



POLITECHNIKA RZESZOWSKA
im. Ignacego Łukasiewicza
WYDZIAŁ CHEMICZNY
Katedra Technologii i Materiałoznawstwa
Chemicznego



ROZPRAWA DOKTORSKA

Nowe układy katalityczne dla reakcji
epoksydów z bezwodnikami kwasowymi

mgr inż. Aleksandra Kawka

Promotor:

prof. dr hab. inż. Wiktor Bukowski

Promotor pomocniczy:

dr inż. Karol Bester

Rzeszów, 2025

Spis treści

1 Wykaz skrótów	7
2 Wprowadzenie	11
3 Część literaturowa.....	15
3.1 Związki epoksydowe – ogólna charakterystyka	15
3.2 Cykliczne bezwodniki kwasowe – ogólna charakterystyka.....	19
3.3 Ditlenek węgla jako surowiec w reakcjach chemicznych.....	21
3.4 Kopolimeryzacja epoksydów z cyklicznymi bezwodnikami kwasowymi.....	22
3.5 Reakcje epoksydów z ditlenkiem węgla	23
3.5.1 Reakcja kopolimeryzacji z otwarciem pierścienia epoksydowego	23
3.5.2 Cykloaddycja ditlenku węgla do epoksydów	24
3.6 Mechanizmy reakcji ROCOP z udziałem bezwodników kwasowych i CO ₂	26
3.7 Mechanizmy tworzenia cyklicznych węglanów	29
3.7.1 Reakcja inicjowana poprzez aktywację epoksydu	29
3.7.2 Reakcja inicjowana poprzez aktywację ditlenku węgla	31
3.7.3 Reakcja inicjowana poprzez jednoczesną aktywację obu substratów	32
3.8 Układy katalityczne stosowane w reakcjach związków epoksydowych z cyklicznymi bezwodnikami oraz ditlenkiem węgla	33
3.8.1 Układy katalityczne zawierające kompleksy z ligandami typu salen	33
3.8.1.1 Przykłady wykorzystania kompleksów salenowych w syntezie poliestrów z bezwodników kwasowych i związków epoksydowych.....	34
3.8.1.2 Przykłady wykorzystania kompleksów salenowych w syntezie poliwęglanów	36
3.8.2 Inne wybrane kompleksy metali stosowane jako katalizatory w reakcjach ROCOP z udziałem cyklicznych bezwodników kwasowych i związków epoksydowych	37
3.8.3 Inne wybrane kompleksy metali stosowane jako katalizatory reakcji ROCOP z udziałem ditlenku węgla i związków epoksydowych.....	39
3.9 Układy katalityczne dla reakcji cykloaddycji ditlenku węgla do związków epoksydowych	40
3.9.1 Homogeniczne kompleksy metali	41
3.9.1.1 Kompleksy metali z ligandami typu salen.....	41
3.9.1.2 Inne homogeniczne kompleksy metali	52
3.9.2 Organokatalizatory w reakcjach cykloaddycji ditlenku węgla do epoksydów	55
3.9.2.1 Halogenkowe sole amoniowe	56
3.9.2.2 Halogenki fosfoniowe.....	58
3.9.2.3 Sole pirydyniowe	59
3.9.2.4 Pochodne imidazolu i pirazolu	60

3.9.2.5	Układy złożone z organicznych soli i zasad	64
3.9.2.6	Organokatalizatory bogate w azot.....	66
3.9.2.7	Katalizatory typu HBDs.....	68
3.9.2.8	Układy niehalogenkowe.....	69
4	Cel i zakres pracy	73
5	Dyskusja wyników	75
5.1	Badania aktywności katalitycznej amino-bis(fenolanowych) kompleksów chromu(III) w reakcjach związków epoksydowych z bezwodnikiem ftalowym	75
5.2	Układy katalityczne dla reakcji cykloaddycji CO ₂ do epoksydów.....	87
5.2.1	Synteza ligandów salphenowych z funkcjami soli oniowych i ich kompleksów z jonami chromu(III).....	87
5.2.2	Testy katalityczne z udziałem salphenowych kompleksów chromu(III).....	91
5.2.3	Testy katalityczne z udziałem salphenowych ligandów	103
5.2.4	Synteza ligandów typu salan oraz wstępne testy katalityczne z ich użyciem.....	111
6	Część eksperymentalna	115
6.1	Surowce i odczynniki	115
6.2	Analizy.....	116
6.2.1	Spektroskopia ¹ H-NMR.....	116
6.2.2	Spektroskopia FTIR.....	116
6.2.3	Spektroskopia MALDI-TOF.....	116
6.2.4	Analiza GPC	116
6.2.5	Analiza DSC	117
6.2.6	Analiza termograwimetryczna	117
6.2.7	Oznaczenie temperatury topnienia.....	117
6.3	Syntezy	117
6.3.1	Procedura syntezy aldehydu 3,5-di- <i>tert</i> -butylosalicylowego A1	117
6.3.2	Procedura syntezy aldehydu 5- <i>tert</i> -butylosalicylowego A2	118
6.3.3	Procedura syntezy aldehydów salicylowych A3 i A4	118
6.3.4	Procedura syntezy 3-jodometylo-5- <i>tert</i> -butylo-2-hydroksybenzaldehydu A5	119
6.3.5	Procedura syntezy aldehydów salicylowych A6-A10	120
6.3.6	Procedura syntezy monoimin M1 i M2	122
6.3.7	Procedura syntezy salicylaldiimin S1-S3 i S6-S7.....	123
6.3.8	Procedura syntezy S4 i S5	125
6.3.9	Procedura syntezy S8 i S9	127
6.3.10	Procedura syntezy salphenowych kompleksów chromu(III) CrS1-CrS5 i CrS8.....	127
6.3.11	Synteza N,N'-ditosylo-1,2-fenyleneodiaminy Ts-OPD	130

6.3.12	Synteza N,N'-dimetylo-N,N'-ditosylo-1,2-fenylenodiaminy Me-Ts-OPD	131
6.3.13	Synteza N,N'-dimetylo-1,2-fenylenodiaminy Me-OPD	131
6.3.14	Synteza 2,4-di- <i>tert</i> -butylo-6-(hydroksymetylo)fenolu	131
6.3.15	Synteza 2-bromometylo-4,6-di- <i>tert</i> -butylofenolu	132
6.3.16	Synteza N,N'-bis(3,5-di- <i>tert</i> -butylosalicylideno)-1,2-cykloheksylodiaminy S10.....	132
6.3.17	Synteza N,N'-bis(3,5-di- <i>tert</i> -butylosalicylideno)-N,N'-dimetylo-1,2-cykloheksylodiaminy DAB1	133
6.3.18	Synteza N,N'-bis(2-aminometylo-4,6-di- <i>tert</i> -butylofenylo)-N,N'-dimetylo-1,2-etylenodiaminy DAB2	133
6.3.19	Synteza N,N'-bis(2-aminometylo-4,6-di- <i>tert</i> -butylofenylo)piperazyny DAB3.....	134
6.3.20	Synteza N,N'-bis(3,5-di- <i>tert</i> -butylosalicylideno)-N,N'-dimetylo-1,2-fenylenodiaminy DAB4	134
6.4	Testy katalityczne.....	135
6.4.1	Reakcje epoksydów z cyklicznymi bezwodnikami kwasowymi	135
6.4.2	Reakcje cykloaddycji ditlenku węgla do epoksydów.....	135
7	Podsumowanie	137
8	Literatura.....	141
9	Streszczenie	153
10	Abstract.....	157
11	Dorobek naukowy.....	161

1 Wykaz skrótów

ΔG_{tw} – energia swobodna Gibbsa

$\Delta H_{tw}^{\ominus}$ – standardowe ciepło tworzenia

2-MeTHF – 2-metylotetrahydrofuran

4-VCHO – tlenek 4-winylocykloheksenu

[AEim][Br] – bromek 1-(3-aminoetylo)-3-winyloimidazolu

[APbim][Br] – bromek 1-(3-aminopropylo)-3-butyloimidazolu

[APeim][Br] – bromek 1-(3-aminopropylo)-3-winyloimidazolu

[APmim][Br] – bromek 1-(3-aminopropylo)-3-metyloimidazolu

BF – bifenyl

[BnBim][Br] – bromek 1-benzylo-3-butyloimidazolu

BO – tlenek butylenu

BuImd – 1-butyloimidazol

[BzDMAP]Cl – chlorek 1-(benzylo)-4-(dimetyloamino)pirydyniowy

CCS – wychwytywanie i magazynowanie węgla (ang. *Carbon Capture and Storage*)

CCU – wychwytywanie i wykorzystywanie węgla (ang. *Carbon Capture and Utilization*)

CHC – węglan cykloheksenu

CHO – tlenek cykloheksenu

CPO – tlenek cyklopentenu

D – dyspersyjność

DBU – 1,8-diazabicyklo(5.4.0)undek-7-en

DC – węglan decylenu

DCM – dichlorometan

DFT – teoria funkcjonału gęstości (ang. *density functional theory*)

DGEBA – eter diglicydylowy bisfenolu A

DMAP – 4-(dimetyloamino)pirydyna

DMAP-Cl – chlorek 4-(dimetyloamino)pirydyniowy

DMF – N,N-dimetyloformamid

DMSO – dimetylosulfotlenek

DNP – anion 2,4-dinitrofenoksyłowy

DO – tlenek decylenu

DSC – skaningowa kalorymetria różnicowa (ang. *Differential Scanning Calorimetry*)

EB – 2,3-epoksybutan

EC – węglan etylenu

ECH – epichlorohydryna

ECHC – węglan epichlorohydryny

ee – nadmiar enancjomeryczny (ang. *enantiomeric excess*)

EO – tlenek etylenu

[EvimOH][Cl] – chlorek 3-(2-hydroksyetylo)-1-winylo-1-imidazol-3-iowy

FTIR – spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (ang. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

GL – glicydol

GPC – chromatografia żelowa (ang. *Gel Permeation Chromatography*)

HBDs – donory wiązań wodorowych (ang. *Hydrogen Bond Donors*)

HexO – tlenek heksylenu

HKR – hydrolityczny kinetyczny rozdział

HRMS – spektrometria mas o wysokiej rozdzielczości (ang. *High Resolution Mass Spectrometry*)

ICP-OES – spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ang. *Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*)

LO – tlenek limonenu

MA – bezwodnik maleinowy

mCPBA – kwas 3-chloronadbenzoesowy

MEK – butanon

Me-OPD – N,N'-dimetylo-1,2-fenylenodiamina

Me-Ts-OPD – N,N'-dimetylo-N,N'-ditosylo-1,2-fenyleneodiamina

M_n – liczbowo średnia masa molowa

MTBD – 7-metylo-1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dek-5-en

M_w – wagowo średnia masa molowa

N-Bn-DBU – N-benzyl-1,8-diazabicyklo(5.4.0)undek-7-en

NHC – N-heterocykliczny karben

N-Me-DBU – N-metylo-1,8-diazabicyklo(5.4.0)undek-7-en

NMR – spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (ang. *nuclear magnetic resonance*)

OctO – tlenek oktylenu

PA – bezwodnik ftalowy

PC – węglan propylenu

PGE – eter fenylowo-glicydyłowy

PGEC – węglan eteru fenylowo-glicydyłowego

PMDA – bezwodnik piromelitowy

PO – tlenek propylenu

PPh₃ – trifenylfosfina

ppm – części na milion (ang. *parts per million*)

[PPN][Cl] – chlorek bis(trifenylfosfino)iminiowy

[PPN][I] – jodek bis(trifenylfosfino)iminiowy

[PPN][NO₃] – azotan bis(trifenylfosfino)iminiowy

PTAT – tribromek fenylotrimetyloamoniowy

PVC – poli(chlorek winylu)

ROCOP – przemiana kopolimeryzacji z otwarciem pierścienia (ang. *ring-opening copolymerization*)

SA – bezwodnik bursztynowy

SO – tlenek styrenu

TBAB – bromek tetrabutylamoniowy

TBAI – jodek tetrabutylamonowy

TBD – 1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dek-5-en

*t*BuGE – eter *tert*-butylowo-glicydyłowy

TEA – trietyloamina

TG – analiza termograwimetryczna (ang. *Thermogravimetric Analysis*)

T_g – temperatura zeszklenia

THF – tetrahydrofuran

TMS – tetrametylosilan

TOF – częstotliwość cykli katalitycznych (ang. *turnover frequency*)

TON – liczba cykli katalitycznych (ang. *turnover number*)

Ts-OPD – N,N'-ditosylo-1,2-fenylendiamina

US EPA – Agencja Ochrony Środowiska (ang. *U.S. Environmental Protection Agency*)

2 Wprowadzenie

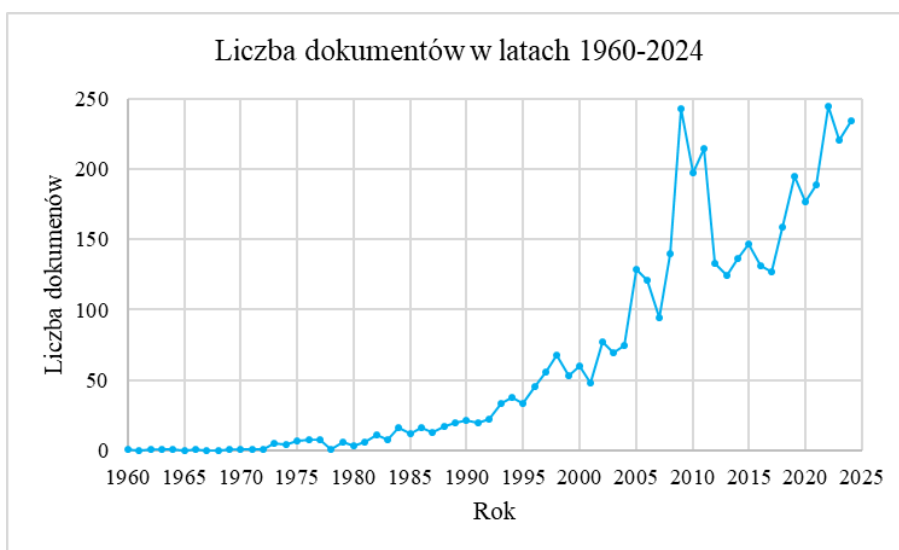
Tworzywa polimerowe znajdują współcześnie zastosowanie niemal w każdej dziedzinie życia. Niestety, intensywna produkcja i konsumpcja polimerów syntetycznych, razem z wciąż rosnącym zapotrzebowaniem na paliwa, przyczynia się do narastających problemów środowiskowych, takich jak nadmierna eksploatacja surowców kopalnych, trudności związane z utylizacją odpadów oraz emisja gazów cieplarnianych. Monomery wykorzystywane do syntezy polimerów są zazwyczaj pozyskiwane z nieodnawialnych źródeł, a same procesy produkcyjne są często wysoce energochłonne, co dodatkowo potęguje emisję CO₂ do atmosfery.

W ostatnich dekadach obserwuje się drastyczny wzrost stężenia CO₂ w atmosferze, co przyczynia się do nasilenia globalnych zmian klimatycznych. W związku z tym, coraz większy nacisk kładzie się na rozwój technologii umożliwiających nie tylko wychwytywanie i magazynowanie tego gazu ale również jego przekształcanie w wartościowe produkty chemiczne. Pomimo jego dużej stabilności termodynamicznej i kinetycznej, możliwa jest efektywna konwersja CO₂ w reakcjach z udziałem wysokoenergetycznych substratów. Jedną z takich przemian chemicznych jest reakcja cykloaddycji CO₂ do związków epoksydowych, prowadząca do otrzymywania cyklicznych węglanów lub alifatycznych poliwęglanów, będąca w ostatnich kilku dekadach w polu zainteresowania wielu grup badawczych na całym świecie. Produkty tej reakcji znajdują zastosowanie, m.in., jako prekursory polimerów, składniki elektrolitów, czy półprodukty chemiczne. Co istotne, takie podejście stanowi bezpieczną i bardziej zrównoważoną alternatywę dla tradycyjnych metod syntezy cyklicznych węglanów z wykorzystaniem toksycznego fosgeny.

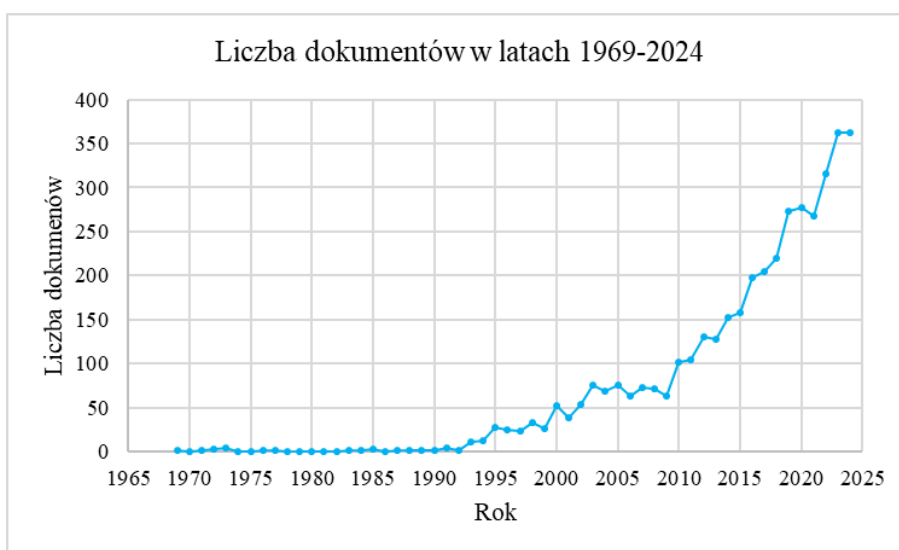
Równolegle rozwijane są prace w zakresie reakcji kopolimeryzacji z otwarciem pierścienia (ROCOP, ang. *Ring-Opening Copolymerization*) z udziałem epoksydów i cyklicznych bezwodników kwasowych, jako alternatywnej metody otrzymywania poliestrów. Reakcja ta pozwala na otrzymywanie poliestrów przy znacznie niższym zużyciu energii niż klasyczne reakcje polikondensacji, a ponadto cechuje się 100% ekonomią atomową, co istotnie redukuje wpływ na środowisko. Wariantem tej reakcji jest wykorzystanie ditlenku węgla w roli bezwodnika w wyniku czego powstają alifatyczne poliwęglany. Możliwa jest również terpolimeryzacja epoksydów z CO₂ i cyklicznymi bezwodnikami prowadząca do polimerów zawierających równocześnie ugrupowania poliwęglanowe i poliestrowe.

Zarówno w przypadku wspomnianych reakcji ROCOP, jak i cykloaddycji CO₂ do epoksydów, kluczową rolę w efektywnym przebiegu procesu odgrywa odpowiedni katalizator. Obecnie najbardziej obiecujące układy katalityczne stosowane w tych reakcjach bazują na

kompleksach metali, takich jak np. glin(III), chrom(III), czy kobalt(III), z polikleszczowymi ligandami zawierającymi funkcje donorowe w postaci atomów tlenu i/lub azotu. W przypadku reakcji cykloaddycji efektywnymi katalizatorami są to również różne organokatalizatory (np. sole amoniowe, pirydyniowe, związki bogate w azot czy układy niehalogenkowe). Pomimo niewątpliwie dużego postępu dokonanego w ostatnich dekadach w zakresie rozwoju katalizatorów dla wymienionych reakcji, nadal kontynuowane są badania nad poszukiwaniem nowych, bardziej efektywnych i selektywnych układów katalitycznych dla wymienionych przemian. Dowodem tego są wciąż licznie ukazujące się publikacje poświęcone temu zagadnieniu indeksowane w najważniejszych bazach literaturowych (Rys. 2.1 i Rys. 2.2) [1].



Rysunek 2.1. Wykres przedstawiający liczbę dokumentów o tematyce reakcji ROCOP w latach 1960-2024 z bazy Scopus.



Rysunek 2.2. Wykres przedstawiający liczbę dokumentów o tematyce reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów w latach 1969-2024 z bazy Scopus.

W ramach części literaturowej niniejszej pracy doktorskiej dokonano przeglądu literatury z zakresu układów katalitycznych dla reakcji ROCOP z udziałem związków epoksydowych i bezwodników kwasowych oraz reakcji cykloaddycji ditlenku węgla do epoksydów.

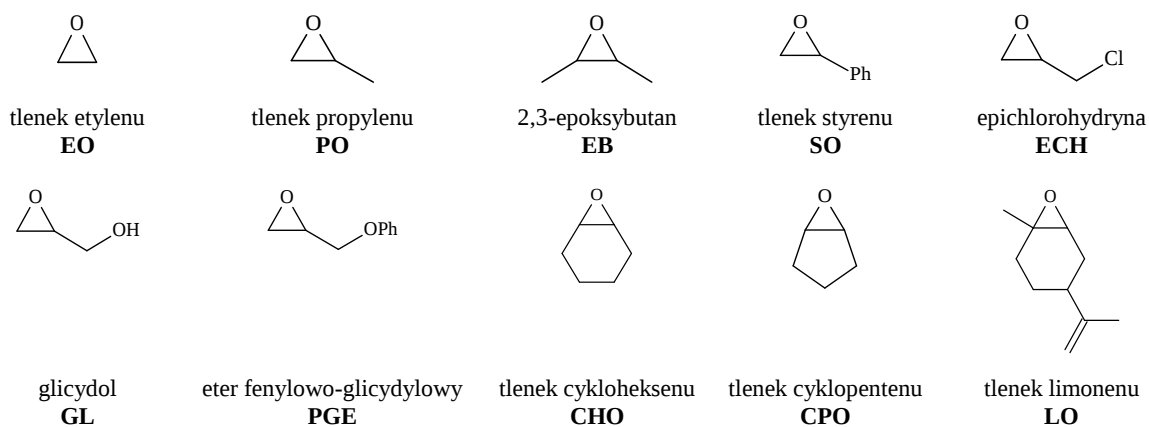
W ramach części doświadczalnej podjęto próby katalityczne z wykorzystaniem amino-bis(fenolanowych) kompleksów chromu(III) zsyntezowanych wcześniej w Katedrze Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej, w modelowej reakcji ROCOP oraz zsyntezowano i scharakteryzowano serię siedmiu sfunkcjonalizowanych ligandów typu salphen i ich kompleksów chromu(III), a także serię czterech związków typu salan. Zsyntezowane związki przebadano pod kątem ich potencjalnej aktywności katalitycznej w modelowych reakcjach cykloaddycji ditlenku węgla do związków epoksydowych.

Część eksperymentalną pracy poświęcono spisowi surowców i odczynników, wykonywanych analiz, opisowi przeprowadzonych syntez oraz procedurom testów katalitycznych dla obu typów reakcji.

3 Część literaturowa

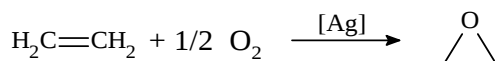
3.1 Związki epoksydowe – ogólna charakterystyka

Związki epoksydowe, nazywane również epitlenkami lub oksiranami, stanowią ważną grupę pochodnych organicznych, które zawierają jako charakterystyczny element strukturalny trójcłonowy, nasycony pierścień utworzony przez atom tlenu i dwa atomy węgla. Pierścień ten, nazywany pierścieniem epoksydowym (grupą epoksydową), może być zlokalizowany na końcu łańcucha węglowego lub wewnątrz takiego łańcucha, a także może być połączony z innym pierścieniem alicyklicznym. W pierwszym przypadku jeden z atomów węgla połączony jest z dwoma atomami wodoru, w pozostałych zaś z jedną lub dwoma grupami węglowodorowymi. Na Rys. 3.1 przedstawiono struktury przykładowych związków epoksydowych.



Rysunek 3.1. Struktury przykładowych związków epoksydowych.

Najprostszym przedstawicielem związków epoksydowych jest tlenek etylenu (EO), zwany też oksiranem. Związek ten otrzymywany jest na skalę przemysłową w procesie bezpośredniego utlenienia etylenu powietrzem lub tlenem w fazie gazowej wobec katalizatora srebrowego (Rys. 3.2; produkcja EO w 2022 r. wyniosła ok. 31,6 mln ton). EO w zdecydowanej większości przerabiany jest w procesie hydratacji na glikol etylenowy. Stanowi również surowiec do produkcji wyższych glikoli i różnych polioli [2].

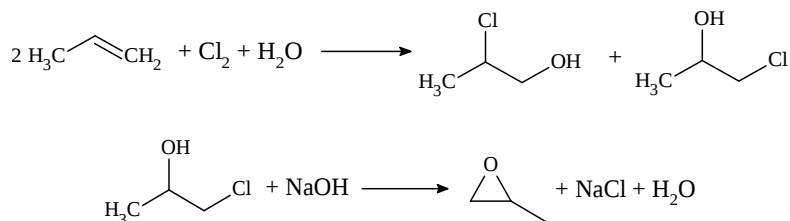


Rysunek 3.2. Schemat reakcji otrzymywania tlenku etylenu.

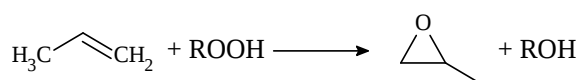
Drugim pod względem ważności technicznej epoksydem jest tlenek propylenu (PO), tj. metylooksiran, który jest produkowany w skali przemysłowej tzw. metodą chlorową, poprzez chlorohydryny propylenu, oraz w procesach epoksydacji, z wykorzystaniem nadtlenuków organicznych, nadtlenu wodoru lub kwasu nadoctowego (Rys. 3.3) [3]. Sumaryczna produkcja

PO w 2020 roku wyniosła ok. 11,2 mln. Bezpośrednie metody utlenienia propylenu do tlenku propylenu jak dotychczas nie zostały wdrożone w przemyśle. Tlenek propylenu w większości przerabiany jest na glikole propylenowe.

Metoda chlorowa:

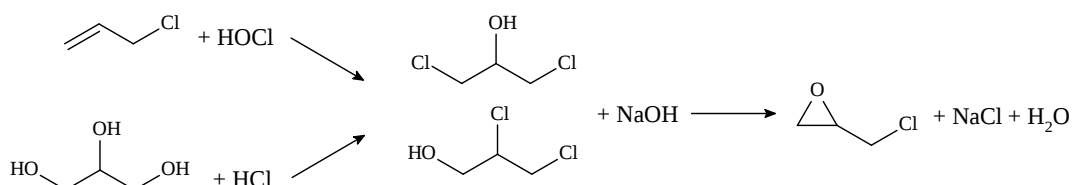


Epoksydacja:



Rysunek 3.3. Schematy reakcji otrzymywania tlenku propylenu.

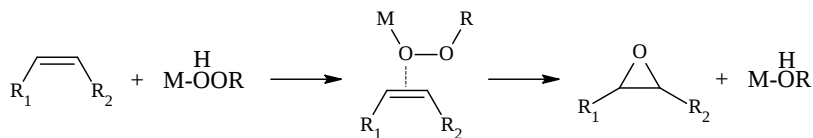
Trzecim, wielkotonażowym związkiem epoksydowym jest epichlorohydryna, która wytwarzana jest w większości metodą chlorohydrynową w dwuetapowej przemianie wychodząc z chlorku allilu (Rys. 3.4). Niedawno wdrożono również wytwarzanie chlorohydryn w wyniku hydrochlorowania gliceryny (Rys. 3.4) otrzymywanej jako koprodukt przy produkcji biodiesla. Większość epichlorohydryny wykorzystywana jest w przemyśle jako surowiec do produkcji różnych odmian żywic epoksydowych.



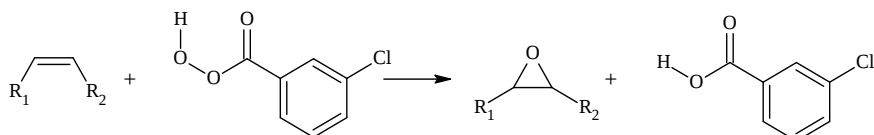
Rysunek 3.4. Schemat otrzymywania epichlorohydryny.

W skali laboratoryjnej związki epoksydowe syntezuje się najczęściej albo poprzez chlorohydryny, które wytwarza się z odpowiednich olefin w reakcji z chlorem w środowisku alkalicznym, a następnie poddaje dehydrochlorowaniu z zamknięciem pierścienia epoksydowego, albo w wyniku bezpośredniej reakcji epoksydacji związkami nadtlenowymi. W przypadku reakcji ze związkami nadtlenowymi stosuje się dwa podejścia. Epoksydacja z użyciem wodoronadtlenków alkilowych (ROOH) i nadtlenku wodoru wymaga, do efektywnego przebiegu, obecności katalizatora (np. pochodnych Mo, W, Ti), który umożliwia wytworzenie aktywnego kompleksu M-O(H)OR, będącego bezpośrednim czynnikiem epoksydującym (Rys. 3.5) [4,5]. Z kolei stosując jako utleniacz organiczne kwasy nadtlenowe,

takie jak na przykład kwas 3-chloronadbenzoesowy (*m*CPBA), możliwa jest efektywna epoksydacja bez udziału dodatkowego katalizatora (Rys. 3.6) [6].



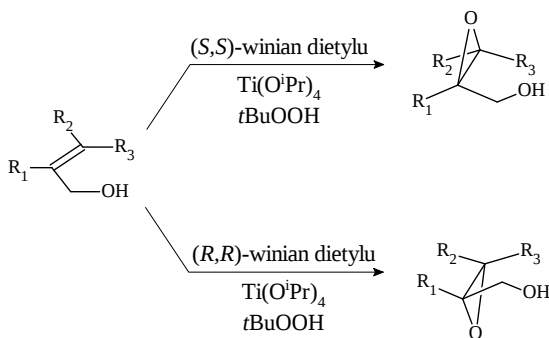
Rysunek 3.5. Reakcja syntezy epoksydów z alkenów z użyciem wodoronadtlenku alkilu i metalicznego katalizatora.



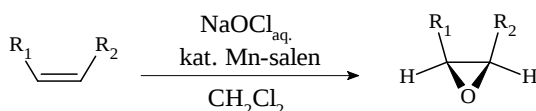
Rysunek 3.6. Reakcja syntezy epoksydów z alkenów z użyciem *m*CPBA.

Chiralne związki epoksydowe można otrzymać enancjoselektywnie z prochiralnych alkenów, stosując chiralne kompleksy metali. Wyróżnić tutaj można reakcję epoksydacji Sharplessa, w której otrzymuje się 2,3-epoksyalkohole z pierwszorzędowych i drugorzędowych alkoholi allylowych wobec kompleksu tytanu z chiralnym winianem dietylu (Rys. 3.7) [7-9] oraz epoksydację Jacobsena-Katsuki w obecności chiralnych salenowych kompleksów manganu(III), która umożliwia enancjoselektywną epoksydację *cis*-podstawionych alkenów (Rys. 3.7) [10-12].

Epoksydacja Sharplessa



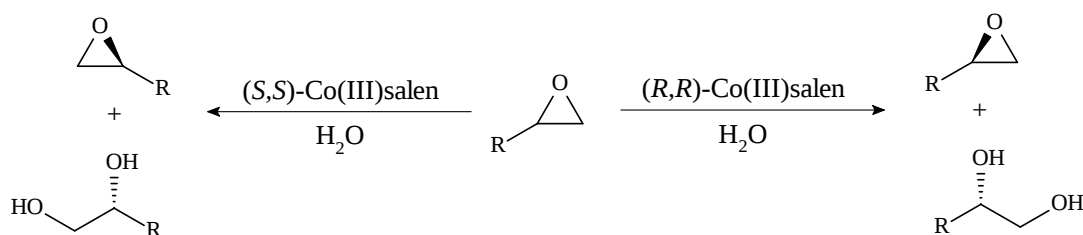
Epoksydacja Jacobsena-Katsuki



Rysunek 3.7. Schemat reakcji epoksydacji Sharplessa i Jacobsena-Katsuki.

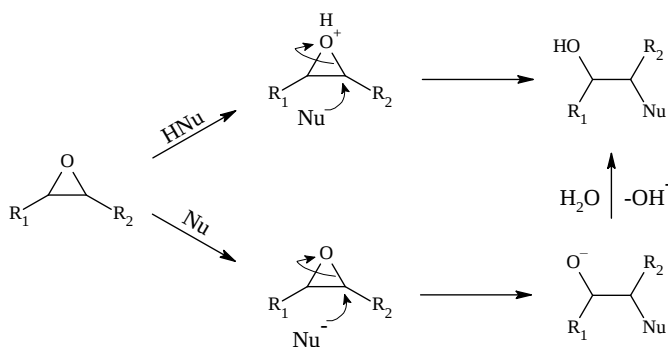
Liczne enancjomerycznie czyste związki epoksydowe są dostępne jako produkty handlowe dzięki technologii hydrolitycznego kinetycznego rozdziału (HKR) terminalnych epoksydów

opracowanej przez Jacobsena, wykorzystującej chiralny salenowy kompleks kobaltu(III) (Rys. 3.8) [13-15].



