

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **238279**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **418051**

(22) Data zgłoszenia: **22.07.2016**

(51) Int. Cl.

B01J 32/00 (2006.01)

B01J 31/16 (2006.01)

B01J 31/12 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

C07F 15/00 (2006.01)

C07F 5/06 (2006.01)

C07F 7/00 (2006.01)

C07F 11/00 (2006.01)

(54) **Immobilizowane kompleksy rutenu na nośnikach typu MOF,
sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie w metatezie olefin**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
29.01.2018 BUP 03/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
02.08.2021 WUP 18/21

(73) Uprawniony z patentu:

UNIwersytet Warszawski, Warszawa, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

KAROL GRELA, Warszawa, PL

MICHAŁ CHMIELEWSKI, Warszawa, PL

ADAM ZIELIŃSKI, Warszawa, PL

MARIUSZ MILEWSKI, Niżdzin, PL

ARTUR CHOŁUJ, Warszawa, PL

(74) Pełnomocnik:

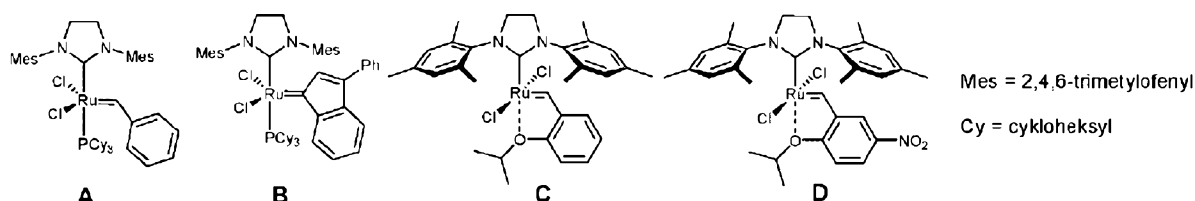
rzecz. pat. Joanna Dargiewicz

PL 238279 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są katalizatory metatezy olefin niekowalencyjnie immobilizowane na nośnikach typu MOF, sposób ich otrzymywania oraz ich zastosowanie w metatezie olefin. Wynalazek w szczególności dotyczy katalizatorów heterogenicznych złożonych z kompleksu rutenu immobilizowanego na stałym nośniku typu MOF (tzw. szkielety metalo-organiczne z ang. *Metal Organic Framework*), ich otrzymywania i zastosowania w metatezie olefin. Wynalazek ten znajduje zastosowanie w szeroko rozumianej syntezie organicznej wykorzystującej katalizatory heterogeniczne w reakcjach metatezy olefin, w tym w szczególności, w reakcjach metatetycznego zamknięcia pierścienia (ROM), reakcjach krzyżowej metatezy olefin (CM), i innych procesach wykorzystujących reakcję metatezy olefin.

W zastosowaniach metatezy olefin w syntezie organicznej odnotowano w ostatnich latach duże postępy. Opracowanie nowych kompleksów rutenu (takich jak A, B, C i D), które są aktywnymi i stabilnymi prekatalizatorami w metatezie olefin, pozwoliło na rozszerzenie obszaru możliwych zastosowań tej reakcji (K. Grela, (Edt.) *Olefin Metathesis: Theory and Practice*, **2014**, Nowy Jork, John Wiley & Sons, Inc., 608 stron).



Pomimo ogromnego rozwoju metodologii metatezy olefin w akademickich zastosowaniach, nadal istnieje kilka głównych problemów, które stanowią przeszkodę w transferze technologii metatezy olefin z laboratoriów uniwersyteckich do przemysłu. Jednym z takich problemów jest usuwanie z finalnego produktu zanieczyszczeń zawierających metal ciężki (produkty rozpadu katalizatora). Rozwój praktycznych, wydajnych i ekonomicznie korzystnych metod usuwania metalu może wspomóc dalszy rozwój technologii metatezy olefin (Green Chem., **2014**, 16, 4474–4492; Angew. Chem. Int. Ed., **2007**, 46, 6786–6801).

Drugą poważną przeszkodą dla szerszego stosowania metatezy olefin w przemyśle jest problem zawrotu oraz/lub wielokrotnego stosowania tej samej porcji prekatalizatora metatezy bez istotnej utraty aktywności tego kompleksu w reakcjach katalitycznych. Teoretycznie doskonałym rozwiązaniem tego problemu jest synteza katalizatorów heterogenicznych, immobilizowanych na stałym nośniku, który można by używać w reaktorze przepływowym bądź periodycznym (Curr. Org. Chem., **2013**, 17, 2740–2748). Ze stanu techniki jednak jasno wynika, że heterogeniczne kompleksy rutenu osadzone na stałych nośnikach wykazują przeważnie dużo niższe efektywności (mierzone jako liczba obrotów katalizatora (ang. *turn-over number*, TON)) oraz aktywności (mierzone jako liczba obrotów katalizatora w jednostce czasu (ang. *turnover frequency*, TOF)) od analogicznych homogenicznych odpowiedników. Okazuje się, że niekowalencyjnie immobilizowany katalizator heterogeniczny musi spełniać szereg czynników, aby jego aktywność była na zadowalającym poziomie (Org. Process Res. Dev., **2015**, 19, 872–877).

Pierwszy z wymienionych wyżej problemów, czyli usuwanie produktów ubocznych zawierających metal ciężki po rozpadzie zastosowanego katalizatora, został dobrze zidentyfikowany i praktycznie wyeliminowany z reakcji katalizowanych homogenicznymi kompleksami metali ciężkich. W tym celu używa się zmiataczy (ang. *scavenger*), które zawierają np. grupy izocyjankowe (WO2014174501A2 oraz Chem. Sus. Chem., **2015**, 8, 4139–4148) lub też projektuje się kompleksy metali o zwiększonym powinowactwie do żelu krzemionkowego (Eur. J. Org. Chem., **2003**, 963–966; Chem. Commun., **2006**, 841–843). Najnowsze doniesienia na temat sposobów oczyszczania mieszaniny poreakcyjnej z produktów rozpadu katalizatora na żelu krzemionkowym SiO₂ – dostarczyły pewne udoskonalenia (Green Chem., **2012**, 14, 3264–3268).

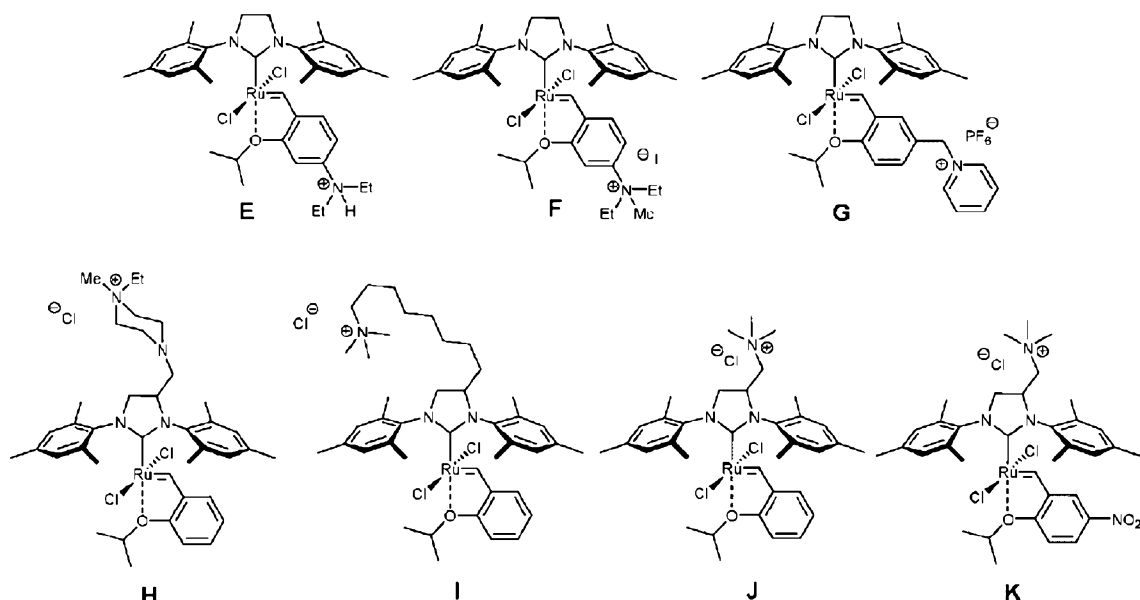
Drugi z wymienionych problemów (recykling katalizatora lub użycie jednej jego porcji w procesie ciągłym), pomimo licznych prób dalej pozostaje jedynie częściowo rozwiązany. Sama już liczba publikacji wskazuje na to, że problem ten jest o wiele bardziej złożony i wymagający. W literaturze przedmiotu jest znanych bardzo wiele prekatalizatorów i/lub katalizatorów metatezy olefin immobilizowanych na stałym nośniku wiązaniami kowalencyjnymi (z polimerami, lub z pochodnymi krzemionki: więcej w roz-

dziale D. P. Allen „*Supported Catalysts and Nontraditional Reaction Media*” rozdział 5, 97–185, „*Handbook of Metathesis*” druga edycja, R. H. Grubbs (Edt.), A. G. Wenzel (Edt.), D. J. O’Leary (Edt.), E. Khorravi (Edt.), lub niekowalencyjnie oddziaływaniami jonowymi, niespecyficznymi wiązaniami typu π - π (Inorg. Chem., **2009**, 48, 2383–2390; Eur. J. Org. Chem., **2014**, 7781–7787), oraz wiele innych podejść.

Ponadto ważnymi problemami w praktycznych zastosowaniach metatezy olefin są: brak selektywności w reakcjach metatezy krzyżowej z udziałem α -olefin (US9150468B2; Adv. Synth. Catal., **2013**, 355, 1997–2006) wywołany migracją wiązania podwójnego C=C (J. Am. Chem. Soc., **2005**, 127, 17160–17161) w reakcjach makrocyclizacji (czyli zamknięcia 8 członowych i większych pierścieni zawierających wiązanie podwójne C=C), (Angew. Chem. Int. Ed., **2016**, 55, 3552–3565).

W stanie techniki znane są kompleksy rutenu zawierające grupy amoniowe w podstawniku benzyldenowym (kompleksy E, F i G), które służyły do immobilizowania prekatalizatorów na nośniku stałym (J. Am. Chem. Soc., **2006**, 128, 13261–13267) lub też służyły do związania kompleksu po reakcji, odzyskania i ponownego użycia tych kompleksów w reakcjach metatezy (Green Chem., **2006**, 8, 685–688; Chem. Commun., **2007**, 3771–3773).

W stanie techniki istnieje także kilka doniesień na temat kompleksów rutenu zawierających ugrupowania amoniowe w ligandzie NHC (patrz kompleksy typu H, I, J i K) (Dalton Trans., **2013**, 42, 7463–7467; Org. Process Res. Dev., **2015**, 19, 872–877), które zostały zastosowane do zwiększenia powinowactwa prekatalizatora do fazy stałej w postaci żelu krzemionkowego, mezoporowatej krzemionki, aktywowanego tlenku glinu, zeolitów, sit molekularnych, itp.



Ponadto, w stanie techniki znany jest również prekatalizator metatezy olefin typu Hoveydy 2 generacji zawierający w swojej budowie dwa ugrupowania amoniowe, w ligandzie NHC oraz w podstawniku benzyldenowym (WO2013127880A1 oraz Catal. Sci. Technol., **2012**, 2, 2734–2742), który zastosowano do reakcji w wodzie oraz do oczyszczania produktu finalnego z metalu ciężkiego.

Jednak żaden z immobilizowanych katalizatorów metatezy nie znalazł jak dotąd zastosowania przemysłowego. W niedawno opublikowanym artykule przeglądowym pod tytułem „*Why Does Industry Not Use Immobilized Transition Metal Complexes as Catalysts?*” (Dlaczego przemysł nie stosuje immobilizowanych kompleksów metali przejściowych jako katalizatorów?) (Adv. Synth. Catal., **2016**, 358, 3–25), wnikliwie omówiono prawdopodobne przyczyny odpowiedzialne za taką sytuację i wymieniono szereg problemów związanych z heterogenizacją katalizatorów. Należą do nich przede wszystkim: szybka dezaktywacja immobilizowanego katalizatora, niska liczba cykli katalitycznych TON, wmywanie metalu z nośnika, oraz zwiększona złożoność katalizatora heterogenicznego (niż homogenicznego), która pociąga za sobą większe koszty jego syntezy i optymalizacji (przetestowanie przeróżnych kombinacji nośnik/katalizator). Jako, że przynajmniej niektóre wady heterogenizowanych katalizatorów wynikają z wad klasycznych materiałów stosowanych jako ich nośniki, Twórcy niniejszego wynalazku postanowili osadzić katalizatory metatezy na innowacyjnych nośnikach typu MOF.

Szkielety metaloorganiczne (z ang. *metal-organic frameworks, MOFs lub porous coordination polymers, PCPs*) to stosunkowo niedawno odkryta klasa materiałów, które wydają się być niezwykle obiecujące jako nośniki katalizatorów (F. Llabrès Xamena, J. Gascon (Eds.), *Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts*; RSC Catalysis Series; Royal Society of Chemistry: Cambridge, **2013**). Definiuje się je jako polimery koordynacyjne zbudowane z ligandów organicznych oraz węzłów nieorganicznych (kationów lub klastrów metali) i posiadające w swojej strukturze potencjalnie puste przestrzenie (luki, kanały, itd.). W odróżnieniu od innych materiałów porowatych, takich jak czysto nieorganiczne zeolity, kształt, rozmiar i charakter chemiczny porów w MOF-ach można w racjonalny sposób modyfikować, dobierając odpowiednie organiczne bądź nieorganiczne bloki budulcowe. Dzięki temu MOF-y znajdują coraz to nowe zastosowania, np. w rozdzielaniu i przechowywaniu gazów, dostarczaniu leków, wymianie jonowej, optyce nieliniowej, magnetyzmie, luminescencji oraz wielu innych dziedzinach i są obecnie jedną z najintensywniej badanych klas materiałów.

Krystaliczne, wysoce porowate i łatwe do modyfikacji struktury MOF-ów to niezwykle atrakcyjne środowisko dla immobilizacji cząstek aktywnych katalitycznie. W odróżnieniu od bardziej konwencjonalnych nośników stałych, takich jak polimery, węgle aktywne i różne gatunki krzemionki, centra katalityczne w MOF-ach nie są osadzone jedynie na powierzchni, tylko rozmieszczone wewnątrz dobrze zdefiniowanych luk w szkielecie krystalicznym materiału. Luki w MOF-ach mogą być na tyle duże, że z łatwością mieszczą się w nich typowe katalizatory homogeniczne wraz z ich substratami, nie powodując jednocześnie znaczących problemów z transportem masy. Z drugiej strony, ograniczenia przestrzenne powodowane przez szkielety MOF-ów umożliwiają fizyczne rozseparowanie centrów katalitycznych oraz otwierają nowe możliwości kontroli regioselektywności, selektywności kształtu i enancjoselektywności immobilizowanych katalizatorów. Podobnie jak inne nośniki stałe, MOF-y umożliwiają również łatwe oddzielenie katalizatora po reakcji i jego powtórne użycie.

Z powyższych względów zastosowania MOF-ów w katalizie są obecnie intensywnie badane (*Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 6804–6849). Wiele MOF-ów posiada naturalne właściwości katalityczne, związane z obecnością w ich strukturze niewysyconych koordynacyjnie centrów kwasowych Lewisa lub grup funkcyjnych o charakterze zasadowym. Aby wprowadzić do ich struktury bardziej złożone katalizatory, najczęściej stosuje się post-syntetyczne przyłączenie katalizatora do szkieletu za pomocą wiązań kowalencyjnych lub koordynacyjnych (*Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 6804–6849). Znanych jest też kilka przykładów trwałej immobilizacji przez wymianę jonową (*ACS Catal.*, **2016**, *6*, 3569–3574). Alternatywnie, cząsteczki katalizatora są modyfikowane w taki sposób, żeby mogły stać się blokami budulcowymi szkieletu MOF-a. W ten sposób udało się np. otrzymać MOF-y z katalitycznie aktywnymi fragmentami typu SALEN (*Chem. Commun.* **2006**, *24*, 2563–2565; *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 1401–1404), BINOL (*J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8940–8941), czy NHC (*Coord. Chem. Rev.*, **2016**, *307*, 188–210). Na ogół jednak, handlowo dostępne katalizatory homogeniczne nie nadają się do bezpośredniej heterogenizacji w MOF-ach w wymienionych wyżej podejściach i wymagają modyfikacji poprzez pracochłonne przekształcenia syntetyczne.

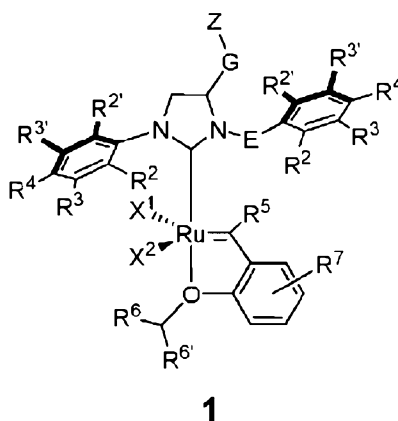
Mając na uwadze niezwykle duże wartości powierzchni właściwych typowe dla MOF-ów i ich nadzwyczajne zdolności sorpcyjne można oczekiwać, że zwykła absorpcja katalizatorów z roztworu również powinna być skuteczną metodą heterogenizacji katalizatorów. Jednak do chwili obecnej przykłady immobilizacji poprzez impregnację MOF-ów roztworami katalizatorów ograniczają się do polioksometalanów (*J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 10102–10118; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, *5*, 5468–5477) i enzymów (*J. Mater. Chem.*, **2013**, *1*, 928–932; *Chem. – Eur. J.*, **2014**, *20*, 8923–8928; *Nat. Commun.*, **2015**, *6*, 5979; *J. Catal. Sci. Technol.*, **2015**, *5*, 5077–5085). W szczególności, nie ma jak dotąd ani jednego przykładu zastosowania takiej strategii do immobilizacji katalizatorów bazujących na metalach przejściowych mimo, że wcześniej z powodzeniem stosowano ten sposób w przypadku mezoporowatych krzemionek.

Jedyny znany dotąd przykład katalizatora metatezy osadzonego w MOF-ie ukazał się w tym roku (J. Yuan, A. M. Fracaroli, W. G. Klemperer, *Organometallics*, **2016**, DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00365). W publikacji tej przyłączono katalizator do MOF-a przy użyciu wiązań kowalencyjnych. Autorzy jednak wybrali MOF-a z jednowymiarowymi kanałami, które mogą się łatwo zablokować. Dodatkowo są to MOF-y trudne do otrzymania, które łatwo amorfizują i są materiałem o małej powierzchni właściwej. Wszystkie reakcje wykonano w komorze rękawicowej (ang. *glove box*) z zastosowaniem jako rozpuszczalnika toksycznego benzenu. Opisano długą i uciążliwą procedurę syntezy heterogenicznego katalizatora metatezy olefin, który osiąga niskie wartości TON. Katalizator ten został kowalencyjnie przyłączony do MOF-a podstawnikiem benzyldenowym, który *de facto* w cyklu katalitycznym jest gubiony

(zostaje na MOF-ie, a cząsteczka katalityczna jest wymywana) i z tego względu produkt metatezy jest zanieczyszczany metalem ciężkim.

W toku prac badawczych nieoczekiwanie stwierdzono, że kompleksy rutenu bardzo mocno wiążą się ze stałymi nośnikami typu MOF, a uzyskane układy są bardzo efektywne (duża trwałość, wysokie wartości TON, znakomite selektywności, brak wymywania) w reakcjach prowadzonych w reaktorach periodycznych i przepływowych. Układy te pozostają jednorodne (brak wymywania kompleksu metalu) w szerokim spektrum rozpuszczalników (heksan, toluen, octan etylu, DCM), a konkretny zakres stosowanych rozpuszczalników zależy od konkretnej kombinacji MOF–katalizator. Nieoczekiwanie okazało się również, że tak uzyskane układy katalizator–MOF wykazują dużo lepsze selektywności w reakcjach metatezy. Nieoczekiwanie okazało się także, że karbenowe kompleksy rutenu – katalizatory metatezy wiążą się z nośnikami typu MOF znacznie mocniej, niż z dotychczasowo uważanymi za najkorzystniejsze stałymi nośnikami (SBA-15, żel krzemionkowy, żel sferyczny, żel mezoporowaty, zeolity), co pozwala uzyskać znacznie większą zawartość kompleksu metalu na nośniku (nawet do 41% wagowych). Równie nieoczekiwanie okazało się też, że najlepszym nośnikiem dla kompleksów rutenu są MOF-y posiadające dużą powierzchnię właściwą oraz trójwymiarową sieć porów.

A zatem, przedmiotem niniejszego wynalazku jest korzystne połączenie karbenowych kompleksów rutenu z MOF-ami, w postaci heterogenicznego układu prekatalizatora i/lub katalizatora reakcji metatezy olefin, charakteryzującego się tym, że zawiera związek o wzorze **1**



w którym:

grupa -G-Z oznacza atom wodoru, albo

Z oznacza $N(R^1)(R^1)$ lub $N^+(R^1)(R^1)(R^1)$, w których każdy R^1 oznacza niezależnie alkil C_1 - C_{25} ;

alternatywnie Z oznacza heterocykl zawierający od 1 do 4 atomów azotu w pierścieniu, w którym co najmniej jeden atom azotu jest niezależnie podstawiony przez co najmniej jedną wyżej zdefiniowaną grupę R¹, w taki sposób, że w przypadku podstawienia przez dwie grupy R¹ tworzy czwartorzędową grupę amoniową.

