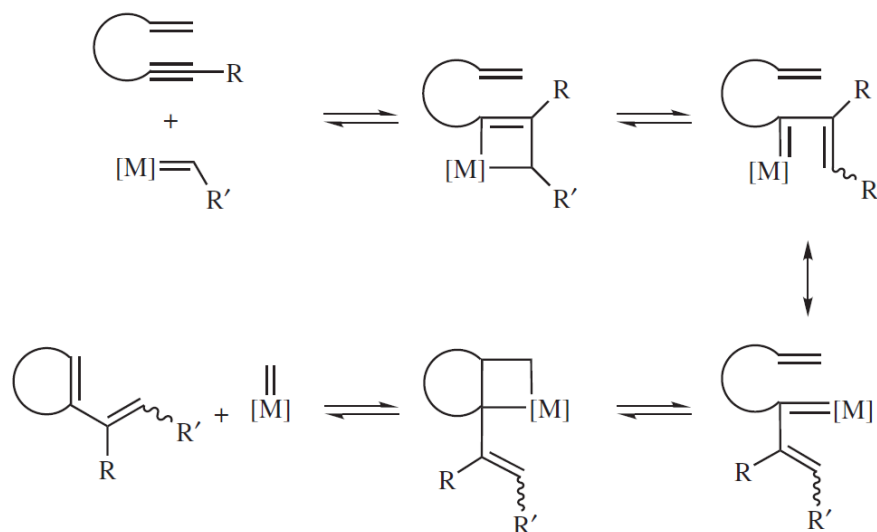
Slika 20. Sintaza polimera osjetljivog na niske pH vrijednosti, uklapanje enzima katalaze u polimer i raspadanje, u tkivo s niskom pH vrijednošću, dostavljenih mikročestica.<sup>21,23</sup>

Ove reakcije korištene su i za sintezu raznih drugih polimera, primjerice polielektrolita, konjugiranih ili pak polimera koji u svom skeletu sadrže atome silicija itd.<sup>21</sup>

## 2.4. Eninska metateza

Metatezne reakcije događaju se na svim C=C  $\pi$ -vezama, no da bi se ove reakcije događale  $\pi$ -veza ne mora biti alkenska već može biti i alkinska. Eninska metateza podrazumijeva reakciju alkena i alkina uz nastajanje 1,3-diena kao produkta. Pokretačka sila reakcija eninske metateze nastajanje je termodinamički stabilnog, konjugiranog, 1,3-diena kao produkta. Ove reakcije mogu biti katalizirane metal-alkilidenskim kompleksima, koji su često

isti oni koji kataliziraju olefinsku metatezu, ali i metalnim solima, primjerice onima platine(II) i paladija(II). Mehanizam ove reakcije, ukoliko se koriste metal-alkilidenski kompleksi, sličan je onome alkenske metateze (slika 21.).<sup>4,24</sup>

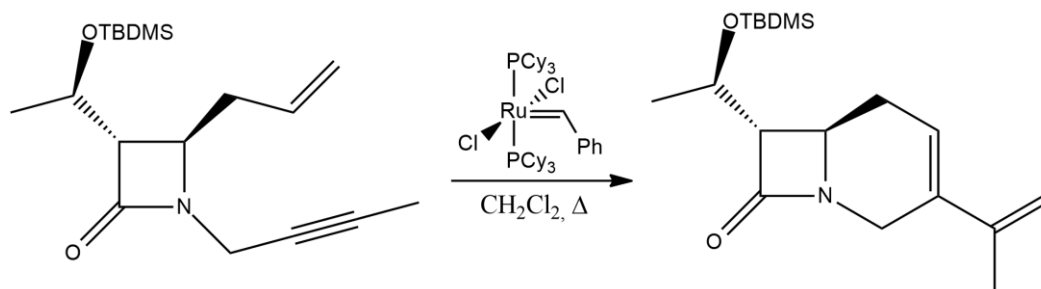


Slika 21. Mehanizam eninske metateze u prisutnosti metal-alkilidenskog kompleksa. R, R' = H, alkil.<sup>4</sup>

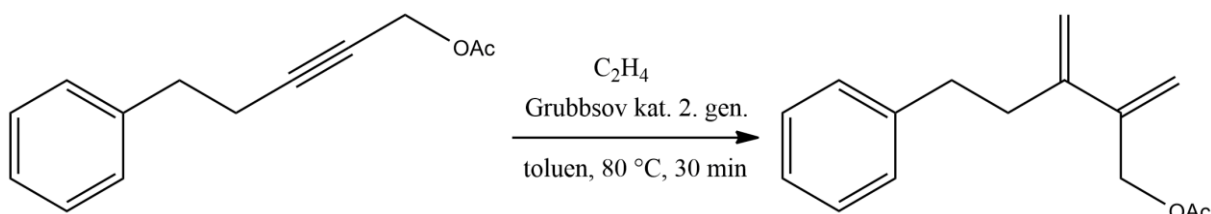
Zbog nemogućnosti kontroliranja kemo- i stereoselektivnosti u intermolekulskim reakcijama eninske metateze, ove reakcije u samim počecima najčešće su bile primjenjivane samo u intramolekulskim pregradnjama. Naime, reakcije eninske metateze kompetirale su reakcijama dimerizacije alkena, ali i dimerizacije alkina pa je često nastajala smjesa produkta.<sup>4</sup>