Rysunek 3.8. Synteza enancjomerycznie czystych epoksydów metodą HKR.

Związki epoksydowe jako trójcłonowe, nasycone związki heterocykliczne, pod względem strukturalnym należą do klasy eterów cyklicznych. Jednakże, ze względu na silne naprężenia występujące w trójcłonowym pierścieniu, epoksydy różnią się znacząco pod względem reaktywności od wyższych homologów cyklicznych, a także od klasycznych eterów liniowych. Epoksydy łatwo ulegają reakcjom z otwarciem pierścienia epoksydowego, reagując z szeroką gamą nukleofilów, takich jak np. woda, alkohole, kwasy karboksylowe, aminy, tiole, czy halogenowodory. Otwarcie pierścienia epoksydowego zwykle przebiega zgodnie z mechanizmem S_N2 i zachodzi preferencyjnie w wyniku ataku nukleofila na mniej podstawiony atom węgla (Rys. 3.9, ścieżka pierwsza). Niemniej jednak, udział powstających regioizomerów zależy od wielu czynników, w tym od struktury związku epoksydowego i reagenta nukleofilowego, zastosowanego katalizatora oraz środowiska reakcji [16]. Obecność silnych kwasów protonowych lub aprotonowych jako katalizatorów zwiększa prawdopodobieństwo tworzenia mniej uprzywilejowanego sterycznie regioizomeru.



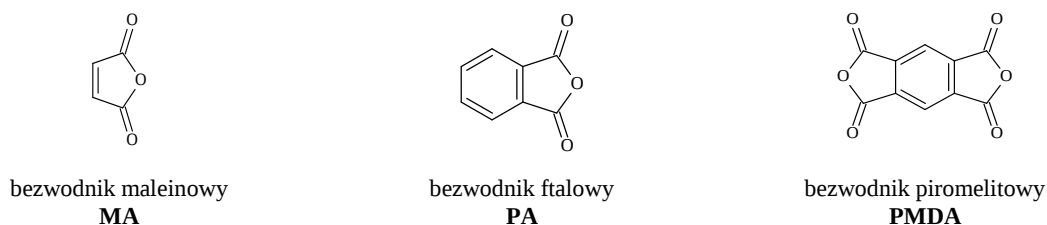
Rysunek 3.9. Kierunki otwarcia pierścienia epoksydowego.

Dzięki łatwej dostępności i wysokiej reaktywności, związki epoksydowe są nie tylko ważnymi substratami wykorzystywanymi w przemyśle do syntezy glikoli, eterów glikoli, produktów oksyetylenowania i oksypropylenowania, czy żywic epoksydowych, ale również są często wykorzystywanymi blokami budulcowymi w syntezie organicznej [17]. W ostatnim czasie wiele uwagi poświęca się również badaniom katalitycznym w zakresie reakcji związków

epoksydowych z cyklicznymi bezwodnikami kwasowymi oraz ditlenkiem węgla, będących źródłem poliestrów, poliwęglanów, czy cyklicznych węglanów, które omówione zostaną w kolejnych rozdziałach.

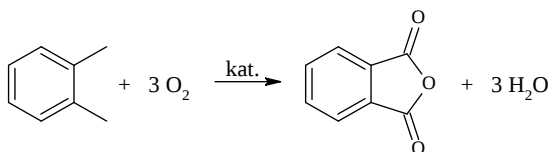
3.2 Cykliczne bezwodniki kwasowe – ogólna charakterystyka

Cykliczne bezwodniki kwasowe to ważna grupa związków organicznych, które powstają w wyniku wewnątrzcząsteczkowej kondensacji dwóch grup karboksylowych obecnych w cząsteczce odpowiedniego kwasu dikarboksylowego, przebiegającej z eliminacją cząsteczki wody i prowadzącej do utworzenia pierścienia, pięcio- (najczęściej) lub sześcioczłonowego z dwiema grupami karbonyłowymi oddzielonymi od siebie atomem tlenu. Dzięki takiej budowie związki te wykazują wysoką reaktywność, co przekłada się na ich znaczenie praktyczne jako surowca do produkcji estrów i poliestrów. Na Rys. 3.10 przedstawiono przykłady bezwodników cyklicznych o dużym znaczeniu przemysłowym.



Rysunek 3.10. Bezwodnik maleinowy, ftalowy i piromelitowy.

Najważniejszym technicznie cyklicznym bezwodnikiem jest bezwodnik kwasu ftalowego, zwany bezwodnikiem ftalowym (PA) (Rys. 3.10) [18]. Do 1960 roku PA otrzymywany był prawie wyłącznie w procesie katalitycznego utleniania naftalenu. W późniejszych latach metoda ta została stopniowo zastąpiona przez proces wykorzystujący reakcję katalitycznego utleniania o-ksylenu (Rys. 3.11). W 2024 roku produkcja PA wyniosła ok. 7 mln ton.



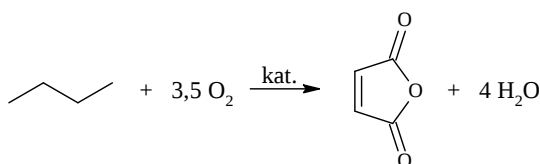
Rysunek 3.11. Schemat otrzymywania PA z o-ksylenu.

Okolo połowa produkowanego bezwodnika ftalowego wykorzystywana jest w produkcji plastyfikatorów estrowych na potrzeby tworzyw polimerowych (takich jak np. PVC). PA jest też surowcem do produkcji nienasyconych żywic poliestrowych i żywic alkidowych. Stosowny jest także, jako prekursor w syntezie niektórych barwników.

Drugim co do ważności technicznej cyklicznym bezwodnikiem jest bezwodnik kwasu maleinowego (MA) (Rys. 3.10). Wyróżnia się wysoką reaktywnością, ze względu na obecność

grupy bezwodnikowej oraz wiązania podwójnego. Stanowi substrat w licznych reakcjach, takich jak na przykład estryfikacja, polimeryzacja, kopolimeryzacja, czy uwodornienie [19].

Bezwodnik maleinowy jest wytwarzany na skalę przemysłową w przeważającej mierze w procesie katalitycznego utleniania *n*-butanu. Dawniej główną metodą produkcji MA stanowił proces utleniania benzenu. Ze względów ekonomicznych i ekologicznych proces ten jest obecnie stosowany w ograniczonym stopniu. (Rys. 3.12) W 2023 roku produkcja wyniosła ok. 3,75 mln ton.

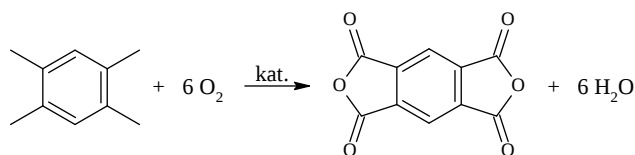


Rysunek 3.12. Reakcja otrzymywania MA z *n*-butanu.

MA jest kluczowym składnikiem w syntezie nienasyconych żywic poliestrowych. Dodatkowo jest surowcem do produkcji tetrahydrofuranu, γ -butyrolaktonu, 1,4-butanodiolu, kwasów fumarowego i bursztynowego, agrochemikaliów i plastyfikatorów. Stosowany jest również do produkcji związków posiadających charakter powierzchniowo czynny.

Duże znaczenie techniczne posiada również bezwodnik piromelitowy (PMDA) (Rys. 3.10). Dzięki obecności w swojej strukturze czterech grup karbonylowych, PMDA wykazuje wysoką reaktywność, szczególnie w reakcjach z nukleofilami, co czyni go wszechstronnym związkiem w syntezie chemicznej.

Bezwodnik piromelitowy jest otrzymywany na skalę przemysłową poprzez utlenianie aromatycznego związku wielopierścieniowego – durenu, czyli 1,2,4,5-tetrametylobenzenu. Proces ten przebiega w obecności tlenu i katalizatorów w wysokiej temperaturze (300-400°C). Utlenianie prowadzi do powstania kwasu piromelitowego, który następnie jest odwadniany, najczęściej w kontrolowanych warunkach termicznych, do postaci bezwodnika (Rys. 3.13) [20].



Rysunek 3.13. Reakcja otrzymywania PMDA z durenu.

Bezwodnik piromelitowy jest związkiem chemicznym o wielu unikalnych zastosowaniach. Ze względu na cenę są to jednak głównie zastosowania specjalistyczne. Wykorzystuje się go, między innymi, do wytwarzania żywic poliimidowych, wytrzymujących ekstremalne

temperatury i obciążenia mechaniczne, znajdujących zastosowanie w przemyśle lotniczym, motoryzacyjnym i elektronicznym.

3.3 Ditlenek węgla jako surowiec w reakcjach chemicznych

Wzrastający poziom gazów cieplarnianych w atmosferze, w tym ditlenku węgla, istotnie przyczynia się do zmian klimatycznych. Jak wynika z raportu Agencji Ochrony Środowiska (US EPA, ang. *U.S. Environmental Protection Agency*) w samym USA, emisja tylko ditlenku węgla odpowiada za 80% emitowanych gazów cieplarnianych (dane na 2022 rok) [21]. Wzrost stężenia ditlenku węgla w atmosferze (ok. 1010 ton/rok lub znacznie ponad 2 ppm/rok) stanowi więc niewątpliwie główną przyczynę wzrostu średniej globalnej temperatury [22], wzrostu kwasowości wód morskich oraz poziomu morza (ok. 4,5 mm/rok) [23]. Wszystkie te zmiany wpływają na występowanie coraz częstszych ekstremalnych zjawisk pogodowych, takich jak susze i powodzie, które wpływają niewątpliwie na coroczne plony, prowadzą do licznych strat materialnych, czy wręcz stwarzają zagrożenie dla ludzkiego życia [24,25].

Aby przeciwdziałać szybko rosnącej antropogenicznej emisji CO₂ do atmosfery zostało opracowanych wiele koncepcji, które obejmują wychwytywanie i magazynowanie węgla (CCS, ang. *Carbon Capture and Storage*) i wychwytywanie i wykorzystywanie węgla (CCU, ang. *Carbon Capture and Utilization*). Technologie CCS to metody wymagające dużych nakładów energii, polegające na wtłaczaniu ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych do wyeksploatowanych złóż ropy i gazu. Przechwytywanie ditlenku węgla obecnego w atmosferze i jego konwersja w użyteczne chemikalia, w tym paliwa, polimery i związki małowczątkowe, wzbudza obecnie wiele uwagi, zarówno w środowisku naukowym, jak i w przemyśle chemicznym [26-28].

Wykorzystanie CO₂ jako surowca w syntezach chemicznych jest szczególnie atrakcyjne z kilku powodów. Ditlenek węgla jest to substancja niepalna, nietoksyczna, tania, a także stanowiąca niewątpliwie odnawialne źródło węgla. Zastosowanie CO₂ jako bloku budulcowego C1 w syntezach chemicznych jest jednak utrudnione z powodu jego wysokiej stabilności termodynamicznej oraz małej reaktywności. CO₂ charakteryzuje się niskim standardowym ciepłem tworzenia ($\Delta H_{tw}^{\ominus} = -394 \text{ kJ/mol}$) oraz niską energią swobodną Gibbsa ($\Delta G_{tw} = -395 \text{ kJ/mol}$) [29]. Ze względu na niską reaktywność CO₂, jego zastosowanie jako surowca w syntezach organicznych często wymaga dużych nakładów energii, co przy obecnych metodach jej wytwarzania, może prowadzić do generowania większej ilości CO₂, niż zużywałoby się w odpowiednich przemianach chemicznych. Dlatego też zaleca się, aby w syntezach z udziałem CO₂ stosować reagenty charakteryzujące się wysoką energią

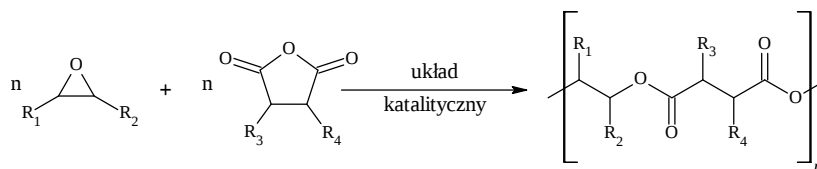
swobodną. Wówczas, dzięki niskiej energii swobodnej CO₂ i wysokiej energii swobodnej drugiego reagenta, proces staje się ekonomicznie zasadny do przeprowadzenia.

Ditlenek węgla jako surowiec chemiczny może być lub jest wykorzystywany, m.in., do produkcji różnych przemysłowo istotnych produktów, takich jak metanol [30-32], kwas mrówkowy [33], kwas octowy [34], etanol [35,36], metan (jako substytut gazu ziemnego) [37,38], wyższe alkohole [39], olefiny [40,41], czy mocznik, którego produkcja w 2022 roku wynosiła około 183,8 mln ton, co odpowiadało bezpośredniemu wykorzystaniu 134,6 mln ton CO₂ [42], czy też kwas salicylowy, którego produkcja zużywa bezpośrednio około 29 tys. ton CO₂ rocznie [43].

Do przemian, które w ostatnich latach pozostają w polu zainteresowania licznych grup badawczych należą również katalityczne reakcje CO₂ ze związkami epoksydowymi, stanowiące źródło liniowych poliwęglanów oraz cyklicznych węglanów [44,45].

3.4 Kopolimeryzacja epoksydów z cyklicznymi bezwodnikami kwasowymi

Katalityczna reakcja epoksydów z cyklicznymi bezwodnikami kwasowymi jest nowoczesną metodą syntezy poliestrów (Rys. 3.14), pozwalającą na otrzymywanie polimerów o wysokich masach molowych i wąskim rozkładzie mas. W porównaniu z klasycznymi metodami syntezy poliestrów, opartymi na reakcjach polikondensacji hydroksykwasów lub polioli z kwasami dikarboksyłowymi, reakcja przemiennej kopolimeryzacji z otwarciem pierścienia (ROCOP, ang. *ring-opening copolymerization*) charakteryzuje się 100% ekonomią atomową i korzystniejszymi parametrami termodynamicznymi. Dodatkowo, dzięki szerokiemu wachlarzowi dostępnych komercyjnie monomerów w reakcji tej otrzymać można zarówno poliestry alifatyczne, jak i semiaromatyczne o zróżnicowanej strukturze oraz właściwościach [46-50].



Rysunek 3.14. Schemat reakcji ROCOP związków epoksydowych z cyklicznymi bezwodnikami kwasowymi.

Pierwsze informacje dotyczące reakcji ROCOP z udziałem cyklicznych bezwodników i epoksydów pojawiły się już w latach 1960-tych [51-53]. Pierwszymi zastosowanymi katalizatorami były nieorganiczne sole, takie jak chlorek i bromek litu oraz aminy trzeciorzędowe. Jednakże uzyskane wydajności i selektywności reakcji nie były zbyt wysokie.

Główny problem stanowiła odpowiednia kontrola przebiegu procesu polimeryzacji, co w efekcie prowadziło do otrzymania produktów, które charakteryzowały się niską masą molową i dużym udziałem ugrupowań polieterowych w łańcuchu głównym [54]. W dalszych badaniach z udziałem związków cynkoorganicznych z dodatkiem wody lub alkoholu, przeprowadzonych pod koniec lat 1960-tych przez Inoue i wsp., wykazano, że centrami aktywnym w badanej reakcji mogą być karboksylany i alkoksylany cynku [53].

Pierwszym przełomem w badaniach nad reakcją ROCOP z udziałem cyklicznych bezwodników i epoksydów okazały się być jednakże dopiero prace Inoue i wsp. przeprowadzone ponad dwie dekady później, w których wykazano, że selektywny przebieg reakcji kopolimeryzacji bezwodnika ftalowego z tlenkiem propylenu uzyskuje się po zastosowaniu w charakterze katalizatora jednomiejscowych porfiryńowych kompleksów glinu z dodatkiem odpowiedniej zasady Lewisa jako kokatalizatora (w szczególności czwartorzędowej soli amoniowej) [55]. Dalszy, znaczący postęp miał miejsce około dwadzieścia lat później, kiedy to w 2007 roku Coates i wsp. zbadali w charakterze katalizatorów kompleksy cynku z ligandami β -diketoiminowymi [56].

W późniejszym czasie wykazano, że naprzemienne poliestry alifatyczne o dużej masie molowej i wąskim rozkładzie mas można uzyskać w reakcjach ROCOP po zastosowaniu odpowiednio zoptymalizowanych układów katalitycznych wykorzystujących pary kwas Lewisa-zasada Lewisa, które nie tylko odgrywają rolę inicjatorów polimeryzacji, aktywując cząsteczki komonomerów, ale także wpływają na szybkość etapu propagacji i typ grup końcowych w poliestrach [46,47].

W ciągu ostatnich dwóch dekad osiągnięto ogromny postęp w zakresie opracowywania katalizatorów wykorzystywanych w reakcjach związków epoksydowych z cyklicznymi bezwodnikami kwasowymi. Szczególną uwagę poświęcono przy tym układom katalitycznym bazującym na salenowych kompleksach Zn, Al, Cr(III) i Co(III). Przykłady efektywnych katalizatorów salenowych przedstawiono w dalszej części pracy w p. 3.8.1.1. Spośród przebadanych dotychczas katalizatorów salenowych najaktywniejszymi okazały się być kompleksy chromu(III) i glinu [56-59].

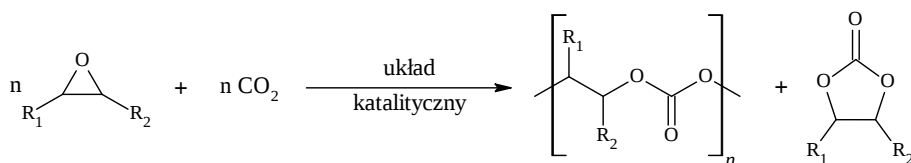
3.5 Reakcje epoksydów z ditlenkiem węgla

3.5.1 Reakcja kopolimeryzacji z otwarciem pierścienia epoksydowego

W reakcji kopolimeryzacji ditlenku węgla z epoksydami, stosując odpowiednie inicjatory/katalizatory w warunkach podwyższonego ciśnienia, możliwe jest otrzymanie liniowych alifatycznych poliwęglanów (Rys. 3.15). Takie polimery znajdują już szereg

zastosowań w przemyśle. Na przykład, firma Bayer wykorzystuje małowartościowy poli(węglan propylenu) jako komponent polioliowy w syntezie poliuretanów [60,61]. Także DSM we współpracy z Novomer rozważa komercjalizację gamy żywic opartych na poli(węglanie propylenu) i poli(węglanie cykloheksenu), które mają być przeznaczone do produkcji klejów, materiałów powłokowych i barwników [62]. Ponadto, badania przeprowadzone przez firmę Novomer wykazały, że termoplasty na bazie poli(węglanu propylenu) i poli(węglanu etylenu) mogą w pewnym stopniu stanowić alternatywę dla takich tworzyw polimerowych jak polipropylen i polistyren [63].

Wariant reakcji ROCOP, w którym substratem jest CO₂ znany jest od 1969 roku, kiedy to Inoue opisał wyniki swoich badań z udziałem katalizatorów na podstawie organicznych związków cynku (Et₂Zn/H₂O, PhCOOZn i RNHCOOZn) [64]. Jednakże, podobnie jak w przypadku reakcji ROCOP z udziałem cyklicznych bezwodników, katalizatory te w reakcjach z CO₂ nie gwarantowały otrzymania produktów polimerycznych o dużych masach molowych. Dodatkowo, w reakcjach z udziałem CO₂ równoległe następowało tworzenie cyklicznego węglanu, powstającego w następstwie konkurencyjnie zachodzącej reakcji cykloaddycji i/lub tzw. *back-bitingu* (Rys. 3.15).



Rysunek 3.15. Schemat reakcji ROCOP epoksydów z ditlenkiem węgla.

W kolejnych latach przebadano wiele innych układów katalitycznych w celu poprawy selektywności reakcji kopolimeryzacji epoksydów z CO₂ oraz uzyskania produktów polimerycznych o wysokich masach molowych. Podobnie jak w przypadku reakcji z udziałem cyklicznych bezwodników okazało się, że skutecznymi katalizatorami tej reakcji są różne polidentne kompleksy Zn, Al, Co(III) i Cr(III), jak również kompleksy żelaza(III), które stosowane są z dodatkiem nukleofilowych kokatalizatorów [46,65-68]. Przykłady tego typu katalizatorów przedstawiono w p. 3.8.1.2.

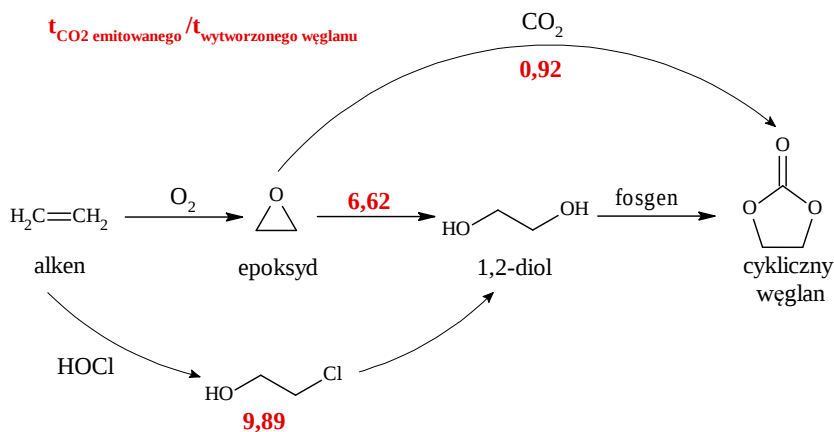
3.5.2 Cykloaddycja ditlenku węgla do epoksydów

Jak już wspomniano uprzednio, w reakcji ditlenku węgla ze związkami epoksydowymi, oprócz liniowych poliwęglanów, można otrzymać również cykliczne węglany (Rys. 3.15). Tworzenie cyklicznego węglanu jest kontrolowane termodynamicznie (produkt termodynamiczny), zaś alifatycznego poliwęglanu kinetycznie (produkt kinetyczny) [69]. Na kierunek reakcji wpływa się poprzez dobór temperatury, ciśnienia, stężenia substratów, itp.

Zwiększenie selektywności w kierunku cyklicznych węglanów można uzyskać np. podwyższając temperaturę reakcji ponieważ energia aktywacji wymagana do syntezy cyklicznych węglanów jest znacznie wyższa, niż dla reakcji tworzenia poliwęglanów [70].

Reakcja cykloaddycji ditlenku węgla do epoksydów stanowi zieloną alternatywę dla syntezy cyklicznych węglanów z glikoli i silnie toksycznego fosgeny (Rys. 3.16). Jest ona przykładem katalitycznej reakcji charakteryzującej się 100% ekonomią atomową, a cykliczne węglany otrzymywane w wyniku tej reakcji mogą być wykorzystane jako prekursory poliwęglanów, niewodne elektrolity (ze względu na swoją polarność) i substraty w różnych syntezach chemicznych [71-74]. Nie dziwi więc fakt, że badania nad rozwojem efektywnych i selektywnych katalizatorów dla tej reakcji od co najmniej dwóch dekad pozostają w polu zainteresowania wielu grup badawczych na całym świecie. Zaowocowało to bardzo licznymi publikacjami z zakresu katalizy reakcji cykloaddycji CO₂ do związków epoksydowych, w tym również szeregiem artykułów przeglądowych [45,75-81].

W komercyjnych procesach wytwarzania węglanu etylenu i węglanu propylenu z odpowiednich epoksydów jako katalizatory wykorzystuje się sole tetraalkiloamonioowe lub halogenki fosfoniowe [82]. Ich niewątpliwą zaletą jest to, że są względnie tanie, lecz ich użycie wymaga stosowania wysokiej temperatury i wysokiego ciśnienia. W celu złagodzenia warunków reakcji opracowano szereg dwuskładnikowych układów katalitycznych, z których najważniejsze zostaną omówione w dalszej części pracy. Binarne/dwufunkcyjne układy katalityczne zawierają zwykle kwas Lewisa/Brønsteda i odpowiednią zasadę (najczęściej halogenek). Sprawia to, że proces otwarcia pierścienia i dalszego tworzenia cyklicznego węglanu staje się dużo łatwiejszy. Niektóre z opracowanych dotychczas katalizatorów dedykowanych reakcji cykloaddycji CO₂ do związków epoksydowych przedstawiono bardziej szczegółowo w p. 3.9.



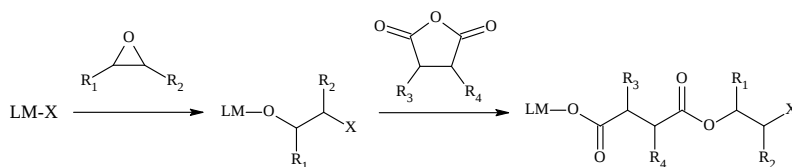
Rysunek 3.16. Różne drogi syntezy cyklicznych węglanów wraz ze wskaźnikiem emisji CO₂ na tonę wytworzonego cyklicznego węglanu.

3.6 Mechanizmy reakcji ROCOP z udziałem bezwodników kwasowych i CO₂

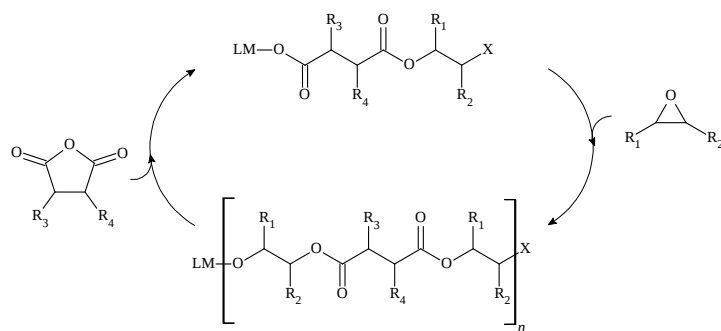
Mechanizm reakcji kopolimeryzacji epoksydów z cyklicznymi bezwodnikami kwasowymi (ROCOP) składa się z trzech etapów – inicjacji, propagacji i terminacji, przebiegających w uproszczeniu zgodnie ze schematem przedstawionym na Rys. 3.17. Etap inicjacji obejmuje otwarcie pierścienia epoksydowego pod wpływem jonu halogenkowego z równoczesną koordynacją wytworzonego alkoholanu do jonu metalu oraz insercję cyklicznego bezwodnika kwasowego prowadzącą do wytworzenia centrum karboksylanowego. W etapie propagacji naprzemiennie przyłączane są cząsteczki epoksydu i bezwodnika. Możliwa jest również konkurencyjna reakcja eteryfikacji prowadząca do wbudowania w strukturę polimerowych ugrupowań eterowych (ścieżka c na Rys. 3.17). Terminacja łańcucha polimerowego następuje pod wpływem protonów wprowadzonych do układu reakcyjnego po określonym czasie.

Szczegółowe badania mechanistyczne przeprowadzone przez grupy Duchateau, Darensbourg i Coatesa [83-85] wykazały, że w przypadku reakcji ROCOP prowadzonej w obecności układów katalitycznych składających się z kompleksów metali i nukleofilowych kokatalizatorów etapem, który determinuje szybkość kopolimeryzacji jest otwarcie pierścienia epoksydu pod wpływem jonu karboksylanowego (Rys. 3.17). Coates i wsp. doszli do takich wniosków na podstawie badań mechanizmu reakcji kopolimeryzacji 1,2-epoksybutanu z bezwodnikiem *cis*-5-norborneno-*endo*-2,3-dikarboksylowym katalizowanej salphenowym kompleksem glinu ((salphen)AlCl) i [PPN][Cl] (Rys. 3.18). Stwierdzili oni, że cząsteczki epoksydu muszą zostać najpierw zaktywowane poprzez ich koordynację do centrum metalicznego, a następnie ulegają reakcji otwarcia pierścienia pod wpływem ataku wolnych jonów karboksylanowych. Tak więc, aby włączyć zarówno fragmenty epoksydu, jak i bezwodnika do rosnącego łańcucha polimeru, konieczna jest współpraca pary składającej się z katalizatora w postaci kompleksu metalu (kwas Lewisa) i nukleofilowego kokatalizatora (zasada Lewisa).

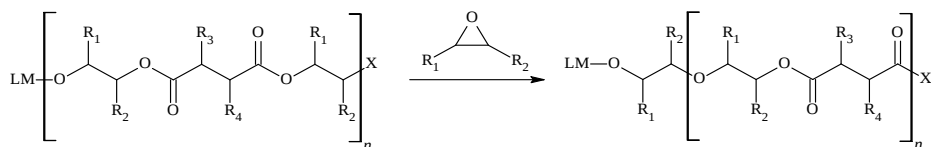
a) inicjacja:



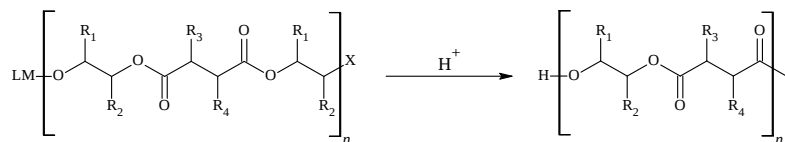
b) propagacja:



c) eteryfikacja:

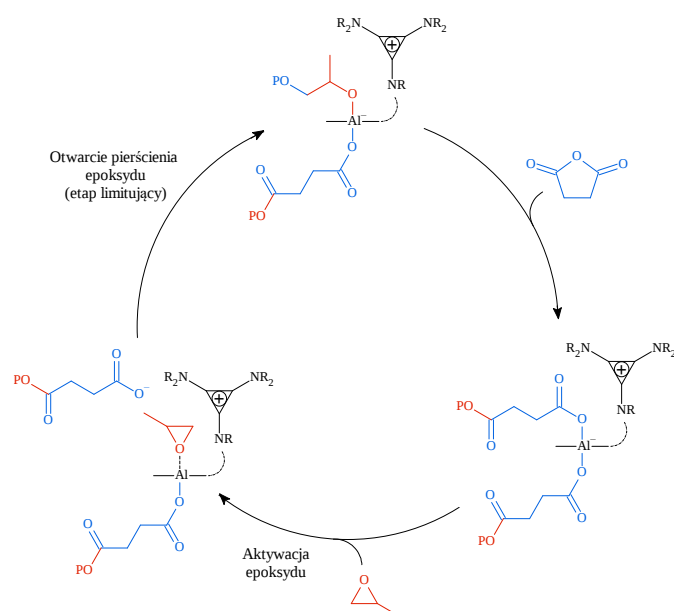


d) terminacja:



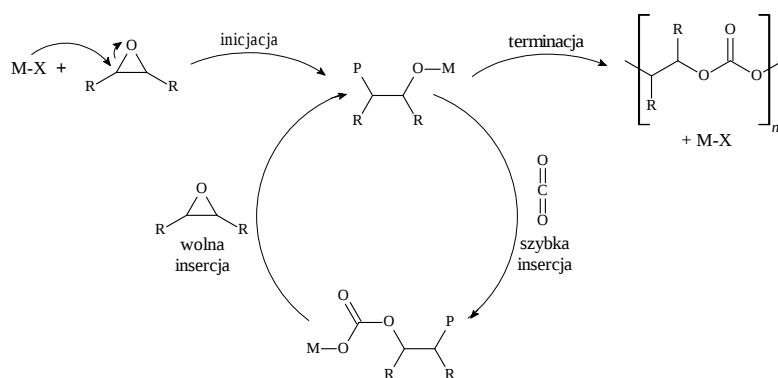
Rysunek 3.17. Klasyczny wariant mechanizmu reakcji ROCOP.

Badania przeprowadzone przez zespoły Lee i Coatesa [86,87] wykazały ponadto, że nukleofilowy kokatalizator może być również wbudowany w strukturę kompleksu metalu aktywującego epoksyd. Układy katalityczne tego typu nazywane są bifunkcyjnymi i wykazują nawet wyższą aktywność w ROCOP cyklicznych bezwodników i epoksydów, niż układy katalityczne dwuskładnikowe. Ponadto, stwierdzono, że różnica w aktywności zwiększała na korzyść układu bifunkcyjnego wraz ze spadkiem stężenia katalizatora w mieszaninie reakcyjnej. Niestety, procedury syntezy takich katalizatorów są na ogół bardzo złożone, co znacząco ogranicza ich stosowanie.