G oznacza alkil C₁-C₂₅;

i

E oznacza niezależnie alkil C₁-C₂₅ albo wiązanie pojedyncze;

X^1 i X^2 oznaczają atom fluorowca;

w przypadku gdy Z zawiera grupę amoniową, kompleks 1 tworzy sól o anionie X oznaczającym anion fluorowca;

R², R^{2'}, R³, R^{3'} i R⁴ oznaczają niezależnie atom wodoru, alkil C₁-C₂₅, grupę aminową NR'², gdzie R' oznacza alkil C₁-C₅;

R⁵ oznacza atom wodoru:

R⁶ i R^{6'} oznaczają niezależnie atom wodoru, alkil C₁-C₂₅;

R⁷ oznacza atom wodoru;

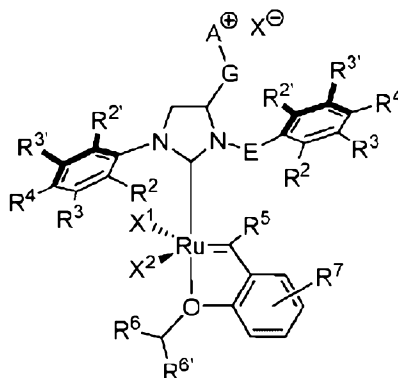
który jest immobilizowany wiązaniami niekowalencyjnymi na podłożu stałego nośnika typu MOF, wybranego spośród:

$[Al_3O(A)_1(BDC-NH_2)_3(L)_d(HCl)_e(H_2O)_f]$, w którym to wzorze:

- A oznacza tylko Cl-, lub tylko OH-, lub aniony Cl- i OH- występujące jednocześnie,
- BDC-NH₂ oznacza kwas 2-aminotereftalowy.

- L oznacza tylko chlorek tertbutyloamoniowy lub tylko metanol, lub chlorek tertbutyloamoniowy i metanol jednocześnie,
- d, e oznacza liczbę rzeczywistą od 0 do 10,
- gdzie f oznacza liczbę rzeczywistą od 0 do 100,
- oraz $Zr_6O_6(OH)_2(BDC-NH_2)_3(TBAP)_d(H_2O)_f$, w którym to wzorze:
- BDC-NH₂ oznacza kwas 2-aminotereftalowy,
- TBAP oznacza chlorek tetrabutylamoniowy,
- d oznacza liczbę rzeczywistą od 0 do 10,
- f oznacza liczbę rzeczywistą od 0 do 100.

Korzystnie, heterogeniczny układ prekatalizatora i/lub katalizatora jako związek o wzorze **1** zawiera związek o wzorze **1a**



1a

w którym:

połączenie A⁺X⁻ i G oznacza atom wodoru, albo

A oznacza N(R¹)(R¹) lub N⁺(R¹)(R¹)(R¹), w których każdy R¹ oznacza niezależnie alkil C₁-C₂₅, alternatywnie A oznacza heterocykl zawierający od 1 do 4 atomów azotu w pierścieniu, w którym co najmniej jeden atom azotu jest niezależnie podstawiony przez co najmniej jedną wyżej zdefiniowaną grupę R¹, w taki sposób, że w przypadku podstawienia przez dwie grupy R¹ tworzy czwartorzędową grupę amoniową,

X oznacza niezależnie anion fluorowca;

G oznacza alkil C₁-C₂₅;

E oznacza niezależnie alkil C₁-C₂₅ albo wiązanie pojedyncze;

X¹ i X² oznaczają niezależnie atom fluorowca;

w przypadku gdy Z zawiera grupę amoniową, kompleks 1 tworzy sól o anionie X oznaczającym anion fluorowca;

R², R²', R³, R³' i R⁴ oznaczają niezależnie atom wodoru, alkil C₁-C₂₅, grupę aminową NR'₂, gdzie R' oznacza alkil C₁-C₂₅;

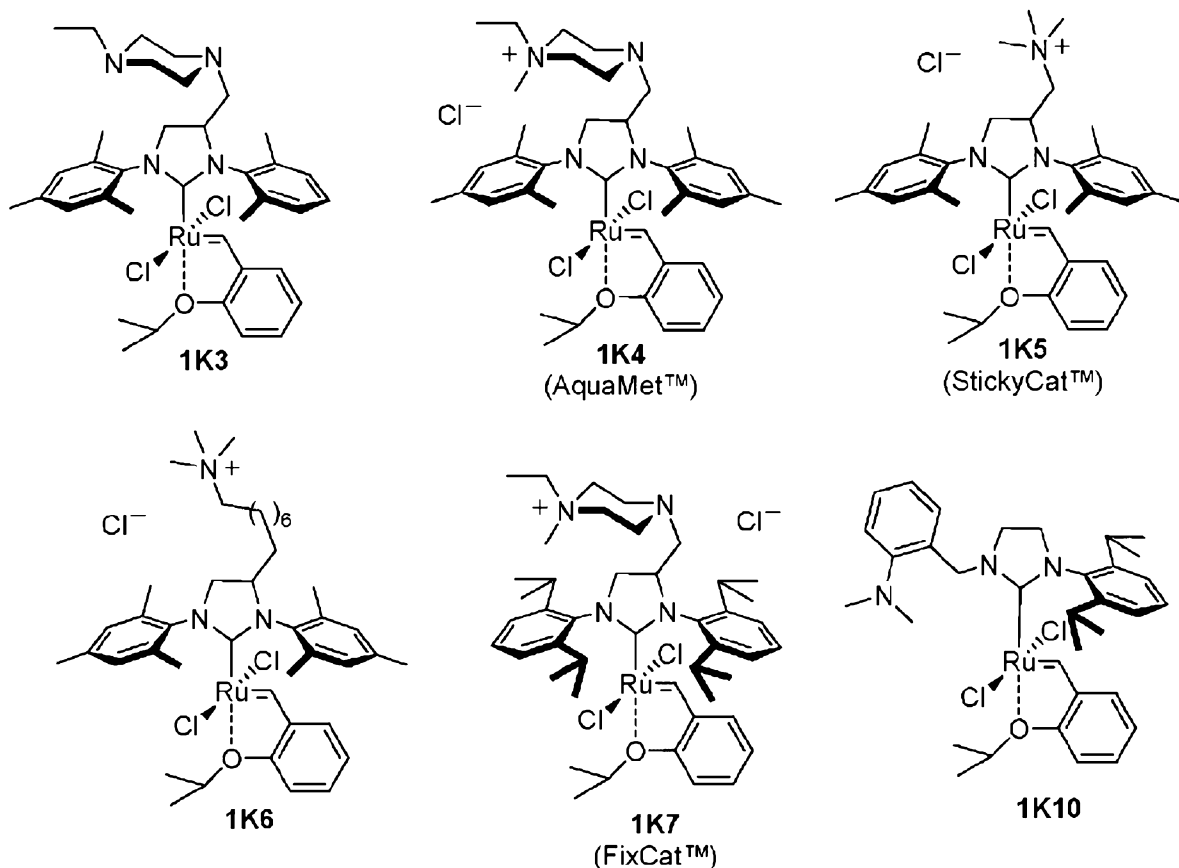
R⁵ oznacza atom wodoru;

R⁶ i R⁶' oznaczają niezależnie atom wodoru, alkil C₁-C₂₅;

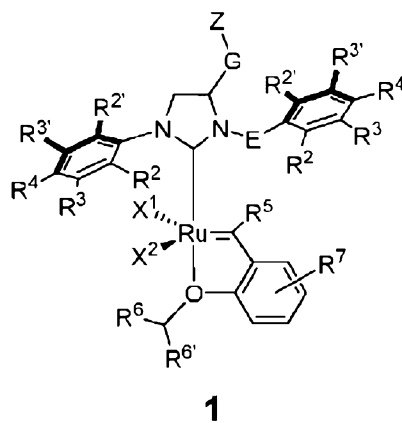
R⁷ oznacza atom wodoru,

przy czym jeśli grupa -G-Z oznacza atom wodoru, to jeden podstawnik R₂ oznacza trzeciorzędową grupę aminową NR'₂, gdzie R' oznacza alkil C₁-C₂₅.

Korzystnie, heterogeniczny układ prekatalizatora i/lub katalizatora jako związek o wzorze **1** zawiera związek o budowie reprezentowanej wzorem wybranym spośród takich jak **1K3**, **1K4**, **1K5**, **1K6**, **1K7** i **1K10**:



Przedmiotem niniejszego wynalazku jest także sposób wytwarzania heterogenicznego układu prekatalizatora i/lub katalizatora zawierającego związek o wzorze 1



w którym:

grupa –G-Z oznacza atom wodoru, albo

Z oznacza $N(R^1)(R^1)$ lub $N^+(R^1)(R^1)(R^1)$, w których każdy R^1 oznacza niezależnie alkil C_1-C_{25} ;

alternatywnie Z oznacza heterocykl zawierający od 1 do 4 atomów azotu w pierścieniu, w którym co najmniej jeden atom azotu jest niezależnie podstawiony przez co najmniej jedną wyżej zdefiniowaną grupę R^1 , w taki sposób, że w przypadku podstawienia przez dwie grupy R^1 tworzy czwartorzędową grupę amoniową,

G oznacza alkil C_1-C_{25} ;

i

E oznacza niezależnie alkil C_1-C_{25} albo wiązanie pojedyncze;

X^1 i X^2 oznaczają atom fluorowca;

w przypadku gdy Z zawiera grupę amoniową, kompleks 1 tworzy sól o anionie X oznaczającym anion fluorowca;

R^2 , $R^{2'}$, R^3 , $R^{3'}$ i R^4 oznaczają niezależnie atom wodoru, alkil C_1 - C_{25} , grupę aminową NR'_2 , gdzie R' oznacza alkil C_1 - C_{25} ;

R^5 oznacza atom wodoru;

R^6 i $R^{6'}$ oznaczają niezależnie atom wodoru, alkil C_1 - C_{25} ;

R^7 oznacza atom wodoru;

który jest immobilizowany wiązaniami niekowalencyjnymi na podłożu stałego nośnika typu MOF, wybranego spośród takich jak:

$[Al_3O(A)_1(BDC-NH_2)_3(L)_d(HCl)_e(H_2O)_f]$, w którym to wzorze:

- A oznacza tylko Cl^- , lub tylko OH^- , lub aniony Cl^- i OH^- występujące jednocześnie,
 - BDC- NH_2 oznacza kwas 2-aminotereftalowy,
 - L oznacza tylko chlorek tertbutyloamoniowy lub tylko metanol, lub chlorek tertbutyloamoniowy i metanol jednocześnie,
 - d, e oznacza liczbę rzeczywistą od 0 do 10,
 - gdzie f oznacza liczbę rzeczywistą od 0 do 100,
- oraz $Zr_6O_6(OH)_2(BDC-NH_2)_3(TBAP)_d(H_2O)_f$, w którym to wzorze:
- BDC- NH_2 oznacza kwas 2-aminotereftalowy,
 - TBAP oznacza chlorek tetrabutylamoniowy,
 - d oznacza liczbę rzeczywistą od 0 do 10,
 - f oznacza liczbę rzeczywistą od 0 do 100,

charakteryzujący się tym, że związek o wzorze 1 określonym powyżej miesza się ze zdefiniowanym powyżej nośnikiem MOF, po czym otrzymany osad oddziela się i suszy.

Korzystnie, do mieszaniny reakcyjnej dodatkowo dodaje się HCl.

Korzystnie, otrzymany osad przemycza się rozpuszczalnikiem organicznym.

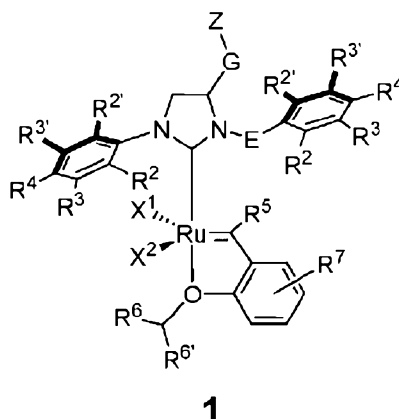
Korzystnie, do mieszaniny reakcyjnej dodatkowo dodaje się chlorek czwartorzędowej soli amoniowej taki jak chlorek tetrabutylamoniowy albo nieorganiczną sól chlorkową taką jak NaCl.

Korzystnie, osad suszy się pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze pokojowej.

Korzystnie, rozpuszczalnikiem jest rozpuszczalnik organiczny wybrany spośród takich jak toluen, benzen, ksylen, CH_2Cl_2 , $ClCH_2CH_2Cl$, aceton, metyloizobutyloketon, alkohole.

Korzystnie, roztwór związku o wzorze 1 określonym powyżej w rozpuszczalniku miesza się z MOF-em w atmosferze gazu obojętnego przez czas od 1 minuty do 24 godzin.

Wynalazek dotyczy także zastosowania heterogenicznego prekatalizatora i/lub katalizatora zawierającego związek o wzorze 1



w którym:

grupa -G-Z oznacza atom wodoru, albo

Z oznacza $N(R^1)(R^1)$ lub $N^+(R^1)(R^1)(R^1)$, w których każdy R^1 oznacza niezależnie alkil C_1 - C_{25} ;

alternatywnie Z oznacza heterocykl zawierający od 1 do 4 atomów azotu w pierścieniu, w którym co najmniej jeden atom azotu jest niezależnie podstawiony przez co najmniej jedną wyżej zdefiniowaną grupę R^1 , w taki sposób, że w przypadku podstawienia przez dwie grupy R^1 tworzy czwartorzędową grupę amoniową,

G oznacza alkil C_1 - C_{25} ;

i

E oznacza niezależnie alkil C₁-C₂₅ albo wiązanie pojedyncze;

X¹ i X² oznaczają atom fluorowca;

w przypadku gdy Z zawiera grupę amoniową, kompleks 1 tworzy sól o anionie X oznaczającym anion fluorowca;

R², R^{2'}, R³, R^{3'} i R⁴ oznaczają niezależnie atom wodoru, alkil C₁-C₂₅, grupę aminową NR'₂, gdzie R' oznacza alkil C₁-C₂₅;

R⁵ oznacza atom wodoru;

R⁶ i R^{6'} oznaczają niezależnie atom wodoru, alkil C₁-C₂₅;

R⁷ oznacza atom wodoru;

który jest immobilizowany wiązaniami niekowalencyjnymi na podłożu stałego nośnika typu MOF, wybranego spośród takich jak:

[Al₃O(A)₁(BDC-NH₂)₃(L)_d(HCl)_e(H₂O)_f], w którym to wzorze:

- A oznacza tylko Cl-, lub tylko OH-, lub aniony Cl- i OH- występujące jednocześnie,
 - BDC-NH₂ oznacza kwas 2-aminotereftalowy,
 - L oznacza tylko chlorek tertbutyloamoniowy lub tylko metanol, lub chlorek tertbutyloamoniowy i metanol jednocześnie,
 - d, e oznacza liczbę rzeczywistą od 0 do 10,
 - gdzie f oznacza liczbę rzeczywistą od 0 do 100,
- oraz Zr₆O₆(OH)₂(BDC-NH₂)₃(TBAP)_d(H₂O)_f, w którym to wzorze:
- BDC-NH₂ oznacza kwas 2-aminotereftalowy,
 - TBAP oznacza chlorek tetrabutylamoniowy,
 - d oznacza liczbę rzeczywistą od 0 do 10,
 - f oznacza liczbę rzeczywistą od 0 do 100;
- w reakcjach metatezy olefin.

Korzystnie, wyżej wymienione zastosowanie dotyczy reakcji metatezy zamykania pierścienia RCM, metatezy krzyżowej CM, homometatezy (ang. *selfmetatezy*).

Korzystnie, wyżej wymienione zastosowanie dotyczy reakcji metatezy zamykania pierścienia RCM oraz reakcji RCM do związków makrocyclicznych, metatezy krzyżowej CM, homometatezy, etenolizy, izomeryzacji, reakcji metatetycznego diastereoselektywnego przegrupowania pierścienia DRRM, metatezy typu „alken-alkin” (en-yn) lub reakcji metatetycznej polimeryzacji cykloolefin z otwarciem pierścienia ROMP.

Korzystnie, wymieniony heterogeniczny układ prekatalizatora i/lub katalizatora stosowany jest w mieszaninie reakcyjnej w czasie od 1 minuty do 24 godzin w rozpuszczalnikach organicznych lub bez rozpuszczalnika.

Korzystnie, reakcja prowadzona jest w systemie ciągłym przepływowym i/lub w reaktorze periodycznym.

Wynalazek zostanie bliżej przedstawiony w korzystnym przykładzie wykonania, z odniesieniem do załączonych rysunków, na których:

Fig. 1 przedstawia zestawienie prekatalizatorów i/lub katalizatorów metatezy olefin stosowanych według niniejszego wynalazku.

Fig. 2a przedstawia dyfraktogram proszkowy (PXRD) aktywowanego MOF-a : (Al)MIL-101-NH₂.

Fig. 2b przedstawia izotermę sorpcji i desorpcji azotu na aktywowanym MOF-ie: (Al)MIL-101- NH₂.

Fig. 2c przedstawia zdjęcie SEM aktywowanego MOF-u : (Al)MIL-101-NH₂.

Fig. 3a przedstawia dyfraktogram proszkowy (PXRD) aktywowanego MOF-a : (Al)MIL-101- NH₂/HCl.

Fig. 3b przedstawia izotermę sorpcji i desorpcji azotu na MOF-ie (Al)MIL-101-NH₂/HCl

aktywowanym w temp. 100°C przez 12 godz.

Fig. 3c przedstawia zdjęcie SEM aktywowanego MOF-a : (Al)MIL-101-NH₂/HCl.

Fig. 4a przedstawia dyfraktogram proszkowy (PXRD) MOF-a : (Cr)MI L-101.

Fig. 4b przedstawia izotermę sorpcji i desorpcji azotu na MOF-ie: (Cr)MI L-101.

Fig. 4c przedstawia zdjęcie SEM aktywowanego MOF-a : (Cr)MIL-101.

Fig. 5a przedstawia dyfraktogram proszkowy (PXRD) MOF-a NU-1000.

Fig. 5b przedstawia izotermę sorpcji i desorpcji azotu na MOF-ie: NU-1000.

Fig. 6a–6g przedstawiają graficznie eksperymenty desorpcji katalizatorów z nośnika – wymywanie kompleksów rutenu **1K1**, **1K2**, **1K3**, **1K4**, **1K5**, **1K6**, i **1K7** z MOF-u różnymi rozpuszczalnikami.

Fig. 7 przedstawia symulację dużej mezoporowatej klatki MOF-a MIL-101-NH₂ z jedną cząsteczką kompleksu rutenu 1 w środku.

W niniejszym opisie stosowane terminy mają następujące znaczenia. Niezdefiniowane terminy w niniejszym dokumencie posiadają znaczenie, które są podane i zrozumiane przez specjalistę w dziedzinie w świetle posiadanej najlepszej wiedzy, niniejszego ujawnienia i kontekstu opisu zgłoszenia patentowego. O ile nie podano inaczej, w niniejszym opisie zastosowano następujące konwencje terminów chemicznych, które mają wskazane znaczenia tak jak w definicjach poniżej.

Termin „*atom fluorowca*” lub „*halogen*” oznacza pierwiastek wybrany spośród F, Cl, Br, I.

Termin „*karben*” oznacza cząstkę zawierającą obojętny atom węgla o liczbie walencyjnej dwa i dwóch niesparowanych (stan trypletowy) lub sparowanych (stan singletowy) elektronach walencyjnych. Termin „*karben*” obejmuje również analogi karbenu, w których atom węgla jest zastąpiony innym pierwiastkiem chemicznym takim jak bor, krzem, german, cyna, ołów, azot, fosfor, siarka, selen i tellur.

Termin „*alkil*” odnosi się do nasyconego, liniowego, lub rozgałęzionego podstawnika węglowodorowego o wskazanej liczbie atomów węgla. Przykładami podstawnika alkilowego są- metyl, -etyl, -*n*-propyl, -*n*-butyl, -*n*-pentyl, -*n*-heksyl, -*n*-heptyl, -*n*-oktyl, -*n*-nonyl, i -*n*-decyl. Reprezentatywne rozgałęzione -(C₁-C₁₀) alkile obejmują -izopropyl, -*sec*-butyl, -izobutyl, -*tert*-butyl, -izopentyl, -neopentyl, -1-metylobutyl, -2-metylobutyl, -3-metylobutyl, -1,1-dimetylopropyl, -1,2-dimetylopropyl, -1-metylopentyl, -2-metylopentyl, -3-metylopentyl, -4-metylopentyl, -1-etylobutyl, -2-etylobutyl, -3-etylobutyl, -1,1-dimetylobutyl, -1,2-dimetylobutyl, -1,3-dimetylobutyl, -2,2-dimetylobutyl, -2,3-dimetylobutyl, -3,3-dimetylobutyl, -1-metyloheksyl, -2-metyloheksyl, -3-metyloheksyl, -4-metyloheksyl, -5-metyloheksyl, -1,2-dimetylopentyl, -1,3-dimetylopentyl, -1,2-dimetyloheksyl, -1,3-dimetyloheksyl, -3,3-dimetyloheksyl, -1,2-di-metyloheptyl, -1,3-dimetyloheptyl, -3,3-dimetyloheptyl, i tym podobne.

Termin „*alkoksy*” odnosi się do podstawnika alkilowego jak określono powyżej przyłączonego za pomocą atomu tlenu.

Termin „*perfluoroalkil*” oznacza grupę alkilową jak określono powyżej, w której wszystkie atomy wodoru zostały zastąpione przez takie same lub różne atomy fluorowca.

Termin „*cykloalkil*” odnosi się do nasyconego mono- lub policyklicznego podstawnika węglowodorowego o wskazanej liczbie atomów węgla. Przykładami podstawnika cykloalkilowego są -cyklopropyl, -cyklobutyl, -cyklopentyl, -cykloheksyl, -cykloheptyl, -cyklooktyl, -cyklononyl, -cyklodecyl, i tym podobne.