Steven T. Diver i Anthony J. Giessert u svom osvrtu iznose podjelu reakcija eninske metateze na intramolekulske, intermolekulske i kaskade reakcija koje uključuju eninsku metatezu. Prema istima autorima najčešća primjena eninske metateze je u reakcijama zatvaranja prstena u sintezama cijelog niza cikličkih spojeva. U nastavku poglavlja spomenuti su po jedan primjer intra- i intermolekulske eninske metateze dok je primjer kaskade reakcija koje uključuju zatvaranje prstena eninskom metatezom opisan u poglavlju 2.5.5.<sup>24</sup>

Sinteza bicikličkih spojeva koji sadrže  $\beta$ -laktamski prsten provedena je intramolekulskom eninskom metatezom (slika 22.). Osim ove, i sinteze mnogih drugih spojeva, primjerice neproteogenih aminokiselina, polisupstituiranih pirola ili pak derivata šećera, u jednom od koraka uključuju spomenutu reakciju.<sup>4</sup>

Slika 22. Sinteza bicikličkih spojeva koji sadrže  $\beta$ -laktamski prsten eninskom metatezom.<sup>4</sup>

Intermolekulske reakcije često se dijele prema vrsti alkena na one kojima je alkeni partner u reakciji eten i one u kojima je taj partner neki viši alken. Korištenje etena kao jednog od reaktanata, a alkena kao drugog otvara mogućnost jednostavne pripreve 1,3-diena. U ovim reakcijama, Grubbsovi katalizatori druge generacije superiorni su u odnosu na one prve generacije, osobito kad alkin nije terminalni ili je siromašan elektronima. M. Mori i K. Tonogaki 2002. godine objavljuju rad u kojem dokazuju upravo to, odnosno u kojem su postupak sinteze 1,3-diena iz alkena i etena poboljšali koristeći drugu generaciju Grubbsovih katalizatora. Na slici 23. prikazana je reakcija jednog terminalnog alkena i etena iz njihova rada.<sup>24,25</sup>

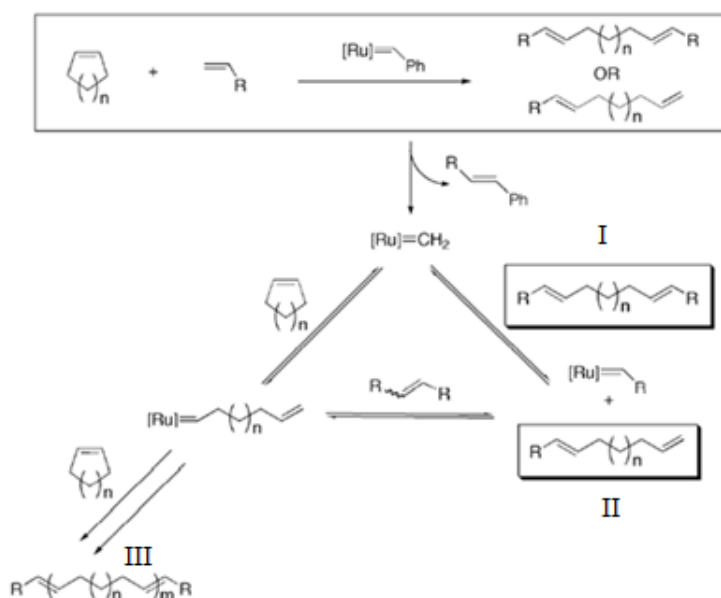
Slika 23. Sinteza 1,3-diena iz terminalnog alkena i etena.<sup>24,25</sup>

## 2.5. Kaskade reakcija olefinske metateze

Kako u olefinskoj metatezi postoji velika mogućnost da katalizator korišten u jednoj reakciji može katalizirati i druge metatezne reakcije, tako se povećava i mogućnost da produkt nastao u jednoj takvoj reakciji bude supstrat u drugoj reakciji metateze kataliziranoj istim katalizatorom. Ukoliko se to dogodi, niz takvih reakcija čini kaskadu reakcija, a nekoliko takvih kaskada opisano je u nastavku.