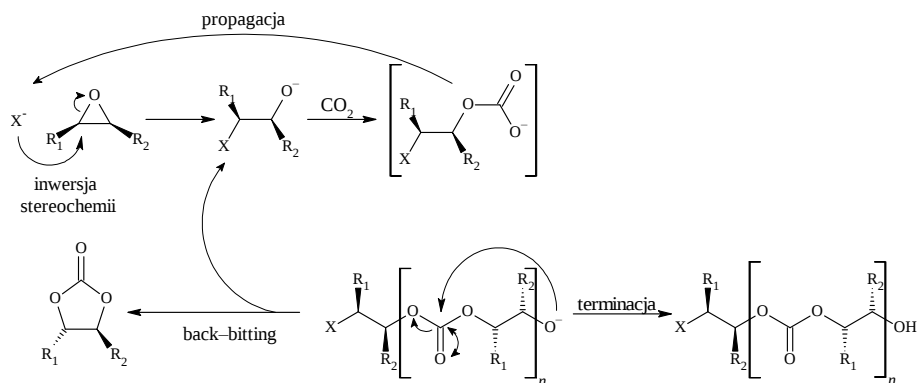
Rysunek 3.18. Mechanizm reakcji ROCOP zaproponowany przez Tolmana i Coatesa [85].

W przypadku reakcji ROCOP, w której substratami są związki epoksydowe i ditlenek węgla, za najbardziej prawdopodobny przyjmuje się mechanizm przedstawiony schematycznie na Rys. 3.19. Według tego pierwszym etapem jest reakcja inicjacji polegająca na otwarciu pierścienia epoksydu przez kompleks M-X [88]. Wytworzone w ten sposób zostaje alkoksylanowe centrum aktywne, które w reakcji z CO₂ tworzy centrum karboksylanowe. Propagacja łańcucha poliwęglanu następuje poprzez naprzemienne reakcje centrów karboksylanowych z epoksydami (etap limitujący) i centrów alkoksylanowych z ditlenkiem węgla.



Rysunek 3.19. Mechanizm reakcji ROCOP pomiędzy epoksydami a CO₂.

W reakcji tej może dojść do procesów ubocznych, tj. do procesów eteryfikacji w następstwie reakcji centrów alkoksylanowych z cząsteczkami epoksydu oraz przeniesienia łańcucha wskutek reakcji alkoksylanowych lub karboksylanowych centrów ze związkami będącymi źródłem protonów, takimi jak np. woda [89], a także do wewnątrzcząsteczkowej reakcji cyklizacji (tzw. *back-biting*), której produktem jest cykliczny węglan (Rys. 3.20) [67,90].



Rysunek 3.20. Tworzenie cyklicznych węglanów poprzez depolimeryzację i *back-bitting* poliwęglanów.

Zaobserwowano, że tworzenie poliwęglanów następuje z inwersją stereochemii epoksydu, a depolimeryzacja zachodzi poprzez reakcję alkoholanu z wewnętrzną grupą węglanową, bez dalszych zmian stereochemii [77].

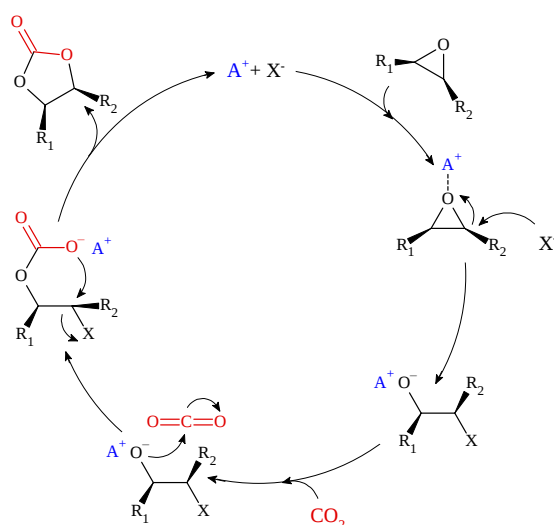
3.7 Mechanizmy tworzenia cyklicznych węglanów

Reakcje cykloaddycji ditlenku węgla do związków epoksydowych mogą zachodzić pod wpływem szerokiej gamy katalizatorów, a w zależności od zastosowanego katalizatora różny może być sposób aktywacji substratów [45,91]. Wyróżnić można trzy główne grupy mechanizmów tej przemiany, uwzględniające etap aktywacji epoksydu, aktywacji ditlenku węgla oraz jednoczesną aktywację obu substratów [78]. Mechanizmy te zostały zaproponowane na podstawie wyników badań kinetyki reakcji [92], stereochemii reakcji [71], znakowania izotopowego [93,94], struktury związków przejściowych [93] czy obliczeń DFT [93].

3.7.1 Reakcja inicjowana poprzez aktywację epoksydu

Uproszczony mechanizm, uwzględniający etap aktywacji epoksydu, charakterystyczny dla wielu katalizatorów o charakterze kwasowo-zasadowym przedstawiono na Rys. 3.21. Zakłada on w pierwszym etapie otwarcie pierścienia epoksydu wskutek ataku nukleofilowego na zaktywowaną cząsteczkę związku epoksydowego. Aktywacja zachodzi dzięki oddziaływaniom pary elektronowej na atomie tlenu z grupy epoksydowej z kwasami Lewisa (np. związków Al(III), Fe(III), Co(III), Zn(II)) lub Brønsteda (związków z grupami -OH, -COOH). Mogą one mieć charakter oddziaływań donorowo-akceptorowy lub zachodzić poprzez tworzenie wiązania wodorowego. Ułatwia to dalszy atak nukleofila na mniej przesłonięty atom węgla w pierścieniu epoksydowym [90]. Obliczenia DFT wykazały, że otwarcie pierścienia epoksydowego jest etapem determinującym szybkość reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów. W kolejnym etapie dochodzi do interakcji ditlenku węgla z anionem alkoholanowym, powstałym po otwarciu pierścienia epoksydowego, co prowadzi do utworzenia odpowiedniego węglanu alkilu jako

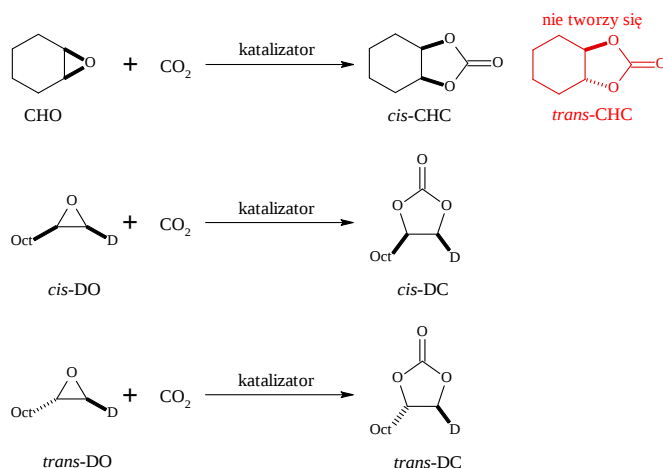
produktu pośredniego. W końcowym etapie, liniowy węglan ulega wewnątrzcząsteczkowej eliminacji pierwotnie przyłączonego nukleofila (tzw. *back-biting*) i w wyniku cykloaddycji powstaje pięcioczłonowy cykliczny węglan, a katalizator zostaje zregenerowany [77,78,90,95-97]. Zauważono, że anion halogenkowy wchodzący w cykl katalityczny, musi przy tym wykazywać zarówno wysoką nukleofilowość, jak i zdolność do łatwego odszczepienia, co umożliwi zarówno otwarcie pierścienia epoksydu, jak i będzie sprzyjać tworzeniu się cyklicznego węglanu w wyniku wewnątrzcząsteczkowego podstawienia. Z kolei kation, nie powinien zbyt silnie wiązać się z alkoholanem, co zapewnia stabilność produktu pośredniego i ułatwia insercję CO₂ [95].



Rysunek 3.21. Mechanizm cykloaddycji CO₂ do epoksydów z inicjacją poprzez aktywację cząsteczki epoksydu.

Kluczową cechą opisanego powyżej mechanizmu jest to, że obejmuje on dwie reakcje substytucji przy tym samym atomie węgla. W większości przypadków pierwsza z nich jest reakcją typu S_N2 i zachodzi na mniej narażonym na efekty steryczne atomie węgla w pierścieniu epoksydu, a druga jest reakcją substytucji wewnątrzcząsteczkowej. Obie te reakcje zachodzą z inwersją stereochemii, więc finalnie zachowana zostaje stereochemia epoksydu. Można to wykazać, używając jako substrat 1,2-dipodstawiony epoksyd, co pokazano na Rys. 3.22. Tlenek cykloheksenu (CHO) stanowi tu dobry substrat testowy, gdyż w przypadku tego związku możliwa jest jedynie forma *cis*, podczas gdy odpowiedni cykliczny węglan (CHC) występuje w postaci izomerów *cis* i *trans*, które mogą być łatwo odróżnione zarówno z pomocą metod FTIR, jak i NMR [98]. Wykazano, że w wyniku cykloaddycji CO₂ do CHO powstaje tylko produkt *cis*-CHC, co stanowi dowód przebiegu tej reakcji zgodnie z opisanym powyżej mechanizmem. Niestety, wiele układów katalitycznych albo nie aktywuje skutecznie tlenku cykloheksenu, albo przekształca go w poliwęglan. W takich przypadkach alternatywy związek

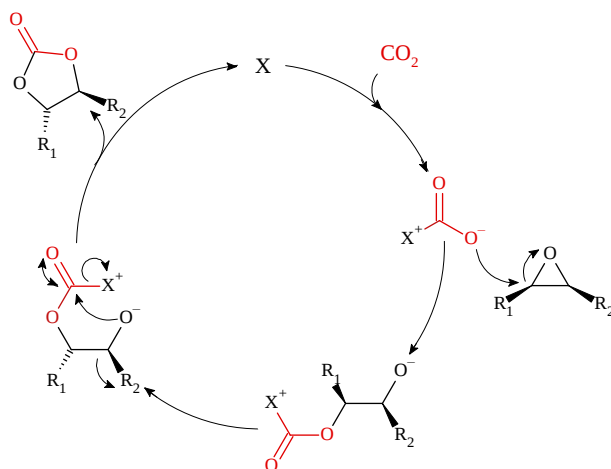
modelowy stanowią izomery *cis* i *trans* 1-deuterowanego tlenku decylenu (*cis*-DO i *trans*-DO). Stereochemię otrzymanych produktów określono poprzez analizę ich widm $^1\text{H-NMR}$ [99].



Rysunek 3.22. Testy stereochemiczne potwierdzające mechanizm przedstawiony na Rys. 3.21.

3.7.2 Reakcja inicjowana poprzez aktywację ditlenku węgla

Przebieg reakcji cykloaddycji ditlenku węgla do związków epoksydowych zgodnie z mechanizmem uwzględniającym aktywację CO_2 (Rys. 3.23) wymaga zastosowania katalizatora, który jest selektywnym nukleofilem wobec tego związku, ale nie reaguje z cząsteczką epoksydu [78,100]. W takim przypadku katalizator atakuje atom węgla w cząsteczce ditlenku węgla, tworząc reaktywny addukt, który następnie uczestniczy w otwarciu pierścienia epoksydu [78,95-97]. W wyniku takiej przemiany następuje obrót wokół pojedynczego wiązania, co prowadzi do zmiany konfiguracji jednego z atomów węgla w pierścieniu epoksydowym, co nie występuje w przypadku inicjacji reakcji poprzez aktywację pierścienia epoksydowego. Przykładami związków działających w ten sposób są, m.in., DMAP, trzeciorzędowe aminy oraz pochodne guanidyny [78].



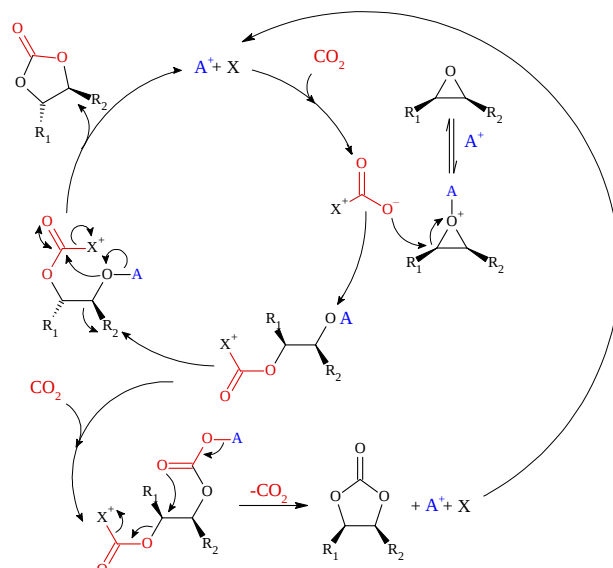
Rysunek 3.23. Mechanizm cykloaddycji CO_2 do epoksydów z inicjacją poprzez aktywację cząsteczki ditlenku węgla.

W niektórych przypadkach powstający pośrednio addukt ditlenku węgla z nukleofilem można wydzielić, co stanowi istotne potwierdzenie możliwości aktywacji CO₂ [101,102]. Różnice w stereochemii cykloaddycji stwierdzone w przypadku katalizatorów powodujących odpowiednio aktywację epoksydu i aktywację CO₂ stwarzają możliwość kontrolowanego przekształcenia danego stereoizomeru epoksydu w izomer *cis* lub *trans* cyklicznego węglanu poprzez dobór odpowiedniego układu katalitycznego.

3.7.3 Reakcja inicjowana poprzez jednoczesną aktywację obu substratów

Zgodnie z trzecim wariantem mechanizmu reakcji cykloaddycji CO₂ do związków epoksydowych oba substraty są aktywowane jednocześnie za pomocą odpowiednich inicjatorów działających symultanicznie (Rys. 3.24) [78]. Przykładem takich katalizatorów są bimetaliczne salenowe kompleksy glinu, które umożliwiają prowadzenie reakcji w oparciu o dwie ścieżki [78,103]. Według pierwszej z nich, inicjator generuje zarówno addukt czynnika nukleofilowego z ditlenkiem węgla, jak i kompleks epoksydu z jonem metalu posiadającym właściwości kwasu Lewisa. Po zamknięciu pierścienia i odłączeniu katalizatora, uzyskuje się cykliczny węglan o odmienniej konfiguracji przy jednym z atomów węgla, analogicznie jak w przypadku reakcji inicjowanej przez aktywację ditlenku węgla. Druga możliwość zakłada, że do produktu pośredniego, powstałego w wyniku połączenia aktywowanych cząsteczek substratów, dołącza się dodatkową, nieaktywowaną cząsteczkę CO₂, co uniemożliwia zmianę konfiguracji i prowadzi w wyniku reakcji do powstania drugiego ze stereoizomerów produktu [78].

W związku z powyższym synteza cyklicznych węglanów, bazująca na tym mechanizmie może prowadzić do otrzymywania produktu w postaci mieszaniny dwóch różnych stereoizomerów, jednego o zachowanej konfiguracji wyjściowego epoksydu, a drugiego z odwróconą konfiguracją. Stosując jako substrat DO wykazano, że w obecności wspomnianych wcześniej bimetalicznych salenowych kompleksów glinu, w cykloaddycji CO₂ otrzymuje się mieszaninę izomerycznych węglanów w stosunku 3:1 (powstałych odpowiednio z retencją oraz inwersją stereochemii epoksydu) [93].



Rysunek 3.24. Mechanizm inicjacji poprzez jednoczesną aktywację obu substratów.

3.8 Układy katalityczne stosowane w reakcjach związków epoksydowych z cyklicznymi bezwodnikami oraz ditlenkiem węgla

W ciągu ostatnich dwóch dekad osiągnięto ogromny postęp w zakresie preparatyki katalizatorów na potrzeby reakcji związków epoksydowych z cyklicznymi bezwodnikami kwasowymi i ditlenkiem węgla. Wykazano, m.in., że zarówno w przypadku reakcji z udziałem cyklicznych bezwodników, prowadzących do poliestrów, jak i w reakcjach z CO_2 prowadzących do poliwęglanów lub cyklicznych węglanów rolę efektywnych katalizatorów mogą pełnić dwuskładnikowe układy katalityczne bazujące na polikleszczowych kompleksach metali stosowanych z dodatkiem nukleofilowych kokatalizatorów [56-59,104,105].

3.8.1 Układy katalityczne zawierające kompleksy z ligandami typu salen

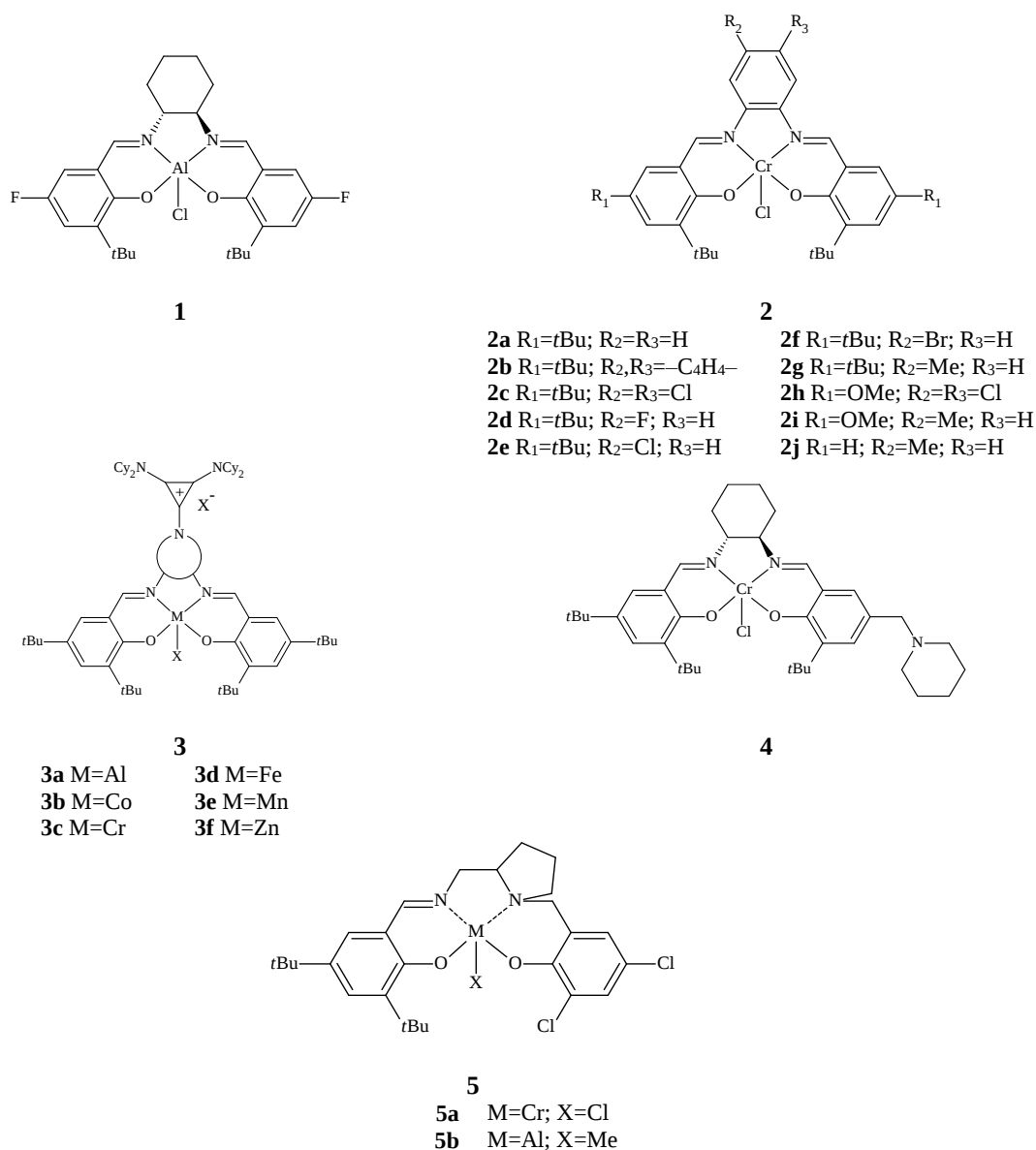
Układ atomów donorowych typu [ONNO] obecny w strukturze ligandów salenowych sprawia, że ligandy takie łatwo i trwale koordynują różne jony metali, wpływając przy tym silnie na ich potencjalną aktywność katalityczną [106]. Aktywność kompleksów salenowych może być modyfikowana zarówno poprzez dobór odpowiedniego jonu centralnego, a także poprzez modyfikację struktury aldehydu salicylowego i/lub 1,2-diaminy. Ligandy salenowe można syntezować z dobrymi wydajnościami w wyniku prostej kondensacji różnych pochodnych aldehydu salicylowego oraz odpowiednich 1,2-diamin [107].

Unikalne właściwości katalityczne kompleksów metali z ligandami typu salen sprawiają, że stanowią one jedną z najintensywniej badanych grup katalizatorów homogenicznych w reakcjach z udziałem związków epoksydowych. Dotychczasowe badania wykazały, że w przypadku reakcji epoksydów z cyklicznymi bezwodnikami oraz ditlenkiem węgla szczególnie przydatne są jedno lub dwurdzeniowe kompleksy salenowe zawierające jako jony

centralne jony glinu, chromu(III), kobaltu(III) lub cynku [85-87,108-112]. Zauważono przy tym, że właściwości katalityczne odpowiednich kompleksów ujawniają dopiero w obecności nukleofilowych kokatalizatorów.

3.8.1.1 Przykłady wykorzystania kompleksów salenowych w syntezie poliestrów z bezwodników kwasowych i związków epoksydowych

Na Rys. 3.25 przedstawiono wzory wybranych kompleksów salenowych, które wykorzystano w charakterze katalizatorów kopolimeryzacji związków epoksydowych z cyklicznymi bezwodnikami.



Rysunek 3.25. Salenowe katalizatory reakcji ROCOP bezwodników kwasowych i związków epoksydowych.

Serię bardzo aktywnych i regioselektywnych układów katalitycznych reakcji ROCOP z udziałem związków epoksydowych oraz cyklicznych bezwodników bazujących na salenowych kompleksach Al(III) zawierających jednostkę 1,2-cykloheksylodiaminy

opracowali w 2016 Coates i wsp. [113]. Najaktywniejszy z nich składał się z kompleksu o wzorze **1** (Rys. 3.25) oraz kokatalizatora [PPN][NO₃]. Kompleks ten umożliwił efektywne przeprowadzenie reakcji pomiędzy MA, a serią epoksydów już w temperaturze 30°C, przy początkowym stosunku molowym reagentów [epoksyd]₀: [MA]₀: [kat.]: [kokat.] równym 200:100:1:1. Najlepsze wyniki uzyskano w przypadku reakcji z udziałem epichlorohydryny, dla której po czasie 0,67 h uzyskano konwersję 77% i TOF równy 308 h⁻¹.

Kompleksy Cr(III) z ligandami salphenowymi o wzorze ogólnym **2** wykorzystano z powodzeniem w reakcjach bezwodnika ftalowego z różnymi epoksydami [110]. Na przykładzie reakcji PA z CHO prowadzonej w środowisku toluenu w temperaturze 110°C zauważono, że obecność jednostek 4-metylo- oraz 4-fluoropodstawionej 1,2-fenyleneodiaminy w strukturze kompleksu korzystnie wpływa na aktywność katalityczną katalizatorów użytych z dodatkiem DMAP. Ponadto, aktywność badanych układów zależała od rodzaju podstawnika w jednostce aldehydu salicylowego i wzrastała w szeregu OMe < tBu < H. Najaktywniejszy z przebadanych kompleksów o wzorze **2j** (Rys. 3.25), przy początkowym stosunku molowym [epoksyd]₀: [PA]₀: [kat.]: [kokat.] wynoszącym 250:250:1:1 umożliwił uzyskanie w reakcji z PA 82% konwersji CHO. Kompleks ten w połączeniu z DMAP okazał się być również wysoce aktywny w reakcjach PA z tlenkiem styrenu (SO), epichlorohydryną (ECH), tlenkiem propylenu (PO), tlenkiem butylenu (BO), eterem fenylowo-glicydylowym (PGE) oraz tlenkiem 4-winylocykloheksenu (4-VCHO).

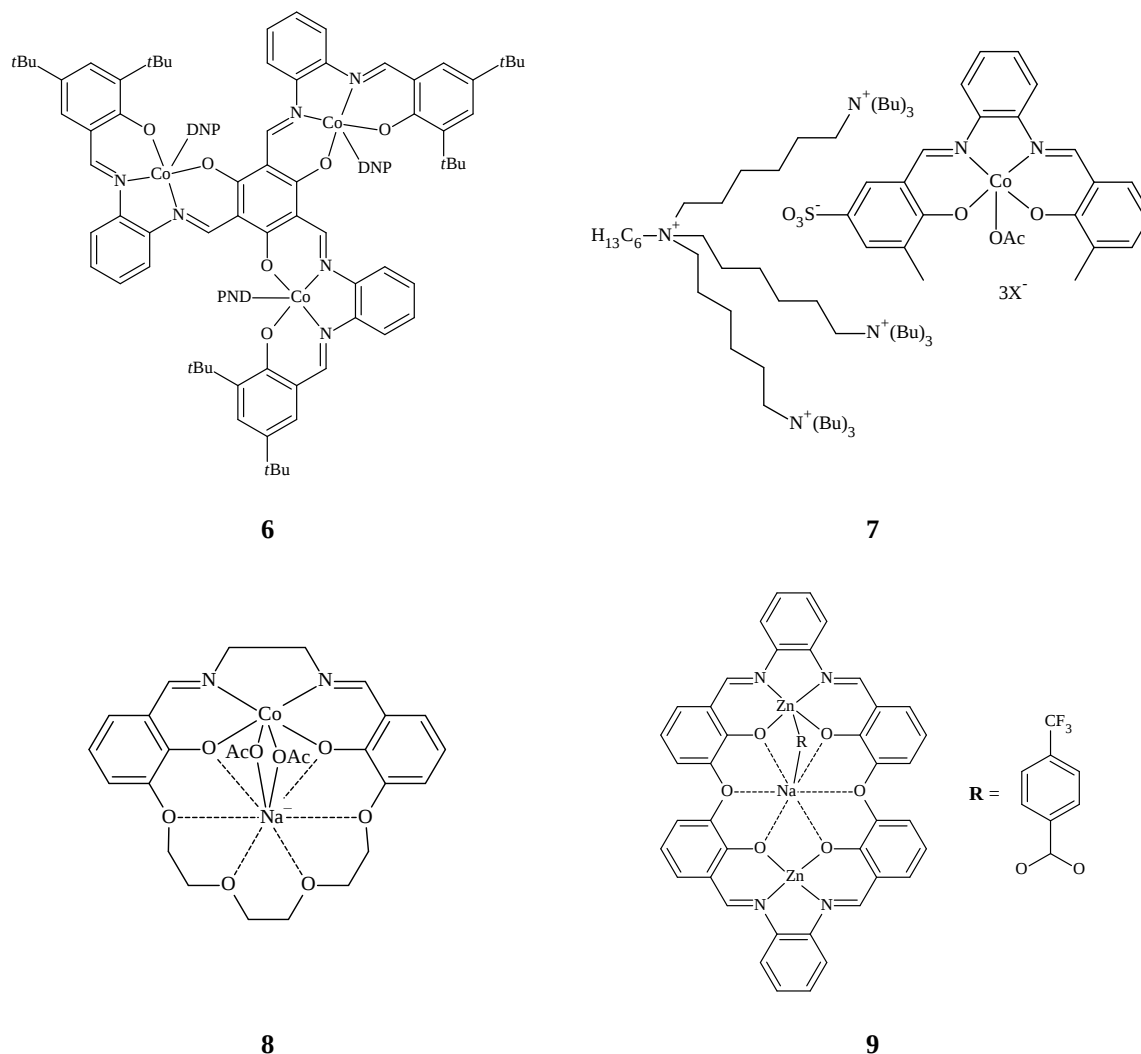
Katalizatory bifunkcyjne bazujące na salenowych kompleksach Al(III), Co(III), Cr(III), Fe(III), Mn(III) oraz Zn(II) (związki o wzorze ogólnym **3**) były przedmiotem badań Coates i wsp. [87]. Zsyntezowane przez nich kompleksy posiadały dodatkową grupę funkcyjną w postaci soli aminocyklopropionowej, którą połączono kowalencyjnie z jednostką 1,2-diaminy (Rys. 3.25). Testy katalityczne z udziałem tych kompleksów przeprowadzono na modelowej reakcji ROCOP pomiędzy PO a bezwodnikiem *cis*-5-norborneno-*endo*-2,3-dikarboksylowym w temperaturze 60°C, przy początkowym stosunku molowym reagentów [epoksyd]₀: [bezw.]₀: [kat.] równym 2000:400:1. Zauważono, że aktywność tych kompleksów silnie zależała od rodzaju jonu centralnego i zmieniała się w szeregu: Co(III) (TOF = 376 h⁻¹) > Cr(III) (TOF = 376 h⁻¹) > Al(III) (TOF = 93 h⁻¹) > Zn(II) (TOF = 9 h⁻¹) > Fe(III) (TOF = 2 h⁻¹) = Mn(III) (TOF = 2 h⁻¹).

W reakcji ROCOP z udziałem PA i CHO zbadano również aktywność katalityczną salenowego kompleksu chromu(III) o asymetrycznej strukturze (**4**, Rys. 3.25) [111]. Prowadząc reakcje przez 1 h w 90°C, stosując [PPN][Cl] w roli kokatalizatora, przy początkowym stosunku molowym reagentów [CHO]₀: [PA]₀: [kat.]: [kokat.] wynoszącym 250:100:1:1, osiągnięto konwersję PA na poziomie 86% i selektywność tworzenia poliestru wynoszącą 90%.

Właściwości katalityczne salenowych kompleksów Cr(III) i Al(III) o wzorach **5a** i **5b** przedstawionych na Rys. 3.25 były przedmiotem badań Mazzeo i wsp. [114]. Aktywność tych kompleksów badano w reakcjach ROCOP pomiędzy bezwodnikami bursztynowym, maleinowym i ftalowym i epoksydami takimi jak CHO, PO i LO. W roli kokatalizatora zastosowano DMAP. Próby katalityczne prowadzono w 110°C, przy początkowym stosunku molowym reagentów [epoksyd]₀:[bezw.]₀:[kat.]:[kokat.] równym 250:250:1:1. Otrzymane polimery wykazywały we wszystkich przypadkach niemal idealnie naprzemienne struktury (udział wiązań estrowych w łańcuchu polimeru wynosił zawsze powyżej 99%).

3.8.1.2 Przykłady wykorzystania kompleksów salenowych w syntezie poliwęglanów

Na Rys. 3.26 przedstawiono wzory wybranych kompleksów salenowych, które wykorzystano w ostatnich latach w charakterze katalizatorów kopolimeryzacji związków epoksydowych z ditlenkiem węgla.



Rysunek 3.26. Salenowe katalizatory reakcji ROCOP CO₂ i związków epoksydowych.

W 2019 roku Pang i wsp. zsyntezowali trimetaliczny kompleks Co(III) (**6**, Rys. 3.26). Katalizator ten w swojej strukturze posiadał anion 2,4-dinitrofenoksydowy (DNP), który

istotnie wpływał na zwiększenie aktywności katalitycznej kompleksu w reakcji CO₂ z PO przy niskim stężeniu katalizatora (od 0,017 do 0,06 mol%) [115]. Prowadząc reakcję w temperaturze 60°C, pod ciśnieniem 30 bar CO₂ otrzymano poli(węglan propylenu) z selektywnością sięgającą 99% i TOF do 830 h⁻¹.

Lee i wsp. w 2021 roku opisali wyniki badań nad nową grupą bifunkcyjnych katalizatorów z których najaktywniejszy był związek o wzorze **7** (Rys. 3.26), który zawierał w swojej strukturze, sfunkcjonalizowany grupą sulfonową, salenowy kompleks Co(III) oraz połączoną z nim oddziaływaniami jonowymi cząsteczkę czwartorzędowej soli amoniowej [116]. Opisane katalizatory wykazywały wysoką aktywność (TOF = 1400-4500 h⁻¹) w reakcji kopolimeryzacji CO₂ i PO w następujących warunkach: 0,005 mol% kat., 35-40 bar CO₂, 90°C, 1 h.