Termin „*alkenyl*” odnosi się do nasyconego, liniowego, lub rozgałęzionego niecyklicznego podstawnika węglowodorowego o wskazanej liczbie atomów węgla i zawierającego co najmniej jedno wiązanie podwójne węgiel-węgiel. Przykładami podstawnika alkenylowego są -winył, -allil, -1-butenyl, -2-butenyl, -izobutylenyl, -1-pentenyl, -2-pentenyl, -3-metylo-1-butenyl, -2-metylo-2-butenyl, -2,3-dimetylo-2-butenyl, -1-heksenyl, -2-heksenyl, -3-heksenyl, -1-heptenyl, -2-heptenyl, -3-heptenyl, -1-oktenyl, -2-oktenyl, -3-oktenyl, -1-nonenyl, -2-nonenyl, -3-nonenyl, -1-decenyl, -2-decenyl, -3-decenyl, i tym podobne.

Termin „*cykloalkenyl*” odnosi się do nasyconego mono- lub policyklicznego podstawnika węglowodorowego o wskazanej liczbie atomów węgla i zawierającego co najmniej jedno wiązanie podwójne węgiel-węgiel. Przykładami podstawnika cykloalkenylowego są -cyklopentenyl, -cyklopentadienyl, -cykloheksenyl, -cykloheksadienyl, -cykloheptenyl, -cykloheptadienyl, -cykloheptatrienyl, -cyklooktenyl, -cyklooktadienyl, -cyklooktatrienyl, -cyklooktateetraenyl, -cyklononenyl, -cyklononadienyl, -cyklodecenyl, -cyklodekadienyl, i tym podobne.

Termin „*alkinyl*” odnosi się do nasyconego, liniowego, lub rozgałęzionego niecyklicznego podstawnika węglowodorowego o wskazanej liczbie atomów węgla i zawierającego co najmniej jedno wiązanie potrójne węgiel-węgiel. Przykładami podstawnika alkinylowego są -acetylenyl, -propynyl, -1-butylenyl, -2-butylenyl, -1-pentynyl, -2-pentynyl, -3-metylo-1-butylenyl, -4-pentynyl, -1-heksynyl, -2-heksynyl, -5-heksynyl, i tym podobne.

Termin „*cykloalkinyl*” odnosi się do nasyconego mono- lub policyklicznego podstawnika węglowodorowego o wskazanej liczbie atomów węgla i zawierającego co najmniej jedno wiązanie potrójne węgiel-węgiel. Przykładami podstawnika cykloalkinylowego są -cykloheksynyl, -cykloheptynyl, -cyklooktynyl, i tym podobne.

Termin „*aryl*” odnosi się do aromatycznego mono- lub policyklicznego podstawnika węglowodorowego o wskazanej liczbie atomów węgla. Przykładami podstawnika aryłowego są -fenył, -tolil, -ksylil, -naftył, -2,4,6-trimetylofenyl, -2-fluorofenył, -4-fluorofenył, -2,4,6-trifluorofenył, -2,6-difluorofenył, -4-nitrofenyl, i tym podobne.

Termin „*aralkil*” odnosi się do podstawnika alkilowego jak określono powyżej podstawionego co najmniej jednym arylem jak określono powyżej. Przykładami podstawnika aralkilowego są -benzyl, -difenylometyl, -trifenylometyl, i tym podobne.

Termin „*heteroaryl*” odnosi się do aromatycznego mono- lub policyklicznego podstawnika węglowodorowego o wskazanej liczbie atomów węgla, w którym co najmniej jeden atom węgla został zastąpiony przez heteroatom wybrany spośród atomów O, N i S. Przykładami podstawnika heteroarylowego są -furyl, -tienyl, -imidazolil, -oksazolil, -tiazolil, -izoksazolil, triazolil, -oksadiazolil, -tiadiazolil, -tetrazolil, -pirydyl, -pirymidyl, -triazynyl, -indolil, -benzo[b]furyl, -benzo[b]tienyl, -indazolil, -benzoimidazolil, -azaindolil, -chinolil, -izochinolil, -karbazolil, i tym podobne.

Termin „*heterocykl*” odnosi się do nasyconego lub częściowo nienasyconego, mono- lub policyklicznego podstawnika węglowodorowego, o wskazanej liczbie atomów węgla, w którym co najmniej jeden atom węgla został zastąpiony przez heteroatom wybrany spośród atomów O, N i S. Przykładami podstawnika heterocyklicznego są furyl, tiofenyl, pirolil, oksazolil, imidazolil, tiazolil, izoksazolil, pirazolil, izotiazolil, triazynyl, pirolidynonyl, pirolidynyl, hydantoinyl, oksiranyl, oksetanyl, tetrahydrofuranil, tetrahydrotiofenyl, chinoliny, izochinoliny, chromony, kumaryny, indolil, indolizyny, benzo[b]furany, benzo[b]tiofeny, indazolil, puryny, 4*H*-chinolizyny, izochinolil, chinolil, ftalazyny, naftyrydyny, karbazolil, β -karboliny, i tym podobne.

Termin „*obojętny ligand*” odnosi się do podstawnika nieobdarzonego ładunkiem, zdolnego do koordynacji z centrum metalicznym (atomem rutenu). Przykładami takich ligandów mogą być: aminy, fosfiny i ich tlenki, fosforyny i fosforany alkilowe i aryłowe, arsyny i ich tlenki, etery, siarczki alkilowe i aryłowe, skoordynowane węglowodory, halogenki alkilowe, i aryłowe.

Termin „*ligand anionowy*” odnosi się do podstawnika zdolnego do koordynacji z centrum metalicznym (atomem rutenu) obdarzonego ładunkiem zdolnym do częściowej lub całkowitej kompensacji ładunku centrum metalicznego. Przykładami takich ligandów mogą być aniony fluorkowe, chlorkowe, bromkowe, jodkowe, cyjankowe, cyjanianowe i tiocyjanianowe, aniony kwasów karboksylowych, aniony alkoholi, aniony fenoli, aniony tioli i tiofenoli, aniony węglowodorów o zdelokalizowanym ładunku (np. cyklopentadienu), aniony kwasów (organo)siarkowych i (organo)fosforowych oraz ich estrów (takie jak np. aniony kwasów alkilosulfonowych i arylosulfonowych, aniony kwasów alkilofosforowych i arylofosforowych, aniony estrów alkilowych i aryłowych kwasu siarkowego, aniony estrów alkilowych i aryłowych kwasów fosforowych, aniony estrów alkilowych i aryłowych kwasów alkilofosforowych i arylofosforowych). Ewentualnie ligand anionowy może posiadać grupy L^1 , L^2 i L^3 , połączone tak jak anion katecholu, anion acetyloacetonu, anion aldehydu salicylowego. Ligandy anionowe (X^1 , X^2) oraz ligandy obojętne (L^1 , L^2 , L^3) mogą być ze sobą połączone tworząc ligandy wielokleszczowe, na przykład ligand dwukleszczowy (X^1 - X^2), ligand trójkleszczowy (X^1 - X^2 - L^1), ligand czterokleszczowy (X^1 - X^2 - L^1 - L^2), ligand dwukleszczowy (X^1 - L^1), ligand trójkleszczowy (X^1 - L^1 - L^2), ligand czterokleszczowy (X^1 - L^1 - L^2 - L^3), ligand dwukleszczowy (L^1 - L^2), ligand trójkleszczowy (L^1 - L^2 - L^3). Przykładami takich ligandów są: anion katecholu, anion acetyloacetonu oraz anion aldehydu salicylowego.

Termin „*heteroatom*” oznacza atom wybrany z grupy obejmującej atom tlenu, siarki, azotu, fosforu, i inne.

Termin „*rozpuszczalnik chlorowany*” oznacza rozpuszczalnik zawierający w swojej strukturze co najmniej jeden atom spośród takich jak fluor, chlor, brom i jod; korzystniej więcej niż jeden. Przykładami takich rozpuszczalników są dichlorometan, chloroform, tetrachlorometan (czterochlorek węgla), 1,2-dichloroetan, chlorobenzen, perfluorobenzen, perfluorotoluen, freony, i inne.

Termin „*rozpuszczalnik niepolarny*” oznacza rozpuszczalnik charakteryzujący się zerowym albo bardzo małym momentem dipolowym. Przykładami takich rozpuszczalników są pentan, heksan, oktan, nonan, dekan, benzen, toluen, ksylen, i inne.

Termin „*rozpuszczalnik polarny*” oznacza rozpuszczalnik charakteryzujący się momentem dipolowym znacznie większym od zera. Przykładami takich rozpuszczalników są dimetyloformamid (DMF), tetrahydrofuran (THF) i jego pochodne, eter dietylowy, dichlorometan, octan etylu, chloroform, alkohole (MeOH, EtOH lub iPrOH), i inne.

Termin „*DATA*” oznacza *N,N*-diallilotosyloamid, stosowany jako modelowy dien w reakcjach RCM do porównania aktywności dostępnych prekatalizatorów i katalizatorów reakcji metatezy olefin.

Termin „*DEDAM*” oznacza diallilomalonian dietylu, stosowany jako modelowy dien w reakcjach RCM do porównania aktywności dostępnych prekatalizatorów i katalizatorów reakcji metatezy olefin.

Termin „*MIBK*” oznacza rozpuszczalnik metyloizobutyloketon (ang. *methyl isobutyl ketone*).

Termin „*DIPEA*” oznacza *N,N*-diizopropylotetyloaminę, zwaną też zasadą Hünig'sa.

Termin „GC” oznacza chromatografię gazową (ang. *gas chromatography*).

Termin „HPLC” oznacza wysokosprawną chromatografię cieczową, a rozpuszczalniki oznaczone jako rozpuszczalniki dla „HPLC” oznaczają rozpuszczalniki o odpowiedniej czystości dla analizy HPLC (ang. *high performance liquid chromatography*).

Termin „NMR” oznacza magnetyczny rezonans jądrowy (ang. *nuclear magnetic resonance*).

Termin „NHC” oznacza *N*-heterocykliczny karben (ang. *N-heterocyclic carbene*).

Termin „TLC” oznacza chromatografię cienkowarstwową (ang. *thin layer chromatography*).

Termin „alkenin” oznacza związek posiadający w swojej budowie wiązanie podwójne oraz potrójne (ang. *en-yne*).

Termin „prekatalizator” oznacza dla kompleksów rutenu 16-elektronowy związek chemiczny, który po etapie dysocjacji jednego liganda lub reorganizacji cząsteczki przekształca się we właściwy 14-elektronowy katalizator metatezy olefin, który bierze aktywny udział w cyklu katalitycznym.

Termin „MOF” dotyczy potencjalnie porowatych polimerów koordynacyjnych, zwanych dalej materiałami typu MOF, z angielskiego Metal-Organic Frameworks, zawierających powtarzalną jednostkę o wzorze ogólnym $[M_a(dcx)_b(L)_c(HCl)_d(H_2O)_e]$ przy czym:

- M oznacza kation metalu;
- dcx oznacza anion kwasu dikarboksylowego;
- L oznacza ligand obojętny,
- a, b, c, d oznaczają niezależnie liczby rzeczywiste w zakresie od 0 do 10,
- e oznacza niezależnie liczbę rzeczywistą w zakresie od 0 do 100.

Poniższe przykłady zostały umieszczone jedynie w celu zilustrowania wynalazku oraz wyjaśnienia poszczególnych jego aspektów, a nie w celu jego ograniczenia i nie powinny być utożsamiane z całym jego zakresem, który zdefiniowano w załączonych zastrzeżeniach. W poniższych przykładach, jeśli nie wskazano inaczej, stosowano standardowe materiały i metody stosowane w dziedzinie lub postępowano zgodnie z zaleceniami producentów dla określonych materiałów i metod.

Przykłady wykonania wynalazku

Przykład I

Synteza MOF-a - (Al)MIL-101-NH₂

MOF typu (Al)MIL-101-NH₂ otrzymano zgodnie z wcześniej opisaną procedurą (*Chem. Mater.*, **2011**, 23, 2565–2572) wraz z wprowadzonymi przez nas modyfikacjami.

W szklanym naczyniu ciśnieniowym firmy Aceglass umieszczono sześciowodny trójklorek glinu (1,53 g, 6,28 mmola) oraz mieszało magnetyczne, po czym dodano suchego DMF (120 ml). Całość mieszano w temperaturze pokojowej przez noc, aż do powstania homogenicznego roztworu. Następnie dodano kwasu 2-aminotereftalowego (1,68 g, 9,28 mmola). Po rozpuszczeniu się kwasu usunięto mieszało magnetyczne, a naczynie szczelnie zamknięto i umieszczono na 3 dni w piecu nagrzanym do 130°C. Po tym czasie odfiltrowano osad pod zmniejszonym ciśnieniem, wykorzystując w tym celu lejek ze spiekim szklanym G4. Następnie osad przemyto kolejno DMF (40 ml), acetonem (50 ml) oraz metanolem (50 ml). Otrzymany w ten sposób materiał zawiera 18% sformylowanych grup aminowych NHCHO. Ogrzewanie do wrzenia przez noc we wrzącym metanolu, zgodnie z procedurą literaturową, pozwala uzyskać materiał zawierający około 8% grup NHCHO. Ekstrakcja wrzącym metanolem przez 48 godzin w aparacie Soxhleta okazała się mniej efektywna, pozostawiając 12% grup formyloamidowych. Całkowite usunięcie grup formyloamidowych osiągnięto ogrzewając uzyskany po ekstrakcji aparatem Soxhleta materiał przez noc w metanolu w 120°C w naczyniu ciśnieniowym, analogicznie do niedawno opublikowanej przez nas procedury oczyszczania UiO-66-NH₂ (*Chem. Commun.*, **2015**, 51, 10030–10033). W ten sposób uzyskany materiał zawierający ponad 98% wolnych grup NH₂. Odsączony z metanolu materiał był aktywowany pod próżnią (5 μbar) w 150°C przez 24 godziny. Wydajność: 1,70 g materiału zawierającego 2–4% wagowych metanolu.

¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ 7.70 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.27 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 7.19 (dd, J = 8.1, 1.7 Hz, 1H), 3.35 (s, 1H).

Analiza elementarna

W literaturze (Al)MIL-101-NH₂ opisany jest jako Al₃O(Cl)(H₂O)₂(BDC-NH₂)₃ (Microporous and Mesoporous Materials, **2012**, 164, 38–43). W oparciu o integrację sygnałów z widma ¹H NMR z kwasem tereftalowym (BDC) jako wzorcem wewnętrznym oszacowaliśmy zawartość 2-aminotereftalanów

w próbce. Otrzymany materiał zawierał 92% MOF-a o wzorze przedstawionym wyżej i 0,33 cząsteczek metanolu na ligand aminotereftalowy (4% wag.). Przyjęto, że pozostałe 4% masy pochodzi od wody i metanolu, co pozwoliło uzyskać następujący wzór $\text{Al}_3\text{OCl}(\text{H}_2\text{O})_{3,9}(\text{BDC-NH}_2)_3(\text{MeOH})_{1,0}$. Zarówno analiza EDS jak i analiza elementarna wykazały, że stosunek azotu do węgla jest zgodny z tym wzorem i wynosi 1:8,34.

Jednakże, na jeden atom azotu przypada 0.1466 atomu chloru, co oznacza, że materiał zawiera 0,44 atomu chloru na klaster $[\text{Al}_3\text{O}]^{7-}$, co nie jest zgodne z cytowaną wyżej publikacją. Przyjęto więc, że pozostałym przeciwjonem jest OH^- , co pozwoliło uzyskać wzór $\text{Al}_3\text{O}(\text{Cl})_{0,44}(\text{OH})_{0,56}(\text{H}_2\text{O})_{3,9}(\text{BDC-NH}_2)_3$. Odpowiadająca temu wzorowi zawartość wagowa pierwiastków w (Al)MIL-101-NH₂ została zestawiona w tabeli 1. Lepsze dopasowanie do wyników eksperymentalnych daje wzór $\text{Al}_3\text{O}(\text{Cl})_{0,44}(\text{OH})_{0,54}(\text{H}_2\text{O})_{5,6}(\text{BDC-NH}_2)_3(\text{MeOH})_{1,0}$, w którym dodano dwie dodatkowe cząsteczki wody. Z uwagi na silną higroskopijność materiału, mógł on pochłonąć tę dodatkową ilość wody w trakcie przygotowania próbki do analizy.

T a b e l a 1. Analiza elementarna materiału (Al)MIL-101-NH₂

	Zawartość procentowa pierwiastków [wt. %]	Zawartość procentowa pierwiastków [wt. %]	Zawartość procentowa pierwiastków wg. wzoru literaturowego [wt. %]	Zmierzona zawartość procentowa pierwiastków w próbce [wt.%]
Wzór	$\text{Al}_3\text{O}(\text{Cl})_{0,44}(\text{OH})_{0,58}(\text{H}_2\text{O})_{3,9}(\text{BDC-NH}_2)_3$	$\text{Al}_3\text{O}(\text{Cl})_{0,44}(\text{OH})_{0,56}(\text{H}_2\text{O})_{5,6}(\text{BDC-NH}_2)_3(\text{CH}_3\text{OH})_{1,0}$	$\text{Al}_3\text{OCl}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BDC-NH}_2)_3$	
Pierwiastek				
C	39,42	37,91	40,84	37,85
H	3,62	3,91	2,71	3,71
N	5,52	5,31	5,95	5,30
Cl	2,05	1,97	5,02	1,97

Przykład II

Synteza MOF-a - (Al)MIL-101-NH₂/HCl

W fiole o pojemności 4 ml zamykanej nakrętką z septą umieszczono (Al)MIL-101-NH₂ (100 mg, 0,41 mmola grup NH₂) po czym dodano 2 ml 1M roztworu chlorowodoru w eterze dietylowym (5 równoważników). Zawiesina była mieszana przez 30 minut, a następnie odwirowana, a osad przemyty trzykrotnie suchym dichlorometanem (3 razy po 3 ml, poprzez dodanie rozpuszczalnika, wytrząsanie przez 2 minuty, odwirowanie i zdekantowanie przy pomocy strzykawki z igłą) a następnie wysuszony pod zmniejszonym ciśnieniem (20 µbar) przez 3 godziny.

Analiza elementarna

Zawartość procentowa pierwiastków odpowiadająca wzorowi teoretycznemu: $\text{Al}_3\text{O}(\text{Cl})_{0,7}(\text{OH})_{0,3}(\text{H}_2\text{O})_9(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_4\text{NH}_2\text{HCl})_3(\text{CH}_3\text{OH})_{1,5}$ została przedstawiona w tabeli 2. Ilość cząsteczek MeOH w tym wzorze została ustalona na podstawie integracji widma NMR roztworzonego materiału. Średnia masa molowa wynikająca z tego wzoru, w przeliczeniu na 1 ligand, wynosi 327,2 g/mol.

T a b e l a 2. Analiza elementarna materiału (Al)MIL-101-NH₂/HCl

Pierwiastek	Zawartość procentowa pierwiastków odpowiadająca wzorowi $\text{Al}_3\text{O}(\text{Cl})_{0,44}(\text{OH})_{0,56}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_4\text{NH}_2 \times \text{HCl})_3(\text{CH}_3\text{OH})_1(\text{H}_2\text{O})_5$ [wt. %]	Zmierzona zawartość procentowa pierwiastków w próbce [wt. %]
C	32,48	33,14
H	4,12	4,67
N	4,46	4,09
Cl	12,93	12,86

Przykład IIISynteza MOF-a - (Al)MIL-101-NH₂/TBACl

W fiolce o pojemności 4 ml zamykanej nakrętką z septą umieszczono (Al)MIL-101-NH₂ (200 mg, 0,82 mmola grup NH₂), chlorek tetrabutylamonowy (1110 mg, 4,0 mmola) i DCM (2,5 ml). Zawiesina była mieszana przez 30 minut, a następnie odsączono w rurce ze spiekim G4 pod argonem, przemyto 50 ml suchego DCM, 100 ml MeOH (HPLC) i ponownie 50 ml suchego DCM. Następnie wysuszono pod zmniejszonym ciśnieniem (10 μbar) przez 3 godziny.

Przykład IVSynteza MOF-a - (Cr)MIL-101

(Cr)MIL-101 został otrzymany metodą hydrotermalną zgodnie procedurą literaturową (*J. Power Sources*, **2014**, 262, 372–379). Kwas tereftalowy (1,66 g, 10 mmola), azotan chromu(III) (4 g, 10 mmola), woda demineralizowana (48 ml) i 50% roztwór HF_{aq} (0,41 ml) zostały umieszczone w autoklawie z wkładką teflonową i tak utworzona mieszanina była ogrzewana w temperaturze 220°C przez 8 godzin, a następnie razem z piecem schłodzona do temperatury pokojowej.

Produkt oddzielono poprzez wirowanie, następnie przemyto go pięciokrotnie za pomocą DMF (5 x 10 ml) oraz suszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 40°C przez noc. Otrzymany w ten sposób materiał dwukrotnie ogrzewano w DMF-ie w 80°C przez 12 godzin, następnie dwukrotnie ogrzewano z bezwodnym EtOH w 78°C. Po ogrzewaniu w etanolu materiał wciąż zawierał cząsteczki DMF, dlatego dodatkowo poddano go 24 godzinnej ekstrakcji wrzącym metanolem (o czystości klasy HPLC) w aparacie Soxhleta, a następnie wysuszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 150°C przez 24 godziny. Otrzymano w ten sposób aktywowany (Cr)MIL-101 zawierający 2–4% wag. metanolu.

Przykład V

Synteza MOF-a - (Cr)MIL-101/HCl: (Cr)MIL-101 został potraktowany suchym roztworem HCl w eterze analogicznie do (Al)MIL-101-NH₂.

W fiolce o pojemności 4 ml zamykanej nakrętką z septą umieszczono (Cr)MIL-101 (200 mg) po czym dodano 4 ml 1M roztworu chlorowodoru w eterze dietylowym. Zawiesina była mieszana przez 1 h, a następnie odwirowana, a osad przemyto trzykrotnie suchym dichlorometanem (3 razy po 3 ml, poprzez dodanie rozpuszczalnika, wytrząsanie przez 2 minuty, odwirowanie i zdekantowanie przy pomocy strzykawki z igłą), a następnie wysuszono pod zmniejszonym ciśnieniem (20 μbar) przez 3 godziny.