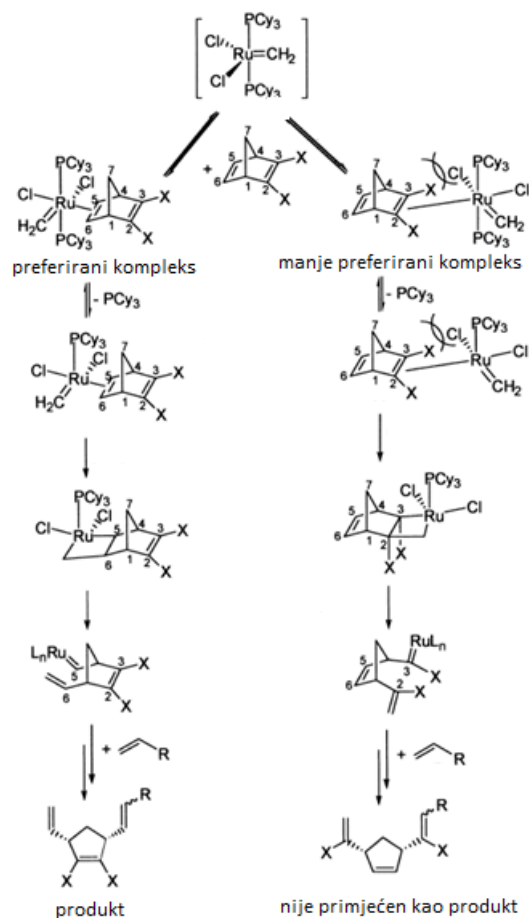
## 2.5.1. Otvaranje prstena praćeno križnom metatezom

Otvaranje prstena praćeno križnom metatezom kaskada je reakcija u kojoj se nakon otvaranja cikloalkenskog prstena pomoću metateznog katalizatora događa reakcija križne metateze s drugim acikličkim alkenom, a alkilidenski dijelovi alkena rasporede se na krajeve otvorenog cikloalkena. Kao što je prikazano na slici 24. na krajevima novonastalog diena mogu se nalaziti jednaki, ali i različiti alkilidenski fragmenti koji potječu od acikličkog alkena. Ukoliko otvoreni cikloalken brzo polimerizira ili je količina partnerskog alkena premala, reakciju križne metateze može zamijeniti reakcija polimerizacije.<sup>26</sup>



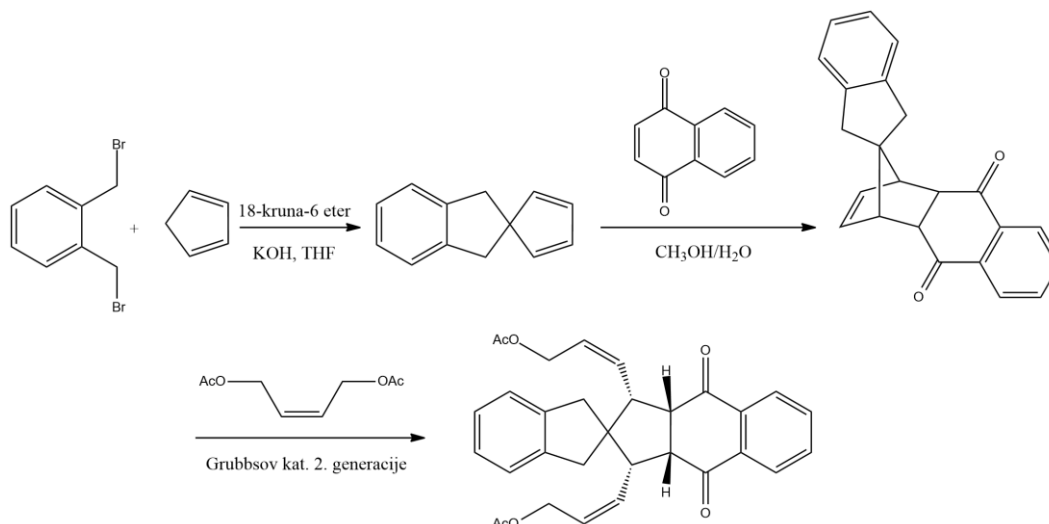
Slika 24. Otvaranje prstena praćeno križnom metatezom i mogući ishodi: (I) otvoreni prsten na čijim se krajevima nalaze jednake skupine, (II) otvoreni prsten na čijim se krajevima nalaze različite skupine i (III) polimer fragmenata nastalih otvaranjem prstena. R = H, alkil.<sup>26</sup>

Znanstvenici sa Sveučilišta u Guelphu proučavali su kemoselektivnost otvaranja prstena u reakcijama simetrično 2,3-disupstituiranih nornbornadiena. Istraživanje je pokazalo da se prsten otvara na strani koja je manje sterički ometana, u ovom slučaju, strani na kojoj nije bilo supstituenata bez obzira na prirodu supstituenta. Tako su, u reakcijama visoke kemoselektivnosti, priređeni polisupstituirani ciklopenteni (slika 25.).<sup>27</sup>

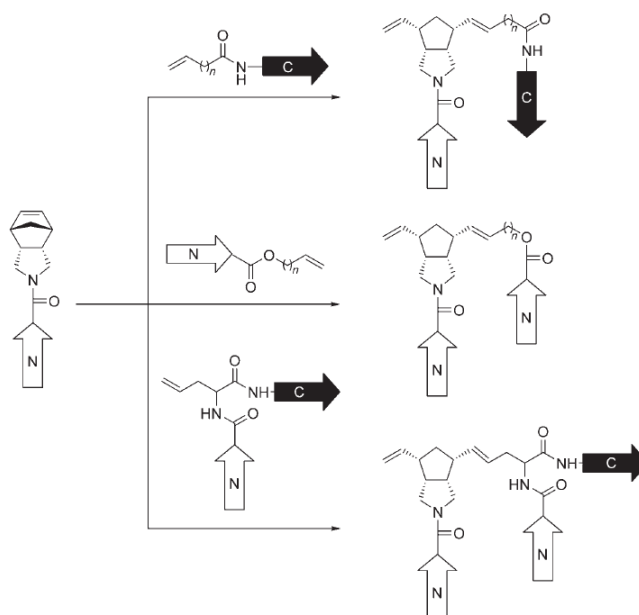


Slika 25. Kemoselektivnost otvaranja prstena kao posljedica steričkih smetnji između katalizatorskog kompleksa i supstituenata reaktanta.<sup>27</sup>