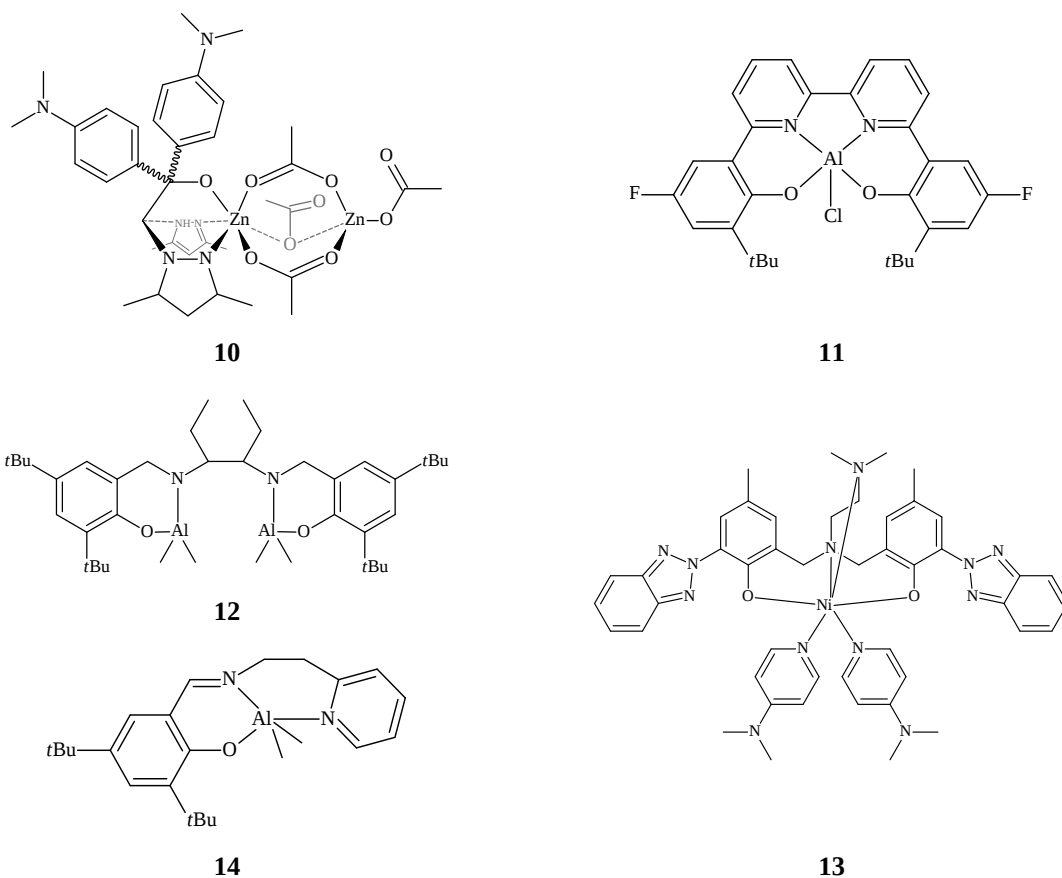
Salenowe kompleksy Co(II) i Zn(II) zawierające w swojej strukturze jony sodu, których przedstawicielami są związki o wzorach **8** i **9** (Rys. 3.26), były przedmiotem badań katalitycznych prowadzonych przez zespół Williams [117,118]. Kompleks **8** (Rys. 3.26) wykazał wysoką aktywność, jak i selektywność (>99%) w reakcji CO₂ i CHO. Zastosowany w ilości 0,025 mol%, przy ciśnieniu CO₂ wynoszącym 1 bar, w 100°C umożliwił uzyskanie wartości TOF równej 1590 h⁻¹, zaś przy stężeniu 0,004 mol%, pod ciśnieniem 20 bar CO₂ TOF = aż 4343 h⁻¹ [117]. Trójrzędniowy kompleks **9** (Rys. 3.26) przebadano w reakcji kopolimeryzacji CO₂ i CHO w warunkach 0,025 mol% kat., 1 bar CO₂, 20 h w temperaturze 80-120°C. Poliwęglany otrzymano z selektywnością od 94 do 99% z TON do 2900 h⁻¹ [118].

3.8.2 Inne wybrane kompleksy metali stosowane jako katalizatory w reakcjach ROCOP z udziałem cyklicznych bezwodników kwasowych i związków epoksydowych

Z opublikowanych dotychczas prac z zakresu katalizy reakcji kopolimeryzacji związków epoksydowych z cyklicznymi bezwodnikami wynika, że oprócz kompleksów salenowych, efektywnymi katalizatorami tych reakcji mogą być również kompleksy przedstawione na Rys. 3.27.

Możliwość wykorzystania w reakcji kopolimeryzacji tlenku cykloheksenu z bezwodnikami kwasowymi bimetalicznych heteroskorpionowych kompleksów Zn(II), których reprezentantem jest kompleks **10** (najaktywniejszy z przebadanych; Rys. 3.27), opisano w 2021 roku [119]. Prowadząc reakcję w toluenie, w temperaturze 80°C, stosując 1 mol% kompleksu **10** i 2 mol% [PPN][Cl] jako kokatalizatora, autorzy cytowanej pracy w reakcji CHO z PA uzyskali po 16 godzinach ponad 99% konwersję epoksydu, odnotowując selektywność tworzenia poliestru równą 97%. Z wykorzystaniem tego układu katalitycznego możliwe było także przeprowadzenie kopolimeryzacji pomiędzy CHO a bezwodnikami bursztynowym,

maleinowym i naftalenowym, otrzymując poliestry o małej lub średniej masie molowej i wąskim rozkładzie mas.



Rysunek 3.27. Wybrane niesalenowe kompleksy metali zastosowane katalizie reakcji ROCOP bezwodników kwasowych i związków epoksydowych.

W 2022 roku, w charakterze katalizatorów reakcji MA z epoksydami, przebadano serię bipirydynowych bisfenolanowych kompleksów glinu [120]. Wykorzystując początkowy stosunek molowy reagentów [PO]₀: [MA]₀: [kat.]: [kokat.] równy 500:100:1:1, w temperaturze 60°C, w obecności najaktywniejszego z badanych katalizatorów, kompleksu **11** (Rys. 3.27), który użyto z dodatkiem [PPN][Cl], w reakcji MA i PO po 2 h uzyskano 87% konwersję bezwodnika, przy udziale wiązań estrowych w produkcie wynoszącym powyżej 99%. Katalizator ten przebadano jeszcze w reakcjach MA z innymi epoksydami uzyskując najlepsze wyniki dla ECH (konwersja 99%, selektywność >99%).

Interesującymi katalizatorami dla reakcji ROCOP z udziałem epoksydów i cyklicznych bezwodników są również kompleksy glinu reprezentowane przez kompleks **12** przedstawiony na Rys. 3.27), bazujące na ligandach benzoksazykowych, które Chakraborty i wsp. zsyntezowali w zmodyfikowanej reakcji Mannicha [121]. Takie kompleksy przebadano w reakcjach PO, CHO i *t*BuGE z bezwodnikiem ftalowym oraz w kopolimeryzacji CHO i CO₂.

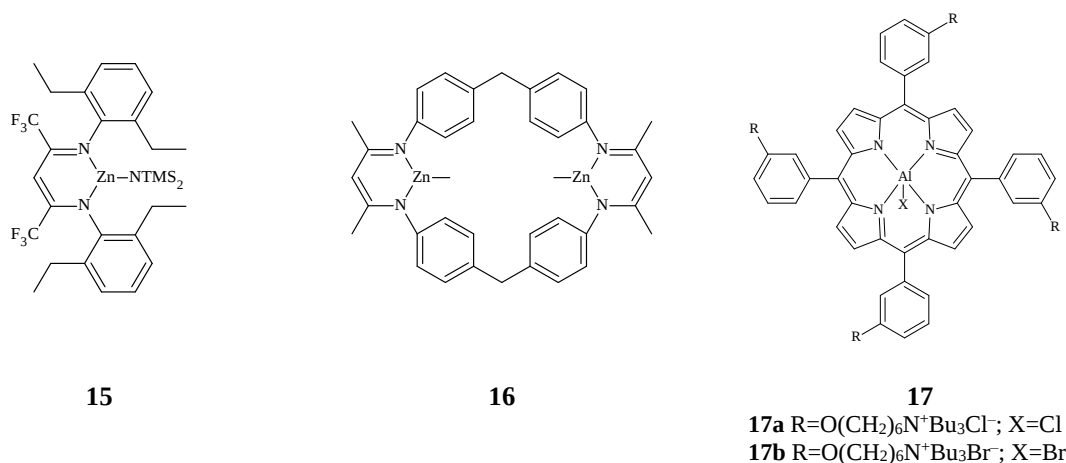
Stosując temperaturę reakcji 100°C i początkowy stosunek molowy reagentów [epoksyd]₀: [PA]₀: [kat.] równy 400:100:1, dla kompleksu **12** w reakcjach z PA odnotowano następujący szereg aktywności związków epoksydowych: CHO > *t*BuGE > PO. Najbardziej reaktywnym bezwodnikiem okazał się być PA, dla którego w reakcji z CHO, w obecności najaktywniejszego z badanych kompleksów (kompleksu **12**), już po ok. 20 minutach uzyskano ponad 99% konwersję i selektywność powyżej 99%.

W 2023 roku, Lin i Tsai wykorzystali w charakterze katalizatora reakcji kopolimeryzacji PA z CHO serię amino(bisfenolanowych) kompleksów niklu. Strukturę najaktywniejszego z nich przedstawia wzór **13** (Rys. 3.27) [122]. Stosując początkowy stosunek molowy [PA]₀: [CHO]₀: [kat] równy 100:100:1, w temperaturze 70°C, po 24 godzinach reakcji uzyskano konwersję PA na poziomie 83% z ponad 99% selektywnością.

W 2024 roku, Mazzeo i wsp. zaproponowali użycie w charakterze katalizatorów reakcji kopolimeryzacji cyklicznych bezwodników ze związkami epoksydowymi fenoksyiminowych kompleksów glinu [123]. Najaktywniejszy z proponowanych katalizatorów (**14**, Rys. 3.27), przebadany został w reakcji CHO z bezwodnikiem bursztynowym prowadzonej w środowisku toluenu, w temperaturze 110°C, przy początkowym stosunku molowym reagentów i katalizatora [SA]₀: [CHO]₀: [kat.] równym 250:250:1. Z informacji podanych przez autorów wynika, że użyty katalizator zapewnił w 24 godzinnej reakcji uzyskanie 100% konwersji, z zawartością wiązań estrowych w produkcie powyżej 99%.

3.8.3 Inne wybrane kompleksy metali stosowane jako katalizatory reakcji ROCOP z udziałem ditlenku węgla i związków epoksydowych

Z opublikowanych dotychczas prac wynika, że efektywnymi katalizatorami reakcji ROCOP związków epoksydowych i CO₂ mogą być również kompleksy których przykłady przedstawione są na Rys. 3.28.



Rysunek 3.28. Niesalenowe katalizatory reakcji ROCOP CO₂ i związków epoksydowych.

Kompleks cynku z β -diketoiminowym ligandem **15** (Rys. 3.28) został zsyntetyzowany i przebadany w roli katalizatora przez Rigera i wsp. w reakcji kopolimeryzacji CO₂ z szeregiem związków epoksydowych (PO, CHO, SO, LO i ECH). Reakcje prowadzono pod ciśnieniem CO₂ 30-40 bar, w temperaturze 25, 40 lub 50°C, przy stężeniu katalizatora od 0,4 do 0,025 mol%. Uzyskiwane wydajności reakcji wahały się od 12 do 92%, przy czym w zastosowanych warunkach w niektórych przypadkach ubocznie tworzyły się także małe ilości cyklicznych węglanów. Najwyższą selektywność tworzenia poliwęglanu zaobserwowano dla LO (>99%, TOF = 180 h⁻¹) oraz dla CHO (93%, TOF = 5520 h⁻¹) [124].

W 2022 roku Zhang i wsp. zbadali aktywność katalityczną β -diketoiminowego bimetalicznego kompleksu cynku **16** (Rys. 3.28), który zastosowali w ilości od 0,05 do 0,125 mol% w reakcji kopolimeryzacji CO₂ i CHO prowadzonej w warunkach 10-40 bar CO₂, 90°C, 1-2 h [125]. Konwersja CHO oscylowała w zakresie 83-99% z selektywnością powyżej 99%. Największą wartość TOF wynoszącą 1328 h⁻¹ uzyskano dla reakcji prowadzonej przez 1 h pod ciśnieniem 30 bar przy stężeniu katalizatora 0,0625 mol%.

Również w 2022 roku Hasegawa i Ema przebadali porfirynowe kompleksy Al(III) z wbudowanymi czwartorzędowymi halogenkami amoniowymi w roli katalizatorów reakcji kopolimeryzacji CHO i CO₂. Dwa najaktywniejsze katalizatory stanowiły związki o wzorach **17a** i **17b** (Rys. 3.28). Reakcję prowadzono przy stężeniu kat. 0,0025 mol%, pod ciśnieniem CO₂ równym 20 bar, w 120°C, w czasie 1, 3 lub 24 h. Selektywność tworzenia poliwęglanów wynosiła od 96 do ponad 99%, natomiast wartości TON wynosiły od 10000 do aż 55000 [126].

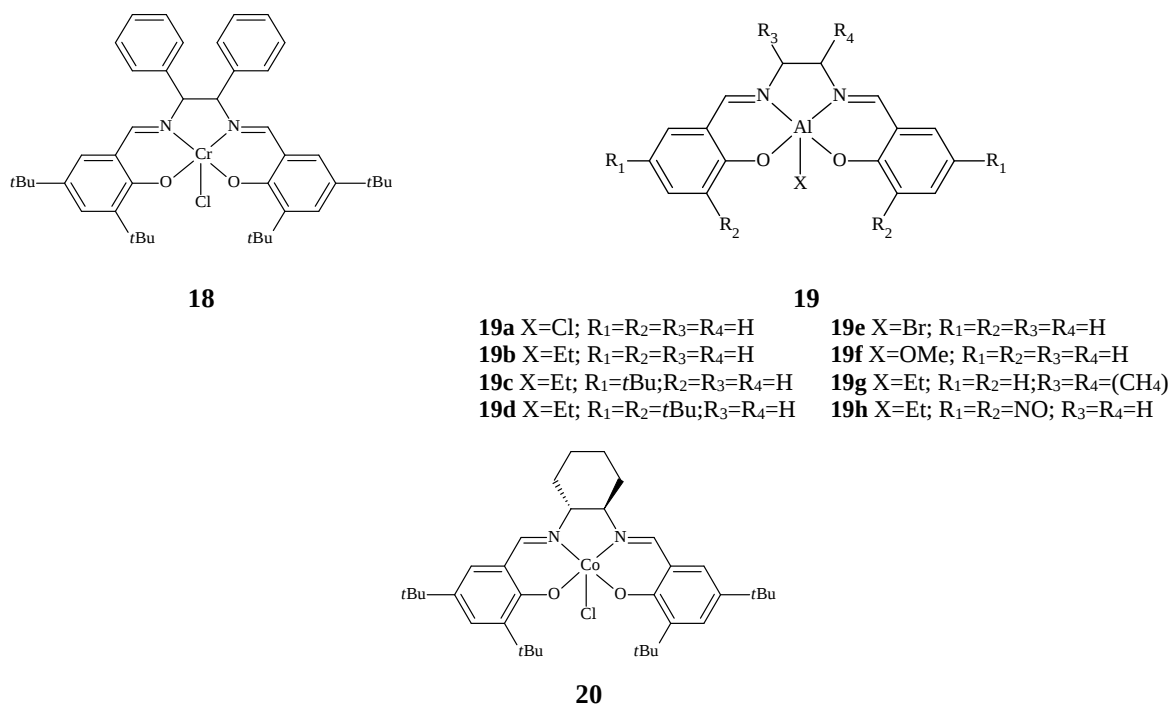
3.9 Układy katalityczne dla reakcji cykloaddycji ditlenku węgla do związków epoksydowych

Reakcja cykloaddycji CO₂ do epoksydów jest reakcją konkurencyjną w stosunku do reakcji ROCOP z udziałem tych substratów. Poprzez dobór warunków reakcji i stosując odpowiedni układ katalityczny, można zwiększać selektywność tworzenia cyklicznego węglanu [127]. Różnorodność katalizatorów, które wykazują aktywność w reakcjach CO₂ z epoksydami jest przy tym znacznie większa, niż w przypadku reakcji epoksydów z cyklicznymi bezwodnikami kwasowymi. Katalizatorami cykloaddycji mogą być bowiem układy o zróżnicowanym charakterze chemicznym, zarówno kwasowym, jak zasadowym, homogeniczne, jak i heterogeniczne. Wśród katalizatorów homogenicznych na wyróżnienie zasługują kompleksy niektórych metali, jak i tak zwane organokatalizatory, przykłady których zostaną przedstawione w kolejnych podrozdziałach.

3.9.1 Homogeniczne kompleksy metali

3.9.1.1 Kompleksy metali z ligandami typu salen

Zainteresowanie wykorzystaniem salenowych kompleksów metali w katalizie nie słabnie od początku lat 1990-tych, kiedy to pojawiły się pierwsze prace opisujące wykorzystanie tego typu kompleksów w procesach asymetrycznej epoksydacji olefin [10,13]. Badania prowadzone w kolejnych dekadach wykazały, że kompleksy salenowe wykazują wysoką aktywność katalityczną w różnych przemianach z udziałem związków epoksydowych, w tym również w reakcji epoksydów z ditlenkiem węgla. Wybrane przykłady takich kompleksów przedstawiono na Rys. 3.29-3.35.



Rysunek 3.29. Salenowe kompleksy Cr(III), Al(III) i Co(III) przebadane w pracach [128-131].

Pierwszy przypadek wykorzystania kompleksów salenowych do reakcji cykloaddycji CO₂ do związków epoksydowych opisali w 2001 roku Paddock i Nguyen [128]. Badali oni możliwość wykorzystania w charakterze katalizatorów kompleksów chromu(III) otrzymanych z ligandów salenowych wytworzonych z aldehydu 3,5-di-*tert*-butylosalicylowego i czterech różnych 1,2-diamin (Rys. 3.29). Kompleksy te stosowano z dodatkiem DMAP jako kokatalizatora. Najaktywniejszym spośród przebadanych katalizatorów okazał się kompleks **18** (Rys. 3.29), który, w środowisku chlorku metylenu, przy stężeniach katalizatora i kokatalizatora wynoszących 0,075 mol% (w stosunku do epoksydu), pod ciśnieniem CO₂ 7 bar i w temperaturze 75°C lub 85°C, w reakcjach sześciu modelowych terminalnych epoksydów pozwalał, po czasie 1,5-12 h, uzyskać odpowiednie cykliczne węglany z wydajnościami 94-100%. Na podstawie uzyskanych wyników badań, zaproponowano

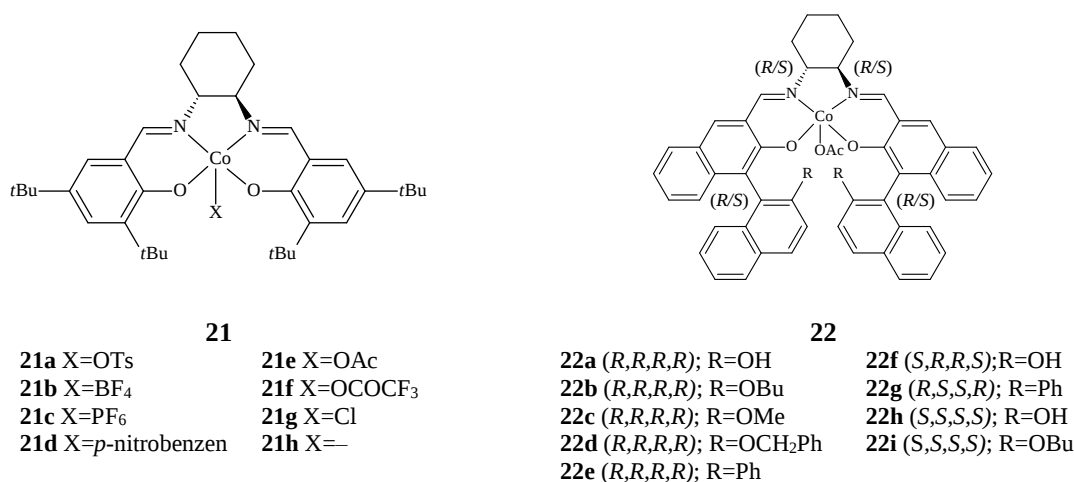
mechanizm cykloaddycji CO₂, zgodnie z którym kompleks Cr(III) umożliwiał aktywację pierścienia epoksydowego, zaś DMAP był niezbędny do utworzenia centrum zdolnego do aktywacji CO₂, pełniąc przy tym rolę nukleofilowego kokatalizatora. Aktywowane reagenty uczestniczyły następnie w reakcji otwarcia pierścienia, z wytworzeniem produktu pośredniego zdolnego do przekształcenia w cykliczny węglan.

Niedługo później wykazano, że w reakcji cykloaddycji CO₂ do związków epoksydowych aktywne są również salenowe kompleksy glinu o wzorze ogólnym **19** przedstawione na Rys. 3.29, które zastosowano z dodatkiem nukleofilowego kokatalizatora [129,130]. Spośród kompleksów przebadanych w pierwszej z cytowanych prac, wyraźnie aktywniejszym okazał się być związek **19a**, który stosowano w połączeniu z czwartorzędową solą amoniową lub fosfoniową. W reakcji prowadzonej z wykorzystaniem tlenku etylenu (EO) i nadkrytycznego CO₂, przy stosunku molowym reagentów 1:2, w temperaturze 110 i 120°C uzyskano dla tego kompleksu wartości TOF odpowiednio 2220 i 3070 h⁻¹ [129]. Porównując następnie wpływ podstawników w jednostkach aldehydu salicylowego i przeciwjonu X⁻ w kompleksie na aktywność katalityczną w reakcji CO₂ z PO, stosując bromek tetrabutylamoniowy w roli kokatalizatora, stwierdzono, że w obecności kompleksu **19b** można było otrzymać węglan propylenu z dobrą wydajnością nawet w temperaturze 25°C, pod ciśnieniem CO₂ wynoszącym 6 bar. Ten układ katalityczny wykorzystano również z powodzeniem w reakcjach cykloaddycji z udziałem kilku innych związków epoksydowych. Stosując katalizator i kokatalizator w ilości 0,25 mol% i czas reakcji 1,5-12 godzin, otrzymano odpowiednie cykliczne węglany z wydajnościami 95-99% [130].

W 2004 roku Paddock i Nguyen, kontynuując rozpoczęte wcześniej badania nad katalizatorami cykloaddycji CO₂ do epoksydów, zbadali możliwość wykorzystania w roli katalizatora kompleksu Jacobsena zawierającego jony kobaltu(III) (**20**, Rys. 3.29) [131], który stosowany był wcześniej z powodzeniem w procesie hydrolitycznego rozdziału racemicznych terminalnych epoksydów. Również w tym przypadku niezbędne było użycie kokatalizatora, w charakterze którego najlepiej sprawdził się DMAP. Przy braku kokatalizatora, kompleks **20** nie wykazywał aktywności katalitycznej w zastosowanych warunkach reakcji. Stosując 1 mol% kompleksu i 2 mol% DMAP w środowisku chlorku metylenu, ciśnienie CO₂ około 22 bar i temperaturę 100°C, po czasie 1-1,5 godziny, dla pięciu badanych terminalnych epoksydów uzyskano 95-100% wydajność odpowiednich węglanów. Najwyższą aktywność badanego układu katalitycznego odnotowano w reakcji z PO (TOF = 1200 h⁻¹). Użycie kompleksu w formie izomeru *S,S*- skutkowało otrzymaniem izomerycznego węglanu propylenu z racemicznego PO z pewnym nadmiarem enancjomerycznym. Na podstawie

przeprowadzonych badań, cytowani autorzy stwierdzili ponadto, że nadmiar DMAP może hamować aktywację związku epoksydowego poprzez konkurencyjną koordynację do kompleksu kobaltu(III), co w efekcie prowadziło do zmniejszenia aktywności całego układu katalitycznego. Zaproponowany mechanizm reakcji cykloaddycji wobec układu **20/DMAP** zakładał udział kokatalizatora zarówno w etapie otwarcia pierścienia epoksydowego, jak i dalszej przemianie produktu przejściowego. Według autorów, etapem determinującym szybkość cykloaddycji było przyłączenie cząsteczki CO₂.

Kilka lat później, możliwość enancjomerycznego przebiegu cykloaddycji CO₂ do tlenku propylenu wobec różnych chiralnych kompleksów badali również Berkessel i Brandenburg [132] (**21a-h**, Rys. 3.30) oraz Jing, i wsp. [133] (**22a-i**, Rys. 3.30).

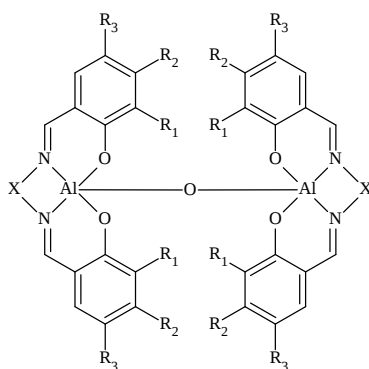


Rysunek 3.30. Chiralne kompleksy Co(III) stosowane przez Berkessela i Brandenburga [132] oraz przez Jinga i wsp. [133].

Autorzy pierwszej z cytowanych prac, reakcję CO₂ z PO prowadzili pod ciśnieniem bliskim atmosferycznemu, w temperaturze 50°C, stosując dodatek różnych kokatalizatorów. Spośród serii kompleksów o wzorze ogólnym **21** przedstawionym na Rys. 3.30, najkorzystniejszy wynik uzyskano dla układu katalitycznego złożonego z kompleksu **21g** i kokatalizatora [PPN][I] (użyte w ilości po 0,1 mol% w stosunku do epoksydu), dla którego izomeryczny węglan propylenu powstawał z nadmiarem enancjomerycznym wynoszącym do 87%. Przeprowadzone badania wykazały, że aktywność kompleksu zależy od struktury przeciwjonu X⁻. Kompleks z grupą tosyłową (kompleks **21d**) wykazał najwyższą aktywność w badanej reakcji cykloaddycji, zaś kompleks zawierający jako przeciwjon BF₄⁻ najniższą (**21b**) (jako kokatalizator w serii porównawczej użyto nBu₄NF). Dla kokatalizatorów nBu₄NX porównano wpływ jonu X⁻ w soli tetrabutylamoniumowej i uzyskano następujący szereg aktywności F < Cl < Br < I. Odwrotną kolejność zaobserwowano porównując wartości ee [132].

Jing wraz ze współpracownikami wykorzystali w swoich badaniach salenowe kompleksy Co(III) o wzorze ogólnym **22** zawierające w swojej strukturze dwa typy centrów asymetrii (Rys. 3.30) [133]. Stosowano je z dodatkiem tribromku fenylotrimetyloamoniowego (PTAT) lub bromku tetrabutylamoniowego (TBAB) jako kokatalizatora. W badaniach użyto pięć różnych terminalnych epoksydów. Na przykładzie reakcji z udziałem PO stwierdzono, że wyższe wartości *ee* izomerycznego węglanu propylenu gwarantowały katalizatory zawierające bardziej objętościowe podstawniki R (**22a-e**), przy czym wyższe wartości *ee* można było uzyskać obniżając temperaturę reakcji. Dla układów katalitycznych **22a/PTAT** i **22i/TBAB**, w zoptymalizowanych warunkach (0°C i 5 bar CO₂), uzyskano izomeryczny węglan propylenu z *ee* ok. 87%, przy wydajności 32,2%. Dla pozostałych czterech badanych epoksydów uzyskano znacznie niższe wartości wydajności odpowiednich węglanów (4,8-14,8%).

Bardzo istotny wkład w badania nad wykorzystaniem kompleksów salenowych w reakcjach cykloaddycji CO₂ do związków epoksydowych wniósł również zespół kierowany przez Northa. Już w pracy opublikowanej w 2007 roku [134] opisano zastosowanie w reakcjach cykloaddycji CO₂ do związków epoksydowych bimetalicznych kompleksów glinu o wzorze ogólnym **23** (Rys. 3.31).



23

23a X=(1*R*,2*R*)-cykloheksan; R₁=R₃=*t*Bu; R₂=H

23b X=(1*R*,2*R*)-cykloheksan; R₁=*t*Bu; R₂=H; R₃=NO₂

23c X=(CH₂)₂; R₁=R₃=*t*Bu; R₂=H

23d X=1,2-C₆H₄; R₁=R₃=*t*Bu; R₂=H

23e X=(1*R*,2*R*)-cykloheksan; R₁=R₃=H; R₂=OMe

23f X=(1*R*,2*R*)-cykloheksan; R₁=R₂=R₃=H

23g X=(1*R*,2*R*)-cykloheksan; R₁=*t*Bu; R₂=R₃=H

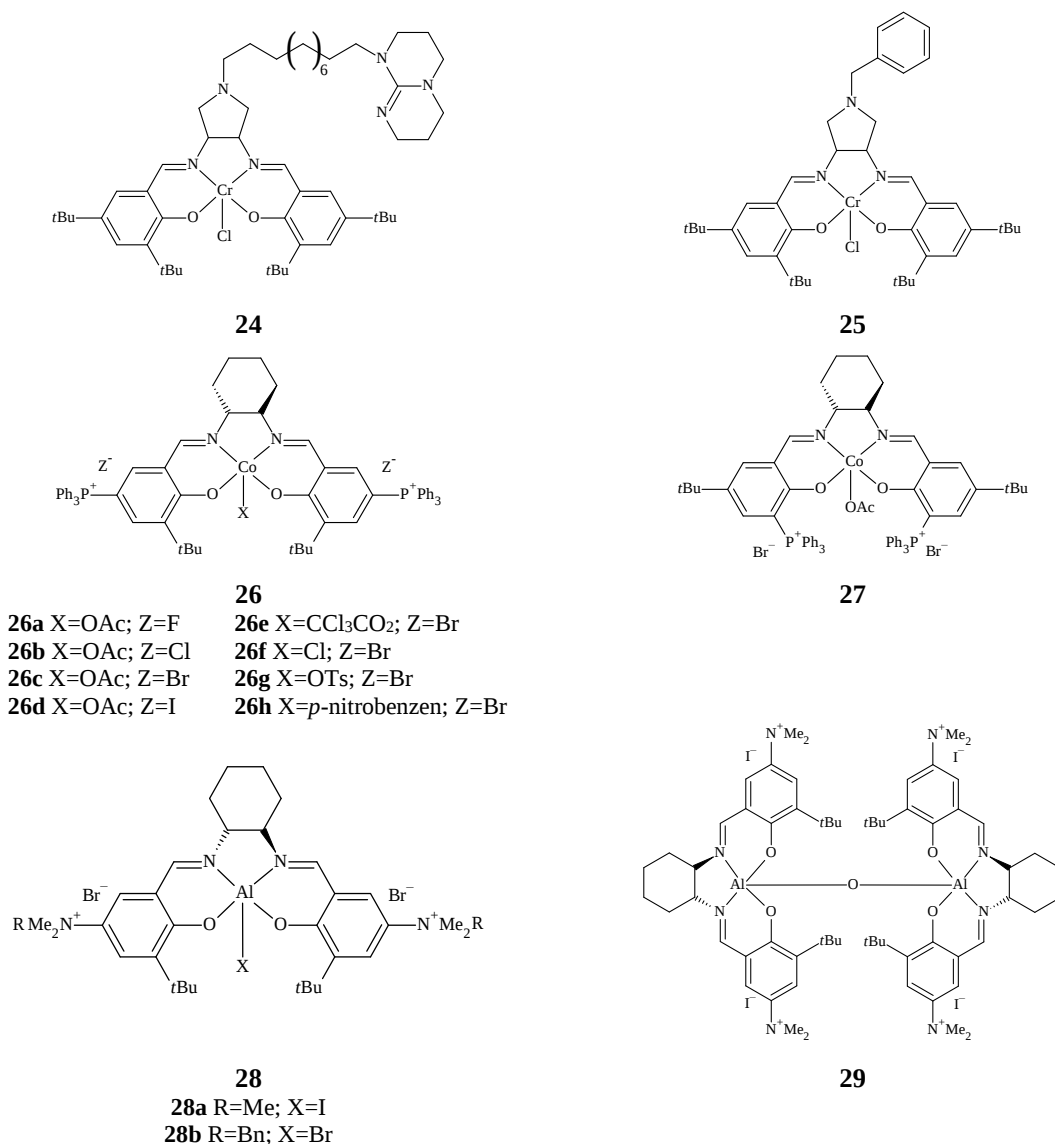
23h X=(1*R*,2*R*)-cykloheksan; R₁=*t*Bu; R₂=H; R₃=OMe

Rysunek 3.31. Bimetaliczne kompleksy Al(III) stosowane przez Northa i wsp [134].