Przykład VISynteza MOF-a - NU-1000

NU-1000 został otrzymany zgodnie z procedurą literaturową z niewielkimi modyfikacjami (I. Hod, W. Bury, D. M. Karlin, P. Deria, C.-W. Kung, M. J. Katz, M. So, B. Klahr, D. Jin, Y.-W. Chung, T. W. Odom, O. K. Farha and J. T. Hupp, *Adv. Mater.*, **2014**, 26, 6295–6300).

Do fiolki scyntylacyjnej o pojemności 20 ml dodano chlorek cyrkonylu $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (104 mg, 0.30 mmola) kwas benzoesowy (2700 mg, 22 mmola) i DMF (8 ml). Mieszaninę trzymano w łaźni ultradźwiękowej do uzyskania klarownego roztworu (kilka min.) i wstawiono do cieplarki ogrzanej do 80°C na 1 h. Po ostudzeniu do ok. 50°C dodano ligand (1,3,6,8-tetra(4-karboksylofenylo)piren, 40 mg, 0,0586 mmola) i trzymano w łaźni ultradźwiękowej przez 5 minut, następnie w postaci żółtej zawiesiny umieszczono w cieplarce ogrzanej do 120°C na 48 h. Osad odsączono na spieku G4, przemyto DMF-em (ok. 20 ml) i umieszczono w fiolce 20 ml i dodano DMF-u (12 ml) i 0,5 ml 8 M HCl i pozostawiono na 2 dni. Następnie wymieniono roztwór na nowy (10 ml DMF-u i 0,5 ml 8 M HCl), umieszczono w łaźni ultradźwiękowej i ogrzewano w 100°C przez 22 h. Osad odsączono, przemyto DMF-em i acetonem, a następnie poddano działaniu ultradźwięków w zawieszynie acetonowej (ok 20 ml acetonu). Zawiesinę odstawiono na 3 h, odsączono, zalano nowym acetonem, poddano działaniu ultradźwięków i po 3 h odsączono, przemyto acetonem i suszono na pompie olejowej (20 μbar) w 130°C przez 19 h. Wydajność: ok. 50 mg. Dyfraktogram proszkowy oraz powierzchnia właściwa (2303 m^2/g) zgodna literaturową. $\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{OH})_2(\text{BDC}-\text{NH}_2)_3(\text{TBAP}_y)(\text{H}_2\text{O})_n$.

Przykład VII

Ogólny sposób osadzania katalizatorów na MOF-ach

W fiolce o objętości 4 ml wyposażonej w nakrętkę z septum umieszczono wybrany MOF (ilość podana w tabeli 3), przepłukano argonem i dodano roztwór kompleksu rutenu (ilość podana w tabeli 3) w rozpuszczalniku (rodzaj i ilość podano w tabeli 3). Zawiesinę mieszano przez 1 godz., po czym odwirowano, zdekantowano roztwór znad osadu przez septum a osad przemyto trzykrotnie rozpuszczalnikiem (3 ml). Następnie stałą pozostałość suszono pod zmniejszonym ciśnieniem (10 μbar) w temp. pokojowej przez 3 godz.

Tabela 3. Wyniki osadzania kompleksów rutenu na MOF-ach

Kompleks rutenu	Ilość kompleksu [mg]	MOF	Ilość MOFa [mg]	Rozpuszczalnik	Ilość [ml]	Rozpuszczalnik do przemycania	Ilość zaadsorbowanego o kompleksu [%]	Zawartość kompleksu w materiale [mg/g]
1K1	1,34	(Al)MIL-101-NH ₂	16,0	Toluen	2,0	Toluen	98%	75,8
1K1	1,34	(Al)MIL-101-NH ₂	16,0	DCM	2,0	---	13%	10,8
1K1	1,35	(Cr)MIL-101	16,3	Toluen	2,0	Toluen	81%	62,9
1K2	1,52	(Al)MIL-101-NH ₂	16,0	Toluen	2,0	Toluen	89%	78,0
1K2	1,52	(Al)MIL-101-NH ₂	16,0	DCM	2,0	---	15%	14,0
1K2	1,52	(Cr)MIL-101	16,3	Toluen	2,0	Toluen	79%	68,6
1K3	1,51	(Al)MIL-101-NH ₂	16,0	Toluen	2,0	Toluen	>99%	86,0
1K3	1,51	(Al)MIL-101-NH ₂	16,0	DCM	2,0	---	98%	84,7
1K3	1,51	(Cr)MIL-101	16,3	Toluen	2,0	Toluen	98%	83,2
1K4	1,61	(Al)MIL-101-NH ₂	16,0	DCM	2,0	DCM	>99%	91,2
1K4	1,61	(Cr)MIL-101	16,3	DCM	2,0	DCM	99%	89,1
1K4	12,31	(Al)MIL-101-NH ₂ ×HCl	138	DCM	4,0	DCM	>99%	81,7
1K5	1,47	(Al)MIL-101-NH ₂	16,0	DCM	2,0	DCM	>99%	83,9

1K5	1,47	(Cr)MIL-101	16,3	DCM		2,0	DCM	>99%	82,5
1K6	1,67	(Al)MIL-101-NH ₂	16,0	DCM		2,0	DCM	>99%	94,3
1K6	1,67	(Cr)MIL-101	16,3	DCM		2,0	DCM	>99%	92,7
1K7	13,3	(Al)MIL-101-NH ₂	123	DCM		4,0	DCM	99%	96,7
1K7	12,4	(Al)MIL-101-NH ₂ ·xHCl	173	DCM		4,0	DCM	99%	66,3
1K7	1,25	(Cr)MIL-101	50	DCM		2,0	DCM	99%	24,2
1K7	2,50	(Cr)MIL-101/HCl	100	DCM		2,0	DCM	99%	24,2
1K7	3,50	NU-1000	70	DCM		3,0	DCM	79%	38,0
1K10	3,50	(Al)MIL-101-NH ₂ ·xHCl	115	DCM		3,0	DCM	49%	14,7
1K10	3,50	(Al)MIL-101-NH ₂ ·xHCl	115	Toluen		3,0	Toluen	>99%	29,4
1K8	2,75	(Al)MIL-101-NH ₂	100	Toluen		3,0	Toluen	96%	25,7
1K8	2,75	(Al)MIL-101-NH ₂ ·xHCl	115	Toluen		3,0	Toluen	92%	21,5
1K11	2,74	(Al)MIL-101-NH ₂	100	Toluen		3,0	Toluen	84%	22,5
1K11	2,74	(Al)MIL-101-NH ₂ ·xHCl	115	Toluen		3,0	Toluen	85%	19,9

Przykład VIII

Inny sposób otrzymywania kompleksu 1K4 na (Al)MIL-101-NH₂/HCl

W fiolce o objętości 4 ml z septum umieszczono **1K4@Al**MIL-101-NH₂ (20 mg, 0,08 mmola NH₂, 1,61 mg **1K4**, 2,0 μmola Ru) i przepłukano argonem. Następnie dodano 1 M roztwór HCl w eterze dietylowym (0,4 ml, 5 równoważników w stosunku do grup NH₂), i zawiesinę mieszało przez 30 min. Po tym czasie próbkę odwirowano w fiolce, roztwór nad osadu usunięto przez septum, a osad przemyto trzykrotnie CH₂Cl₂ (3 ml). Następnie stałą pozostałość suszono pod zmniejszonym ciśnieniem przez 3 godz. (10 μbar) w temp. pokojowej.

Przykład IX

Inny sposób otrzymywania kompleksu **1K4@Al**MIL-101-NH₂/HCl_{op} (one pot)

W fiolce o objętości 4 ml z zaopatrzonej w nakrętkę z septum umieszczono (Al)MIL-101-NH₂ (20 mg, 0,08 mmol NH₂), kompleks **1K4** (1,61 mg, 2,0 μmola Ru) i przepłukano argonem. Następnie dodano mieszaninę 1 M roztworu HCl w eterze dietylowym (0,4 ml, 5 równoważników w stosunku do grup NH₂) i suchego DCM (2 ml) i zawiesinę mieszało przez 30 min. Po tym czasie próbkę odwirowano w fiolce, roztwór nad osadu usunięto przez septum, a osad przemyto trzykrotnie CH₂Cl₂ (3 ml). Następnie stałą pozostałość suszono pod zmniejszonym ciśnieniem przez 3 godz. (10 μbar) w temp. pokojowej.

Przykład X

Przykład pokazujący porównanie aktywności katalitycznej materiałów opisanych w:

przykładzie II (HCl przed sorpcją), **przykład VIII** (HCl po sorpcji) i **przykład IX** (HCl jednocześnie z sorpcją, do dodania – poniżej).

T a b e l a 4. Wpływ metody aktywacji na aktywność katalizatora **1K4@Al**MIL-101-NH₂

Metoda aktywacji	Konwersja [%]
HCl przed sorpcją katalizatora – przykład II	99
HCl po sorpcji katalizatora – przykład VII	99
HCl jednocześnie z sorpcją katalizatora – przykład IX	99

Warunki: 2,0 μmola Ru (1 mol%), 200 μmoli **DEDAM** i 4,0 ml toluenu mieszało przez 24h. Konwersję oznaczono przy użyciu chromatografii gazowej.

Przykład XI

Synteza (Al)MIL-101-NH₂/NaCl_{sat}

W fiolce o objętości 4 ml zaopatrzonej w nakrętkę z septum umieszczono (Al)MIL-101-NH₂ (100 mg, 0,82 mmola grup NH₂) i 4 ml nasyconego roztworu wodnego chlorku sodu. Zawiesina była mieszała przez 30 minut, a następnie osad odsączono w rurce ze spiekem G4 pod argonem, przemyto 50 ml wody demineralizowanej, 50 ml MeOH (o czystości do HPLC) i 50 ml suchego DCM. Następnie wysuszono pod zmniejszonym ciśnieniem (10 μbar) przez 3 godziny.

Przykład XII

Synteza (Al)MIL-101-NH₂/NaCl_{1M}

W fiolce o objętości 4 ml zaopatrzonej w nakrętkę z septum umieszczono (Al)MIL-101-NH₂ (100 mg, 0,82 mmola grup NH₂) i 4 ml 1M roztworu wodnego chlorku sodu (4,0 mmola). Zawiesina była mieszała przez 30 minut, a następnie osad odsączono w rurce ze spiekem G4 pod argonem, przemyto 50 ml wody demineralizowanej, 50 ml MeOH (o czystości do HPLC) i 50 ml suchego DCM. Następnie wysuszono pod zmniejszonym ciśnieniem (10 μbar) przez 3 godziny.

T a b e l a 5. Porównanie aktywności katalitycznej materiału **1K7@Al**MIL-101-NH₂ aktywowanego różnymi metodami

(Al)MIL-101-NH ₂ przemywany:	Objętość 0,5M roztworu DEDAM [ml]	Ilość Ru [μmol]	mol% Ru	Konwersja [%]
TBACl	1	0,5	0,1	70
TBACl	2	0,1	0,01	28
NaCl _{sat}	2	0,5	0,1	74
NaCl _{sat}	1	0,1	0,01	11
NaCl _{1M}	1	0,1	0,01	16

Warunki: Zawiesinę materiału **1K7@Al**MIL-101-NH₂ traktowanego odpowiednią solą i DEDAM w toluenie i mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 h. Konwersję oznaczono przy użyciu chromatografii gazowej.

Przykład XIII

Eksperymenty desorpcji – wymywanie kompleksów rutenu z MOF-u różnymi rozpuszczalnikami

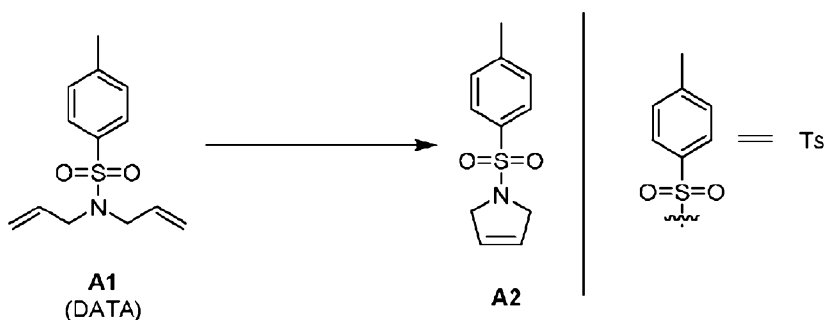
Eksperymenty desorpcji w przeciwieństwie do statycznych eksperymentów sorpcji prowadzono w warunkach dynamicznych, ponieważ desorpcja statyczna jest znacznie mniej skuteczna. Jest to dość oczywiste, ponieważ równowaga wymiany kompleksów rutenu pomiędzy MOF i rozpuszczalnikiem przesunięta jest znacznie w kierunku MOF. Ponadto, zaplanowano przetestowanie działania katalizatora w reaktorze przepływowym, dlatego ważne było badanie desorpcji kompleksów w strumieniu rozpuszczalnika.

Ogólna procedura badania desorpcji. (Al) MIL-101-NH₂ zawierający ok. 1 cząsteczkę katalizatora w każdej klatce MOF zawieszono w rozpuszczalniku (około 3 ml toluenu z 50 ml), umieszczono na krótko na płuczce ultradźwiękowej i umieszczono na lejku do filtrowania ze spiekem G4 z wlotem argonu z boku. Pozostałą ilość toluenu i następnie 50 ml CH₂Cl₂ powoli przepuszczono przez lejek i zebrano w fiolkach. Eksperyment prowadzono w przepływie argonu. Stężenie katalizatora w każdej mieszance analizowano metodą UV-VIS. Żaden z kompleksów rutenu nie jest rozpuszczalny w heksanie. Kationowe kompleksy rutenu są nierozpuszczalne w toluenie. Wyniki eksperymentów desorpcji są pokazane na wykresach poniżej.

W wyniku przeprowadzonych testów wykazano, że układy: karbenowy kompleks rutenu–MOF mogą pracować w szerokim spektrum rozpuszczalników: od niepolarnych (heksan), przez toluen, do polarnych jak np. octan etylu. Przy czym optymalny rozpuszczalnik zależy od konkretnej pary Ru@MOF (np. **1K1@Al**MIL – heksan; **1K7@Al**MIL – heksan, toluen, DCM, itp.). Patrz figury 6a – 6g.

Przykład XIV

Metateza dienu A1 (tzw. DATA) z wykorzystaniem innych nośników oraz katalizatorów



Stosując ochronną atmosferę argonu w naczyniu Schlenka umieszczono porcję suchego, odtlenionego toluenu (2 ml), *N,N*-diallilo-4-toluenosulfoamidu **A1** (DATA, 25,1 mg, 0,1 mmola) oraz 1,2,3,4-tetrame-

tylobenzenu (13,6 mg, 1 równoważnik, 0,1 mmola) jako wzorca wewnętrznego. Roztwór intensywnie mieszano w temperaturze 80°C przez 10 minut. Następnie dodano 3,5 mg Nu-1000 zawierającego katalizator **1K7** (88,7 µg, 1000 ppm, 0,1 µmola). Roztwór intensywnie mieszano w temperaturze 80°C przez 24 godz. sprawdzając konwersję przy użyciu chromatografii gazowej.

W dwóch kolejnych eksperymentach wykorzystano odpowiednio 3,6 mg (Al)MIL-101-NH₂/HCl zawierającego kompleks rutenu **1K10** (68,4 µg 1000 ppm, 0,1 µmola) oraz 2,2 mg (Al)MIL-101-NH₂/HCl zawierającego katalizator **1K7** (88,7 µg 1000 ppm, 0,1 µmola).

T a b e l a 6. Zastawienie wyników reakcji metatezy dienu **A1 (DATA)** z zastosowaniem innych nośników i katalizatorów

Kompleks rutenu	MOF	Konwersja (%)	Selektywność (%) ^a
1K7	NU-1000	92	95
1K10	(Al)MIL-101-NH ₂ /HCl	44	98
1K7	(Cr)MIL-101	56	99

^a Selektywność obliczono na podstawie GC jako stosunek pola powierzchni pików produktu do sumy pól powierzchni pików wszystkich produktów.

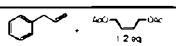
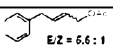
Przykład XV

Badanie zakresu stosowalności metody

W celu zdeterminowania ograniczeń oraz zakresu działania katalizatorów heterogenicznych wybrano najbardziej obiecujący układ kompleksu rutenu i MOF-a (Ru@MOF), czyli **1K4**@(Al)MIL-101-NH₂/HCl i zbadano jego użyteczność w reakcjach metatezy olefin z innymi substratami w różnych warunkach. Reakcje zostały przeprowadzone zgodnie z ogólną procedurą opisaną poniżej.

W fiolce o objętości 4 ml wyposażonej w perforowane septum i mieszadło magnetyczne, umieszczono immobilizowany kompleks rutenu **4**@MOF (2,0 µmola), 2 ml toluenu i odpowiednią ilość substratu do metatezy **A1-I1**. Zawiesinę mieszano przez 24 godz. w temperaturze pokojowej. Po tym czasie zawiesinę przefiltrowano, a do przesączu dodano 0,1 ml 1M roztworu SnatchCat™ w CH₂Cl₂ celem zatrzymania reakcji metatezy. Mieszaninę poddano analizie chromatograficznej GC w celu określenia konwersji substratu.

T a b e l a 7. Aktywność katalityczna w reakcji metatezy olefin **1K4**@(Al)MIL-101-NH₂/HCl z modelowymi olefinami w toluenie w temp. pokojowej

Substrat	Produkt	Konwersja (%)
A1 	A2 	>99 ^a (99) ^b
B1 	B2 	97 ^a (93) ^b
C1 	C2 	>99 ^a (99) ^b
D1 	D2 	95 ^a (96) ^b
E1 	E2 	96 ^a (88) ^b
F1 	F2 	97 ^a (86) ^b
G1 	G2 	75 ^a (55) ^b
H1 + I1 	HI2 	68 ^a

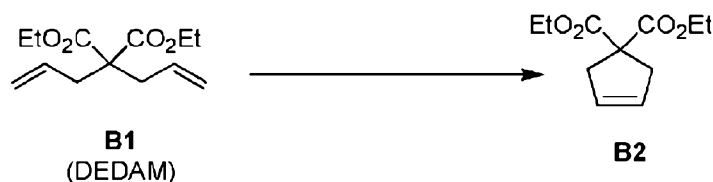
^a Warunki: 2,0 µmola Ru (2 mol%) osadzonych na 23 mg (Al)MIL-101-NH₂/HCl, 100 µmola substratu i 4,0 ml toluenu mieszano przez 24 h w temp. pokojowej. Konwersję oznaczono chromatografią gazową. ^b Konwersja dla 0,5 mol% Ru: 2,0 µmola **4**@(Al)MIL-101-NH₂/HCl i 400 µmoli substratu.

Przykład XVI

Zastosowanie niskiego załadunku katalizatora

Katalizatory metatezy osadzone w MOF-ach można stosować nawet przy bardzo małych załadunkach (rozumianych jako % molowy katalizatora w stosunku do substratu). W celu określenia zależności pomiędzy ilością zastosowanego katalizatora oraz konwersją substratu w reakcji, zebrano dane z reakcji RCM zamykania dienu **B1** (tzw. **DEDAM**) katalizowanych różną ilością kompleksów rutenu **1K4** i **1K7** immobilizowanych na MOF-ie (Al)MIL-101-NH₂/HCl. Reakcje zostały przeprowadzone według następującego przepisu:

Fiolkę o objętości 4 ml wyposażoną w magnetyczny element mieszający i septum, napełniono 2,0 μmole kompleks@MOF (Ru@MOF), odpowiednią objętością toluenowego roztworu dienu **B1** (**DEDAM**) o różnych stężeniach określonych w tabeli poniżej (dla eksperymentów z 0,05% mol i 0,01% mol użytego katalizatora użyto odpowiednio 1,0 μmol i 0,2 μmola kompleksu na MOF). Zawiesinę mieszano przez 24 godz. w perforowanej fiolce. Po tym czasie strzykawką pobrano 0,1 ml zawiesiny i przefiltrowano przez filtr strzykawkowy i dodano do fiolki zawierającej 10 mg zmiatacza Apeiron SnatchCat™ do zatrzymania reakcji i poddania jej analizie GC w celu określenia konwersji substratu w reakcji. Następną próbkę do analizy GC pobrano po 48 godz. wg takiej samej procedury.



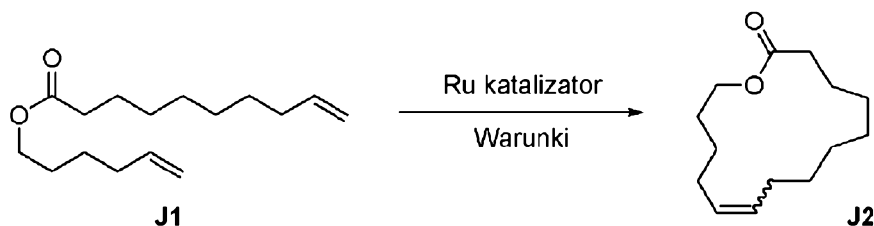
T a b e l a 8. Porównanie kompleksów **1K4** i **1K7** immobilizowanych na MOF w zmniejszającym się załadunku katalizatora w reakcji RCM dienu **B1** (DEDAMu)

Kompleks rutenu na (Al)MIL- 101- NH ₂ ·HCl	Ilość katalizatora (%)	Objętość roztworu DEDAM	Stężenie DEDAM (mol/dm ³)	Konwersja (%) po 24 godz.	TON po 24 godz.	Konwersja (%) po 48 godz.
1K4	0.5 (5000 ppm)	4	0.1	94	188	98
1K4	0.25 (2500 ppm)	4	0.2	80	320	91
1K4	0.1 (1000 ppm)	4	0.5	73	730	80
1K4	0.05 (500 ppm)	4	0.5	53	1060	61
1K7	0.5 (5000 ppm)	2	0.1	99	198	100
1K7	0.25 (2500 ppm)	2	0.2	99	396	100
1K7	0.1 (1000 ppm)	2	0.5	99	990	100
1K7	0.05 (500 ppm)	2	0.5	88	1760	95
1K7	0.01 (100 ppm)	4	0.5	27	2700	40
1K7^a	0.05 (500 ppm)	2	0.5	99	1980	100
1K7^a	0.01 (100 ppm)	4	0.5	64	6400	77 89 ^b

^a Zawartość kompleksu Ru w Materiale wynosiła 1%, ^b Konwersja po 96 godz.