Skupina znanstvenika iz Indije ovu reakciju iskoristila je u jednom od koraka za sintezu spiro-spojeva. Shema pripreve ovih spojeva prikazana je na slici 26.  $\alpha, \alpha'$ -dibrom-*o*-ksilen u prvom koraku reagira s ciklopentadienom uz kalijev hidroksid i 18-kruna-6 eter dajući odgovarajući spoj koji se u Diels-Alderovim reakcijama ponaša kao dien. Kao dienofile izabrali su nekoliko spojeva, uglavnom derivate kinona. Nastali Diels-Alderovi adukti podvrgnuti su reakcijama otvaranja prstena uz križnu metatezu s 1,4-diacetoksibut-2-enom čime su u konačnici dobiveni spiro-spojevi.<sup>28</sup>

Slika 26. Priprava spiro-spojeva otvaranjem prstena uz križnu metatezu.<sup>28</sup>

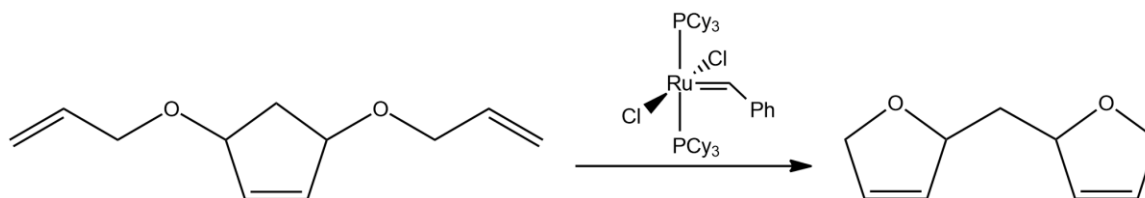
Reakcija otvaranja prstena praćena križnom metatezom pokazala se i kao korisna metoda za ligaciju peptidnih jedinica. Ovim reakcijama mogu se sintetizirati ne samo linearni već i razgranati peptidi, a ovako dobiveni strukturni motivi mogu poslužiti kao mimetici  $\beta$ -okreta odnosno kao zamjena za prolin ili ostale znane strukture koje imaju stabilizirajuće djelovanje na  $\beta$ -okret. Sintetizirani peptidi dobiveni su u blagim uvjetima s visokim iskorištenjem koristeći malu količinu dodanog katalizatora.<sup>29</sup>

Slika 27. Shema ligacije peptida otvaranjem prstena uz križnu metatezu.<sup>29</sup>

### 2.5.2. Otvaranje prstena praćeno zatvaranjem prstena

Još jedna u nizu kaskada reakcija u kojoj, kao što je i iz naslova očito, dolazi do cijepanja dvostruke veze u prstenu i otvaranja prstena nakon čega alkilidenski fragment nastao tim otvaranjem reagira s dvostrukom vezom (ili vezama) izvan prstena.

Prikazan je primjer u kojem iz cikloalkenskog prstena i dvije terminalne dvostruke veze nastaju dva cikloalkenska prstena (slika 28.). Osim ovog, reakcijama otvaranja i zatvaranja prstena podvrgnuti su i spojevi s 4, 6, 7 i 8 atoma u prstenu. Očekivano, ciklobutenski prsten zbog napetosti otvarao se najbrže, a nakon njega ciklopentenski i ciklooktenski. Primjećeno je i da, ukoliko se ne koriste spojevi u kojima prsten ima veliku napetost, pri odgovarajućoj koncentraciji, ovoj kaskadi reakcija kompetira oligomerizacija acikličkih diena. Pri većim razrijeđenjima smanjuje se oligomerizacija, a povećava vjerojatnost događanja ciljane kaskade reakcija. Osim smanjenjem koncentracije, kompetirajuću oligomerizaciju može se djelomično eliminirati (usporiti) i uvođenjem supstituenta, primjerice metilnog, na krajeve acikličkih alkena.<sup>30</sup>



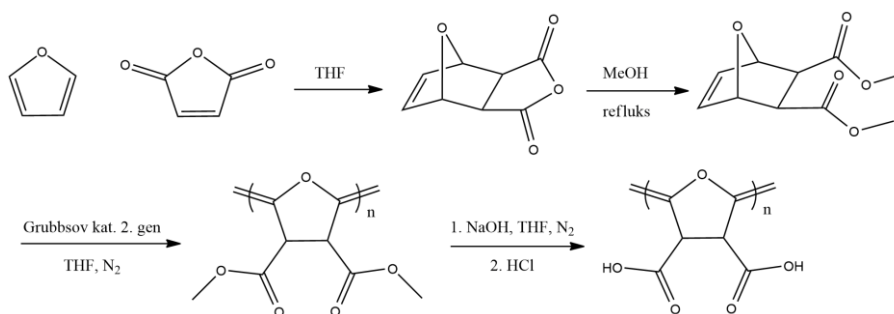
Slika 28. Otvaranje prstena praćeno zatvaranjem prstena.<sup>30</sup>