Użycie tych kompleksów z dodatkiem TBAB jako kokatalizatora umożliwiło efektywną konwersję SO do cyklicznego węglanu już w bardzo łagodnych warunkach ciśnienia i temperatury [134]. Stosując 2,5 mol% kompleksu **23a** z dodatkiem 2,5% mol. TBAB, po 24 godzinach reakcji w temperaturze 25°C, pod ciśnieniem CO₂ 1 bar, otrzymano 98% wydajność cyklicznego węglanu. Ten sam układ katalityczny z powodzeniem wykorzystano również w reakcjach CO₂ z kilkoma innymi związkami epoksydowymi, uzyskując po

3 godzinach wydajność od 44% dla benzyloksiranu do 87% dla butyloksiranu. Na przykładzie reakcji CO₂ z PO wykazano również możliwość przebiegu cykloaddycji w temperaturze 0°C, przy stężeniu kompleksu i kokatalizatora 2,5 razy niższym, uzyskując 40% wydajność węglanu propylenu po 3 h i 63% po 24 h. Zaproponowany przez autorów mechanizm obejmował wstępną koordynację epoksydu do jednego z centrów metalicznych ułatwiającą następnie otwarcie pierścienia epoksydowego przez anion bromkowy z cząsteczki TBAB oraz równoległą aktywację cząsteczki CO₂ przez kolejną cząsteczkę TBAB. Według proponowanego mechanizmu, drugie centrum metaliczne uczestniczyło w koordynacji wytworzonego karbaminianu i ułatwiało w ten sposób dalsze tworzenie cyklicznego węglanu w wyniku wewnątrzcząsteczkowego podstawienia.

Kolejną grupę stanowią salenowe katalizatory bifunkcyjne, których przykłady zostały przedstawione na Rys. 3.32.



Rysunek 3.32. Przykłady bifunkcyjnych katalizatorów salenowych [135-137].

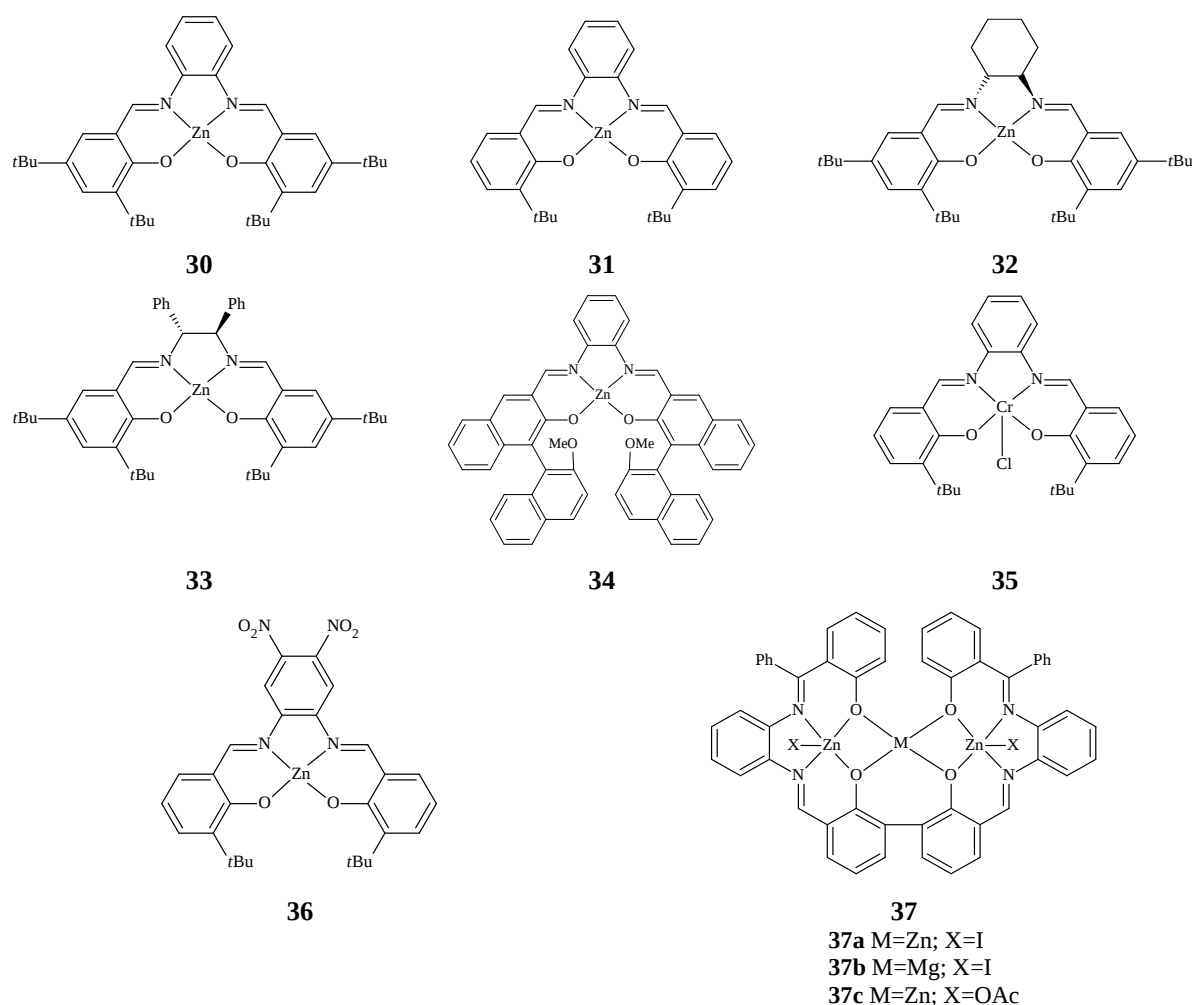
W 2008 roku, Sun, i wsp. [135] zaproponowali wykorzystanie w reakcji cykloaddycji CO₂ do PO grupę bifunkcyjnych katalizatorów salenowych, z których najaktywniejszy okazał się kompleks **24** (Rys. 3.32). Proponowane kompleksy chromu(III), zawierały obok elektrofilowego centrum metalicznego (kwas Lewisa), dodatkowe centrum nukleofilowe (zasada Lewisa). Kompleks **24**, zawierający dodatkowe centrum nukleofilowe w postaci kowalencyjnie związanej jednostki TBD pozwalał na znaczące obniżenie stężenia katalizatora w układzie reakcyjnym w stosunku do układu dwuskładnikowego złożonego z kompleksu metalu i kokatalizatora. Wobec kompleksu **24** można było skutecznie przeprowadzić cykloaddycję nawet przy stosunku [epoksyd]/[kat.] wynoszącym 1:5000. W tych samych warunkach, kompleks **25**, jak i zastosowany pojedynczo MTBD, były prawie nieaktywne katalitycznie. Dodatkowo zwiększając temperaturę i ciśnienie, odpowiednio z 25°C i 5 bar do 80°C i 20 bar, uzyskano bardzo znaczący wzrost TOF dla katalizatora **24** (z 48 do 1936 h⁻¹).

W 2009 r. Jing i wsp. zbadali możliwość wykorzystania w roli katalizatorów cykloaddycji CO₂ do tlenku propylenu dwufunkcyjnych chiralnych kompleksów Co(III) o wzorach **26** i **27**, które zawierały wbudowane jednostki różnych soli oniowych (Rys. 3.32) [136]. Katalizatory badano stosując następujące warunki reakcji: 1 mol% kat., 6 bar CO₂, temperatura 20 lub 0°C. Spośród przebadanych kompleksów, związek o wzorze **26b** zawierający ugrupowanie fosfiniowe z anionem chlorkowym gwarantował uzyskanie najwyższych wartości *ee* – odpowiednio 53 i 78% w reakcjach prowadzonych w 20 i w 0°C, po czasie 36 i 48 godzin. Przytoczone wartości *ee* uzyskano jednakże dla wydajności węglanu propylenu poniżej 30%. Ze wzrostem wydajności węglanu obserwowano spadek enancjoselektywności reakcji. Aktywność kompleksów z układem fosfiniowym w odniesieniu do przeciwjonu X⁻ zmieniała się następująco I > Br > Cl > F, zaś dla uzyskanych wartości *ee* Cl > Br > F > I. Odnotowano ponadto, że zmiana położenia grupy fosfoniowej, z pozycji 5 w pierścieniu aromatycznym aldehydu (kompleks **26**), na pozycję 3 (kompleks **27**), skutkowała wzrostem aktywności katalitycznej kompleksu.

Bifunkcyjne układy katalityczne o wzorach ogólnych **28** i **29**, zawierające w obrębie jednej cząsteczki salenowe kompleksy glinu (mono i bimetaliczne) oraz funkcje soli amoniowej, opisał North i wsp. w pracy opublikowanej w 2015 roku (Rys. 3.32) [137]. Takie binarne kompleksy przetestowano z powodzeniem bez dodatkowego kokatalizatora w reakcji CO₂ z SO w temperaturze 25-35°C, pod ciśnieniem CO₂ wynoszącym 1-10 bar. Najlepszym katalizatorem okazał się kompleks **28b**, dla którego uzyskano po 24 godzinach 83% konwersję SO do odpowiedniego cyklicznego węglanu, stosując następujące warunki reakcji: 2,5 mol% kat., 1 bar CO₂ i 25°C. W tych samych warunkach kompleks **28a** gwarantował jedynie 47%

konwersję SO do cyklicznego produktu, zaś bimetaliczny kompleks **29** był prawie nieaktywny w reakcji tlenku styrenu z ditlenkiem węgla bez dodatku odpowiedniego kokatalizatora. Po dodaniu jodku tetrabutylamonowego w ilości 5% molowych kokatalizatora konwersja SO wzrosła do 80%, i była podobna jak ta uzyskana dla katalizatora **28b**. Uzyskany wynik wskazywał na różnice w aktywacji reagentów przez monometaliczny i bimetaliczny kompleks.

W 2010 roku Kleij i wsp. opublikowali pierwszą z serii prac poświęconych wykorzystaniu w katalizie reakcji cykloaddycji CO₂ do związków epoksydowych salenowych kompleksów cynku(II) (Rys. 3.33) [138].



Rysunek 3.33. Salenowe kompleksy przebadane w pracach Klejia i wsp. [138-140].

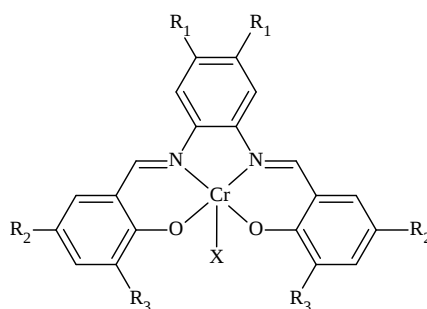
W pierwszej kolejności zbadano aktywność kompleksów **30-34** przedstawionych na Rys. 3.33. Kompleksy testowano w reakcji CO₂ z tlenkiem heksanu w środowisku chlorku metylenu, stosując TBAX (X = Br, I) jako kokatalizator. Spośród nich, aktywnością katalityczną zdecydowanie wyróżniały się kompleksy **30** i **31** będące pochodnymi 1,2-fenyleneodiaminy i podstawionych aldehydów salicylowych. Prowadząc reakcję cykloaddycji z udziałem 2,5 mol% kompleksu **31** i 1 mol% TBAI, już w temperaturze 45°C,

pod ciśnieniem CO₂ 10 bar można było skutecznie (z 80% konwersją) przekształcić CHO w odpowiedni węglan. Kompleks **31** był również aktywnym katalizatorem w reakcjach z udziałem pięciu innych terminalnych związków epoksydowych, gwarantując w większości przypadków uzyskanie odpowiednich cyklicznych węglanów z dobrą lub bardzo dobrą wydajnością (65-94%). Kompleks ten jednakże nie gwarantował konwersji w cykliczne węglany wewnętrznych epoksydów oraz 1,1-dimetylooksiranu (dipodstawionego terminalnego epoksydu) [138].

Kontynuując swoje badania nad wykorzystaniem salenowych kompleksów cynku w reakcjach cykloaddycji CO₂ do związków epoksydowych, Klej i współpracownicy porównali aktywność kompleksów **30** i **31** z aktywnością podobnych kompleksów kilku innych metali, w tym Al(III), Cr(III) i Co(III) [139]. Próby katalityczne przeprowadzono na modelowej reakcji CO₂ z tlenkiem heksenu, stosując następujące warunki reakcji: 2,5 mol% katalizatora i kokatalizatora TBAB, chlorek metylenu jako rozpuszczalnik, temperatura 45°C, ciśnienie CO₂ 10 bar. Stwierdzono, że w tych warunkach kompleks cynku **31** zapewnił wydajność cyklicznego węglanu bardzo zbliżoną do otrzymanej dla kompleksu Cr(III) **35** i blisko dwukrotnie wyższą od wydajności uzyskanej w obecności odpowiednich kompleksów Al(III) i Co(III). Odpowiednie kompleksy Pd(II), Cu(II), Ni(II) i Mn(III) były w tych warunkach praktycznie nieaktywne katalitycznie. W cytowanej pracy zbadano również wpływ podstawników oraz środowiska na aktywność salenowych kompleksów cynku w reakcji cykloaddycji CO₂ do tlenku heksanu. Spośród 14 zbadanych kompleksów najlepszy wynik uzyskano dla kompleksu **36** (Rys. 3.33), co tłumaczono silnym akceptorowym wpływem dwóch grup nitrowych na elektrofilowe centrum metaliczne. Badając wpływ środowiska stwierdzono, że rozpuszczalniki ketonowe gwarantowały lepsze wydajności węglanu propylenu w porównaniu do zastosowanego pierwotnie dichlorometanu. W tych samych warunkach reakcji (po 2,5 mol% katalizatora i kokatalizatora, 45°C, 10 bar CO₂), w środowisku acetonu wydajność osiągnęła 96%, zaś w butanonie (MEK) 100%, przy 80% wartości uzyskanej dla dichlorometanu (DCM). Użycie w charakterze rozpuszczalnika toluenu zapewniło jedynie 6% wydajność węglanu propylenu. Wykazano również, że prowadząc cykloaddycję w środowisku MEK możliwe było obniżenie ciśnienia CO₂ do 2 bar i temperatury do 25°C, przy zachowaniu wysokiej wydajności produktu (86%). Katalizator **31** użyty w ilości 2,5 mol%, w temperaturze 25°C i pod ciśnieniem CO₂ 2 bar, w środowisku MEK umożliwił otrzymanie cyklicznych węglanów z 8 innych terminalnych epoksydów z wydajnością od 15% dla fenylooksiranu do 89% dla benzylooksiranu.

Zespół Kleija opisał również wykorzystanie w reakcjach cykloaddycji CO₂ do związków epoksydowych serii polimetalicznych kompleksów cynku(II) (**37a-c**, Rys. 3.33) [140], które dzięki dobrej rozpuszczalności w związkach epoksydowych umożliwiły przeprowadzenie reakcji w warunkach bezropuszczalnikowych. Ponadto, kompleksy zawierające trzy centra metaliczne nie potrzebowały dodatkowego nukleofila, co tłumaczono mechanizmem reakcji według którego cykl katalityczny rozpoczynał się dysocjacją jednego lub dwóch anionów (np. jodkowego), co umożliwiało dalszą koordynację epoksydu do jonu Zn(II) i ułatwiało atak nukleofilowy anionu z wytworzeniem alkoholanu. Po dalszej insercji CO₂ między atom metalu i tlenu powstawał liniowy węglan, z którego na skutek wewnątrzcząsteczkowego ataku nukleofilowego z zamknięciem pierścienia powstawał następnie cykliczny węglan.

Kontynuując badania nad poszukiwaniem efektywnych katalizatorów dla reakcji cykloaddycji CO₂ do związków epoksydowych zespół Northa zbadał też aktywność kompleksów chromu(III) i kompleksu glinu(III) przedstawionych na Rys. 3.34 [69,141].



38

38a R₁=H; R₂=R₃=tBu; X=Cl

38b R₁=R₂=R₃=H; X=Cl

38c R₁=H; R₂=tBu; R₃=H; X=Cl

38d R₁=R₂=H; R₃=tBu; X=Cl

38e R₁=H; R₂=tBu; R₃=MeO; X=Cl

38f R₁=H; R₂=tBu; R₃=NO₂; X=Cl

38g R₁=(CH)₄; R₂=R₃=H; X=Cl

38h R₁=Me; R₂=R₃=H; X=Cl

38i R₁=Cl; R₂=R₃=H; X=Cl

38j R₁=Cl; R₂=R₃=H; X=Cl

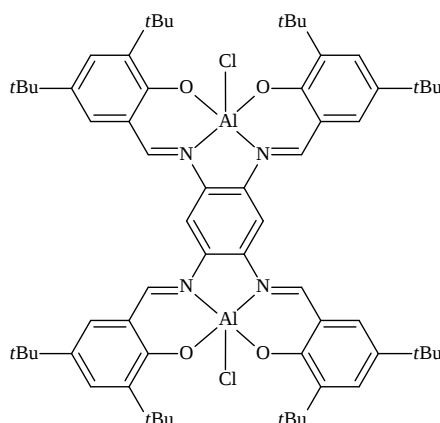
38k R₁=Cl; R₂=tBu; R₃=MeO; X=Cl

38l R₁=Cl; R₂=tBu; R₃=MeO; X=Br

38m R₁=Cl; R₂=tBu; R₃=MeO; X=I

38n R₁=Cl; R₂=tBu; R₃=MeO; X=OAc

38o R₁=Cl; R₂=tBu; R₃=MeO; X=OTs



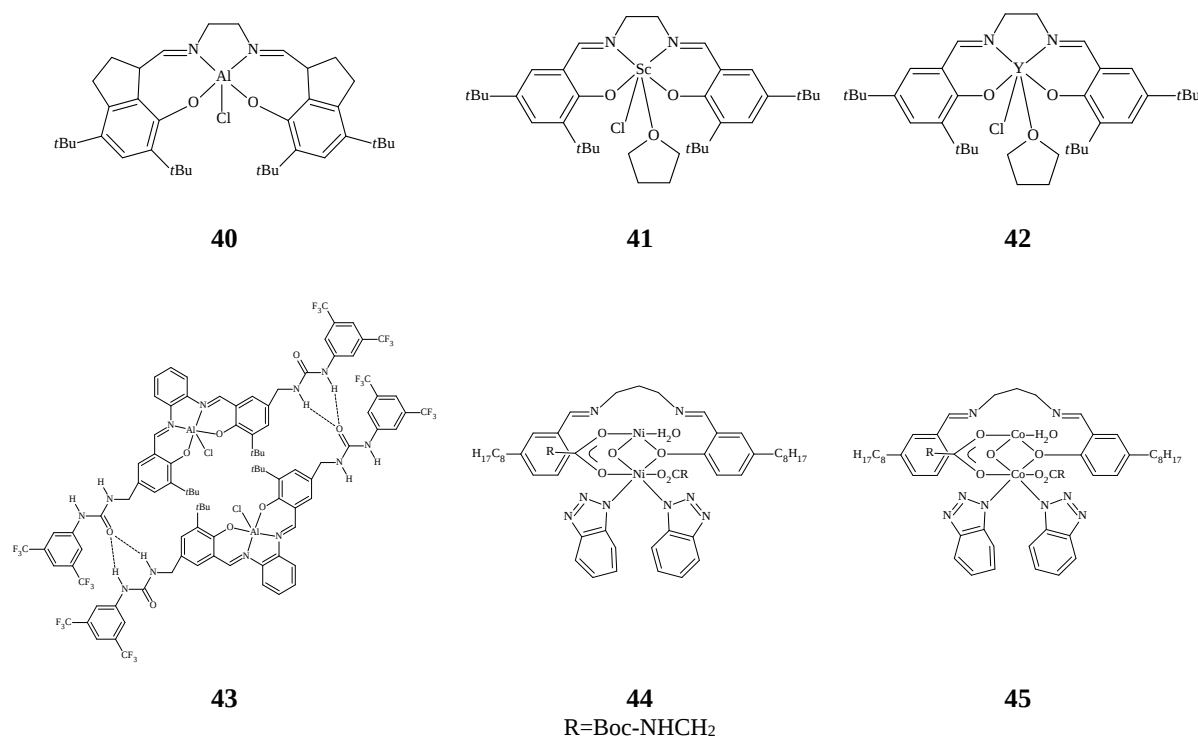
39

Rysunek 3.34. Salphenowe kompleksy Cr(III) i Al(III) opisane Northa i wsp. w pracach [69,141].

Kompleksy **38a-o** (Rys. 3.34) stosowano z dodatkiem różnych kokatalizatorów (DMAP, TBUX (X = Br, Cl, F, I), [PPN][X] (X = Br, Cl)), gdyż nie wykazywały samodzielnej aktywności katalitycznej w stosowanych warunkach reakcji. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że spośród użytych kokatalizatorów najlepszy był bromek tetrabutylamonowy. Najaktywniejszy z badanych kompleksów, kompleks **38a**, zastosowany w ilości 2,5 mol% z dodatkiem 2,5 mol% TBAB był w stanie konwertować szeroką gamę epoksydów w odpowiednie cykliczne węglany z dobrą lub bardzo dobrą wydajnością już w temperaturze otoczenia, pod ciśnieniem CO₂ 1 bar, co czyni te katalizatory jednymi z najbardziej aktywnych homogenicznych układów katalitycznych opisanych dotychczas w literaturze. Zbadano również wpływ przeciwjonu na aktywność kompleksu chromu(III) w reakcji CO₂ z SO. Dalszą nieznaczłą poprawę aktywności uzyskano po zamianie jonu chlorkowego w kompleksie **38k** na jon bromkowy (kompleks **38l**). W pozostałych przypadkach aktywność otrzymanych kompleksów była wyraźnie niższa.

Zespół Northa zbadał również aktywność katalityczną kompleksu **39** przedstawionego na Rys. 3.34 [141]. Ten bimetaliczny kompleks glinu, zawierający w swojej strukturze podobnie jak kompleks **38** jednostkę aminy aromatycznej – gwarantującą płaską budowę ligandu salenowego (układu [ONNO]), zapewnił bardzo wysoką konwersję epoksydów do cyklicznych węglanów już w temperaturze otoczenia i pod ciśnieniem atmosferycznym, nie wymagając przy tym użycia dodatkowego rozpuszczalnika. Kompleks **39** zastosowano początkowo w ilości 2,5 mol% z dodatkiem 5 mol% TBAB, uzyskując po 24 godzinach reakcji CO₂ z tlenkiem styrenu, 96% konwersję epoksydu. Jednakże, niecałkowita rozpuszczalność kompleksu w mieszaninie reakcyjnej zaobserwowana w temperaturze otoczenia, skłoniła autorów do podwyższenia temperatury reakcji, z równoczesnym zmniejszeniem stężenia kompleksu i kokatalizatora. Stosując 0,1 mol% kompleksu **39** i 0,2 mol% TBAB w temperaturze po 24 godzinach otrzymano wówczas 56% konwersję tlenku styrenu, a przy stężeniach odpowiednio 0,25 i 0,5 mol%, konwersja SO do węglanu styrenu wzrosła do 90%. Przeprowadzone dodatkowe reakcje kontrolne wykazywały, że ani kompleks **39**, ani TBAB, samodzielnie nie wykazywały znaczącej aktywności katalitycznej w zastosowanych warunkach reakcji. Kompleks **39** zastosowano także w reakcji CO₂ z dziewięcioma innymi terminalnych epoksydami, uzyskując odpowiednie węglany z wydajnościami od 50 do 94%.

W 2021 roku opisano użycie w reakcjach cykloaddycji CO₂ do epoksydów kompleksów glinu(III) [103,142] oraz skandu i itru [143], a w 2022 roku bimetalicznych kompleksów niklu i kobaltu [144] o wzorach przedstawionych na Rys. 3.35.



Rysunek 3.35. Salenowe kompleksy przebadane w pracach [103, 142-144].

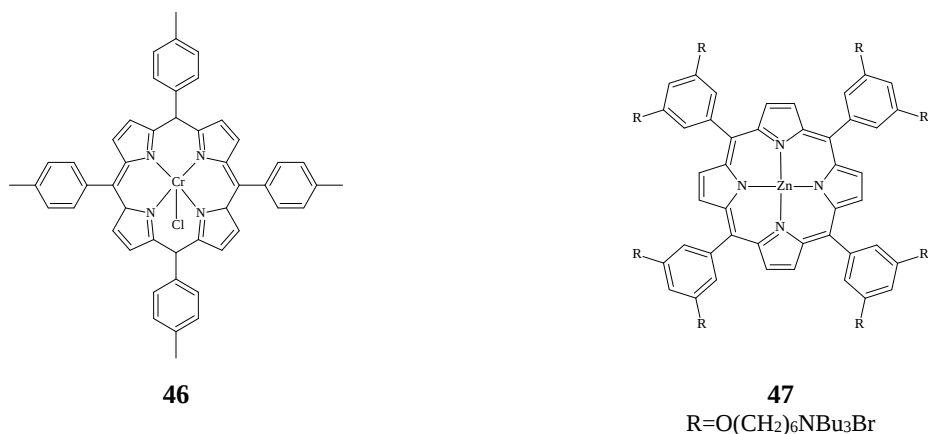
Kompleks **40** był wysoce aktywny w obecności TBAB jako kokatalizatora, co umożliwiło jego zastosowanie nawet przy stężeniu wynoszącym 0,005 mol% w reakcji bez rozpuszczalnika, przy ciśnieniu CO₂ równym 20 bar, w 80°C. Po czasie 1 godziny, w reakcji z udziałem tlenku propylenu i epichlorohydryny otrzymano odpowiednie wartości TOF wynoszące 14 800 i 16 600 h⁻¹ [142]. Kompleksy **41** i **42** zbadano w reakcji cykloaddycji CO₂ do ECH i PO. Aktywniejszym okazał się kompleks **41** (Rys. 3.35). Reakcje prowadzono przy stężeniu katalizatora równym 0,5 mol%, w temperaturze pokojowej, przy ciśnieniu CO₂ bliskim atmosferycznemu. Po 24 godzinach uzyskano, w przypadku epichlorohydryny, cykliczny węglan z wydajnością 89% [143]. Kompleks glinu **43** z kolei zawierał w swojej strukturze ugrupowania bis-uretanowe, dzięki czemu dwie cząsteczki tego kompleksu były zdolne do łączenia się w trakcie reakcji poprzez wiązania wodorowe, tworząc bimetaliczny układ katalityczny. Kompleks ten w reakcji PO z CO₂ gwarantował uzyskanie wartości TOF od 2,2 (dla 10 bar CO₂, 90°C, 12 h) do 13 razy większych dla warunków: 1 bar CO₂, 45°C, 12 h. [103].

W 2022 roku Ko i wsp. opublikowali pracę, w której przedstawili serię ośmiu bimetalicznych kompleksów na bazie niklu i kobaltu(II), z których wzory dwóch najaktywniejszych przedstawiono na Rys. 3.35 [144]. Kompleks niklu(II) **44** w reakcji CO₂ z epichlorohydryną pozwolił na uzyskanie konwersji na poziomie 94% (warunki reakcji: 80°C, 20,7 bar CO₂, 1h, TBAI jako kokatalizator). Z kolei bimetaliczny kompleks Co(III) **45** wykazał wysoką aktywność w reakcjach z różnymi epoksydami. W jego obecności, z epoksydów terminalnych zawierających zarówno podstawniki alkilowe, jak i aryłowe uzyskano po

2 godzinnych reakcjach odpowiednie cykliczne węglany z konwersją powyżej 81% i selektywnością powyżej 99%. Natomiast dla epoksydów wewnętrznych takich jak CHO, czy 4-VCHO uzyskano wyraźnie niższe konwersje, od 23 do 44% po 6 godzinach reakcji.

3.9.1.2 Inne homogeniczne kompleksy metali

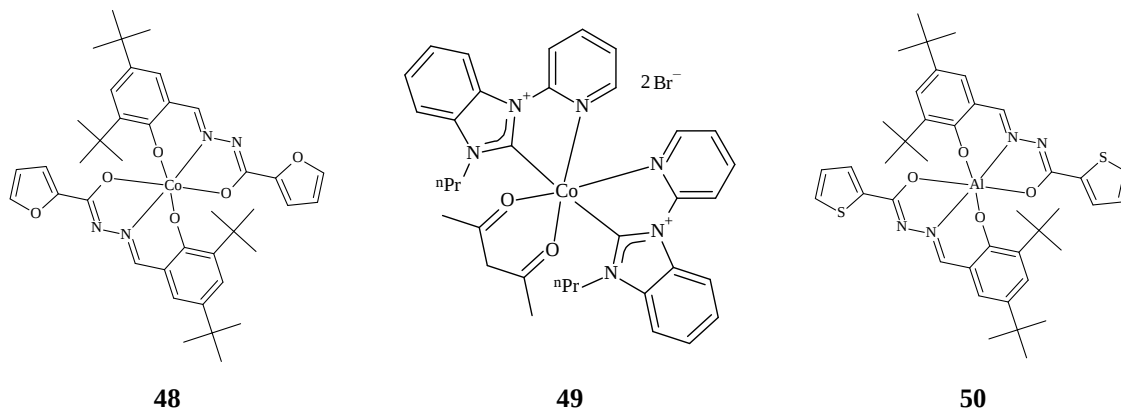
Kompleksy salenowe opisane w poprzednim podrozdziale stanowią niewątpliwie jedną z najważniejszych grup homogenicznych katalizatorów wykorzystywanych w reakcjach cykloaddycji CO₂ do związków epoksydowych. W literaturze można jednakże również napotkać informacje na temat wykorzystania w tego typu reakcjach także wielu innych polikleszczowych kompleksów metali, w tym zarówno związków Al(III), Co(III), Cr(III) i Zn(II), jak i mniej popularnych jonów, jak np. jony Zn, Mg, Ca, Li, K, Sm i La. Wybrane przykłady takich katalizatorów przedstawiono na Rys. 3.36-3.39 i scharakteryzowano poniżej.



Rysunek 3.36. Kompleksy porfirynowe aktywne w reakcjach cykloaddycji CO₂ do związków epoksydowych.

Już trzy dekady temu, Kruper i Dellar opisali przydatność w syntezie cyklicznych węglanów z CO₂ i związków epoksydowych kompleksu chromu(III) z tetra-*p*-tolyloporfiryną o wzorze 46 (Rys. 3.36), stwierdzając korzystny wpływ płaskiego układu chelatującego na aktywność katalityczną skoordynowanych jonów metalu [145]. Cytowana praca przyczyniła się do późniejszego zainteresowania badaczy łatwiej dostępnymi układami katalitycznymi bazującymi na polidentnych ligandach, w tym omówionymi wcześniej kompleksami salenowymi. Kompleksy porfirynowe pozostały jednakże w polu zainteresowania niektórych grup badawczych. Przykładem mogą tu być różne metaloporfiryny zawierające jony metali grup głównych, takich jak Al(III), Sn(II), Sn(IV) i Bi(III), których aktywność katalityczną zbadano w reakcjach cykloaddycji CO₂ do epoksydów [146-149]. Interesującym przedstawicielem tego typu kompleksów jest związek 47 (Rys. 3.36) zawierający skoordynowane jony cynku, zsyntezowany przez Maeda i wsp. [150]. Kompleks ten okazał się być najaktywniejszym z pośród serii przebadanych podobnych bifunkcyjnych katalizatorów.

Stosując 0,005 mol% tego katalizatora, w temperaturze 120°C, przy ciśnieniu CO₂ równym 1,7 MPa, możliwe było przekształcenie siedmiu epoksydów do odpowiednich cyklicznych węglanów z wydajnościami do 98% i TON osiągającymi wartość nawet do 20000.