Przykład XVII

Procedura syntezy makrocyklicznego laktonu w RCM przy wykorzystaniu katalizatora Ru@MOF



Stosując ochronną atmosferę argonu w naczyniu Schlenka umieszczono w odpowiedniej ilości rozpuszczalnik. Następnie dodano substratu **J1** (10,1 mg, 40 μ mol), będącego estrem zawierającym dwa terminalne wiązania podwójne oraz nonadekanu (9 mg, 0,84 równoważnika, 34 μ mol) jako wzorca wewnętrznego. Uzyskany roztwór mieszano przez 15 minut w temperaturze 80°C (octan etylu) lub 110°C (pozostałe rozpuszczalniki), po czym dodano 35,5 mg (Al)MIL-101-NH₂/HCl zawierającego wagowo 2,5% katalizatora **1K7** (8,9 mg, 0,025 równoważnika, 1 μ mol). Reakcję prowadzono przez 5 godz., po czym odfiltrowano MOF za pomocą filtru strzykawkowego o porowatości 0,2 μ m. Filtr przemyto przy pomocy dwóch porcji DCM (5 ml). Popłuczyny połączono z filtratem odparowano, a pozostałość przeniesiono do fiolki GC przy pomocy DCM (1 ml).

T a b e l a 9. Porównanie wpływu rozpuszczalników na syntezę makrocyklicznego laktonu **J2**

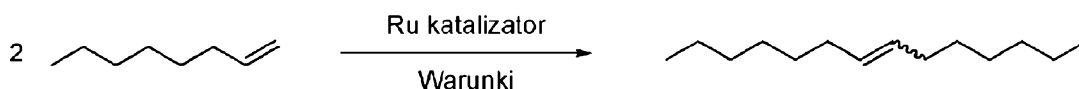
Rozpuszczalnik ^c	Wydajność (%) ^{ab}
Octan Etylu	35
Toluen	55
Octan n-Butylu	71
Keton metylowo-izobutyłowy (MIBK)	72
Anizol	68

^a Podany wynik jest średnią z dwóch eksperymentów. ^b Wydajność określono używając odpowiednio metody wzorca wewnętrznego oraz krzywej kalibracyjnej. Według chromatografii GC nie zaobserwowano produktów izomeryzacji wiązania podwójnego C=C.

^c Reakcje wykonano przy stężeniu dienu **J1** C = 20 mM (octan etylu), lub C = 5 mM (pozostałe rozpuszczalniki).

Przykład XVIII

Reakcja CM – homometateza 1-oktenu



Stosując ochronną atmosferę argonu w naczyniu Schlenka umieszczono porcję suchego, odtlenionego 1-oktenu (561 mg, 5 mmola) oraz dodekanu (85,2 mg, 0,1 równoważnika, 0,5 mmola) jako wzorca wewnętrznego. Roztwór intensywnie mieszano w zadanej temperaturze przez 10 minut, bez

rozpuszczalnika (ang. *neat*). Następnie dodano 22,2 mg (Al)MIL-101-NH₂ x HCl zawierającego wagowo 10% katalizatora **1K7** (2,2 mg, 500 ppm, 2,5 μmola). Roztwór intensywnie mieszano przez 8 godz. sprawdzając konwersję przy użyciu chromatografii gazowej.

Niezależnie, w osobnych zestawach reakcyjnych przeprowadzono tę samą transformację w warunkach bez MOF, w celu porównania wpływu immobilizacji katalizatora.

Stosując ochronną atmosferę argonu w naczyniu Schlenka umieszczono porcję suchego, odtlenionego 1-oktenu (561 mg, 5 mmola) oraz dodekanu (85,2 mg, 0,1 równoważnika, 0,5 mmola) jako wzorca wewnętrznego. Roztwór intensywnie mieszano w zadanej temperaturze przez 10 minut, bez rozpuszczalnika (ang. *neat*). Następnie dodano katalizatora (1,8 mg, 500 ppm, 2,5 μmola dla SIPr-Hoveyda; 2,2 mg, 500 ppm, 2,5 μmola dla **7**) rozpuszczonego w 50 μL DCM. Roztwór intensywnie mieszano przez 8 godz. sprawdzając konwersję przy użyciu chromatografii gazowej.

T a b e l a 10. Zestawienie reakcji przeprowadzonych dla metatezy krzyżowej 1-oktenu

Temp.	Katalizator (0,05 mol %)	Konwersja (%)	Selektywność (%) ^a
80 °C	SIPr-AquaMet (1K7) w MOF	98	96
80 °C	SIPr-AquaMet (1K7) bez MOF	96	60
80 °C	SIPr-Hoveyda (1K9) bez MOF	99	14
50 °C	SIPr-AquaMet (1K7) w MOF	95	99
50 °C	SIPr-AquaMet (1K7) bez MOF	98	81
50 °C	SIPr-Hoveyda (1K9) bez MOF	99	24

^a Selektywność obliczono na podstawie GC jako stosunek pola powierzchni pików produktu do sumy pól powierzchni pików wszystkich produktów.

Przykład XIX

Procedura CM – homometateza 1-oktenu przy bardzo niskim użyciu kompleksu rutenu (niski loading katalizatora)

Stosując ochronną atmosferę argonu w naczyniu Schlenka umieszczono porcję suchego, odtlenionego 1-oktenu (561 mg, 5 mmola) oraz dodekanu (85,2 mg, 0,1 równoważnika, 0,5 mmola) jako wzorca wewnętrznego. Roztwór intensywnie mieszano w temperaturze 80°C przez 10 minut, bez rozpuszczalnika (ang. *neat*). Następnie dodano 12 mg (Al)MIL-101-NH₂ przemianowanego chlorkiem tetrabutylamoniowym zawierającego zaabsorbowany katalizator **1K7** (22,2 μg, 50 ppm, 0,25 μmola). Roztwór intensywnie mieszano przez 24 godz. sprawdzając konwersję przy użyciu chromatografii gazowej.

Po 24 godz. uzyskano konwersję w wysokości 85% oraz selektywność reakcji wynoszącą 97%. Wartości te obliczono na podstawie GC. Konwersję wyznaczono metodą wzorca wewnętrznego, natomiast selektywność wyznaczono jako stosunek pola powierzchni pików produktu do sumy pól powierzchni pików wszystkich produktów.

Przykład XX

Potwierdzenie heterogeniczności układu katalitycznego

W celu potwierdzenia, że reakcja jest katalizowana tylko przez katalizator heterogeniczny, wykonano testy wymywania, jak opisano poniżej:

W fiołce o objętości 4 ml wyposażonej w septum i mieszadełko magnetyczne, umieszczono kompleks rutenu immobilizowany na MOF (2,0 μmole Ru), suchy toluen (4 ml) i DEDAM (48 mg, 0,2 mmola). Zawiesinę mieszano przez 3 godz. w fiołce zamkniętej perforowanym septum. Po tym czasie 2 ml zawiesiny przefiltrowano przez filtr strzykawkowy (PTFE, 0,2 μm). 0,1 ml przefiltrowanej mieszaniny dodano do fiołki zawierającej 10 mg zmiatacza Apieron SnatchCat™ (CAS: 51641-96-4, związek: 1,4-bis(3-izocyjanopropyl)piperazyna) do zatrzymania reakcji metatezy. Pozostałe 1,9 ml dodano do innej fiołki wyposażonej w septum w celu wykonania testu podziału. Po 24 godz. wszystkie reakcje zostały zatrzymane za pomocą 0,1 ml roztworu 1M SnatchCat™ w CH₂Cl₂ i poddano je analizie GC w celu określenia konwersji substratu.

Takie same procedury zastosowano dla CH_2Cl_2 i octanu etylu jako rozpuszczalnika, ale czas testu rozdziału był inny. Dla kompleksu rutenu **1K4** w octanie etylu rozdział wykonano po 3 godz. ale dla **1K7** w octanie etylu po 6 godz. Dla CH_2Cl_2 test podziału wykonano po 16 godz. W przypadku octanu etylu jako rozpuszczalnika, katalizator heterogeniczny (**1K4** lub **1K7** na MOF-ie (Al)MI L-101 - NH_2/HCl) przemyto suchym octanem etylu przed zastosowaniem go w reakcji metatezy.

T a b e l a 11. Test wymywania dla kompleksów na MOF-ie w reakcji RCM substratu DEDAM w temp. pokojowej w różnych rozpuszczalnikach

Kompleks rutenu	Rozpuszczalnik	Konwersja (%)		
		przy podziale	w mieszaninie przefiltrowanej	w zawiesinie
1K4	Toluen	55 (3 godz.)	55 ^a	99 ^a
1K7	Toluen	49 (3 godz.)	49 ^a	100 ^a
1K4	CH_2Cl_2	37 (16 godz.)	37 ^b	93 ^b
1K7	CH_2Cl_2	19 (16 godz.)	19 ^b	100 ^b
1K4	Octan etylu	50 (3 godz.)	50 ^a	96 ^a
1K7	Octan etylu	32 (6 godz.)	33 ^a	87 ^a

Warunki: **1K4** lub **1K7**@(Al)MIL-101- NH_2/HCl (2,0 $\mu\text{mole Ru}$, 1 mol% w stosunku do **9**), **9** (200 μmol) i toluen (4 ml) mieszano w temperaturze pokojowej. Test heterogeniczności (ang. *split test*) przeprowadzono po czasie podanym w tabeli w nawiasach. Część mieszaniny reakcyjnej przesączono przez filtr strzykawkowy (0.2 μm PTFE) i obie próbki mieszano dalej. Po 24 godzinach zmierzono konwersje w obu próbkach za pomocą GC z użyciem czystych związków jako wzorców do kalibracji ^a Konwersja po 24 h ^b Konwersja po 72 h.

Przykład XXI

Reakcje metatezy w reaktorze przepływowym

1K7@(Al)MIL-101- NH_2/HCl (0,75% wagowych kompleksu **1K7** w MOF-ie, jedna cząsteczka katalizatora na ok. 10 porów MOF-a) zawieszono w suchym toluenie i w tej postaci załadowano do rurki teflonowej (z PTFE) o wewnętrznym przekroju 1,5 mm (zewnątrzny przekrój 3,2 mm) na jednym końcu zatłkanej watą i wyposażonej w końcówkę typu Luer. 36 mg materiału przygotowanego w ten sposób (co odpowiada 0,30 μmola lub 0,266 mg czystego kompleksu **1K7**) utworzyło warstwę grubości około 6 cm. Drugi koniec rurki teflonowej wyposażono w zamknięcie typu Luer i połączony ze szklaną strzykawką zawierającą 0,5 M roztwór DEDAM. Reaktor umieszczono w łaźni toluenowej ogrzanej do temperatury 40°C, i roztwór substratu przepompowano przez warstwę złoża katalizatora z szybkością przepływu 10 $\mu\text{l/min}$ przy zastosowaniu pompy strzykawkowej. Czas retencji roztworu substratu przez złożo katalizatora heterogenicznego ustalono na ok. 7 min. Każdej godziny pobierano próbkę mieszaniny reakcyjnej na GC przez ok. 3 min (30 μl – odpowiadający 0,015 mmola substratu). Końcowa wartość TON została obliczona z połączonych próbek na koniec prowadzonego eksperymentu. Całkowita wartość TON odpowiadała średniej konwersji równej 56,8% (wg GC) i została określona na poziomie 4733. Po 8 godz. i 40 min prowadzenia reakcji przez reaktor przepływowy przepompowano 5,0 ml 0,5 M roztworu DEDAM (2,5 mmola), co odpowiada 120 ppm katalizatora rutenowego w przeliczeniu na zastosowaną ilość DEDAM.

W przypadku reakcji RCM i CM terminalnych alkenów i dienów, gdzie w reakcji powstaje etylen jako produkt uboczny, wartości uzyskiwanych TON-ów zazwyczaj są znacznie niższe w reaktorze przepływowym w porównaniu do reakcji periodycznych prowadzonych w reaktorach z barbotażem gazem obojętnym. Związane jest to głównie z dobrze poznaną niestabilnością właściwego katalizatora metatezy – metylenowej pochodnej kompleksu rutenu, utworzonej w cyklu katalitycznym – w kontakcie z etylenem.

T a b e l a 12. Optymalizacja warunków reakcji w przepływie

Temp.	Stężenie (mol/dm ³)	Przepływ (μl/min)	Konwersja
Temp. Pokojowa	0,5 M	40 μl/min	10 min – 6% 20 min – 18% 30 min – 27% 40 min – 34%
Temp. Pokojowa	0,5 M	20 μl/min	10 min – 58% 20 min – 65% 30 min – 68% 40 min – 72%
Temp. Pokojowa	1 M	20 μl/min	10 min – 74% 20 min – 70% 30 min – 68%
Temp. Pokojowa	1 M	10 μl/min	10 min – 80% 20 min – 78% 30 min – 85%
40°C	0,5 M	40 μl/min	20 min – 95% 40 min – 94% 60 min – 94% 80 min – 92%
40°C	1,0 M	40 μl/min	20 min – 72% 40 min – 64%
40°C	1,0 M	20 μl/min	20 min – 79% 40 min – 76%

Zoptymalizowane warunki procedury reakcji w przepływie: 4,0 μmol złoża katalizatora **1K7**@(Al)MIL101-NH₂/HCl, (46 mg, około 7,7 % wagowych kompleksu **1K7**). Konwersję obliczono na podstawie NMR.

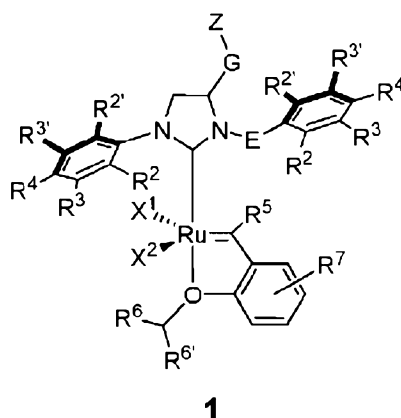
Porównując wyniki reakcji metatezy pod kontem uzyskanych wartości TON w reaktorze periodycznym vs przepływowy dla tego samego substratu uzyskano następujące wyniki:

- (1) W reaktorze periodycznym TON osiągnął wartość 8900
- (2) W reaktorze przepływowym TON osiągnął wartość 4700

Dodatkowo warto odnotowania jest, że pomimo faktu, że kompleksy rutenu są immobilizowane na nośniku typu MOF tylko za pomocą niespecyficznych wiązań niekowalencyjnych, nie obserwowano wymywania metalu ciężkiego (rutenu) z nośnika stałego (MOF-u). Produkt reakcji metatezy po reakcji w reaktorze ciągłym badano na obecność zawartości resztkowej rutenu metodą ICP-MS i nie znaleziono metalu ciężkiego w produkcie metatezy, przy czym limit dolny pomiaru detekcji wynosił 0,02 ppm (20 ppb).

Zastrzeżenia patentowe

1. Heterogeniczny układu prekatalizatora i/lub katalizatora reakcji metatezy olefin, charakteryzującego się tym, że zawiera związek o wzorze **1**



w którym:

grupa –G-Z oznacza atom wodoru, albo

Z oznacza $N(R^1)(R^1)$ lub $N^+(R^1)(R^1)(R^1)$, w których każdy R^1 oznacza niezależnie alkil $C_{1-C_{25}}$;

alternatywnie Z oznacza heterocykl zawierający od 1 do 4 atomów azotu w pierścieniu, w którym co najmniej jeden atom azotu jest niezależnie podstawiony przez co najmniej jedną wyżej zdefiniowaną grupę R^1 , w taki sposób, że w przypadku podstawienia przez dwie grupy R^1 tworzy czwartorzędową grupę amoniową,

G oznacza alkil $C_{1-C_{25}}$;

i

E oznacza niezależnie alkil $C_{1-C_{25}}$ albo wiązanie pojedyncze;

X^1 i X^2 oznaczają atom fluorowca;

w przypadku gdy Z zawiera grupę amoniową, kompleks 1 tworzy sól o anionie X oznaczającym anion fluorowca;

R^2 , R^2' , R^3 , R^3' i R^4 oznaczają niezależnie atom wodoru, alkil $C_{1-C_{25}}$, grupę aminową NR'^2 , gdzie R' oznacza alkil C_{1-C_5} ;

R^5 oznacza atom wodoru;

R^6 i R^6' oznaczają niezależnie atom wodoru, alkil $C_{1-C_{25}}$;

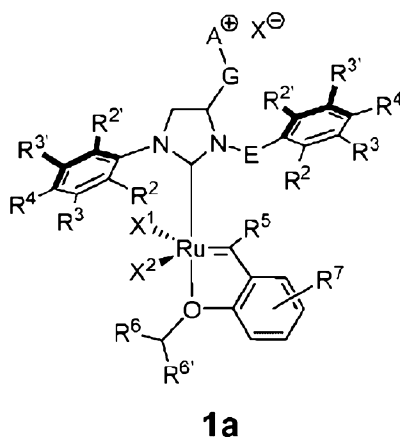
R^7 oznacza atom wodoru;

który jest immobilizowany wiązaniami niekowalencyjnymi na podłożu stałego nośnika typu MOF, wybranego spośród takich jak:

$[Al_3O(A)_1(BDC-NH_2)_3(L)_d(HCl)_e(H_2O)_f]$, w którym to wzorze:

- A oznacza tylko Cl^- , lub tylko OH^- , lub aniony Cl^- i OH^- występujące jednocześnie,
 - BDC- NH_2 oznacza kwas 2-aminotereftalowy,
 - L oznacza tylko chlorek tertbutyloamoniowy lub tylko metanol, lub chlorek tertbutyloamoniowy i metanol jednocześnie,
 - d, e oznacza liczbę rzeczywistą od 0 do 10,
 - gdzie f oznacza liczbę rzeczywistą od 0 do 100,
- oraz $Zr_6O_6(OH)_2(BDC-NH_2)_3(TBAP)_d(H_2O)_f$, w którym to wzorze:
- BDC- NH_2 oznacza kwas 2-aminotereftalowy,
 - TBAP oznacza chlorek tetrabutylamoniowy,
 - d oznacza liczbę rzeczywistą od 0 do 10,
 - f oznacza liczbę rzeczywistą od 0 do 100.

2. Heterogeniczny układ prekatalizatora i/lub katalizatora, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek o wzorze **1** zawiera związek o wzorze **1a**



w którym:

połączenie A^+X^- i G oznacza atom wodoru, albo

A oznacza $N(R^1)(R^1)$ lub $N^+(R^1)(R^1)(R^1)$, w których każdy R^1 oznacza niezależnie alkil C_1-C_{25} , alternatywnie A oznacza heterocykl zawierający od 1 do 4 atomów azotu w pierścieniu, w którym co najmniej jeden atom azotu jest niezależnie podstawiony przez co najmniej jedną wyżej zdefiniowaną grupę R^1 , w taki sposób, że w przypadku podstawienia przez dwie grupy R^1 tworzy czwartorzędową grupę amoniową,

X oznacza niezależnie anion fluorowca;

G oznacza alkil C_1-C_{25} ;

E oznacza niezależnie alkil C_1-C_{25} albo wiązanie pojedyncze;

X^1 i X^2 oznaczają niezależnie atom fluorowca;

w przypadku gdy Z zawiera grupę amoniową, kompleks 1 tworzy sól o anionie X oznaczającym anion fluorowca;

R^2 , R^2 , R^3 , R^3 i R^4 oznaczają niezależnie atom wodoru, alkil C_1-C_{25} , grupę aminową NR^1 , gdzie R^1 oznacza alkil C_1-C_{25} ;

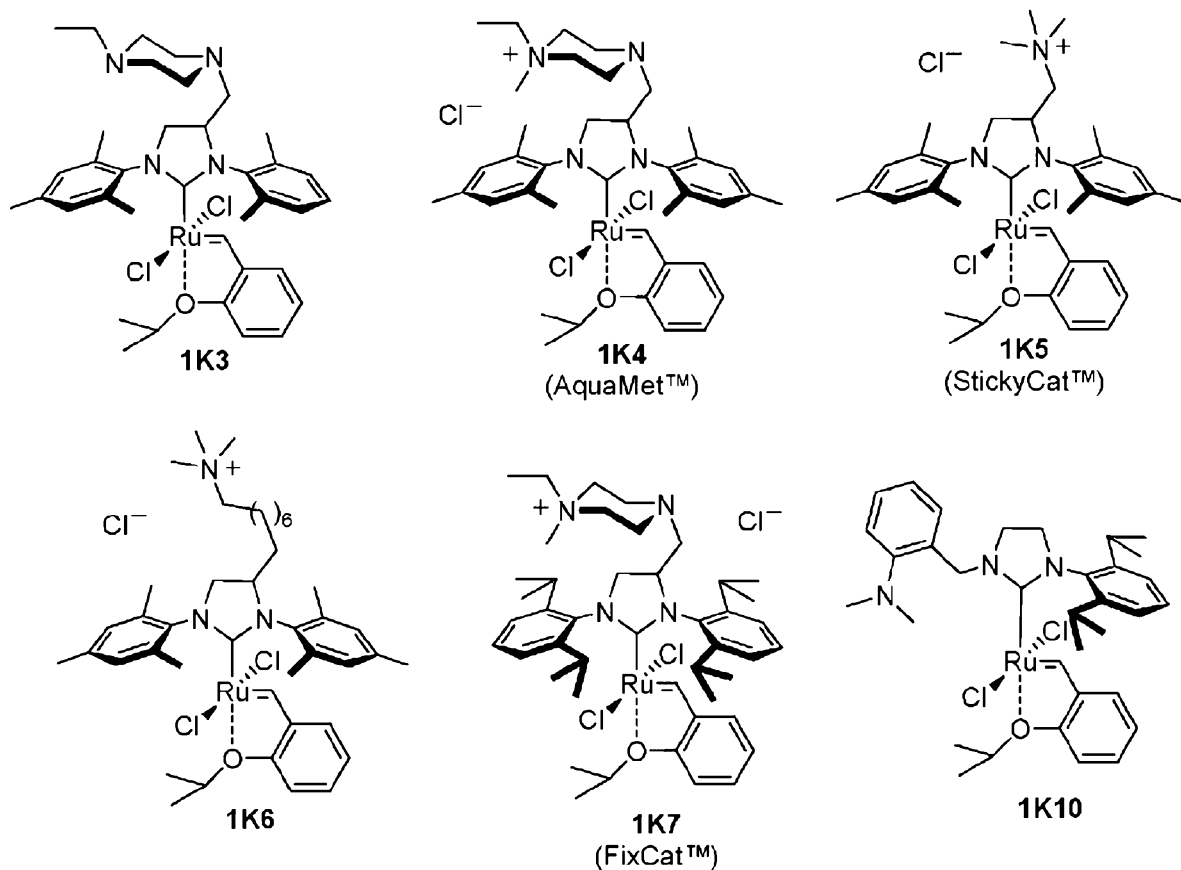
R^5 oznacza atom wodoru;

R^6 i R^6 oznaczają niezależnie atom wodoru, alkil C_1-C_{25} ;

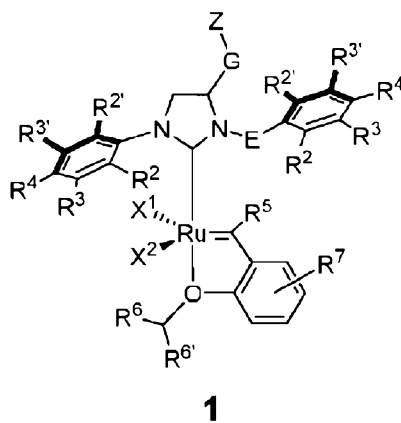
R^7 oznacza atom wodoru,

przy czym jeśli grupa -G-Z oznacza atom wodoru, to jeden podstawnik R^2 oznacza trzeciorzędową grupę aminową NR^1 , gdzie R^1 oznacza alkil C_1-C_{25} .