### 2.5.3. Otvaranje prstena praćeno polimerizacijom

Mnogi idustrijski važni spojevi dobiveni su upravo reakcijom otvaranja prstena koja je praćena metateznom polimerizacijom. Vrlo se često u ovim reakcijama koriste ciklički sustavi velike napetosti koji se brzo i lako otvaraju čime se ubrzava i proces polimerizacije. Sintaza jednog polianiona u kojem je ključni korak polimerizacija ovakvom kaskadom prikazana je na slici 29. Prvi korak u sintezi monomera je Diels-Alderova reakcija furana i anhidrida maleinske kiseline, a u drugom koraku se iz nastalog Diels-Alderova adukta sintetizira metilni



ester. Dobiveni monomer polymerizira uz Grubbsov katalizator druge generacije, a kao produkt daje polimer velike molekulske mase. Naposljetku, metilna se zaštita s dikarboksilne kiseline ukloni natrijevom lužinom, a polianionski produkt istaloži dodatkom klorovodične kiseline (slika 29.). Primjećeno je da molekulska masa metatezom nastalog polimera ovisi o molarnom omjeru monomera i katalizatora što je već i ranije spomenuto kao jedan od čimbenika koji utječu na produkt polymerizacije (oligomerizacije).<sup>31</sup>

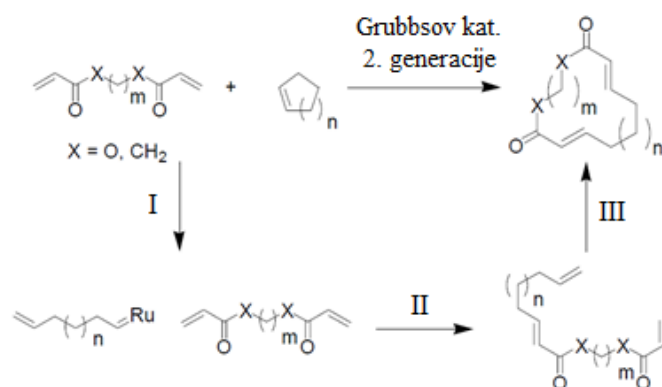


Slika 29. Priprava polianiona koristeći polymerizaciju olefinskom metatezom.<sup>31</sup>

Primjeri polymerizacije cikloalkena na industrijskoj razini bit će spomenuti u poglavlju 3.2.

#### 2.5.4. Proširenje prstena metatezom

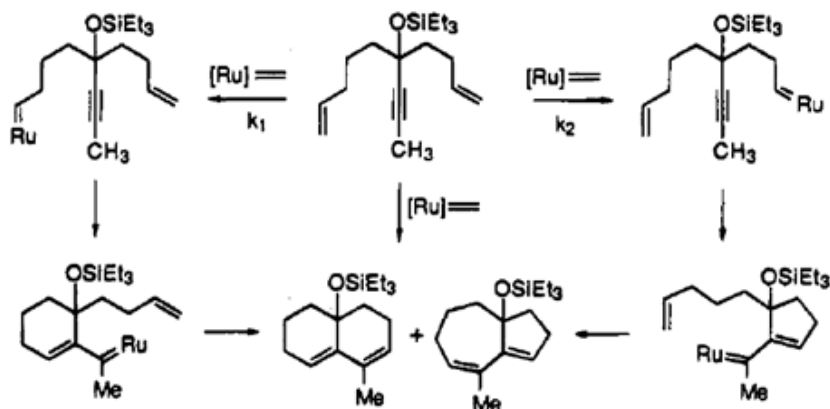
Ove reakcije za svoj cilj imaju povećati broj atoma u postojećem prstenu, a to se događa kroz reakciju cikloalkena i acikličkog diena. Proširenje prstena metatezom kaskada je reakcija u kojoj se redom događaju: otvaranje prstena, križna metateza i naposljetku zatvaranje prstena (slika 30.).<sup>32</sup>



Slika 30. Proširenje prstena olefinskom metatezom: (I) otvaranje prstena koji se proširuje, (II) križna metateza acikličkog diena i otvorenog prstena i (III) zatvaranje prstena.<sup>32</sup>

### 2.5.5. Zatvaranje prstena eninskom metatezom praćeno zatvaranjem prstena olefinskom metatezom

O prvoj kaskadi reakcija u koja uključuje eninska metatezu izvještava Grubbs 1994. godine. U tom radu iznosi sintezu bicikličkih [n.m.0] spojeva kaskadom reakcija iz spojeva koji u svojoj strukturi sadrže jednu trostruku i dvije dvostruke veze. Jedna dvostruka veza najprije reagira s alkinom eninskom metatezom pri čemu nastaje prsten i nova dvostruka veza. Po nastanku te veze ona reagira s drugom dvostrukom vezom olefinskom metatezom dajući još jedan prsten. Ukoliko je početni spoj asimetričan, može doći do nastanka dva različita produkta kao što je prikazano na slici 31.<sup>33</sup>