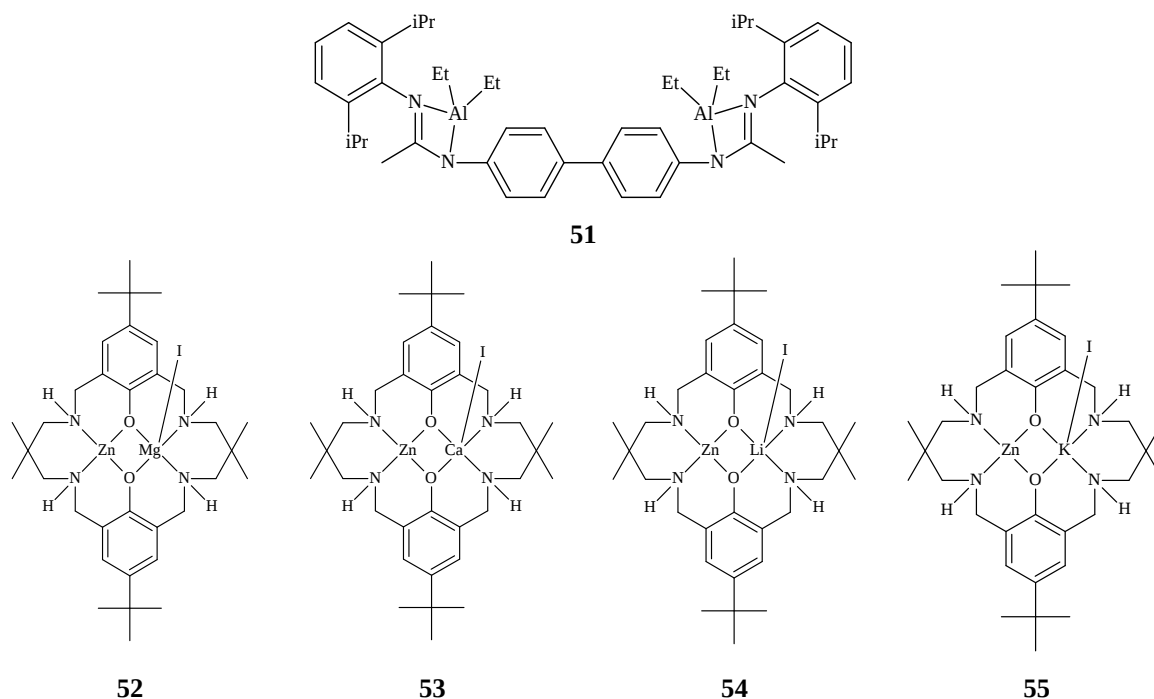


Rysunek 3.37. Monometaliczne kompleksy metali aktywne w reakcjach cykloaddycji CO₂ do związków epoksydowych.

Liczna grupa kompleksów wykorzystywanych w katalizie reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów zawiera w swojej strukturze jony Co(III). Przykładem może tu być kompleks **48** (Rys. 3.37), opracowany przez Verpoort i wsp. w 2019 roku, zawierający ligand typu ONO [151]. Kompleks ten okazał się najaktywniejszym z pośród trzech podobnych, umożliwiając efektywny przebieg cykloaddycji CO₂ do epoksydów przy ciśnieniu CO₂ bliskim atmosferycznemu. Zastosowany z dodatkiem DMAP umożliwił otrzymanie cyklicznego węglanu z ECH z ponad 99% selektywnością, przy 99% konwersji epoksydu, w warunkach reakcji: 1 bar CO₂, 120°C, 0,1 mol% kat. i czas 3 h. Podobne wartości selektywności i wydajności uzyskano także dla siedmiu innych związków epoksydowych.

Bardzo aktywnym katalizatorem okazał się być również kompleks Co(III) **49** (Rys. 3.37), bazujący na ligandzie typu N-heterocyklicznego karbenu (NHC) zawierającego wbudowane jednostki pirydynowe, opisany w 2020 roku przez Liu i wsp. [152]. W obecności tego kompleksu, zastosowanego w połączeniu z TBAB, udało się przeprowadzić efektywnie (uzyskując konwersje epoksydu do 94%) reakcje CO₂ zarówno z epoksydami terminalnymi (po 0,2 mol% kat. i kokat., 3 bar CO₂, 30°C i 24 h), jak i wewnętrznymi (0,2 mol% kat, 3 mol% TBAB, 80°C, 5 bar CO₂ i 18 h).

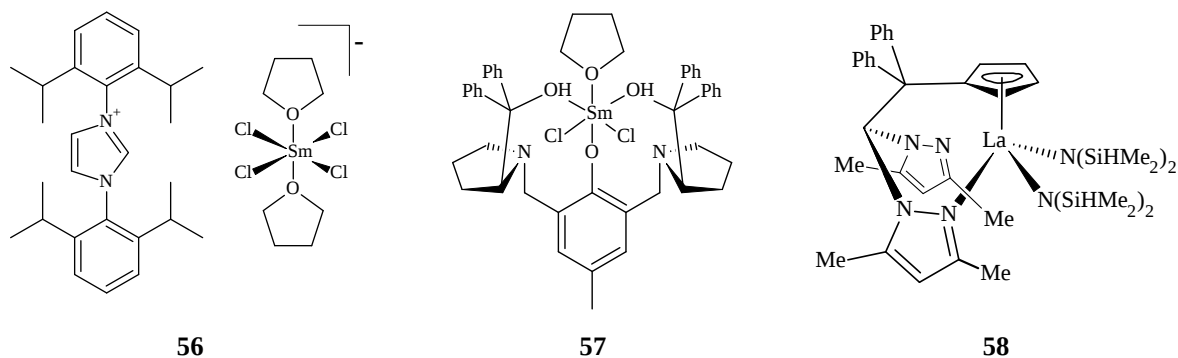
Verpoort i wsp. zsyntetyzowali również kompleks Al(III) **50** (Rys. 3.37) o strukturze podobnej do kompleksu **48** [153]. Kompleks **50**, zastosowano z dodatkiem DMAP w warunkach podobnych do tych stosowanych dla kompleksu **48**. Wykazał on aktywność katalityczną podobną do związku **48**. Ponadto, wykazano, że kompleks **50** jest również w stanie przekształcić eter diglicydylowy bisfenolu A (DGEBA) w odpowiedni cykliczny węglan.



Rysunek 3.38. Bimetaliczne układy katalityczne w aktywne reakcjach cykloaddycji CO₂ do związków epoksydowych.

Zespół Northa, obok kompleksów salenowych, badał również możliwość wykorzystania w reakcjach cykloaddycji CO₂ do epoksydów niesalenowych kompleksów glinu, których przedstawicielem jest kompleks **51** (Rys. 3.38) [141]. Efektywne użycie tego kompleksu z dodatkiem TBAI było możliwe stosując następujące warunki reakcji: po 5 mol% **51** i TBAI, 25°C, 1 bar CO₂, 24 h. W tych warunkach, w reakcjach z terminalnymi epoksydami uzyskano wydajności od 35% do 97%. Dla mniej aktywnych wewnętrznych epoksydów, w zmodyfikowanych warunkach reakcji (7 mol% **51** i TBAI, 10 bar CO₂, 50°C, 24 h), odpowiednie cykliczne węglany uzyskano z wydajnością od 53 do 87% z zachowaniem stereochemii wyjściowego epoksydu [154].

Heterometalliczne kompleksy jako katalizatory reakcji CO₂ ze związkami epoksydowymi badał z kolei zespół Williams. W pracy z 2018 roku opisano wykorzystanie bimetalicznych kompleksów **52-55** (Rys. 3.38), zawierających jony Zn(II) z jonami metali alkalicznych (Mg²⁺, Ca²⁺, Li⁺ lub K⁺) skoordynowane przez symetryczny ligand makrocykliczny. Kompleks **52** wykazał doskonałą selektywność tworzenia poliwęglanu. Stosując 0,1 mol% katalizatora, przy ciśnieniu 1 bar CO₂, otrzymywano polimery zawierające >99% wiązań węglanowych. Jednakże, gdy jony Mg²⁺ w kompleksie zastąpiono jonami Ca²⁺ (**53**), Li⁺ (**54**) i K⁺ (**55**) uzyskano katalizatory gwarantujące w tych samych warunkach reakcji 99% wydajność tworzenia cyklicznego węglanu cykloheksenu [127].



Rysunek 3.39. Kompleksy metali ziem rzadkich aktywne w reakcjach CO₂ ze związkami epoksydowymi.

Przykładem efektywnych katalizatorów cykloaddycji CO₂ do związków epoksydowych mogą też być kompleksy samaru (**56** i **57**) oraz lantanu (**58**) (Rys. 3.39). Kompleks **56** zawierający w swojej strukturze przeciwjon imidazoliowy wykorzystano samodzielnie w reakcji CO₂ z szeregiem mono- i dipodstawionych epoksydów [155]. Reakcje z udziałem monopodstawionych epoksydów przebiegały pod ciśnieniem atmosferycznym, przy stężeniu katalizatora równym 0,2 mol%, w temperaturze 90°C, dając po 12 h 80-97% wydajności odpowiednich cyklicznych węglanów. Dla dipodstawionych epoksydów stosowano ciśnienie CO₂ równe 10 bar, uzyskując wydajności 90-95%. Katalizator **56** mógł być użyty ponownie w sześciu kolejnych cyklach reakcyjnych bez znaczącej utraty swojej aktywności. Kompleks **57** zastosowany z dodatkiem TBAB, w zależności od wykorzystanego związku epoksydowego, wykazał zadowalającą, do bardzo dobrej aktywności katalitycznej w cykloaddycji CO₂ i terminalnych epoksydów z różnymi grupami funkcyjnymi w warunkach: 70°C, 1 mol% **57**, 2 mol% TBAB, 1 bar CO₂, 24 h [156]. Odpowiednie cykliczne węglany otrzymano z wydajnościami od 42% do 99%. W przypadku wewnętrznych epoksydów, zastosowano następujące warunki reakcji: 3 mol% **57**, 6 mol% TBAB, 70°C, 24 h, 7 bar CO₂. Pozwoliło to na uzyskanie cyklicznych węglanów z wydajnością 80-90%. Katalizator **57** wykorzystano ponownie trzykrotnie obserwując niewielki spadek konwersji (z 99% do 86%). Z kolei, kompleks **58** (Rys. 3.39) zastosowany w ilości 0,05 mol% pozwolił na syntezę szerokiej gamy cyklicznych węglanów z terminalnych epoksydów z wydajnością do 98%, w następujących warunkach: 70°C, 10 bar CO₂, 4-16 h i 0,05 mol% TBAB i 70°C, 10 bar CO₂, 18 h i 0,2 mol% TBAB, odpowiednio dla terminalnych i wewnętrznych epoksydów [157].

3.9.2 Organokatalizatory w reakcjach cykloaddycji ditlenku węgla do epoksydów

Ważną grupę katalizatorów reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów stanowią tzw. organokatalizatory, będące związkami organicznymi zawierającymi w swojej strukturze oprócz atomów węgla i wodoru, także atomy tlenu, azotu, siarki lub fosforu. Organokatalizatory nie zawierają jonów metali i uważane są powszechnie za związki trwałe, nietoksyczne i zazwyczaj

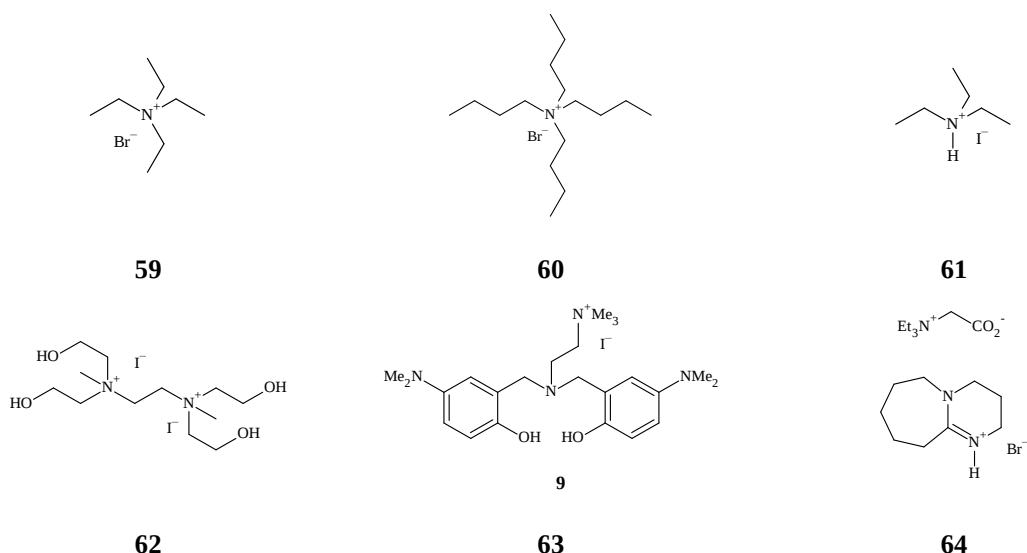
niedrogie. Z reguły są one odporne na działanie wilgoci i powietrza. Dodatkowo część z nich może być otrzymywana z łatwo dostępnych i odnawialnych surowców, takich jak aminokwasy [158], peptydy [159], alkaloidy [160] lub cukry [161]. Zastępują one coraz częściej katalizatory metaloorganiczne w różnych reakcjach. Ich aktywność jest z reguły niższa niż aktywność kompleksów metali, ale znane są przykłady organokatalizatorów o porównywalnych lub nawet lepszych właściwościach katalitycznych [162,163]. Za odkrycia związane z asymetryczną organokatalizą przyznano w 2021 roku Nagrodę Nobla w Dziedzinie Chemii dwóm naukowcom Benjaminowi Listowi oraz Davidowi MacMillanowi [164].

Liczne badania z udziałem organokatalizatorów prowadzone w ostatnich dwóch dekadach wykazały, że tego typu związki wykazują znaczny potencjał do katalizowania przemian chemicznych z udziałem ditlenku węgla w tym także reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów. Wykazano przy tym, że obok układów homogenicznych możliwe jest użycie w tej reakcji także organokatalizatorów heterogenicznych. Te pierwsze wykazują na ogół większą aktywność katalityczną, niż ich heterogeniczne odpowiedniki, co skutkuje możliwością zastosowania łagodniejszych warunków prowadzenia reakcji [45].

Wśród homogenicznych organokatalizatorów przebadanych dotychczas w reakcjach cykloaddycji CO₂ do epoksydów na uwagę zasługują sole amoniowe, fosfoniowe, pirydyniowe, różne pochodne imidazolu i pirazolu, a także niektóre inne związki bogate w azot oraz tzw. katalizatory HBDs (skrót od *Hydrogen Bond Donors*). Mogą to być zarówno układy jednofunkcyjne, jak i układy złożone, zawierające różne ugrupowania funkcyjne aktywne w reakcji cykloaddycji. Spośród przebadanych układów organokatalitycznych można również wyodrębnić grupę organokatalizatorów bezhalogenowych [78]. Przykłady organokatalizatorów reprezentujących poszczególne grupy podano w kolejnych podrozdziałach.

3.9.2.1 Halogenkowe sole amoniowe

Halogenki tetraalkiloamoniowe są jednymi z najpopularniejszych kokatalizatorów stosowanych w połączeniu z katalizatorami metalicznymi w reakcjach cykloaddycji CO₂ do epoksydów. Badania pokazują jednak, że sole te mogą być również stosowane w charakterze samodzielnych organokatalizatorów w tej reakcji [165]. Przykłady takich katalizatorów przedstawiono na Rys. 3.40.



Rysunek 3.40. Przykłady organokatalizatorów z funkcjami soli amoniowych.

W 2017 roku opublikowano wyniki badań nad konwersją olejów roślinnych w cykliczne węglany, która to reakcja stanowi bardziej ekologiczną drogę do syntezy, na przykład, poliuretanów (związki poliolowe). W pierwszym etapie oleje roślinne poddawane były epoksydacji, zaś drugi etap stanowiła reakcja cykloaddycji ditlenku węgla do wytworzonych związków epoksydowych, w której jako katalizator wykorzystano odpowiednio bromek tetraetyloamoniowy (**59**, Rys. 3.40) [166] i bromek tetrabutylamoniowy (**60**, Rys. 3.40) [167]. Ten ostatni umożliwił w reakcji prowadzonej przez ok. 2 doby, przy stężeniu katalizatora wynoszącym 1,4 mol%, w temperaturze 100°C i pod ciśnieniem 100 bar, 95% konwersję epoksydowanych pochodnych oleju do odpowiednich pochodnych cyklicznego węglanu.

Również w 2017 roku, Shirakawa i wsp. w reakcji cykloaddycji CO₂ do związków epoksydowych zastosowali prosty, bifunkcyjny organokatalizator, jakim jest jodowodorek trietyloaminy (**61**, Rys. 3.40). Związek ten, dzięki obecności w swojej strukturze zarówno centrum o charakterze kwasu Brønsteda, jak i zasady Lewisa umożliwiał prowadzenie reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów pod ciśnieniem 1 bar, w 40°C. W 24 godzinnych eksperymentach, przy stężeniu katalizatora wynoszącym 10 mol%, otrzymywano z terminalnych epoksydów odpowiednie cykliczne węglany z wydajnością na poziomie 87-89%. Dodatkowo wykazano, że reakcje cykloaddycji z udziałem enancjomerycznie czystych epoksydów przebiegały enancjoselektywnie. Przy próbach ponownego użycia tego katalizatora odnotowano stopniowy spadek aktywności katalitycznej po czterech cyklach reakcyjnych [168].

W 2018 roku Lei i współpracownicy zastosowali w roli katalizatora reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów ciecze jonowe zawierające czwartorzędowe bis-(halogenki amoniowe) z dodatkowymi funkcjami hydroksylowymi. Najaktywniejszy z badanych katalizatorów,

związek o wzorze **62** (Rys. 3.40), umożliwiał otrzymywanie cyklicznych węglanów z różnych epoksydów, zarówno terminalnych, w tym diepoksydów, jak i wewnętrznych, z wydajnością na poziomie 91-99%. Badania przeprowadzono dla grupy jedenastu związków epoksydowych. Reakcje prowadzono w temperaturze 120°C przez 3, 10 lub 20 h, przy stężeniu katalizatora wynoszącym 0,25 mol% i pod ciśnieniem CO₂ 20 bar [169].

Liczną grupę dwudziestu trójfunkcyjnych organokatalizatorów przebadali w 2018 roku Kim i wsp. Bazowały one na ligandach typu skorpionianów, zawierających w swojej strukturze dwie grupy fenolowe, funkcje aminy trzeciorzędowej oraz czwartorzędowy halogenek amoniowy. Najbardziej aktywny z badanej grupy, katalizator o wzorze **63** (Rys. 3.40) umożliwiał otrzymanie cyklicznych węglanów z sześciu różnych terminalnych epoksydów, z wydajnościami na poziomie 90-99%. Reakcje prowadzono w 25°C, pod ciśnieniem CO₂ równym 10 bar, przy użyciu 2 mol% kat., przez 6 lub 12 godzin. Przy próbach ponownego użycia tego katalizatora, w pięciu cyklach reakcyjnych nie odnotowano spadku aktywności katalitycznej [170].

Liu i wsp. zbadali możliwość wykorzystania w reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów układu organokatalitycznego złożonego z dwóch różnych soli amoniowych (**64**, Rys. 3.40) [171]. W reakcjach sześciu różnych terminalnych epoksydów, prowadzonych z obecności tego układu, uzyskali wydajność od 88 do 99%. Zastosowane warunki reakcji, tj. 15 mol% kat., ciśnienie CO₂ równe 15 bar, czas reakcji 15 h w temperaturze 30-40°C, wskazują raczej na umiarkowaną aktywność tego typu katalizatora.

3.9.2.2 Halogenki fosfoniowe

Czwartorzędowe sole fosfoniowe stanowią kolejną ważną grupę organokatalizatorów, których aktywność potwierdzono w reakcjach cykloaddycji CO₂ do związków epoksydowych, również w skali wielkoprzemysłowej, przy wytwarzaniu EO w procesie OMEGA. Proces ten jest ukierunkowany na wytwarzanie monoglikolu etylenowego z EO, a węglan etylenu (EC) jest produktem pośrednim [172]. Przykładem katalizatorów fosfoniowych mogą być związki przedstawione na Rys. 3.41.



Rysunek 3.41. Przykłady organokatalizatorów z funkcjami soli fosfoniowych.

Liczną grupę bifunkcyjnych organokatalizatorów zawierających funkcje soli fosfoniowych w reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów przebadali Werner i wsp. (22 związki) [173], a także Suga i wsp. (21 związków) [174]. Według pierwszej z cytowanych prac, najbardziej aktywny z badanych katalizatorów, związek o wzorze **65** (Rys. 3.41), w reakcjach z dwunastoma różnymi epoksydowanymi estrami kwasów tłuszczowych, umożliwiał otrzymywanie cyklicznych węglanów z wydajnościami do 99%. Reakcje prowadzono stosując 5 mol% kat., ciśnienie CO₂ równe 25 bar, temperaturę 80°C i czas reakcji od 6 do 48 h [173].

Najaktywniejszy z organokatalizatorów opisywanych przez Suga i wsp., związek o wzorze **66** (Rys. 3.41), w reakcjach prowadzonych z użyciem siedmiu różnych terminalnych epoksydów umożliwiał otrzymanie cyklicznych węglanów z wydajnościami 72-96%. Reakcje cykloaddycji w tym przypadku przeprowadzono w chlorobenzenie (stężeniu epoksydu 0,1-0,3 M), przy stężeniu katalizatora wynoszącym od 2 do 15 mol%, przez 12 lub 24 h, w temperaturze 60 lub 120°C i pod ciśnieniem CO₂ wynoszącym 1 bar. Autorzy pracy, obok obszernych badań eksperymentalnych, przeprowadzili także obliczenia DFT w celu ustalenia mechanizmu reakcji i na podstawie uzyskanych wyników wywnioskowali, że grupa hydroksylowa obecna w pozycji *orto* w cząsteczce organokatalizatora ułatwia tworzenie halohydrin, a ten szybki proces zwiększa prawdopodobieństwo późniejszego przyłączenia CO₂. Z kolei grupy metoksyłowe przyczyniają się do stabilizacji pośrednich węglanów [174].

3.9.2.3 Sole pirydyniowe

Aktywność katalityczną w reakcjach cykloaddycji CO₂ do związków epoksydowych wykazują również sole pirydyniowe.



Rysunek 3.42. Przykłady organokatalizatorów z funkcjami soli pirydyniowych.

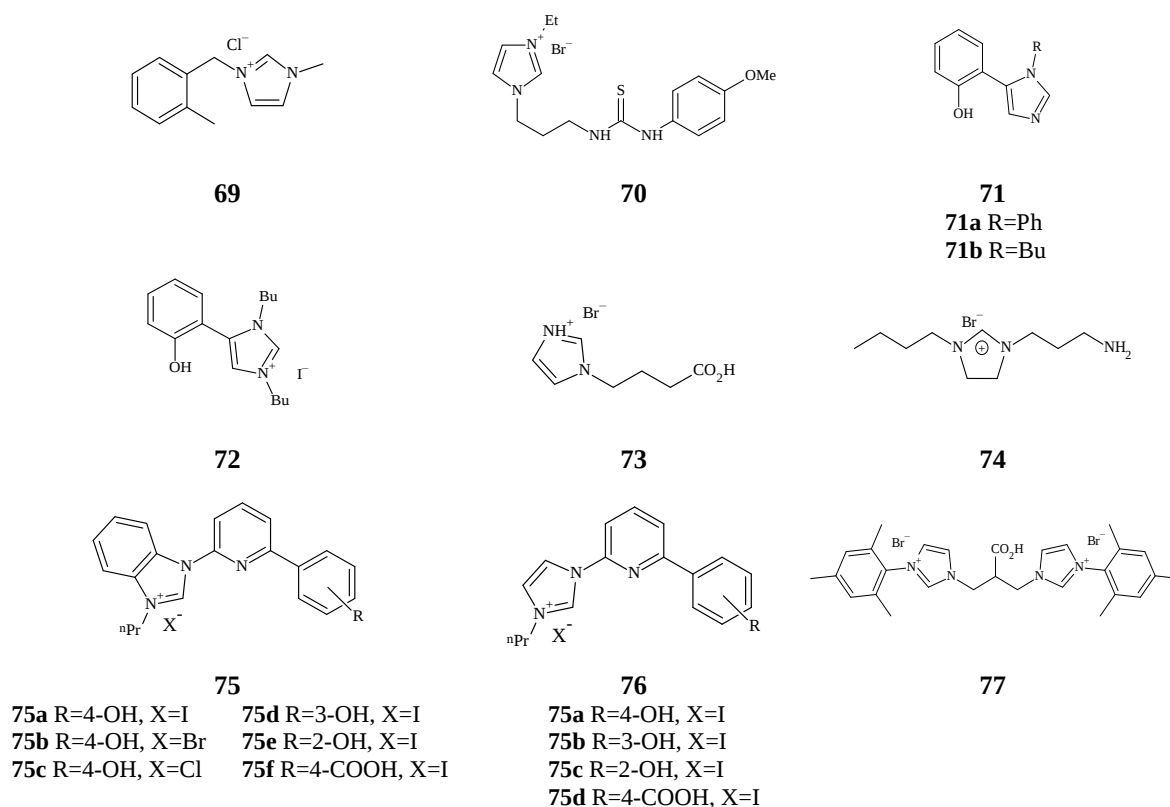
Przykładem może tu być bromowodorek 4-(dimetyloamino)pirydyniowy o wzorze **67** (Rys. 3.42). Związek ten wykazuje aktywność w warunkach niskiego ciśnienia CO₂, a ponadto możliwe jest jego użycie po wyizolowaniu w kilku kolejnych cyklach reakcyjnych [175]. Badania przeprowadzone przez Zhang i wsp., wykazały, że aktywność katalityczna tego bromku była lepsza od aktywności konwencjonalnych cieczy jonowych oraz soli pirydyniowych funkcjonalizowanych aminą lub grupą hydroksylową. W reakcjach

przebiegających w obecności związku **67** sześć różnych terminalnych epoksydów zostało przekształconych w cykliczne węglany z 95-99% konwersją epoksydu i 99% selektywnością (warunki reakcji: ciśnienie CO₂ 1 bar, 120°C, 4 h). Dodatkowo wykazano, że katalizator **67** mógł być wydzielany z mieszaniny poreakcyjnej i ponownie użyty co najmniej pięć razy.

Innym przykładem był jodek pirydyniowy o wzorze **68** (Rys. 3.42), zawierający dodatkową funkcję fenolową, przebadany przez Rostami i wsp. w 2018 roku [176]. Grupa hydroksylowa w tym związku mogła działać jako donor wiązania wodorowego, aktywując etap otwarcia pierścienia epoksydowego, poprawiając tym samym aktywność katalityczną jodku pirydyniowego. Pozycja grupy hydroksylowej w pierścieniu pirydynowym miała przy tym duży wpływ na aktywność organokatalizatora. Odnotowano, że jodek 2-hydroksy-N-metylopirydyniowy był znacznie mniej aktywny niż związek **68** zawierający grupę OH w pozycji 3. W reakcjach katalizowanych tym ostatnim, dziewięć różnych terminalnych epoksydów przekształcono w odpowiednie cykliczne węglany z 81-98% wydajnością, stosując następujące warunki: 5 mol% katalizatora, 1 bar CO₂, 50°C i czas 6 h.

3.9.2.4 Pochodne imidazolu i pirazolu

Jednymi z najpopularniejszych organokatalizatorów stosowanych w syntezie cyklicznych węglanów z CO₂ i związków epoksydowych są halogenkowe sole azoliowe, których przykłady przedstawiono na Rys. 3.43 i 3.44.



Rysunek 3.43. Przykładowe organokatalizatory będące pochodnymi imidazolu.

W 2017 roku, Zhang i wsp. zbadali w charakterze organokatalizatorów cykloaddycji CO₂ do związków epoksydowych osiem różnych soli imidazoliowych podstawionych grupami benzyłowymi, z których najaktywniejszym był związek o wzorze **69** (Rys. 3.43). Wobec tego związku, w zoptymalizowanych warunkach reakcji (0,25 mol% kat., 130°C i 20 bar, 4 h), z terminalnych epoksydów otrzymano cykliczne węglany z wydajnościami od 89% do 96%. Znacznie niższą wydajność, 52%, odnotowano natomiast w reakcji CO₂ z CHO. Na podstawie wyników obliczeń DFT wykazano, że wszystkie reakcje zachodziły według mechanizmu bazującego na aktywacji epoksydu [177].

Przykładem sfunkcjonalizowanych soli imidazoliowych wykorzystywanych w charakterze organokatalizatorów w reakcjach cykloaddycji CO₂ do związków epoksydowych mogą być związki bifunkcyjne opisane przez Zhanga i wsp. w 2017 roku zawierające w swojej strukturze obok halogenku imidazoliowego (zasada Lewisa), także ugrupowanie tiomocznikowe (kwas Brønsteda) [178]. Najaktywniejsza z takich cieczy jonowych, związek o wzorze **70** (Rys. 3.43), umożliwiała 86-99% konwersję różnych terminalnych epoksydów oraz CHO do odpowiednich cyklicznych węglanów z selektywnością na poziomie 99%. Reakcje prowadzono w temperaturze 130°C, przez 2-16 godzin, stosując 1 mol% organokatalizatora i ciśnienie CO₂ wynoszące 15 bar.

Pochodne imidazolu zawierające dodatkowe funkcje fenolowe (związki o wzorach **71a-b** i **72** (Rys. 3.43) były przedmiotem badań Tejeda i wsp. [179]. Przy okazji prowadzonych badań zauważono, że już obojętne cząsteczki imidazoli z funkcją fenolową, **71a** i **71b**, wykazywały aktywność katalityczną w reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów dzięki zdolności do aktywacji grupy epoksydowej poprzez tworzenie wiązania wodorowego. Związki te poddano następnie reakcji czwartorzędowania, w wyniku czego otrzymano odpowiednie bromki i jodki imidazoliowe. Otrzymane w ten sposób organokatalizatory imidazoliowe charakteryzowały się wyższą aktywnością katalityczną w stosunku do wyjściowych imidazoli, gdyż obok kwaśnej grupy fenolowej posiadały w swojej strukturze dodatkowo jony halogenkowe, które uczestniczyły w otwarciu pierścienia epoksydowego jako reaktywne nukleofile. Najaktywniejszy z badanych organokatalizatorów, związek o wzorze **72**, pozwalał na efektywny przebieg cykloaddycji CO₂ do związków epoksydowych (terminalnych, cyklicznych oraz diepoksydów) we względnie łagodnych warunkach reakcji i otrzymanie produktów z wydajnością od 49 do 99%. Wykazano także, że katalizator ten można użyć ponownie w kolejnych pięciu cyklach reakcyjnych bez istotnych spadków jego aktywności katalitycznej. Na podstawie badań ¹H-NMR ustalono, że reakcja przebiega zgodnie z mechanizmem,

polegającym na aktywacji epoksydu poprzez tworzenie wiązań wodorowych z fenolowymi grupami hydroksylowymi.

Zbadano również aktywność katalityczną soli imidazoliowych z funkcją kwasu karboksylowego w syntezie węglanu propylenu z CO₂ i PO [180]. Reakcje prowadzono przy stężeniu organokatalizatora 5 mol%, pod ciśnieniem 15 bar CO₂, w temperaturze 120-130°C, przez 2 lub 12 h. Dla najaktywniejszego z badanych katalizatorów, związku **73** (Rys. 3.43), odnotowano wydajności odpowiednich cyklicznych węglanów na poziomie 82-95% dla terminalnych epoksydów, i 53% dla CHO. Wykazano ponadto, że ten organokatalizator może być z powodzeniem użyty w kolejnych pięciu cyklach reakcyjnych bez spadku wydajności reakcji.