3. Heterogeniczny układ prekatalizatora i/lub katalizatora według któregośkolwiek z zastrz. 1–2, **znamienny tym**, że jako związek o wzorze 1 zawiera związek o budowie reprezentowanej wzorem wybranym spośród takich jak **1K3**, **1K4**, **1K5**, **1K6**, **1K7** i **1K10**:



4. Sposób wytwarzania heterogenicznego układu prekatalizatora i/lub katalizatora zawierającego związek o wzorze 1



w którym:

grupa -G-Z oznacza atom wodoru, albo

Z oznacza $N(R^1)(R^1)$ lub $N^+(R^1)(R^1)(R^1)$, w których każdy R^1 oznacza niezależnie alkil C_1-C_{25} ;

alternatywnie Z oznacza heterocykl zawierający od 1 do 4 atomów azotu w pierścieniu, w którym co najmniej jeden atom azotu jest niezależnie podstawiony przez co najmniej jedną wyżej zdefiniowaną grupę R^1 , w taki sposób, że w przypadku podstawienia przez dwie grupy R^1 tworzy czwartorzędową grupę amoniową,

G oznacza alkil C_1-C_{25} ;

i

E oznacza niezależnie alkil C_1-C_{25} albo wiązanie pojedyncze;

X^1 i X^2 oznaczają atom fluorowca;

w przypadku gdy Z zawiera grupę amoniową, kompleks 1 tworzy sól o anionie X oznaczającym anion fluorowca;

R^2 , R^2 , R^3 , R^3 i R^4 oznaczają niezależnie atom wodoru, alkil C_1 - C_{25} , grupę aminową $NR^{1,2}$, gdzie R^1 oznacza alkil C_1 - C_{25} ;

R^5 oznacza atom wodoru;

R^6 i R^6 oznaczają niezależnie atom wodoru, alkil C_1 - C_{25} ;

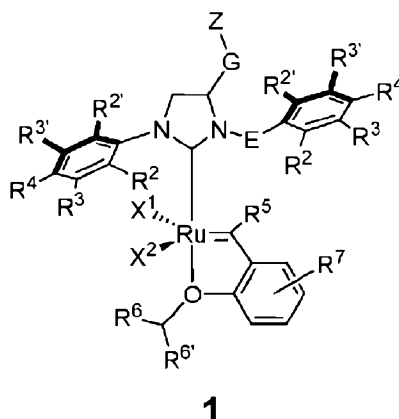
R^7 oznacza atom wodoru;

który jest immobilizowany wiązaniami niekowalencyjnymi na podłożu stałego nośnika typu MOF, wybranego spośród takich jak:

$[Al_3O(A)_1(BDC-NH_2)_3(L)_d(HCl)_e(H_2O)_f]$, w którym to wzorze:

- A oznacza tylko Cl-, lub tylko OH-, lub aniony Cl- i OH- występujące jednocześnie,
- BDC-NH₂ oznacza kwas 2-aminotereftalowy,
- L oznacza tylko chlorek tertbutyloamoniowy lub tylko metanol, lub chlorek tertbutyloamoniowy i metanol jednocześnie,
- d, e oznacza liczbę rzeczywistą od 0 do 10,
- gdzie f oznacza liczbę rzeczywistą od 0 do 100, oraz $Zr_6O_6(OH)_2(BDC-NH_2)_3(TBAP)_d(H_2O)_f$, w którym to wzorze:
- BDC-NH₂ oznacza kwas 2-aminotereftalowy,
- TBAP oznacza chlorek tetrabutylamoniowy,
- d oznacza liczbę rzeczywistą od 0 do 10,
- f oznacza liczbę rzeczywistą od 0 do 100, **znamienny tym**, że związek o wzorze 1 określonym powyżej miesza się ze zdefiniowanym powyżej nośnikiem MOF, po czym otrzymany osad oddziela się i suszy.

5. Sposób wytwarzania heterogenicznego układu prekatalizatora i/lub katalizatora według zastrz. 4, **znamienny tym**, że do mieszaniny reakcyjnej dodatkowo dodaje się HCl.
6. Sposób wytwarzania heterogenicznego układu prekatalizatora i/lub katalizatora według zastrz. 4 albo 5, **znamienny tym**, że otrzymany osad przemywa się rozpuszczalnikiem organicznym.
7. Sposób wytwarzania heterogenicznego układu prekatalizatora i/lub katalizatora według zastrz. 4-6, **znamienny tym**, że do mieszaniny reakcyjnej dodatkowo dodaje się chlorek czwartorzędowej soli amoniowej taki jak chlorek tetrabutylamoniowy albo nieorganiczną sól chlorkową taką jak NaCl.
8. Sposób wytwarzania heterogenicznego układu prekatalizatora i/lub katalizatora według zastrz. 4-7, **znamienny tym**, że osad suszy się pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze pokojowej.
9. Sposób wytwarzania heterogenicznego układu prekatalizatora i/lub katalizatora według zastrz. 4-8, **znamienny tym**, że rozpuszczalnikiem jest rozpuszczalnik organiczny wybrany spośród takich jak toluen, benzen, ksylen, CH_2Cl_2 , $ClCH_2CH_2Cl$, aceton, metyloizobutyloketon, alkohol.
10. Sposób wytwarzania heterogenicznego układu prekatalizatora i/lub katalizatora według zastrz. 4-9, **znamienny tym**, że roztwór związku o wzorze 1 określonym powyżej w rozpuszczalniku miesza się z MOF-em w atmosferze gazu obojętnego przez czas od 1 minuty do 24 godzin.
11. Zastosowanie heterogenicznego prekatalizatora i/lub katalizatora zawierającego związek o wzorze 1



w którym:

grupa -G-Z oznacza atom wodoru, albo

Z oznacza $N(R^1)(R^1)$ lub $N^+(R^1)(R^1)(R^1)$, w których każdy R^1 oznacza niezależnie alkil C_1-C_{25} ; alternatywnie Z oznacza heterocykl zawierający od 1 do 4 atomów azotu w pierścieniu, w którym co najmniej jeden atom azotu jest niezależnie podstawiony przez co najmniej jedną wyżej zdefiniowaną grupę R^1 , w taki sposób, że w przypadku podstawienia przez dwie grupy R^1 tworzy czwartorzędową grupę amoniową,

G oznacza alkil C_1-C_{25} ;

i

E oznacza niezależnie alkil C_1-C_{25} albo wiązanie pojedyncze;

X^1 i X^2 oznaczają atom fluorowca;

w przypadku gdy Z zawiera grupę amoniową, kompleks 1 tworzy sól o anionie X oznaczającym anion fluorowca;

R^2 , R^2' , R^3 , R^3' i R^4 oznaczają niezależnie atom wodoru, alkil C_1-C_{25} , grupę aminową NR'^2 , gdzie R' oznacza alkil C_1-C_{25} ;

R^5 oznacza atom wodoru;

R^6 i R^6' oznaczają niezależnie atom wodoru, alkil C_1-C_{25} ;

R^7 oznacza atom wodoru;

który jest immobilizowany wiązaniami niekowalencyjnymi na podłożu stałego nośnika typu MOF, wybranego spośród takich jak:

$[Al_3O(A)_1(BDC-NH_2)_3(L)_d(HCl)_e(H_2O)_f]$, w którym to wzorze:

- A oznacza tylko Cl-, lub tylko OH-, lub aniony Cl- i OH- występujące jednocześnie,
 - BDC-NH₂ oznacza kwas 2-aminotereftalowy,
 - L oznacza tylko chlorek tertbutyloamoniowy lub tylko metanol, lub chlorek tertbutyloamoniowy i metanol jednocześnie,
 - d, e oznacza liczbę rzeczywistą od 0 do 10,
 - gdzie f oznacza liczbę rzeczywistą od 0 do 100,
- oraz $Zr_6O_6(OH)_2(BDC-NH_2)_3(TBAP)_d(H_2O)_f$, w którym to wzorze:
- BDC-NH₂ oznacza kwas 2-aminotereftalowy,
 - TBAP oznacza chlorek tetrabutylamoniowy,
 - d oznacza liczbę rzeczywistą od 0 do 10,
 - f oznacza liczbę rzeczywistą od 0 do 100;

w reakcjach metatezy olefin.

12. Zastosowanie według zastrz. 11, w reakcjach metatezy zamykania pierścienia RCM, metatezy krzyżowej CM, homometatezy (ang. selfmetatezy).
13. Zastosowanie według zastrz. 11 albo 12, w reakcjach metatezy zamykania pierścienia RCM oraz reakcjach RCM do związków makrocyclicznych, metatezy krzyżowej CM, homometatezy, etenolizy, izomeryzacji, w reakcji metatetycznego diastereoselektywnego przegrupowania pierścienia DRRM, metatezy typu „alken-alkin”(en-yn) lub w reakcjach metatetycznej polimeryzacji cykloolefin z otwarciem pierścienia ROMP.

14. Zastosowanie według zastrz. 11–13, w którym heterogeniczny układ prekatalizatora i/lub katalizatora określony w zastrz. 1 stosowany jest w mieszaninie reakcyjnej w czasie od 1 minuty do 24 godzin w rozpuszczalnikach organicznych lub bez rozpuszczalnika.
15. Zastosowanie według zastrz. 11–14, w którym reakcja prowadzona jest w systemie ciągłym przepływowym i/lub w reaktorze periodycznym.