Slika 31. Eninska metateza praćena zatvaranjem prstena olefinskom metatezom.<sup>33</sup>

## § 3. INDUSTRIJSKA PRIMJENA

Olefinska metateza otvorila je mnoštvo mogućnosti, kako u laboratorijima sintetske organske kemije, tako i u industrijskim pogonima i procesima. O prvima je bilo riječi u prethodnim poglavljima dok će o industrijskim procesima koji uključuju olefinsku metatezu biti govora u poglavljima koja slijede. Dok kemičari u laboratorijima za svoje potrebe koriste dobro definirane metal-alkilidenske komplekse koji garantiraju visoku aktivnost i reproducibilnost, ali za višu cijenu, industrijski kemičari koriste jeftinije, no slabo definirane, multikomponentne katalitičke sustave.<sup>4</sup>

### 3.1. Proizvodnja alkena

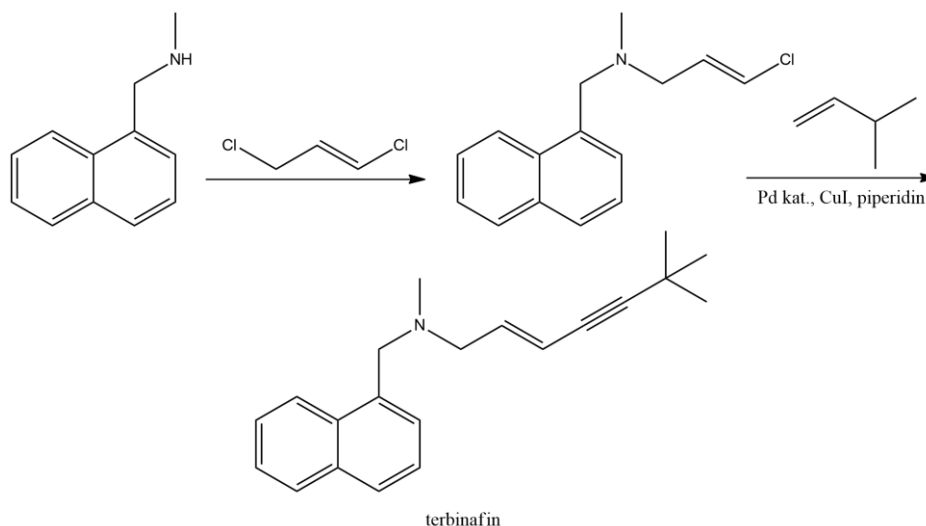
Kasnih 60-ih godina prošlog stoljeća kompanija Phillips Petroleum razvila je prvi komercijalni proces kojem je osnova bila olefinska metateza. Tih godina predmetom zanimanja bila je pretvorba jeftinog propena u skuplji eten i but-2-en. Reakcijski uvjeti ovisili su o korištenom katalizatoru: ukoliko se koristio kobaltov molibdat na nosaču od aluminijeva oksida, temperatura od 120 do 210 °C i tlak od 25 do 30 bara bio je dovoljan za pretvorbu otprilike 40 % početnog propena. Korištenje volframovog(VI) oksida na silicijevu dioksidu kao nosaču zahtjevalo je temperaturu od 300 do 375°C.<sup>4</sup>

S obzirom da je olefinska metateza povratna reakcija, osim što propen može „disproporcionirati“ na eten i but-2-en, te dvije sirovine mogu reakcijom kao produkt dati upravo propen. Rastuća potražnja za propenom 80-ih je godina prošlog stoljeća tako otvorila vrata reverznom Phillipsovom triolefinskom procesu poznatom i kao OCT (od eng. *olefin conversion technology*). U OCT procesu buten i eten prvo se pomiješaju i potom očiste od nečistoća. Smjesa se prije ulaska u reaktor zagrije, a u reaktoru se reakcija metateze odvija uz volframov(VI) oksid na silicijevu dioksidu pri temperaturi iznad 260 °C i tlaku od 30 do 35 bara. Neiskorištene sirovine, eten i but-2-en, recikliraju se i vraćaju u postupak. Ovaj postupak, u većoj ili manjoj mjeri modificiran, implementiran je od strane nekoliko kompanija.<sup>4</sup>