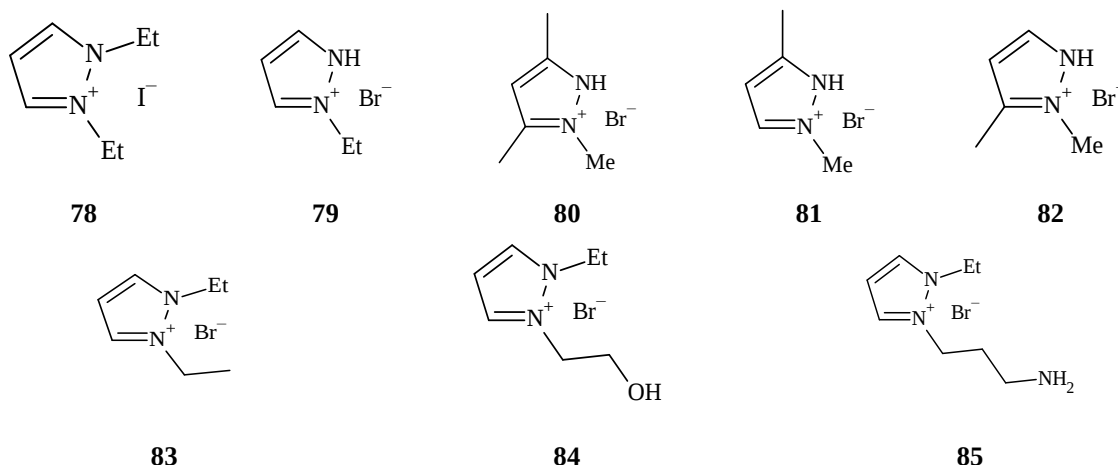
W charakterze organokatalizatorów cykloaddycji CO₂ do związków epoksydowych zbadano również cztery aminofunkcjonalizowane imidazoliowe halogenkowe ciecze jonowe ([APbim][Br], [APmim][Br], [APeim][Br] i [AEeim][Br]; gdzie AP i AE oznaczają odpowiednio grupy 3-aminopropylowe i 2-aminoetylowe) [181]. W badaniach wykorzystano pięć różnych terminalnych epoksydów (PO, SO, ECH, HexO, OctO). Dla najaktywniejszego ze zbadanych związków (**74**, Rys. 3.43), w optymalizowanych warunkach reakcji (120°C, ciśnienie CO₂ równe 10 bar, stężenie [APbim][Br] 0,6 mol%), już po 2 godzinach otrzymywano cykliczne węglany z wydajnością na poziomie 80-99% i z selektywnością dochodząca do 99%. W cytowanej pracy wykazano również, że badane katalizatory mogą być ponownie używane do ośmiu razy bez istotnego spadku konwersji epoksydu po ustalonym czasie.

Polifunkcyjne pochodne imidazolu i benzimidazolu zawierające obok funkcji soli oniowej, także funkcje kwasowe (fenolowe lub karboksylowe) oraz zasadowe funkcje pirydyny były przedmiotem badań Liu i wsp. [182]. Spośród dziesięciu organokatalizatorów (**75a-f** i **76a-d**, Rys. 3.43) najaktywniejszym okazał się związek **75a** (Rys. 3.43), który przetestowano w reakcjach z szesnastoma różnymi epoksydami. Wydajność wyizolowanych cyklicznych węglanów wynosiła 87-97%, dla terminalnych epoksydów i 11-87% dla wewnętrznych cyklicznych epoksydów. Reakcje prowadzono przy stężeniu katalizatora równym 2 mol%, pod ciśnieniem CO₂ wynoszącym 5 bar, w temperaturze 60 lub 120°C przez 24 godziny.

W literaturze można natknąć się również na przykłady wykorzystania, w reakcji cykloaddycji CO₂ do związków epoksydowych, organokatalizatorów zawierających więcej niż jedną funkcję soli imidazoliowej. Przykładem mogą tu być dibromki bis(imidazoliowe) zawierające funkcyjny mostek z grupą karboksylową opisane przez Kühna i wsp. [183]. Najaktywniejszy z nich, związek **77** (Rys. 3.43) umożliwiał otrzymywanie cyklicznych węglanów z terminalnych epoksydów z wydajnością na poziomie 89-93%, w stosunkowo

łagodnych warunkach (5 mol% katalizatora, 4 bar, 70°C, 16 h). Autorzy wykazali ponadto, że katalizator ten może być użyty do sześciu razy bez spadku jego aktywności katalitycznej.

Halogenkowe sole pirazoliowe stanowią kolejną grupę organokatalizatorów możliwych do zastosowania w reakcjach cykloaddycji CO₂ do epoksydów. Obszerne badania nad wykorzystaniem tego typu organokatalizatorów prowadzili Zhang i wsp. [184-190] Zbadano zarówno sole niesfunkcjonalizowane, jak i układy sprotonowane i zawierające dodatkowe grupy funkcyjne.



Rysunek 3.44. Przykłady organokatalizatorów pirazoliowych.

W 2017 roku cytowani badacze zsyntezowali na potrzeby reakcji cykloaddycji dziesięć dialkylowych pirazolowych cieczy jonowych, z których najbardziej aktywnym okazał się być związek o wzorze **78** (Rys. 3.44) [184]. Zastosowany w reakcjach z czterema różnymi terminalnymi epoksydami pozwalał na uzyskanie 88-91% wydajności tworzenia cyklicznych węglanów, a w reakcji z CHO wydajność wynosiła 60% (1 mol% kat., 20 bar CO₂, 120°C, czas reakcji 4-24 h). W kolejnej pracy z 2018 roku opisane zostały wyniki badań z udziałem sześciu protonowanych pirazolowych cieczy jonowych, z których najbardziej aktywna, **79** (Rys. 3.44), umożliwiała otrzymywanie cyklicznych węglanów z terminalnych epoksydów z wydajnością 74-94% (1 mol% kat., 20 bar CO₂, 140°C, 4 h) [185].

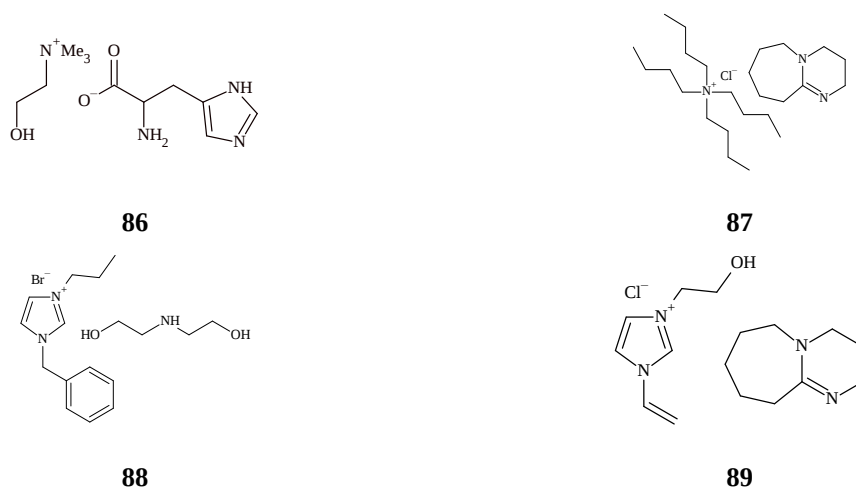
Dalsze trzy protonowane pirazolowe cieczy jonowe, **80-82** (Rys. 3.44), zbadano jako organokatalizatory w reakcji cykloaddycji CO₂ do PO [186]. Zarówno teoretyczne obliczenia DFT, jak i wyniki eksperymentalne wykazały, że aktywność katalityczna tych trzech cieczy jonowych zmieniała się w szeregu **80** ≈ **82** > **81**. Kontynuując wcześniejsze badania, wykorzystując przy tym metody obliczeniowe, zbadano również wpływ grup funkcyjnych w organokatalizatorze na konwersję PO [187], w sposób podobny do zastosowanego w pracy Wernera [173]. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że zarówno interakcje

elektrostatyczne, jak i wiązania wodorowe pomiędzy grupą NH, a atomem tlenu w PO wspomagają etap otwarcia pierścienia epoksydowego (mechanizm z aktywacją epoksydu).

Cytowani autorzy zsyntetyzowali również dziesięć nowych karboksyfunkcjonalizowanych pirazolowych cieczy jonowych [188]. Najaktywniejsza z nich, **83** (Rys. 3.44), umożliwiała otrzymanie cyklicznych węglanów z sześciu różnych terminalnych epoksydów z wydajnością od 53 do 99% (1,0 mol% kat., 20 bar CO₂, 110°C, 4 h). Przebadano również aktywność hydroksyfunkcjonalizowanych soli pirazolowych, z których najaktywniejszym katalizatorem okazał się związek **84** (Rys. 3.44) dla którego wydajności wyizolowanych cyklicznych węglanów były na poziomie 65-95% (1 mol% kat., 10 bar CO₂, 110°C, 4 h) [189], oraz aminofunkcjonalizowane wersje tych katalizatorów, z których najaktywniejszym organokatalizatorem był związek o wzorze **85** (Rys. 3.44), umożliwiający otrzymanie cyklicznych węglanów z terminalnych epoksydów z wydajnościami na poziomie 66-96% (1 mol% kat., 15 lub 20 bar CO₂, 110 lub 140°C, 4 h) [190]. Niewątpliwą zaletą badanych katalizatorów pirazoliowych była możliwość ich odzysku i wykorzystania w kolejnych kilku lub nawet kilkunastu cyklach reakcyjnych. Katalizatory bazujące na solach pirazoliowych nie należą jednakże do zbyt aktywnych i wymagają ostrych warunków reakcji.

3.9.2.5 Układy złożone z organicznych soli i zasad

W przypadku, gdy sól halogenkowa jest stosowana jako nukleofil w reakcji otwarcia pierścienia epoksydu, organiczna zasada może służyć do aktywacji ditlenku węgla i tym samym ułatwiać dalszą reakcję z CO₂, po etapie otwarcia pierścienia epoksydowego (mechanizm podwójnej aktywacji). W literaturze można znaleźć szereg przykładów tego typu układów katalitycznych z których kilka przedstawiono na Rys. 3.45.



Rysunek 3.45. Przykłady układów katalitycznych złożonych z organicznych soli i zasad.

Przykładem mogą tu być addukty otrzymane z choliny i różnych aminokwasów, zawierające w swojej strukturze funkcje halogenku tetraalkiloamoniowego, grupy hydroksylowe, aniony karboksylowe oraz grupy aminowe [191]. Grupa hydroksylowa jako donor wiązań wodorowych posiada zdolność do aktywowania epoksydu, zaś grupa aminowa do aktywowania ditlenku węgla. Najaktywniejszy z badanych organokatalizatorów addukt, otrzymany z choliny i histydyny, związek **86** (Rys. 3.45), użyty w ilości 20 mol%, w reakcji z udziałem ECH przeprowadzonej w temperaturze 70°C, przy ciśnieniu CO₂ równym 1 bar, umożliwił po czasie 30 godzin uzyskać 92% konwersję epoksydu z selektywnością tworzenia cyklicznego węglanu równą 99%. Niestety, pomimo polifunkcyjnego charakteru takiego organokatalizatora, do jego efektywnego działania wymagany był dodatek jodku tetrabutylamoniowego.

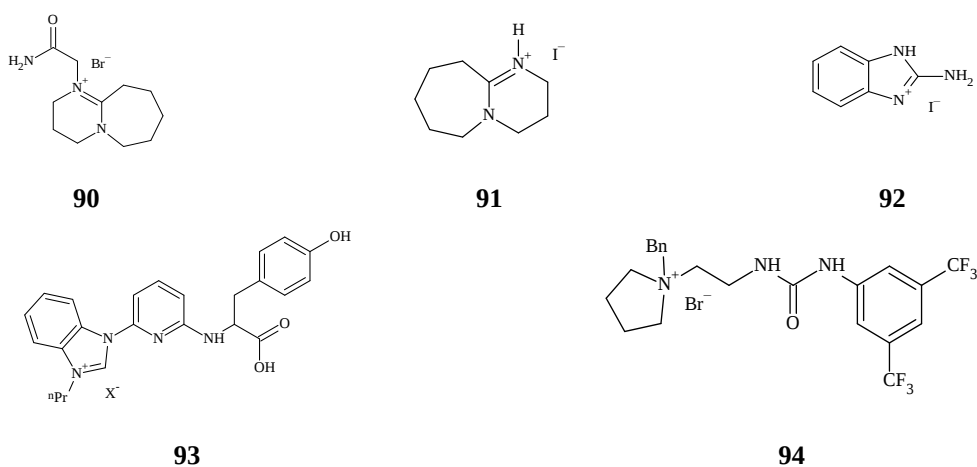
Możliwość wykorzystania w charakterze organokatalizatorów reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów układów stanowiących połączenie halogenków tetrabutylamoniowych i organicznych zasad badali również Hirose i wsp. [192]. W badaniach wykorzystano dziewięć wewnętrznych epoksydów. Spośród zbadanych układów organokatalitycznych złożonych z siedmiu mocnych zasad organicznych o płaskiej i/lub sztywnej strukturze, korzystne okazało się użycie organokatalizatorów zawierających DBU w połączeniu z chlorkiem tetrabutylamoniowym **87** (Rys. 3.45), który zapewnił wyższą aktywność, niż odpowiedni bromek lub jodek (sole te są na ogół bardziej aktywne w reakcjach otwarcia pierścienia epoksydowego, niż chlorek). Wynikać to mogło z faktu, iż mniejszy anion chlorkowy może reagować łatwiej w reakcji z wewnętrznymi epoksydami o dużej zawadzie przestrzennej niż bardziej objętościowe jony bromkowe i jodkowe. Wobec najaktywniejszego z przebadanych organokatalizatorów (**87**, Rys. 3.45), w reakcji cykloaddycji CO₂ do CHO przeprowadzonej w temperaturze 120°C, pod ciśnieniem CO₂ 1 bar, stosując 10 mol% chlorku tetrabutylamoniowego i 5 mol% DBU, po 24 h uzyskano 85% wydajność cyklicznego węglanu.

W literaturze opisano również przykłady układów organokatalitycznych otrzymanych przez połączenie imidazolowej cieczy jonowej z różnymi organicznymi zasadami [193,194]. W pierwszej z cytowanych prac, najlepszy układ organokatalityczny uzyskano przez połączenie bromku 1-benzylo-3-butyloimidazoliowego ([BnBim][Br]) i dietanoloaminy (**88**, Rys. 3.45). W reakcji z udziałem 1 mol% takiego układu otrzymano cykliczne węglany z wydajnościami 82-95% z sześciu terminalnych epoksydów. Reakcje prowadzono przez 3 godziny, w temperaturze 80-110°C, przy ciśnieniu CO₂ 1-5 bar [193]. W drugiej z cytowanych prac, jako sól imidazoliową wykorzystano chlorek 3-(2-hydroksyetylo)-1-winylo-1-imidazol-3-iowy ([EvimOH][Cl]). Związek ten tworzył najaktywniejszy układ organokatalityczny w połączeniu

z DBU (**89**, Rys. 3.45). Taki binarny organokatalizator umożliwiał otrzymanie cyklicznych węglanów z wydajnościami 76-99% w reakcjach z użyciem terminalnych epoksydów, oraz 76% w reakcji z CHO. Reakcje prowadzono przez 1-8 godzin w temperaturze 120°C, stosując stężenie cieczy jonowej i zasady poniżej 2 mol% oraz ciśnienie CO₂ równe 20 bar. Katalizator ten zachowywał stałą aktywność katalityczną nawet w pięciu kolejnych reakcjach [194].

3.9.2.6 Organokatalizatory bogate w azot

W syntezie cyklicznych węglanów z CO₂ i epoksydów aktywność organokatalityczną wykazuje również wiele innych związków organicznych „bogaty” w atomy azotu. Przykłady takich organokatalizatorów podano na Rys. 3.46.



Rysunek 3.46. Przykłady organokatalizatorów bogatych w azot.

W 2018 roku Zhang i wsp. wykazali, że sól będąca pochodną DBU (**90**, Rys. 3.46), zastosowana samodzielnie w ilości 2 mol% jest efektywnym katalizatorem w reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów, w temperaturze 120°C, pod ciśnieniem CO₂ równym 20 bar. Wydajność odpowiednich cyklicznych węglanów po 3h reakcji wynosiła od 84 do 99%, przy selektywności przereagowania epoksydu powyżej 99%. Wykorzystując spektroskopię NMR i obliczenia DFT, potwierdzono występowanie oddziaływań wodorowych między wodorem amidowym w cząsteczce katalizatora a grupą epoksydową, które ułatwiały przebieg cykloaddycji. Katalizator **90** można było oddzielić od mieszaniny poreakcyjnej poprzez wirowanie i ponownie użyć co najmniej pięć razy [195].

Endo i in. zbadali możliwość wykorzystania w roli katalizatorów cykloaddycji CO₂ do epoksydów soli DBU z różnymi kwasami (octowym, trifluorometanosulfonowym, trifluorooctowym i halogenowodorowym) [196]. Zauważono, że najaktywniejszym z badanych układów był jodowodorek DBU (**91**, Rys. 3.46), który zapewniał efektywny przebieg cykloaddycji do epoksydów w środowisku 2-MeTHF w temperaturze 25°C, pod ciśnieniem CO₂ równym 1 bar. Aktywność katalityczna jodowodoru DBU była przy tym znacznie wyższa

niż jodku N-Me-DBU i jodku N-Bn-DBU, co wskazuje, że proton grupy amidowej ma kluczowe znaczenie dla reakcji. Zbadano też aktywność dziesięciu jodowodorków otrzymanych z trzeciorzędowych amin i amidów, odnotowując, że wysoka zasadowość grupy amidowej jest podstawą wysokiej aktywności katalitycznej tego typu układów. Wykazano również, że jodowodorek DBU jest również skutecznym organokatalizatorem w reakcji między epoksydami a disiarczkiem węgla, prowadzącej do tworzenia pięcioczłonowych cyklicznych ditiowęglanów.

Kim i wsp. zbadali możliwość użycia w reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów pochodnej guanidyny (**92**, Rys. 3.46). Testy katalityczne prowadzono przy stężeniu organokatalizatora wynoszącym 10 mol%, stosując ciśnienie CO₂ równe 1 bar, temperaturę 40°C i czas reakcji 24 h. Wartości TOF uzyskane dla badanego katalizatora nie były zbyt wysokie i wynosiły około 0,4 h⁻¹ dla różnych terminalnych epoksydów i 0,046 h⁻¹ dla CHO [197,198].

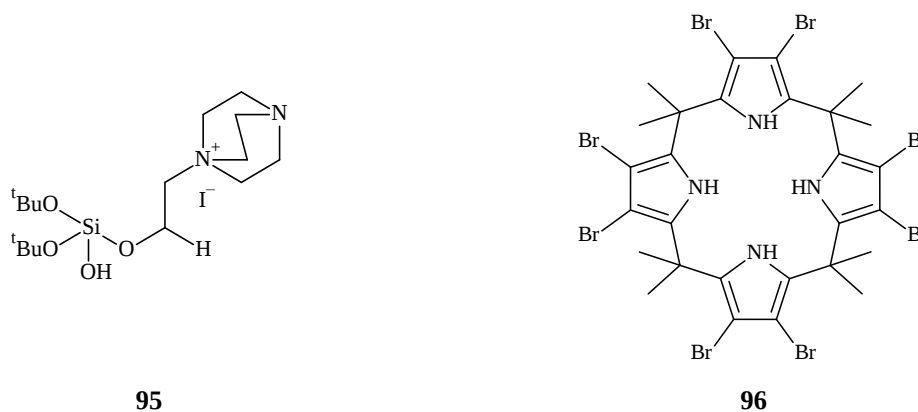
Do grupy organokatalizatorów bogatych w azot zaliczyć można również niektóre pochodne N-heterocyklicznych karbenów zsyntezowane przez Dai i wsp. [199]. Przebadanych zostało trzynaście terminalnych epoksydów, a najbardziej aktywny z badanych organokatalizatorów, związek **93** (Rys. 3.46), umożliwiał otrzymanie cyklicznych węglanów z wydajnością od 62-95% z 99% selektywnością. Reakcje prowadzono przez 24 godzin, pod ciśnieniem CO₂ wynoszącym 1 bar i temperaturze pokojowej lub w 40°C. Przeprowadzono także próby reakcji z użyciem epoksydów wewnętrznych, stwierdzając, że w przypadku tego typu substratów koniecznym było zastosowanie wyższych temperatur reakcji i/lub dodatku jodku tetrabutylamoniumowego jako kokatalizatora. Ze względu na fakt, iż katalizator **93** posiadał różne grup funkcyjne, które mogły potencjalnie uczestniczyć w aktywacji substratów, przeprowadzono również serię eksperymentów kontrolnych, wykorzystując analogi tego związku, w których niektóre grupy funkcyjne zostały usunięte. Wykazano w ten sposób, że kluczowy wpływ na aktywność katalityczną w reakcji cykloaddycji ma obecność w strukturze tego typu organokatalizatora układu benzimidazolowego, grupy karboksylowej i układu umożliwiającego tworzenie wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych.

W 2019 roku Wang i in. zsyntezowali serię achiralnych i chiralnych katalizatorów przeniesienia międzyfazowego bogatych w atomy azotu [200]. Zauważono, że najaktywniejszym z badanej grupy był związek **94** (Rys. 3.46), zawierający w swojej strukturze czwartorzędowy kation amoniowy oraz donor wiązania wodorowego w postaci grupy mocznikowej podstawionej 3,5-ditryfluorometylofenylem. Testy katalityczne prowadzono w temperaturze 80°C, przy ciśnieniu CO₂ 1 bar, stosując czas reakcji 24 h. Cykliczne węglany z odpowiednich terminalnych epoksydów otrzymano z wydajnością 65-91%. Użycie w tej

reakcji enancjomerycznie czystych epoksydów umożliwiło otrzymanie cyklicznych węglanów z nadmiarem enancjomerycznym jednego z izomerów równym 67-99%.

3.9.2.7 Katalizatory typu HBDs

Powszechnie stosowaną metodą preparatyki układów katalitycznych dla syntezy cyklicznych węglanów z CO₂ i związków epoksydowych jest również użycie tzw. donorów wiązań wodorowych (HBDs, ang. *Hydrogen Bond Donors*) w połączeniu z organicznymi solami. Addukty tego typu ułatwiają otwarcie pierścienia epoksydu poprzez tworzenie wiązań wodorowych z epoksydowym atomem tlenu. Niektóre struktury typu HBDs mają także zdolność aktywacji CO₂ (tzw. synergia kwasowo-zasadowa Lewisa). Organokatalizatory posiadające wielofunkcyjne ugrupowania w jednej cząsteczce, mogą efektywnie aktywować zarówno cząsteczki ditlenku węgla, jak i epoksydu [201]. Przykłady organokatalizatorów typu HBDs przedstawiono na Rys. 3.47.



Rysunek 3.47. Przykłady katalizatorów HBDs.

Najprostszym nietoksycznym i najłatwiej dostępnym donorem wiązań wodorowych jest woda. Stanowi ona zrównoważoną alternatywę dla organicznych układów HBDs. Woda została po raz pierwszy zastosowana w reakcji cykloaddycji CO₂ do związków epoksydowych w 2008 r. przez Zhang i wsp. [202]. Wpływ wody jako donora wiązań wodorowych zbadano również w kilku innych pracach opublikowanych w późniejszych latach [203-205]. Niestety, optymalizacja reakcji z użyciem wody początkowo okazywała się być trudna, gdyż jej zbyt duża ilość może prowadzić do powstawania dioli jako produktów ubocznych, co przekłada się na znaczne obniżenie selektywności tworzenia cyklicznych węglanów. Dopiero w 2019 roku Pescarmona i Alassmy, wykazali, że jest to możliwe [205]. Na przykładzie reakcji cykloaddycji CO₂ do PO w obecności jodku tetrabutylamoniowego (3 mol%) prowadzonej w temperaturze 25°C, zauważono, że dodatek wody zwiększył konwersję tlenku propylenu po 48 h z 17% do 85%, przy zachowaniu 99% selektywności tworzenia cyklicznego węglanu. Autorzy zauważyli

ponadto, że woda działała nie tylko jako donor wiązania wodorowego w tej reakcji, ale także zwiększała rozpuszczalność katalizatora w mieszaninie reakcyjnej.

Katalizatory będące donorami wiązań wodorowych zawierające jednostki bicyklicznej diaminy oraz silanolu opisali Jancik i wsp. [206]. W zoptymalizowanych warunkach (4 mol% katalizatora, ciśnienie CO₂ równe 5 bar, temperatura 70°C, czas 10 godzin), najaktywniejszy z proponowanych katalizatorów umożliwiał otrzymanie cyklicznych węglanów z terminalnych epoksydów z wydajnościami od 72% do 98%. W przypadku reakcji z CHO wydajność cyklicznego węglanu wyniosła zaledwie 4%. Zbadano również możliwość ponownego wykorzystania katalizatora **95** (Rys. 3.47) w reakcji z SO, obserwując spadek wydajności cyklicznego węglanu postępujący w trzech kolejnych cyklach reakcyjnych (87%, 57% i 29%)

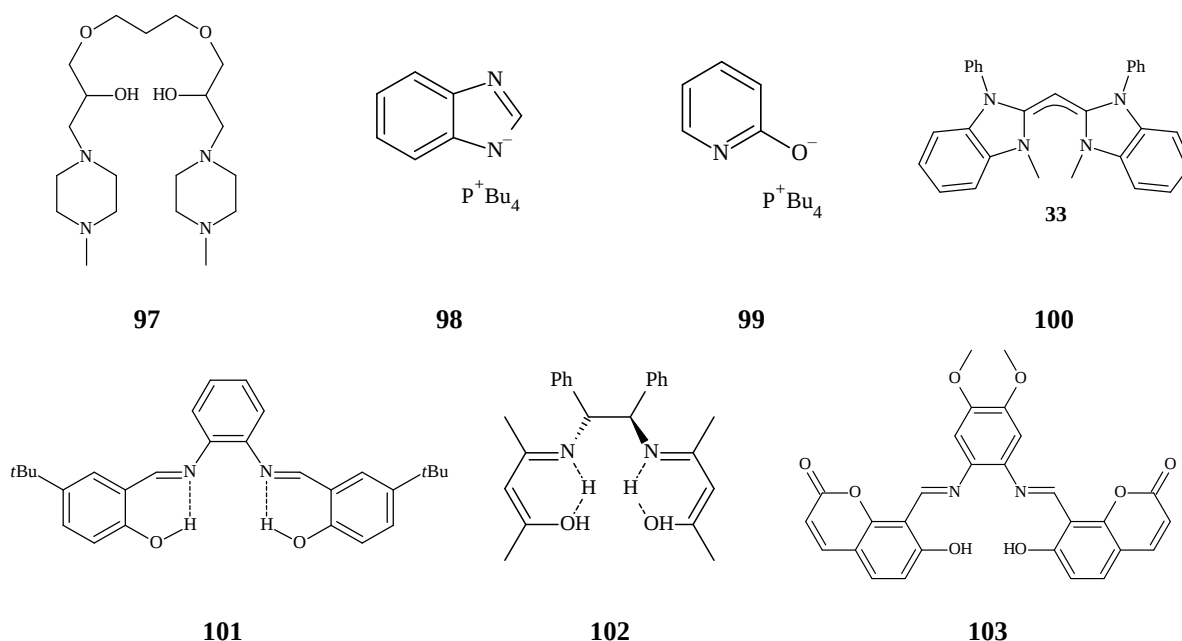
Rolę katalizatorów typu HBDs mogą pełnić również różne związki makrocykliczne. Przykładem mogą tu być makrocykliczne katalizatory, zawierające cztery grupy NH działające jako donory wiązań wodorowych [207]. W reakcji prowadzonej przez 15 godziny w 100°C i pod ciśnieniem CO₂ równym 17 bar, przy zastosowaniu 1% mol układu katalitycznego, składającego się z równomolowej mieszaniny makrocyklu **96** (Rys. 3.47) i jodku tetrabutylamoniumowego, uzyskano 98% wydajność węglanu butylenu. Obliczenia DFT wykazały, że spośród wszystkich możliwości tworzenia wiązań wodorowych korzystniejsze dla przebiegu reakcji było oddziaływanie, w którym dwie przeciwstawne grupy NH tworzyły wiązanie wodorowe z epoksydem i anionem jodku tetrabutylamoniumowego, ułatwiając tym samym otwarcie pierścienia epoksydu.

3.9.2.8 Układy niehalogenkowe

Większość układów katalitycznych stosowanych w reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów zawiera jako nukleofil aniony halogenkowe, które indukują otwarcie pierścienia epoksydu. Minusem takich układów jest zwiększona korozja naczyń reakcyjnych oraz większe obciążenie dla środowiska naturalnego podczas utylizacji tego typu związków [208]. Z tego też powodu poszukiwane są aktywne układy katalityczne, które nie zawierają halogenków w swojej strukturze [209].

W 2017 roku Chung i wsp. opisali możliwość wykorzystania w roli katalizatorów cykloaddycji CO₂ do PO siedmiu wielofunkcyjnych alkanoloamin. Najbardziej aktywnym organokatalizatorem spośród zbadanych okazał się związek o wzorze **97** (Rys. 3.48), który umożliwił osiągnięcie 90% wydajności PC z ponad 99% selektywnością. Reakcje prowadzono przez 8 h, stosując 5,6 mol% kat., w temperaturze 100°C i pod ciśnieniem CO₂ równym 5 bar. Zaobserwowano występowanie synergistycznego efektu działania trzeciorzędowych amin

i grup hydroksylowych obecnych w tych katalizatorach. Stwierdzono również, że zwiększenie liczby tych grup skutkuje dodatkowym wzrostem aktywności tego typu układów [210].



Rysunek 3.48. Niehalogenkowe organokatalizatory.

W tym samym roku Seddon i wsp. przetestowali w reakcji cykloadycji CO₂ do epoksydów pięć azoliowych bezhalogenkowych cieczy jonowych [211]. W cytowanej pracy wykazano, że bardziej nukleofilowe katalizatory umożliwiały uzyskanie wyższych konwersji epoksydu. W zoptymalizowanych warunkach reakcji (5 mol% cieczy jonowej, 100°C, 10 bar CO₂) najbardziej aktywny z katalizatorów, związek **98** (Rys. 3.48), w czasie 2 godzin, pozwolił na otrzymanie CHO z wydajnością równą 43%. Wynik ten jest wynikiem bardzo dobrym zważywszy na to, że katalizator ten nie posiada w swojej strukturze ani jonów metali, ani halogenków.

Również w 2017 roku Zang i wsp. zsyntezowali imidazolowe bezhalogenowe cieczy jonowe, zawierające kationy 3-aminopropylobutyloimidazolowe oraz aniony kwasu asparaginowego, glutaminowego lub glicynowego. Wszystkie te układy pozwalały na osiągnięcie w ciągu 13 godzin ponad 96% konwersji ECH, w reakcjach prowadzonych przy zastosowaniu jedynie 0,3 mol% cieczy jonowej, w temperaturze 105°C, pod ciśnieniem CO₂ wynoszącym 5 bar [212]. Podobne badania przeprowadzili Jain i wsp. uzyskując w reakcjach prowadzonych z użyciem ośmiu różnych terminalnych epoksydów cykliczne węglany z wydajnościami od 91 do 98%. Reakcje prowadzono przez 5-6 godzin przy stężeniu katalizatora wynoszącym 5 mol%, w temperaturze 80°C i pod ciśnieniem CO₂ równym 1 bar, stosując węglan dimetylu jako rozpuszczalnik [213].

Aktywność w reakcjach cykloaddycji CO₂ do terminalnych epoksydów potwierdzono również w przypadku użycia w charakterze organokatalizatora bezhalogenowych cieczy jonowych na bazie pirydyny [214]. Najlepszą aktywność wykazał związek o wzorze **99**, Rys. 3.48) przetestowany w reakcjach z udziałem pięciu terminalnych epoksydów z CO₂. Reakcje prowadzono przez 4 lub 20 godzin, stosując 10-50 mol% cieczy jonowej w temperaturze 30 lub 80°C, pod ciśnieniem CO₂ wynoszącym 1-20 bar. Katalizatory na bazie pirydyny charakteryzowały się jednak względnie niską aktywnością. W reakcji CO₂ z SO odnotowano jedynie 59% konwersję epoksydu, przy aż 50 mol% udziale katalizatora w mieszaninie reakcyjnej.

W 2018 roku Lu i wsp. opracowali unikalny organokatalizator **100** (Rys. 3.48). Związek ten z ditlenkiem węgla tworzy reaktywne addukty, które są w stanie przekształcać epoksydy w odpowiednie węglany w stosunkowo łagodnych warunkach: 5 mol% katalizatora, 20 bar CO₂, 80°C, czas 12 godzin. Organokatalizator ten był wyjątkowo skuteczny w reakcjach z udziałem wewnętrznych epoksydów. Wykazywał też dużą tolerancję na liczne grupy funkcyjne. Otrzymano serię 27 cyklicznych węglanów z wydajnościami od 51 do 96% [102].