Rysunki

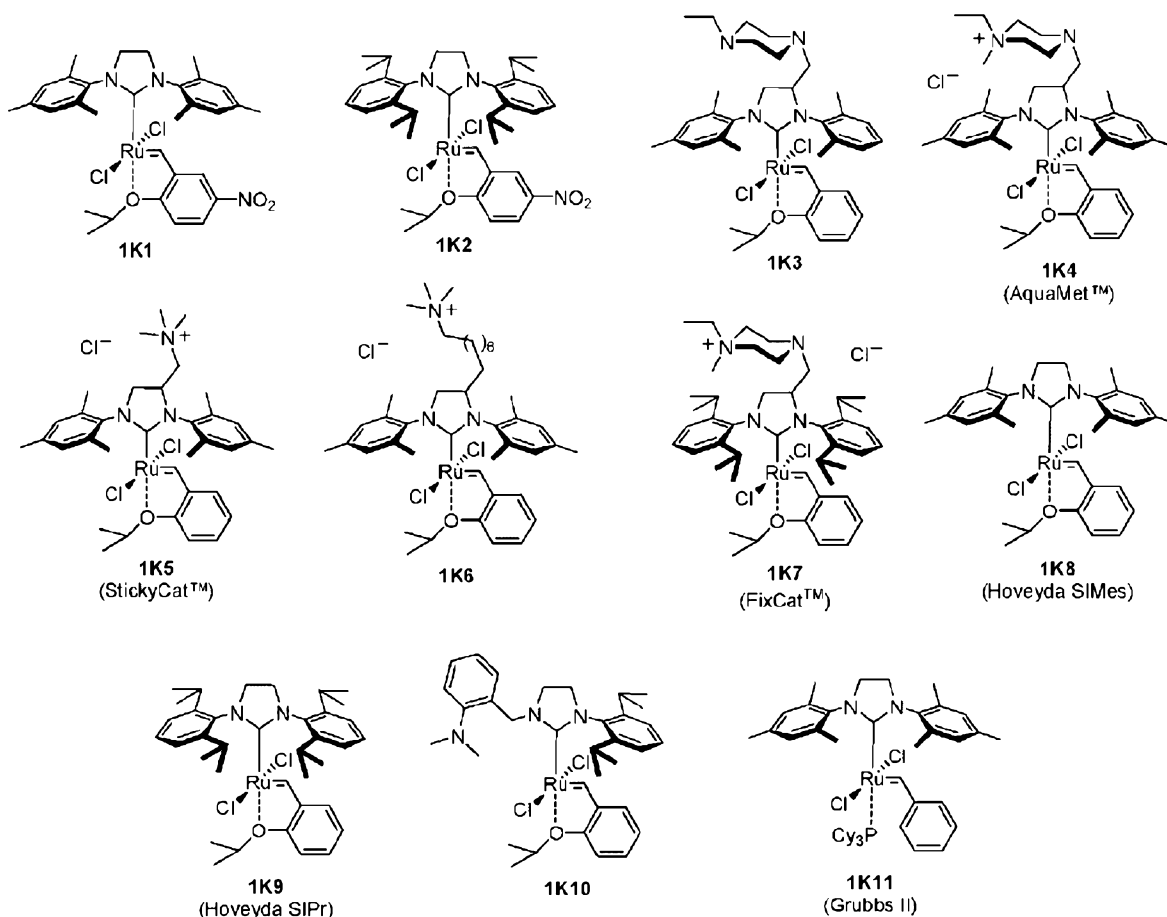


Fig. 1

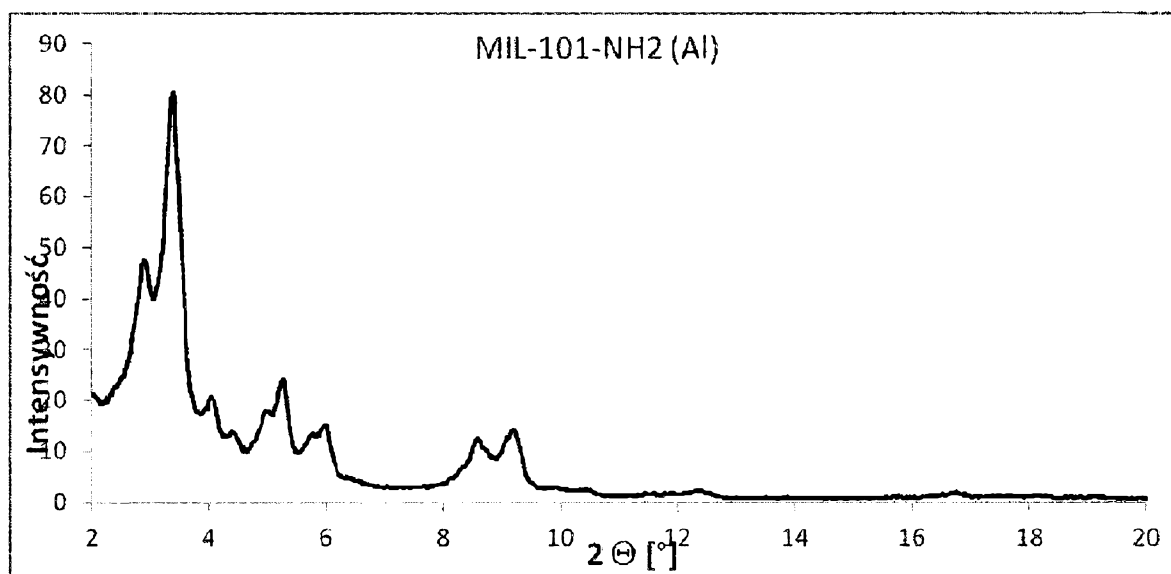


Fig. 2a

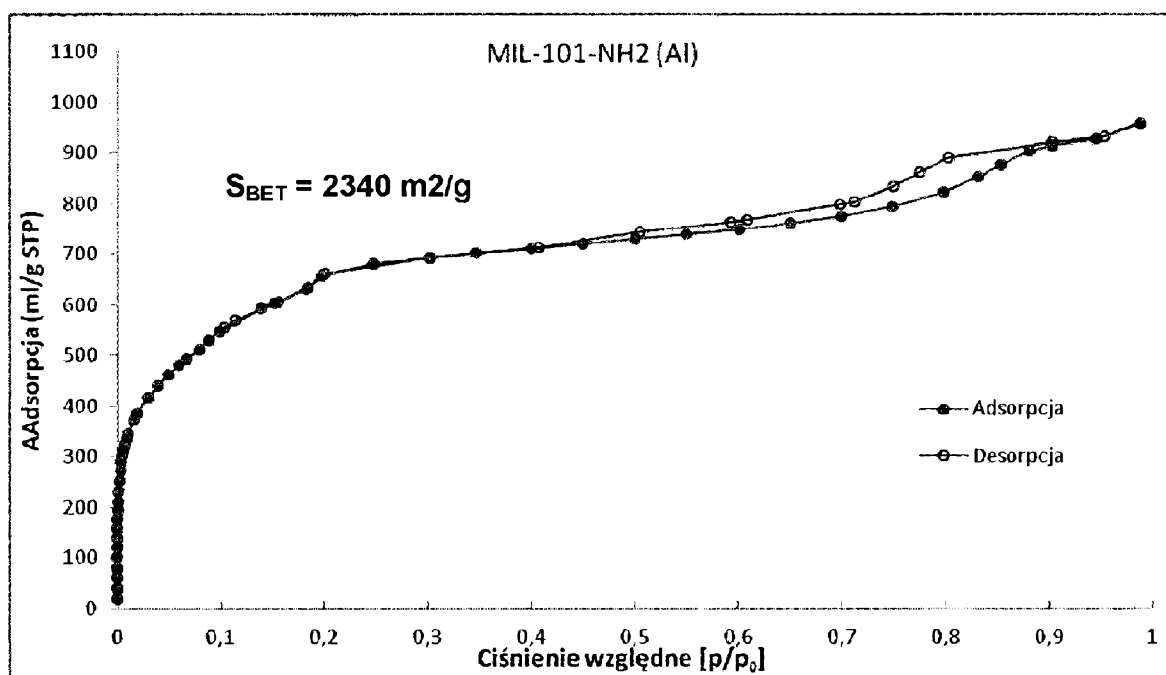


Fig. 2b

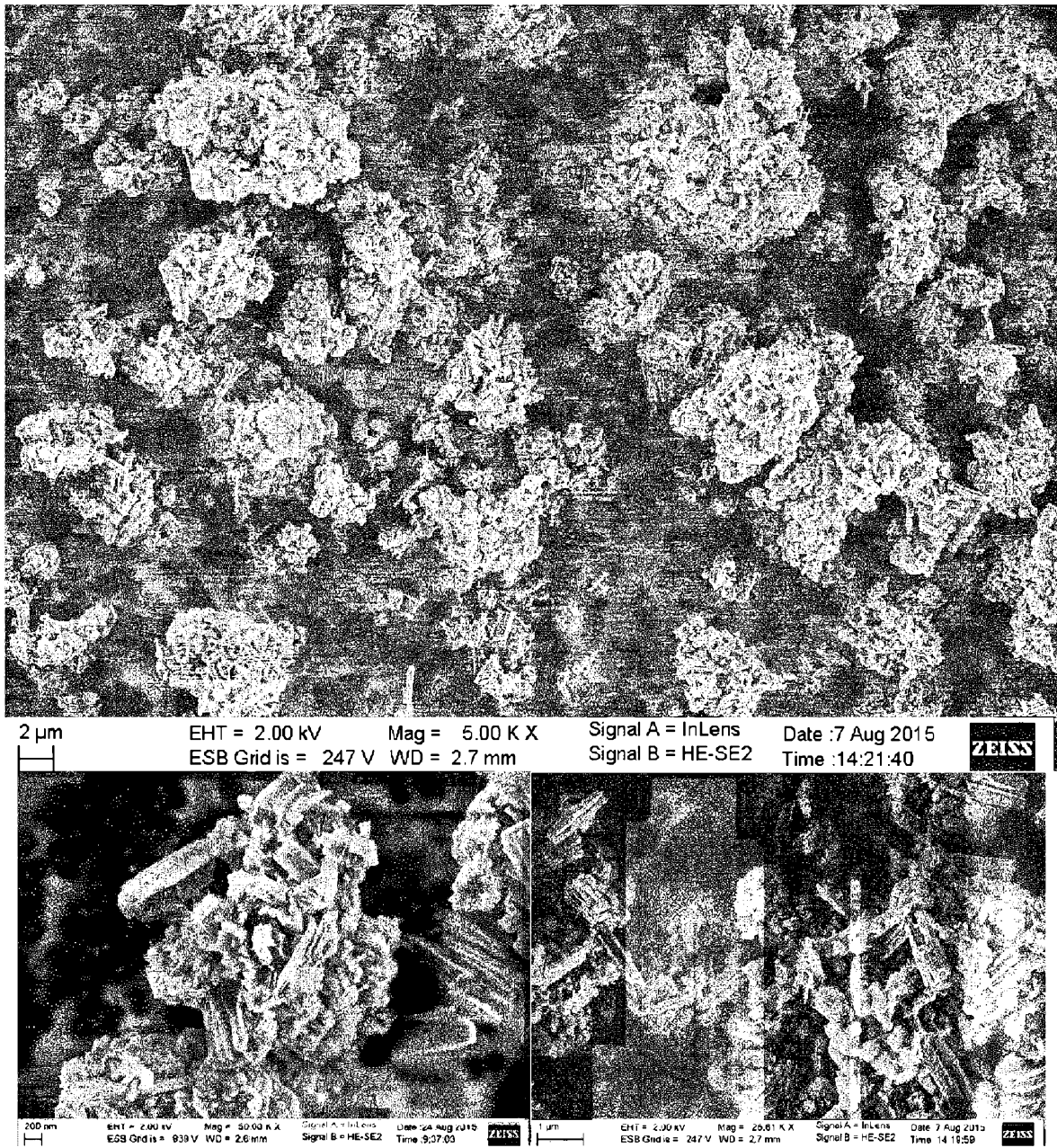


Fig. 2c

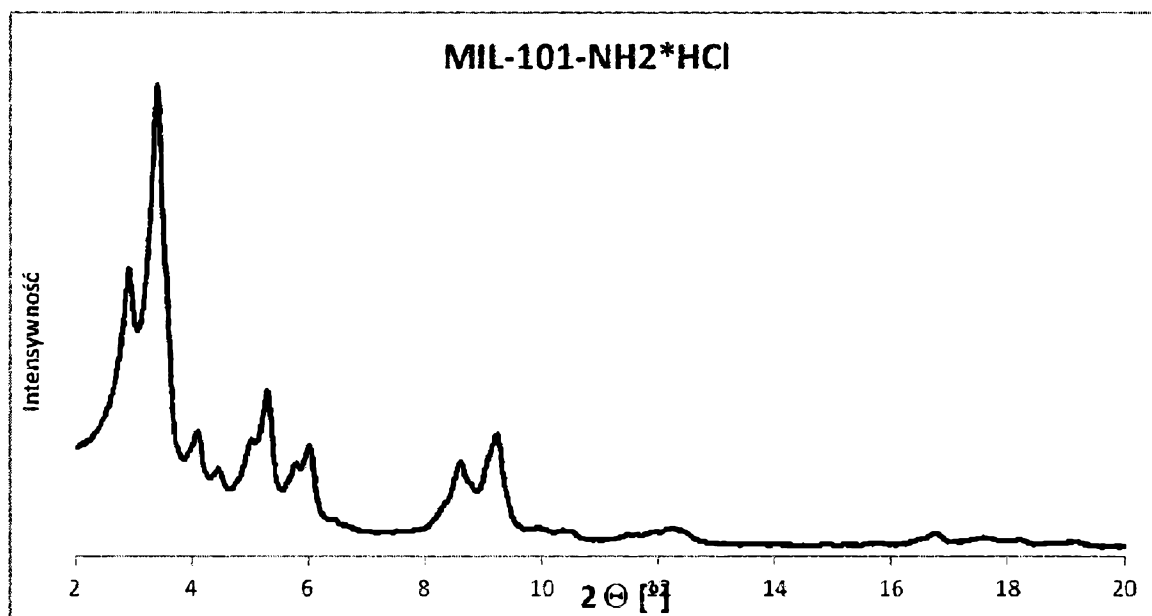


Fig. 3a

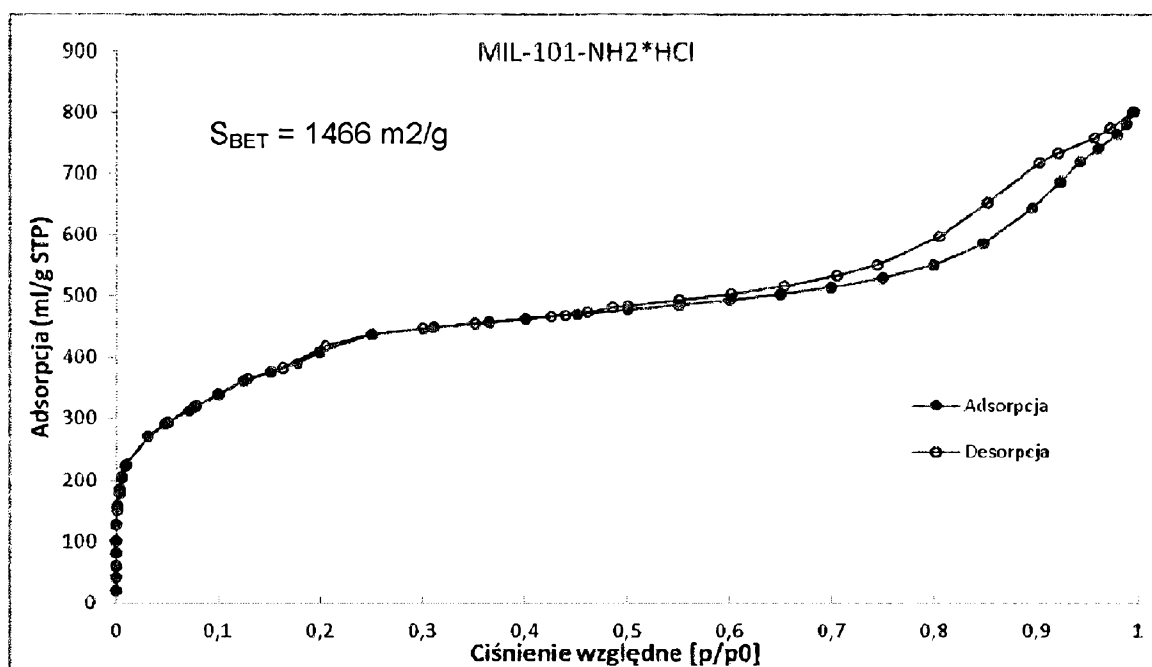


Fig. 3b

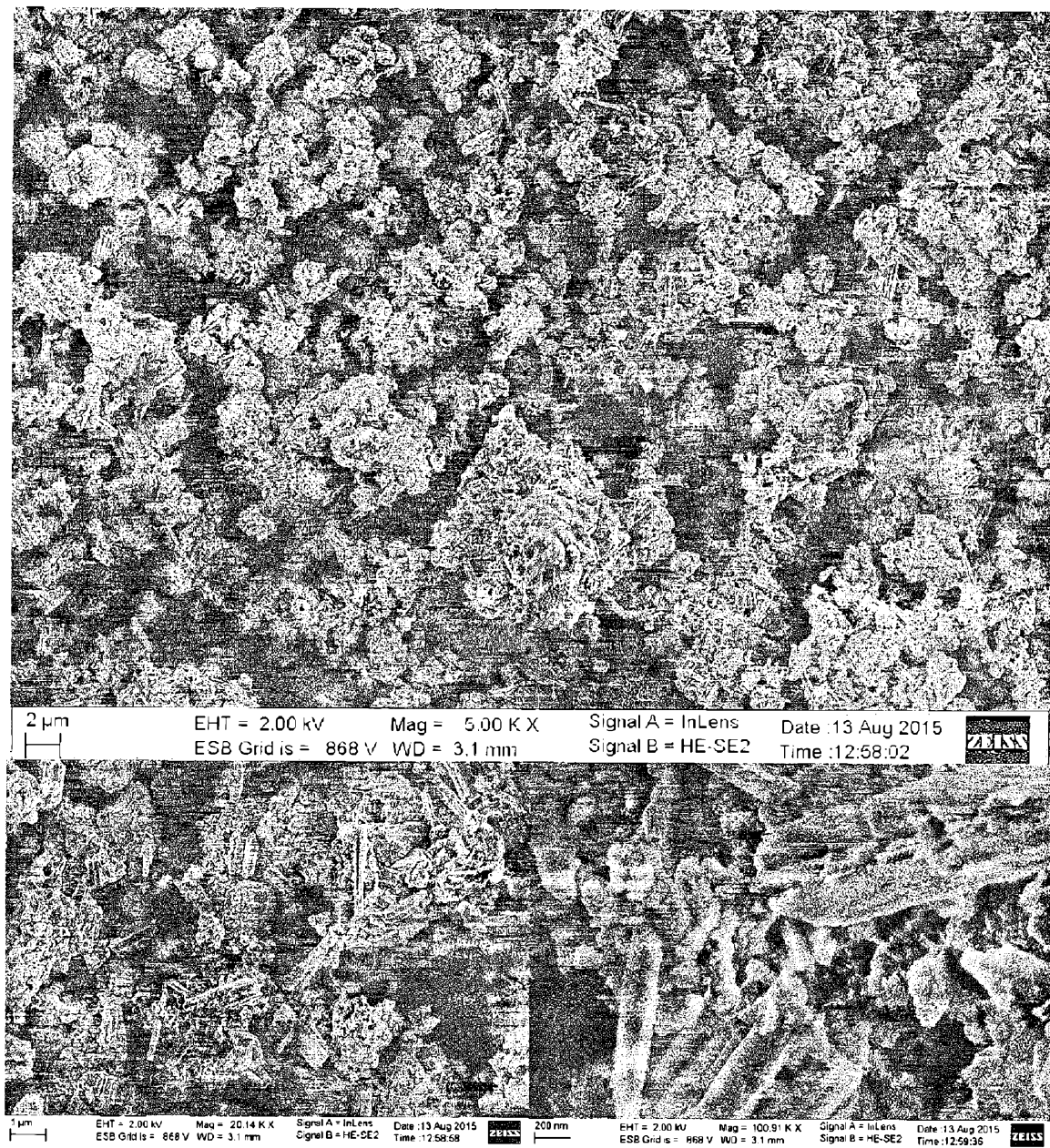


Fig. 3c

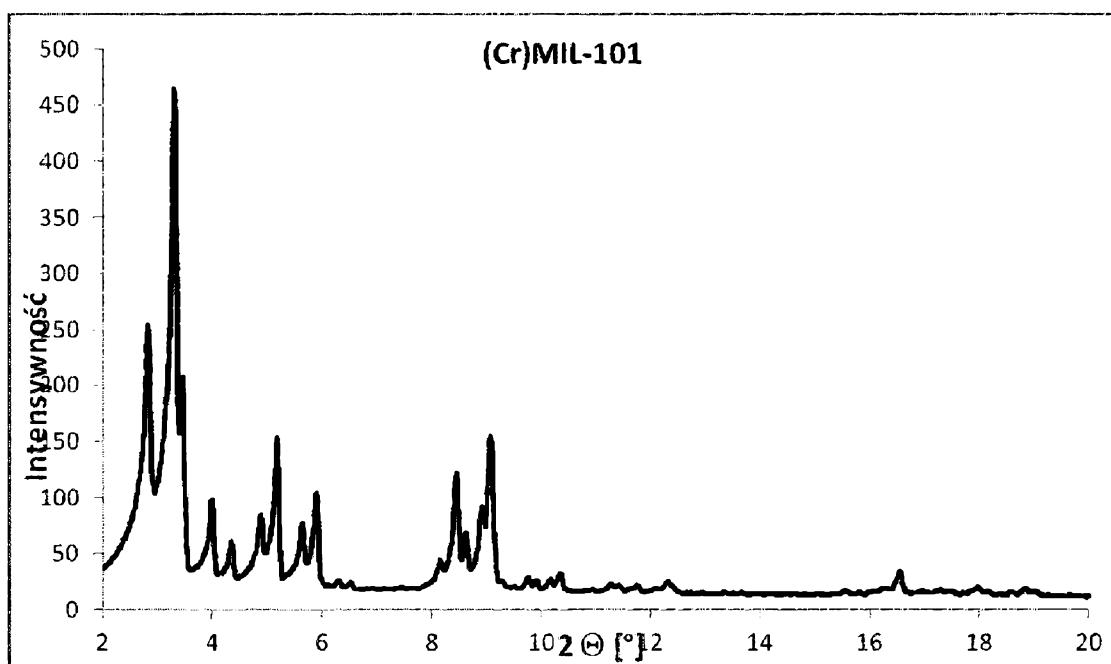


Fig. 4a

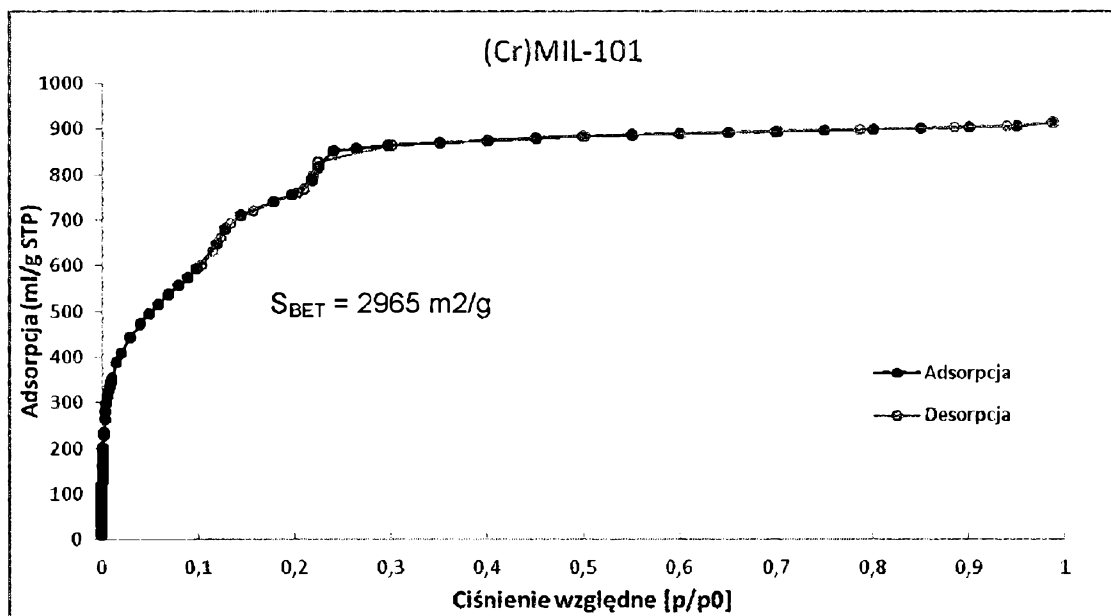


Fig. 4b

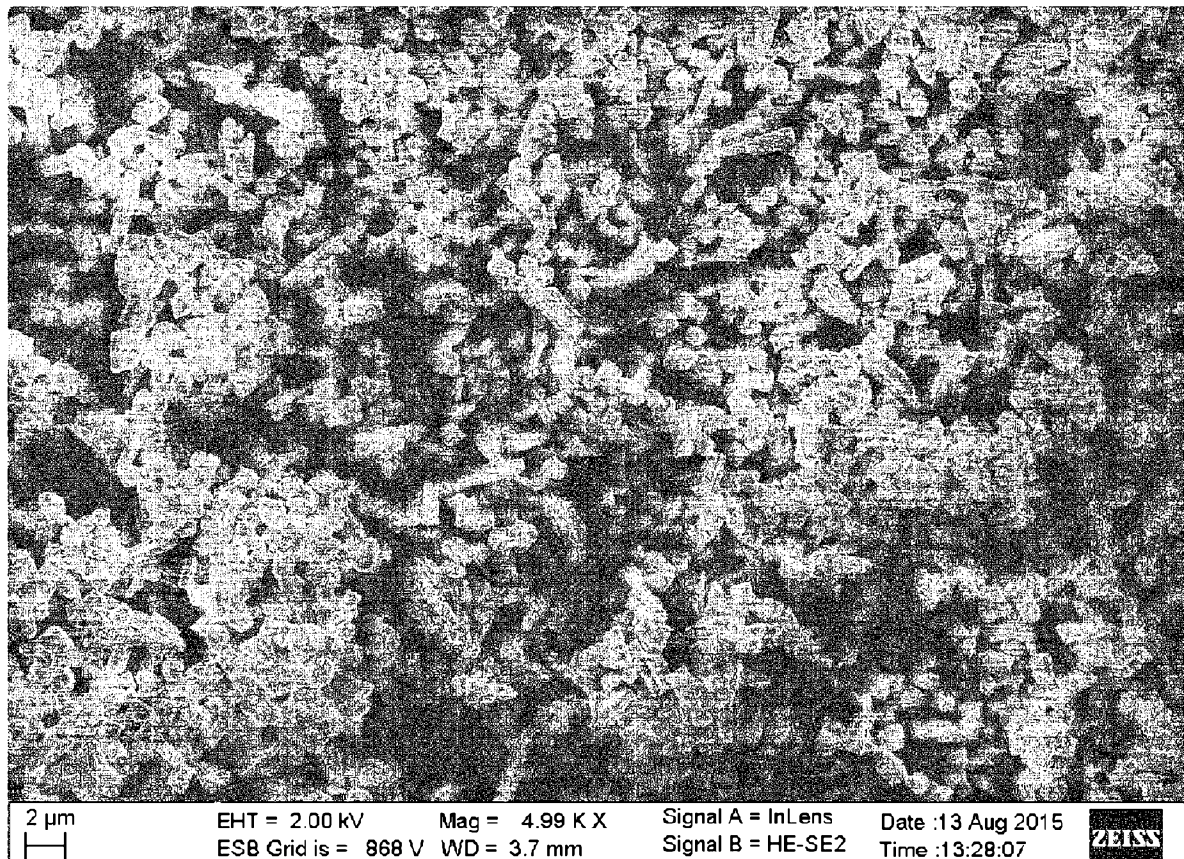