SHOP (od eng. *Shell Higher Olefins Process*) industrijski je postupak pripreme linearnih terminalnih alkena i dugolančanih alkohola. Prvi korak u ovom procesu je oligomerizacija etena u prisutnosti homogenog niklova katalizatora. Količine oligomera u nastaloj smjesi slijede Schulz-Floryevu distribuciju. Iz smjese nastalih oligomera frakcijskom destilacijom izdvaja se frakcija u kojoj se nalaze lanci duljine od 10 do 14 ugljikovih atoma. Ta se frakcija hidroformilira i nakon toga hidrogenira do alkohola čime se dobivaju C<sub>11</sub>-C<sub>15</sub> alkoholi. Ostale frakcije podvrgavaju se izomerizaciji uz primjerice granularni magnezijev oksid pri čemu se veze premještaju nasumično po molekulama alkena. Tako izomerizirani alkeni podvrgavaju se reakciji olefinske metateze uz molibdenov katalizator na aluminijevu oksidu kao nosaču, pri temperaturi od 100 do 125 °C i tlaku od 10 bara. Od 10 do 15 % metatezom nastalih alkena imaju duljinu lanca od 10 do 14 ugljikovih atoma. Taj dio frakcijskom se destilacijom izdvaja, a ostatak se frakcija reciklira i ponovo podvrgava metatezi.<sup>4</sup>

Sinteza neoheksena (3,3-dimetilbut-1-ena) provodi se etenolizom diizobutena tehničke čistoće. Izomer diizobutena koji metatezom s etenom daje neoheksen je 2,4,4-trimetilpent-2-en. Ostali izomeri, oni s terminalnim dvostrukim vezama, u 2,4,4-trimetilpent-2-en prevode se dodatkom katalizatora, magnezijeva oksida. Prvi korak u sintezi neoheksena je pročišćavanje diizobutena od nečistoća koji bi mogle onečistiti (otrovati) katalizator. U sljedećem koraku pročišćena sirovina uvodi se u reaktor zajedno s etenom komprimiranim pri određenom tlaku. Nakon reakcije produkti iz smjese se odvoje, a neizreagirani reaktanti recikliraju.<sup>4</sup>

Neoheksen svoju primjenu nalazi u sintezi parfema, ali i kod pripreme antimikotičkih agensa, primjerice terbinafina (slika 32.).<sup>4</sup>

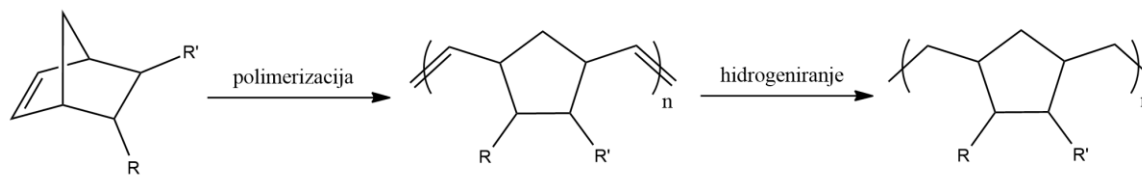
Slika 32. Sinteza antimikotika terbinafina koristeći neoheksen.<sup>4</sup>

Etenoliza primjenu pronalazi i u postupku dobivanja  $\alpha,\omega$ -diena iz cikloalkena. Dobiveni terminalni dieni od industrijskog su interesa zbog mogućnosti alkenске polimerizacije. Ovi spojevi koriste se i za pripravu  $\alpha,\omega$ -difunkcionalnih spojeva koji služe kao prekursori za pripravu spojeva potrebnih u farmaceutskoj, agrokemijskoj i industriji parfema.<sup>4</sup>

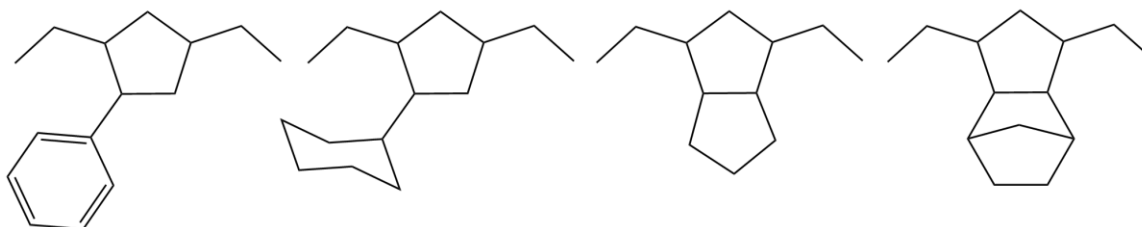
### 3.2. Proizvodnja polimera

Prva komercijalna upotreba metateze u sintezi polimera bila je pri pripravi polinorbornena. Norbornen je biciklo[2.2.1]hept-2-en, biciklički alken koji brzo podliježe reakcijama otvaranja prstena zbog napetosti prstena. Ovaj spoj u velikim količinama priprema se Diels-Alderovom reakcijom ciklopentadiena i etena. Reakcija polimerizacije norbornena odvija se, uz veoma jednostavan katalitički sustav sastavljen od rutenijeva triklorida i klorovodika, u butanolu. Kao produkt reakcije dobiva se polinorbornen visoke molekulske mase u kojem je većina dvostrukih veza *trans* konfiguracije. Vulkanizira li se polinorbornen dobiva se elastomer koji se koristi za prigušivanje vibracija i buke.<sup>4</sup>

Osim norbornena, i njegovi su derivati podložni reakcijama polimerizacije, a polimeri dobiveni ovim postupkom naposljetku se hidrogeniraju (slika 33.). Voluminozne skupine koje se nalaze na polinorbornenskom skeletu čine dobivene materijale amorfnim, a zaslužne su i za određena svojstva dobivenih materijala: visoku temperaturu staklastog prijelaza, optičku jasnoću, nisku apsorpciju vlage itd.<sup>4</sup>



Primjeri R i R' skupina:



Slika 33. Sinteza supstituiranih polinorbornena.<sup>4</sup>

Polimerizacija ciklooktena još je jedna industrijski važna primjena polimerizacije pomoću olefinske metateze. Ovim postupkom u prisutnosti volframova heksaklorida kao katalizatora pripremaju se aciklički, ali i ciklički polimeri ciklooktena. Reakcija je gotovo kvantitativna, a u reakcijskoj smjesi najmanje 25 % mase otpada na makrocikličke produkte. Glavnina mase, ipak, otpada na linearne polimere ciklooktena visoke molekulske mase ( $\sim 100\,000\text{ g mol}^{-1}$ ). Ovaj elastomer svoju primjenu najčešće pronalazi u industriji gume.<sup>4</sup>

## § 4. LITERATURNI IZVORI

- [1] D. Astruc, *New J. Chem.* **29** (2005) 42-56.
- [2] L. Frkanec, T. Portada, *Kem. Ind.* **55** (2006) 44-47.
- [3] <http://pubs.acs.org/cen/coverstory/8051/8051olefin2.html> (datum pristupa 14. rujna 2018.)
- [4] L. Delaude, A. F. Noels, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [5] D. H. McConville, J. R. Wolf, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 4413-4414.
- [6] J. A. Love, J. P. Morgan, T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002) 4035-4037.
- [7] T. Kawai, Y. Shida, H. Yoshida, J. Abe, T. Iyoda, *J. Mol. Catal. Chem.* **190** (2002) 33-43.
- [8] S. H. Hong, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 3508-3509.
- [9] J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus, jr., A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 791-799.
- [10] S. Gessler, S. Randl, S. Blechert *Tetrahedron Lett.* **41** (2000) 9973-9976.
- [11] S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 8168-8179.
- [12] L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **32** (1993) 131-163.
- [13] A. K. Chatterjee, T.-L. Choi, D. P. Sanders, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 11360-11370.
- [14] T. J. Donohoe, J. A. Basutto, J. F. Bower, A. Rathi, *Org. Lett.* **13** (2011) 1036-1039.
- [15] S. Shafi, M. Kędziołek, K. Grela, *Synlett* **1** (2011) 124-128.
- [16] S. Monfette, D. E. Fogg, *Chem. Rev.* **109** (2009) 3783-3816.
- [17] K. H. Song, S. O. Kang, J. Ko, *Chem. Eur. J.* **13** (2007) 5129-5134.
- [18] M. Menke, P. Saradhi Peram, I. Starnberger, W. Hödl, G. F.M. Jongsma, D. C. Blackburn, M-O Rödel, M. Vences, S. Schulz, *Beilstein J. Org. Chem.* **12** (2016) 2731-2738.
- [19] A. Gradillas, J. Pérez-Castells, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 6086-6101.
- [20] IUPAC, *Pure & Appl. Chem.* **68** (1996) 2287-2311.

- [21] H. Mutlu, L. Montero de Espinosa, M. A. R. Meier, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 1404-1445.
- [22] G. Rojas, K. B. Wagener, *Macromolecules* **42** (2009) 1934.
- [23] S. D. Khaja, S. Lee, N. Murthy, *Biomacromolecules* **8** (2007) 1391-1395.
- [24] S. T. Diver, A. J. Giessert, *Chem. Rev.* **104** (2004) 1317-1382.
- [25] K. Tonogaki, M. Mori, *Tetrahedron Lett.* **43** (2002) 2235-2238.
- [26] [https://thesis.library.caltech.edu/5249/2/main\\_body.pdf](https://thesis.library.caltech.edu/5249/2/main_body.pdf) (datum pristupa 15. rujna 2018.)
- [27] P. Mayo, W. Tam, *Tetrahedron* **58** (2002) 9513-9525.
- [28] S. Kotha, A. C. Deb, S. Chattopadhyay, *Lett. Org. Chem.* **3** (2006) 128-134.
- [29] S. Michaelis, S. Blechert, *Chem. Eur. J.* **13** (2007) 2358-2368.
- [30] W. J. Zuercher, M. Hashimoto, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 6634-6640.
- [31] [https://www.researchgate.net/publication/301391976\\_Ring\\_Opening\\_Metathesis\\_Polymerization\\_of\\_7-Oxabicyclo221Hept-5-Ene-23-\\_Dicarboxylic\\_Acid\\_Dimethyl\\_Ester](https://www.researchgate.net/publication/301391976_Ring_Opening_Metathesis_Polymerization_of_7-Oxabicyclo221Hept-5-Ene-23-_Dicarboxylic_Acid_Dimethyl_Ester) (datum pristupa 15. rujna 2018.)
- [32] <https://thesis.library.caltech.edu/5202/6/Chapt3.pdf> (datum pristupa 15. rujna 2018.)
- [33] S.-H. Kim, N. Bowden, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 10801-10802.