Fig. 4c

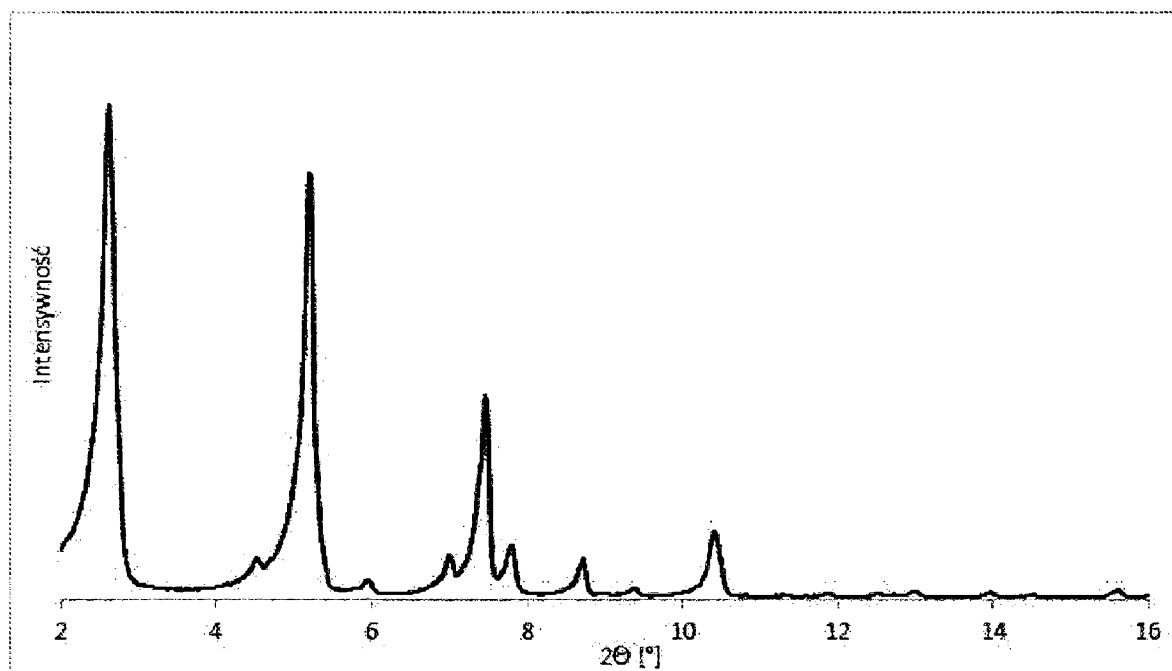


Fig. 5a

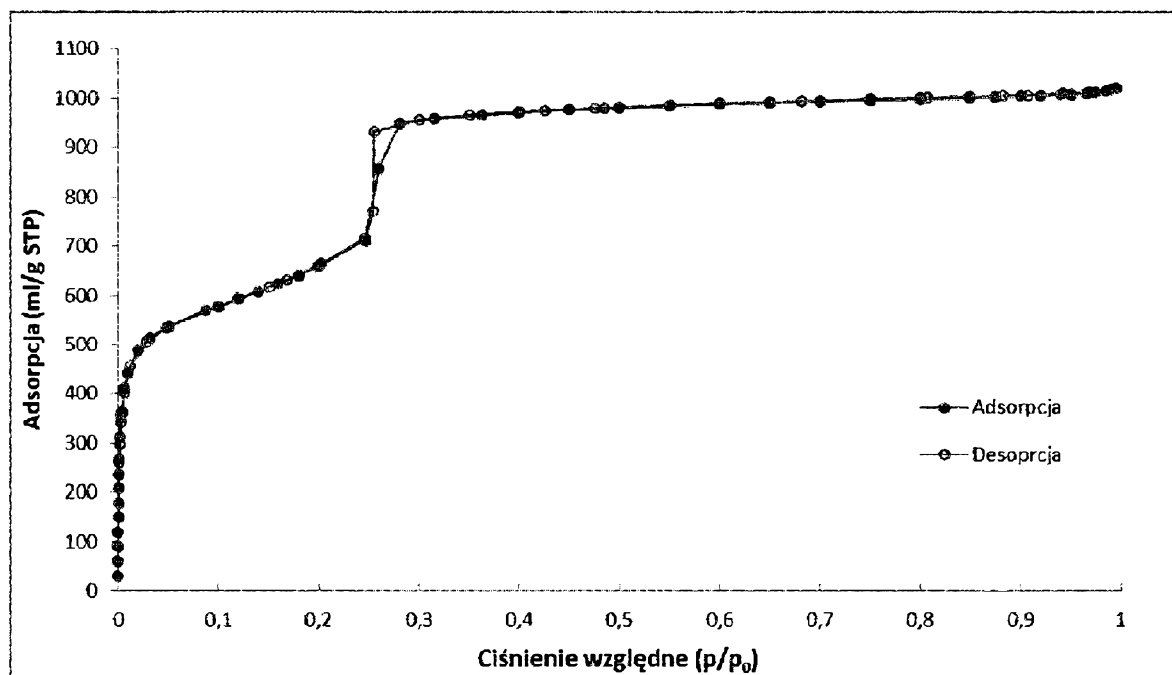


Fig. 5b

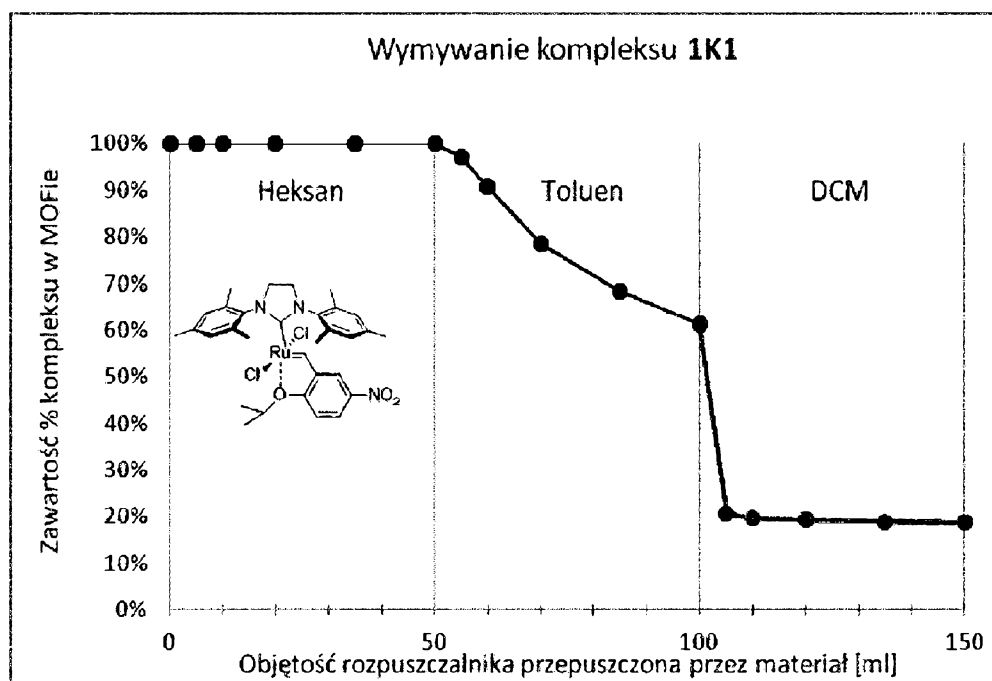


Fig. 6a

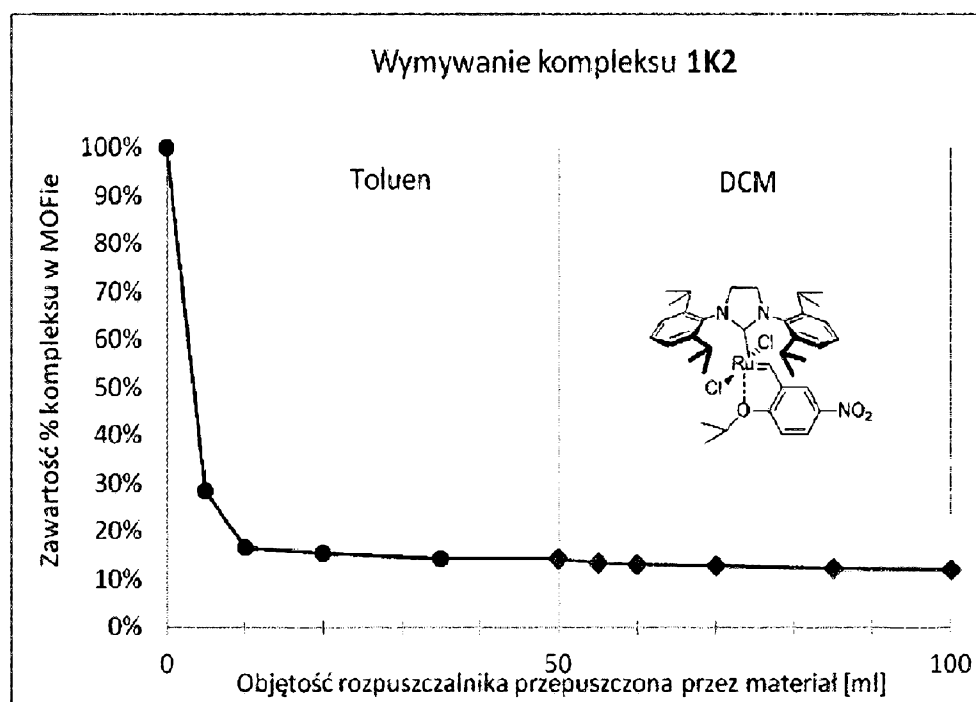


Fig. 6b

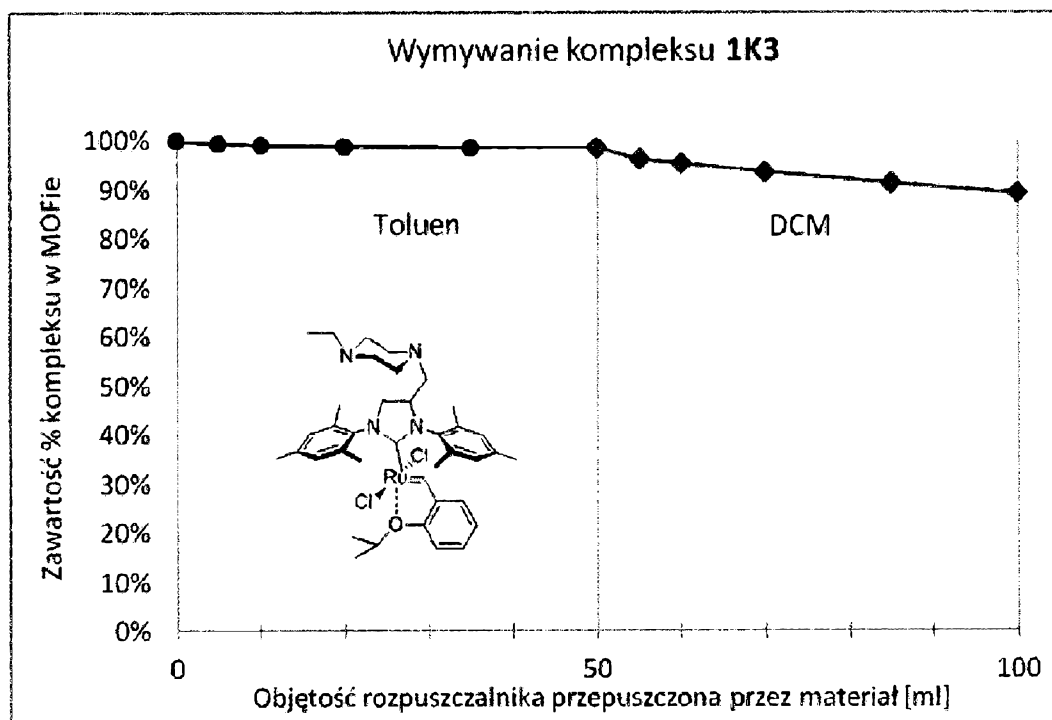


Fig. 6c

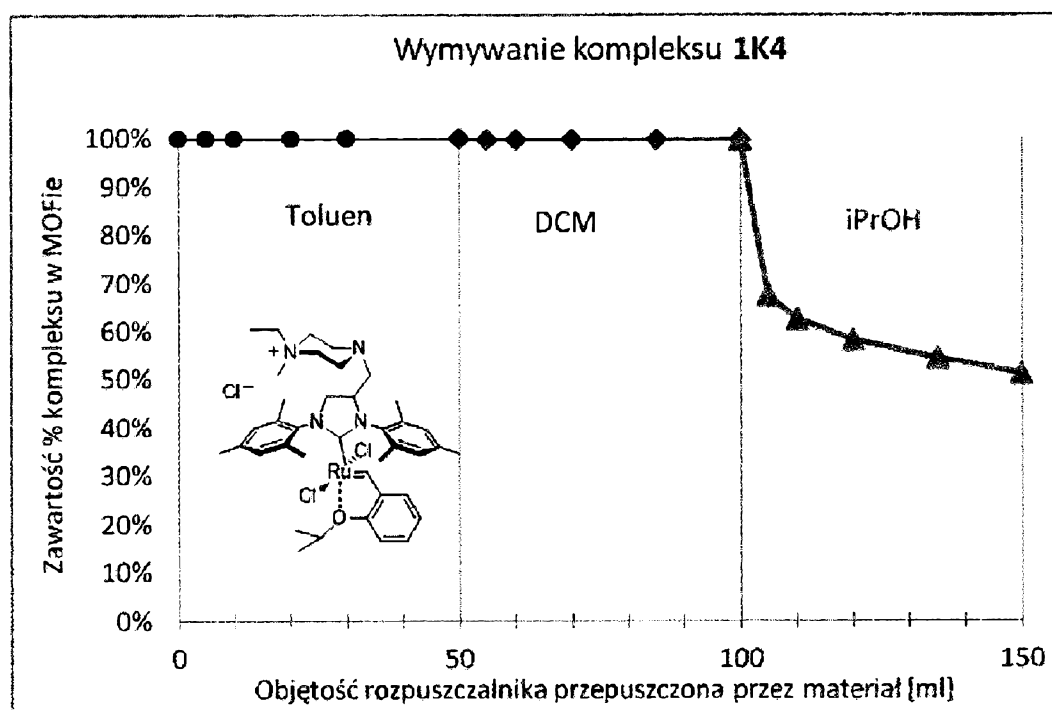


Fig. 6d

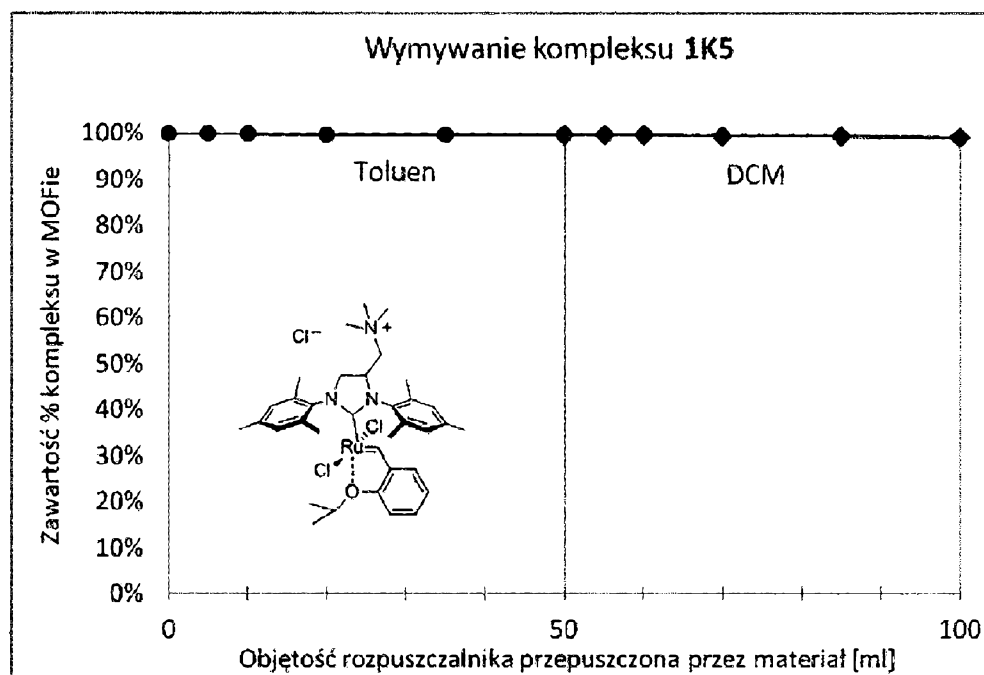


Fig. 6e

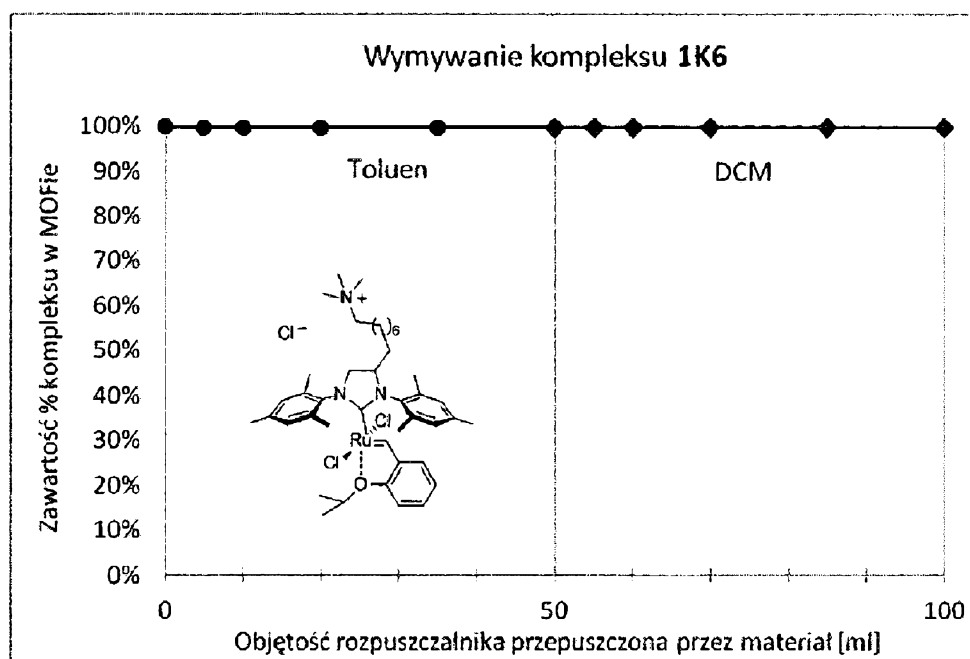


Fig. 6f

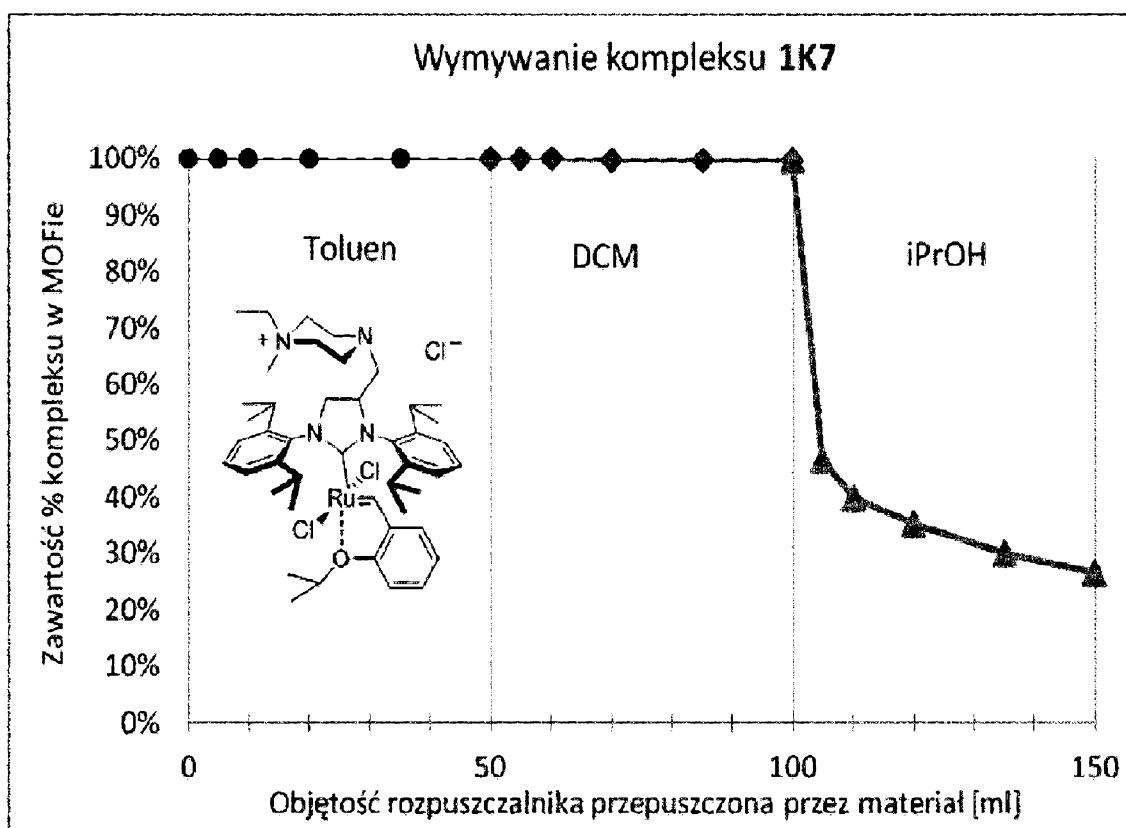


Fig. 6g

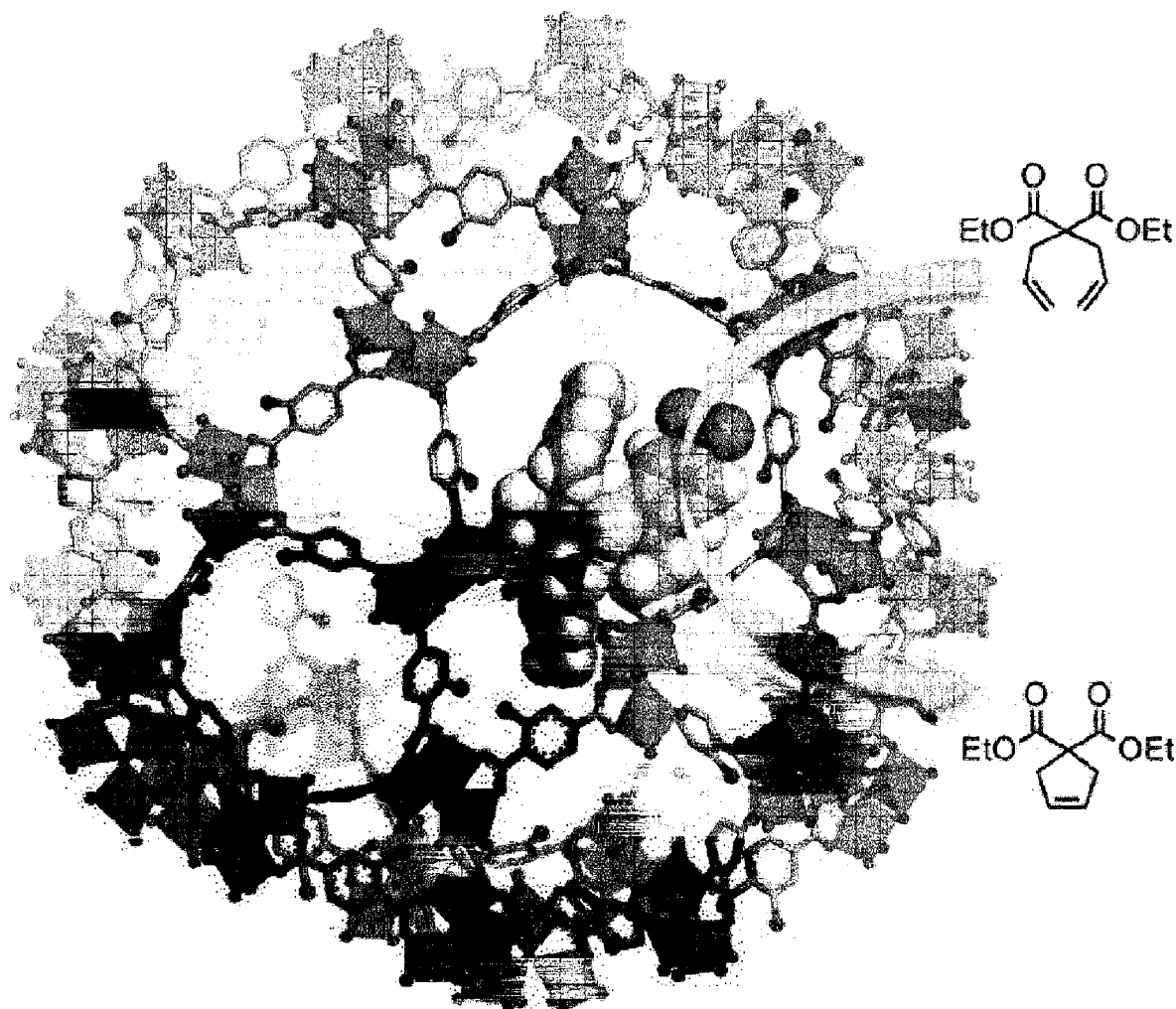


Fig. 7