W 2019 roku zespół Northa opisał możliwość wykorzystania w reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów organokatalizatorów będących zasadami Schiffa [215]. Były to popularne ligandy typu salphen, które nawet bez jonów metali i halogenków aktywowały ugrupowanie epoksydowe do reakcji z CO₂. Najbardziej aktywnym spośród jedenastu przetestowanych ligandów był związek **101** (Rys. 3.48). Umożliwił on przekształcanie sześciu różnych terminalnych epoksydów w cykliczne węglany z wydajnościami od 57 do 89% w stosunkowo łagodnych warunkach reakcji (1-10 mol% katalizatora, 120°C, 10 bar CO₂, czas 3,5 i 24 h.). Eksperymenty z użyciem deuterowanych epoksydów wykazały, że w obecności **101** możliwe są dwa różne cykle katalityczne, jeden obejmujący zachowanie, a drugi inwersję stereochemii epoksydu. To wskazywało, że reakcja ta nie zachodzi po prostu poprzez typowy mechanizm aktywacji epoksydu. Zaproponowano więc, że obie grupy fenolowe katalizatora odgrywają różne role. Jedna z tych grup wchodzi w interakcję z epoksydem, co zwiększa jego podatność na otwarcie pierścienia, a druga zaś tworzy pośredni monoester kwasu węglowego w reakcji z CO₂, który następnie reaguje z aktywowanym pierścieniem epoksydowym.

W 2020 roku Jia i wsp. opracowali organokatalizator **102** (Rys. 3.48) zawierający w swojej strukturze układ wiązań 1,2-diiminowych sprzężonych z wiązaniami nienasyconymi i tworzącymi wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe z grupami hydroksylowymi. Związek ten wykazywał dobre właściwości katalityczne i umożliwił przekształcenie ośmiu różnych terminalnych epoksydów w cykliczne węglany z dobrymi wydajnościami. W reakcji

ECH z CO₂, przeprowadzonej w obecności 0,2 mol% kat., w temperaturze 110°C i pod ciśnieniem CO₂ 10 bar, uzyskano 99% konwersję epoksydu już po 4 godzinach [216].

W 2024 roku Hurtado i Rojas opracowali trzy nowe organokatalizatory o strukturze typu salphen, które przebadali w roli katalizatorów reakcji epoksydów z CO₂ w warunkach bezropuszczalnikowych. Najaktywniejszy z nich, związek o strukturze **103** (Rys. 3.48) umożliwił osiągnięcie w reakcji ECH z CO₂ konwersji epoksydu na poziomie 92%. Reakcje prowadzono w temperaturze 100°C, przez 9 godzin, pod ciśnieniem CO₂ równym 8 bar z 0,5 mol% udziałem katalizatora. Katalizatory te dodatkowo przebadano w reakcjach z udziałem 11 różnych terminalnych epoksydów, uzyskując w większości przypadków ich wysokie konwersje w odpowiednie cykliczne węglany [217].

4 Cel i zakres pracy

Od wielu lat w Katedrze Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej prowadzone są badania nad homo- i heterogenicznymi układami katalitycznymi dla reakcji z udziałem związków epoksydowych. W ramach tych badań opracowano, m.in., procedury syntezy różnych ligandów salphenowych i amino-bis(fenolanowych) oraz ich kompleksów z jonami chromu(III). Kompleksy salenowe przebadano pod kątem możliwości ich wykorzystania w charakterze homogenicznych katalizatorów reakcji kopolimeryzacji z otwarciem pierścienia (ROCOP), w której substratami były związki epoksydowe i bezwodnik ftalowy [110]. Niniejsza praca doktorska stanowi w pewnej części kontynuację wcześniej rozpoczętych badań nad układami katalitycznymi dla reakcji kopolimeryzacji epoksydów z bezwodnikami kwasowymi. Jednym z jej celów badawczych zaplanowanych do realizacji było zbadanie możliwości wykorzystania w charakterze katalizatorów przedmiotowej kopolimeryzacji serii uprzednio zsyntezowanych amino-bis(fenolanowych) kompleksów chromu(III). Drugim z założonych celów było podjęcie badań nad preparatyką nowych homogenicznych katalizatorów dla reakcji cykloaddycji ditlenku węgla do związków epoksydowych.

Zakres pracy obejmował:

1. Analizę aktualnego stanu wiedzy z zakresu potencjalnych układów katalitycznych stosowanych w reakcjach kopolimeryzacji z otwarciem pierścienia (ROCOP), w których substratami są związki epoksydowe oraz cykliczne bezwodniki kwasowe oraz reakcji związków epoksydowych z ditlenkiem węgla, w tym reakcji kopolimeryzacji w kierunku otrzymania alifatycznych poliwęglanów oraz reakcji cykloaddycji ditlenku węgla do epoksydów prowadzącej do wytworzenia cyklicznych węglanów.
2. Testy katalityczne z udziałem serii uprzednio zsyntezowanych amino-bis(fenolanowych) kompleksów chromu(III) w modelowej reakcji kopolimeryzacji z otwarciem pierścienia, wykorzystując jako substraty bezwodnik ftalowy oraz tlenek cykloheksenu. Po wyselekcjonowaniu najaktywniejszego z katalizatorów i optymalizacji warunków reakcji zbadano także możliwość wykorzystania amino-bis(fenolanowych) kompleksów chromu(III) w reakcjach kopolimeryzacji bezwodnika ftalowego z różnymi związkami epoksydowymi.
3. Syntezę nowych bi- i trifunkcyjnych ligandów typu salphen oraz ich kompleksów z jonami chromu(III). Zaprojektowane związki zawierały w swojej strukturze obok czterokleszczowego układu typu [ONNO] także funkcje zasad Lewisa w postaci soli

pirydyniowych oraz dodatkowych funkcji trzeciorzędowej aminy. Zaplanowano otrzymanie zarówno symetrycznie, jak i asymetryczne podstawionych ligandów salphenowych i ich kompleksów. Synteza zaprojektowanych ligandów salphenowych wymagała przeprowadzenia dodatkowych, często kilkustopniowych syntez odpowiednio sfunkcjonalizowanych pochodnych aldehydu salicylowego, wychodząc z odpowiednio podstawionych fenoli. W charakterze prekursorów zasad Lewisa wykorzystano pirydynę, 2,6-dimetylopirydynę oraz 4-(dimetyloamino)pirydynę.

4. Szczegółowe badania aktywności katalitycznej zsyntezowanych pochodnych salphenowych przeprowadzono w dwóch modelowych reakcjach cykloaddycji ditlenku węgla do związków epoksydowych. Do oceny aktywności katalitycznej kompleksów, jako modelowy związek epoksydowy wybrano eter fenylo-glicydydowy, zaś aktywność ligandów salphenowych zbadano w reakcji z udziałem epichlorohydryny. Po wybraniu najaktywniejszych katalizatorów z poszczególnych grup oraz wstępnej optymalizacji warunków reakcji, zbadano dodatkowo możliwość wykorzystania odpowiednich katalizatorów w reakcjach cykloaddycji z udziałem serii strukturalnie różnych związków epoksydowych.
5. Syntezę serii ligandów typu salan zawierających jednostki N,N'-dimetyloetylenodiaminy, piperazyny, 1,2-cykloheksylodiaminy oraz 1,2-fenylendiaminy oraz wstępną ocenę ich aktywności organokatalitycznej w reakcji cykloaddycji CO₂ do epichlorohydryny. Pochodne z jednostkami etylenodiaminy i piperazyny zsyntezowano z wykorzystaniem reakcji kondensacji Mannicha. Syntezę pochodnej z jednostką 1,2-cykloheksylodiaminy oraz 1,2-fenylendiaminy przeprowadzono w kilku etapach.
6. Wykorzystanie różnych technik instrumentalnych do charakterystyki zsyntezowanych ligandów (FTIR, ¹H-NMR i ¹³C-NMR, analiza termiczna) i kompleksów (FTIR, HRMS, ICP-OES, analiza elementarna, analiza termiczna) oraz produktów reakcji kopolimeryzacji (¹H-NMR i ¹³C-NMR) i reakcji cykloaddycji (¹H-NMR i ¹³C-NMR, FTIR).
7. Analizę i opracowanie otrzymanych wyników.

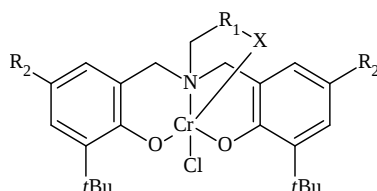
Praca została zrealizowana w ramach Szkoły Doktorskiej Politechniki Rzeszowskiej. Większość badań przeprowadzono wykorzystując infrastrukturę badawczą Katedry Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego WCh PRz. Część analiz wykonano w laboratoriach innych jednostek Wydziału Chemicznego (NMR, HRMS, analiza termiczna, analiza elementarna) oraz w Katedrze Nauki o Materiałach Wydziału Budowy Maszyn i Lotnictwa Politechniki Rzeszowskiej (ICP-OES).

5 Dyskusja wyników

Prace eksperymentalne prowadzone w ramach niniejszej pracy doktorskiej obejmowały badania nad nowymi układami katalitycznymi dla dwóch typów reakcji z udziałem związków epoksydowych i bezwodników kwasowych. Pierwszą z przedmiotowych reakcji była kopolimeryzacja z otwarciem pierścienia (ROCOP), drugą zaś reakcja cykloaddycji do pierścienia epoksydowego. W roli katalizatorów reakcji kopolimeryzacji przebadano serię amino-bis(fenolanowych) kompleksów chromu(III), które zostały zsyntezowane wcześniej w Katedrze Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej. Badania nad katalizatorami dla reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów obejmowały syntezę ligandów typu salphen, zawierających wbudowane funkcje soli pirydyniowych oraz ligandów typu salan, a także kompleksów Cr(III) z ligandami typu salphen, jak również testy katalityczne z udziałem zsyntezowanych ligandów i kompleksów. W związku ze zróżnicowanym zakresem przeprowadzonych badań dyskusję wyników podzielono na dwie niezależne części. W pierwszej z nich (p. 5.1) omówiono wyniki uzyskane w badaniach nad reakcją ROCOP, w drugiej (p. 5.2) zaś wyniki uzyskane w badaniach nad katalizatorami dla reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów.

5.1 Badania aktywności katalitycznej amino-bis(fenolanowych) kompleksów chromu(III) w reakcjach związków epoksydowych z bezwodnikiem ftalowym

W ramach wcześniejszych prac badawczych przeprowadzonych w Katedrze Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego stwierdzono, że bardzo aktywnymi katalizatorami reakcji kopolimeryzacji związków epoksydowych z cyklicznymi bezwodnikami kwasowymi są salphenowe kompleksy chromu(III) użyte z odpowiednim nukleofilowym kokatalizatorem [110]. Kontynuując prace nad poszukiwaniem nowych układów katalitycznych dla tej reakcji, w dalszej kolejności zsyntezowana została seria amino-bis(fenolanowych) kompleksów chromu(III) o strukturze przedstawionej na Rys. 5.1. Badania katalityczne z udziałem kompleksów **AB1-AB8** stanowiły pierwszą część prac eksperymentalnych wchodzących w zakres niniejszej rozprawy doktorskiej. Jako modelowa reakcja do przeprowadzenia szczegółowych badań katalitycznych posłużyła kopolimeryzacja bezwodnika ftalowego (PA) z tlenkiem cykloheksenu (CHO) (Rys. 5.2).



AB1 $R_1-X = -CH_2NMe_2$, $R_2 = tBu$

AB5 $R_1-X = -CH_2OMe$, $R_2 = OMe$

AB2 $R_1-X = -CH_2NMe_2$, $R_2 = OMe$

AB6 $R_1-X = -CH_2OMe$, $R_2 = F$

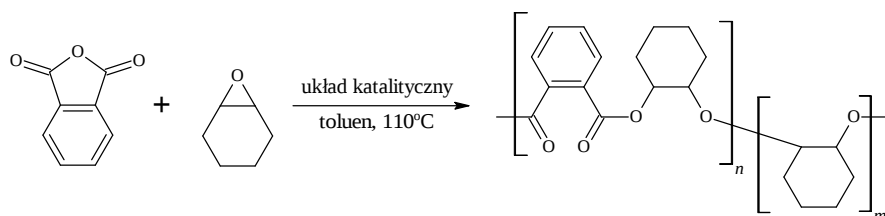
AB3 $R_1-X = -CH_2NMe_2$, $R_2 = F$

AB7 $R_1-X =$ , $R_2 = tBu$

AB4 $R_1-X = -CH_2OMe$, $R_2 = tBu$

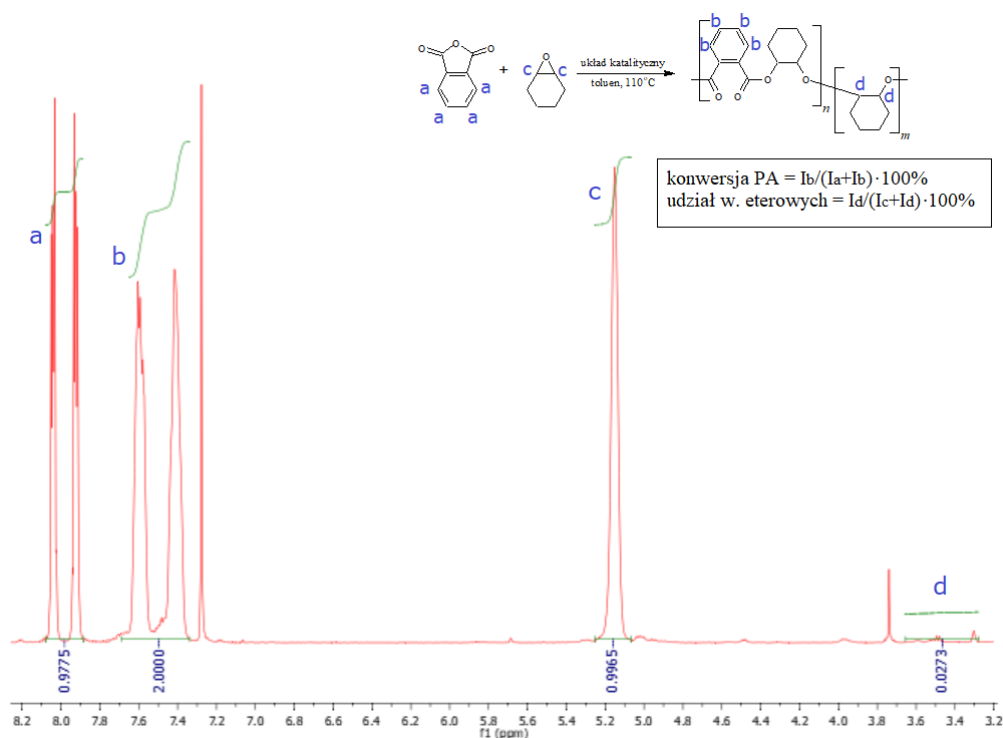
AB8 $R_1-X =$ , $R_2 = tBu$

Rysunek 5.1. Amino-bis(fenolanowe) kompleksy chromu(III) użyte jako katalizatory kopolimeryzacji bezwodnika ftalowego z epoksydami.



Rysunek 5.2. Modelowa reakcja ROCOP pomiędzy CHO i PA.

Testy katalityczne przeprowadzono w temperaturze 110°C, stosując dokładnie osuszony toluen jako rozpuszczalnik dla reagentów i katalizatora. Do oceny konwersji bezwodnika ftalowego po określonym czasie oraz struktury otrzymanych poliestrów, w tym zawartości wiązań eterowych w produkcie kopolimeryzacji, wykorzystano metodę spektroskopii 1H -NMR. Dyspersyjność wytworzonego polimeru (D) i jego liczbowo średnią masę molową (M_n) wyznaczano metodą GPC, stosując wzorce polistyrenowe. Konwersja PA była obliczana poprzez zintegrowanie znormalizowanych sygnałów rezonansowych charakterystycznych dla PA (7,97 ppm) oraz sygnałów jednostek fenyłowych w polimerze (7,30-7,83 ppm). Zawartość jednostek eterowych określano natomiast poprzez zintegrowanie znormalizowanych sygnałów rezonansowych od grup $-CH-$ charakterystycznych dla estru (4,8-5,2 ppm) i eteru (3,6-3,3 ppm) w polimerze. Przykładowe widmo mieszaniny poreakcyjnej przedstawia Rys. 5.3.



Rysunek 5.3. Przykład analizy widma ^1H -NMR mieszaniny poreakcyjnej.

W celach porównawczych, w pierwszej kolejności przeprowadzono próbę reakcji CHO z PA bez dodatku katalizatora. Wyniki analizy ^1H -NMR mieszaniny otrzymanej po 60 min. prowadzenia reakcji w 110°C wykazały brak jakichkolwiek zmian w jej składzie w stosunku do wyjściowej mieszaniny (Tabela 5.1, nr 1). Podobne obserwacje poczynili wcześniej, między innymi, Duchateau i wsp. w przypadku reakcji PA z tlenkiem limonenu [218] oraz Lü i wsp. dla reakcji bezwodnika maleinowego z tlenkiem cykloheksenu [219].

Tabela 5.1. Wyniki uzyskane dla reakcji pomiędzy CHO i PA.

Nr	Układ kat.	Konwersja PA ^a [%]	Jednostki eterowe ^b [%]	M_n^c [kg/mol]	$\bar{D}^c$	TON ^d	TOF ^e [h ⁻¹]
1	-	0	-	-	-	-	-
2	AB1	2	66	0,8	1,44	5	5
3	PPh ₃	2	-	-	-	5	5
4	DBU	5	65	1,1	1,06	12	12
5	BuImd	11	63	2,9	1,10	28	28
6	DMAP	14	57	3,8	1,08	35	35
7	AB1 /PPh ₃	21	14	2,6	1,22	52	52
8	AB1 /DBU	26	13	3,3	1,19	65	65
9	AB1 /BuImd	31	7	3,7	1,20	78	78
10	AB1 /DMAP	42	6	4,8	1,18	105	105

^a Określone na podstawie widm ^1H -NMR (CDCl_3).

^b Określone na podstawie widm ^1H -NMR (CDCl_3).

^c Określone na podstawie analizy GPC w odniesieniu do wzorców polistyrenowych ($\bar{D} = M_w/M_n$).

^d TON = liczba moli przereagowanego PA na mol katalizatora.

^e TOF = TON w jednostce czasu.

W kolejnym kroku w charakterze katalizatora reakcji użyto kompleks **AB1**, który zastosowano w stosunku molowym $[PA]_0:[CHO]_0:[AB1]$ równym 250:250:1 (Tabela 5.1, nr 2). Stwierdzono, że przy takim stężeniu, kompleks **AB1** użyty samodzielnie charakteryzował się niską aktywnością katalityczną i niską selektywnością tworzenia poliestrów w zastosowanych warunkach reakcji. Konwersja PA wynosiła zaledwie 2%, a otrzymany produkt okazał się być oligomerem eter-ester, w którym przeważała zawartość jednostek eterowych wynosząca aż 66 mol%.

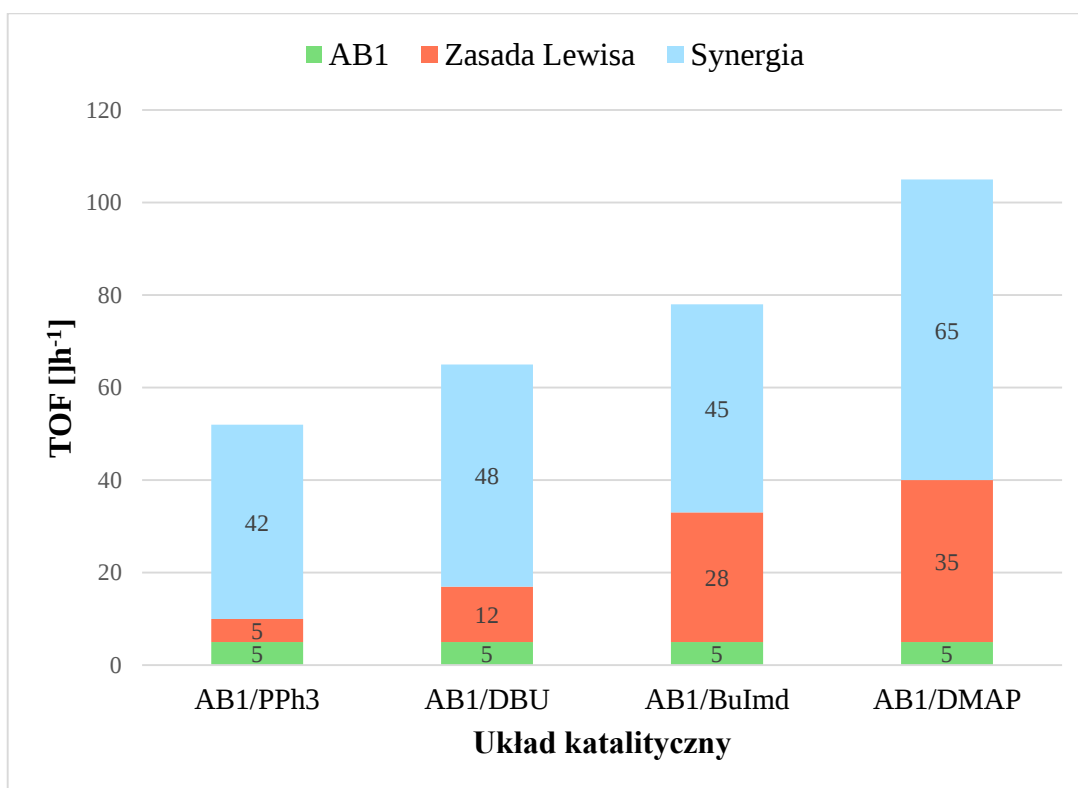
Podobny wynik odnotowano wcześniej w reakcji ROCOP z udziałem CHO i PA w obecności innych katalizatorów jednoskładnikowych typu salphen [110,218]. Niezbędne było więc uwzględnienie dodatku nukleofilowego kokatalizatora w układzie katalitycznym, który jako zasada Lewisa w parze z kompleksem **AB1** (kwas Lewisa) stworzyłby układ katalityczny aktywny w reakcji ROCOP.

Do badań prowadzonych w ramach badań w niniejszej pracy, wytypowano w charakterze kokatalizatora cztery niejonowe związki organiczne: trifenylfosfinę (PPh_3), 1-butyloimidazol ($BuImd$), 8-diazabicyklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) i 4-(dimetyloamino)pirydynę (DMAP). Ich aktywność kokatalityczna była opisywana uprzednio w literaturze [83-85]. Zanim jednak wymienione związki zastosowano w charakterze kokatalizatora w parze z kompleksem **AB1**, sprawdzono ich potencjalną aktywność katalityczną jako samodzielnych jednoskładnikowych katalizatorów. Otrzymane wyniki zestawiono w Tabeli 5.1, nr 3-6). Okazało się, że niektóre z wybranych związków umożliwiły uzyskanie nawet większej konwersji bezwodnika ftalowego po ustalonym czasie w porównaniu do reakcji z udziałem kompleksu **AB1**. Najniższą konwersję PA uzyskano stosując jako katalizator PPh_3 , tj. najmniej zasadowy związek, a najwyższą dla DMAP ($TOF = 35\ h^{-1}$), który jest związkiem o dużo wyższej zasadowości. Analiza mieszanin poreakcyjnych wykazała jednakże, że otrzymane produkty składają się w około 60 mol% z jednostek eterowych.

Następnie, przeprowadzono serię eksperymentów, w których zastosowano dwuskładnikowe układy katalityczne złożone z kompleksu **AB1** i odpowiedniego kokatalizatora (Tabela 5.1, nr 7-10). Na podstawie otrzymanych wyników można było zaobserwować synergistyczny efekt działania poszczególnych składników układu katalitycznego (Rys. 5.4). Wartości TON uzyskane w tej serii eksperymentów przewyższały sumę wartości TON otrzymanych dla odpowiednich układów jednoskładnikowych, tj. odpowiednio kompleksu metalu i nukleofilowego kokatalizatora. Do podobnych wniosków prowadziły rezultaty badań reakcji ROCOP z udziałem innych dwuskładnikowych układów katalitycznych zawierających

kompleksy Cr(III) z ligandami porfiryrowymi, salenowymi i amino-bis(fenolanowymi) typu [OSSO] [58,83,110,220,221].

Analiza struktury otrzymanych produktów kopolimeryzacji wykazała ponadto, że dwuskładnikowe układy katalityczne zapewniły znaczącą poprawę selektywności tworzenia poliestru. W obecności najaktywniejszego z nich, układu **AB1**/DMAP (TON = 65 h⁻¹), zawartość jednostek eterowych obniżyła się do około 6 mol%, zaś dla najmniej aktywnego, **AB1**/PPh₃ (TON = 42 h⁻¹), do ok. 14%. Rzeczywista zawartość jednostek eterowych mogła być jednak nawet nieco niższa, ze względu na fakt częściowego nakładania się sygnałów rezonansowych pochodzących od protonów końcowych grup poliestrowych i protonów związanych z jednostkami eterowymi [222].



Rysunek 5.4. Efekt synergistyczny wynikający z zastosowania dwuskładnikowych układów katalitycznych.

Kolejnym etapem badań katalitycznych była analiza wpływu struktury ligandu na aktywność katalityczną amino-bis(fenolanowych) kompleksów chromu(III) w reakcji ROCOP z udziałem tlenku cykloheksenu i bezwodnika ftalowego. Porównano aktywność kompleksów **AB1-AB8** z dodatkiem DMAP w roli kokatalizatora, stosując początkowo takie same pozostałe parametry reakcji, tj. toluen jako rozpuszczalnik, temperaturę 110°C, czas 1 h oraz stosunek molowy [PA]₀: [CHO]₀: [kat]: [DMAP] równy 250:250:1:1. Uzyskane wyniki zestawiono w Tabeli 5.2.

Tabela 5.2. Wyniki uzyskane dla reakcji ROCOP CHO i PA w obecności różnych amino-bis(fenolanowych) kompleksów chromu(III) i DMAP.

Nr	Układ katalityczny	t [min]	Konwersja PA ^a [%]	Jednostki eterowe ^b [%]	M_n^c [kg/mol]	$\bar{D}^c$	TON ^d	TOF ^e [h ⁻¹]
1	AB1/DMAP	30	23	14	2,4	1,21	58	116
2		60	42	6	4,9	1,21	105	105
3		90	53	4	6,7	1,22	132	88
4		150	81	2	10,6	1,22	202	81
5		240	95	2	12,6	1,21	238	60
6	AB2/DMAP	30	19	18	2,3	1,20	48	96
7		60	38	9	5,5	1,19	95	95
8		90	50	7	7,0	1,22	120	80
9		150	73	4	10,0	1,23	182	73
10		240	92	3	13,8	1,23	230	58
11	AB3/DMAP	30	25	5	5,3	1,19	62	124
12		60	46	2	9,0	1,26	115	115
13		90	56	2	11,1	1,28	140	93
14		150	85	1	15,2	1,35	212	85
15		240	>99	<1	17,6	1,36	250	62
16	AB4/DMAP	30	30	14	2,6	1,20	75	150
17		60	55	4	5,4	1,20	138	138
18		90	68	4	6,2	1,17	170	113
19		150	96	3	9,1	1,19	240	96
20		240	>99	3	10,3	1,23	250	62
21	AB5/DMAP	30	26	15	2,9	1,19	65	130
22		60	52	4	5,9	1,20	130	130
23		90	66	4	7,5	1,21	165	110
24		150	94	3	10,6	1,20	235	94
25		240	>99	3	12,0	1,22	250	62
26	AB6/DMAP	30	22	8	3,6	1,19	55	110
27		60	39	5	6,1	1,19	98	98
28		90	55	3	8,3	1,23	132	88
29		150	70	3	10,8	1,24	175	70
30		240	85	3	12,8	1,27	212	53
31	AB7/DMAP	30	19	14	2,1	1,19	48	96
32		60	38	5	5,0	1,19	95	95
33		90	49	5	7,0	1,20	122	81
34		150	80	2	10,8	1,21	200	80
35		240	94	2	12,8	1,24	235	59
36	AB8/DMAP	30	24	14	2,1	1,19	60	120
37		60	47	4	4,5	1,19	118	118
38		90	63	5	6,0	1,18	158	105
39		150	90	3	8,9	1,18	225	90
40		240	99	3	10,2	1,20	250	62

^a Określone na podstawie widm ¹H-NMR (CDCl₃).

^b Określone na podstawie widm ¹H-NMR (CDCl₃).

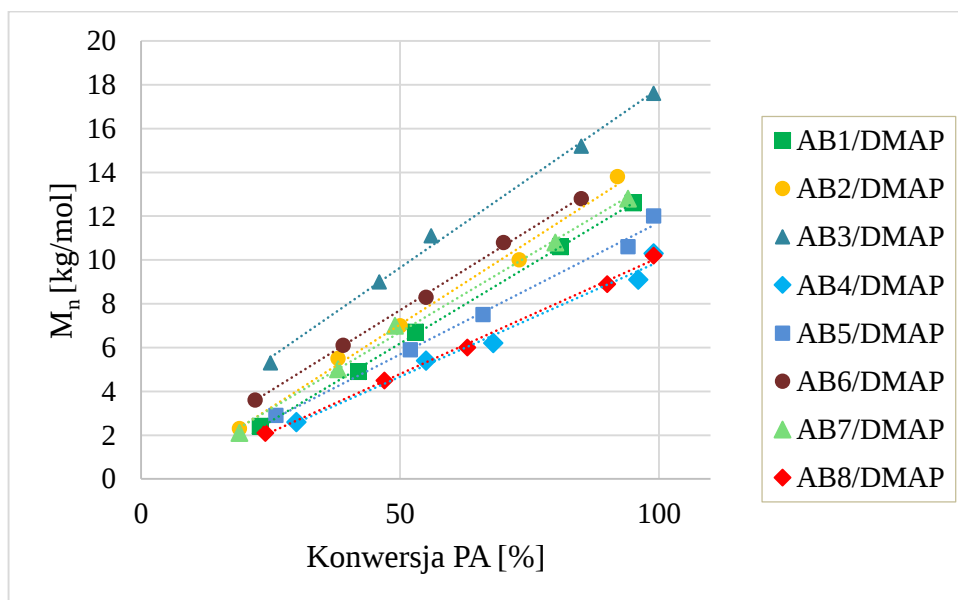
^c Określone na podstawie analizy GPC w odniesieniu do wzorców polistyrenowych ($\bar{D} = M_w/M_n$).

^d TON = liczba moli przereagowanego PA na mol katalizatora.

^e TOF = TON w jednostce czasu.

Analizując wpływ rodzaju grup wiszących R_1-X , stwierdzono, że układy katalityczne z kompleksami **AB4** i **AB8** zawierającymi grupy (metoksy)metylenowe charakteryzują się wyższą aktywnością katalityczną, niż kompleksy **AB1** i **AB7** z grupami (dimetyloamino)metylenowymi. Ponadto, zauważono, że zamiana alifatycznych fragmentów R_1-X (kompleksy **AB4**, **AB1**), na grupy heterocykliczne – tetrahydrofurfurylową (**AB8**) i pirydylową (**AB7**) – skutkowała obniżeniem aktywności układu katalitycznego złożonego z kompleksu amino-(bisfenolanowego) i DMAP. Po 60 min. reakcji szereg aktywności układał się w następujący sposób: **AB4** – TOF = 138 h^{-1} > **AB8** – TOF = 118 h^{-1} > **AB1** – TOF = 105 h^{-1} > **AB7** – TOF = 95 h^{-1} . Podobne zależności zaobserwowano także porównując wyniki uzyskane dla serii eksperymentów przeprowadzonych stosując czasy reakcji 30, 90, 150 i 240 minut.

Porównując z kolei wartości M_n produktów uzyskanych przy porównywalnych konwersjach PA, stwierdzono, że wyższe masy poliestrów uzyskano w reakcjach katalizowanych kompleksami zawierającymi w swojej strukturze ligandy typu [ONNO] (**AB1-AB3** i **AB7**) w porównaniu do tych z ligandami typu [ONOO] (**AB4-AB6** i **AB8**), zawierającymi analogiczne podstawniki w pierścieniach fenolanowych. Stwierdzono ponadto występowanie liniowej korelacji pomiędzy masą molową powstającego polimeru, a konwersją PA (Rys. 5.5), która dowodzi, że reakcja ROCOP pomiędzy CHO i PA w obecności dwuskładnikowych układów katalitycznych złożonych z amino-bis(fenolanowych) kompleksów chromu(III) i DMAP zachodzi w kontrolowany sposób.



Rysunek 5.5. Korelacja pomiędzy masą polimeru a konwersją PA.

Oddziaływania donorowe w układzie typu [ONNO] skutkują prawdopodobnie silniejszym wpływem na charakter elektrofilowy jonów chromu(III) w kompleksie w porównaniu do oddziaływań w układzie [ONOO] zawierającym „eterowy” atom tlenu, który jest znacznie

słabszym donorem elektronów. Zmniejszenie elektrofilowości jonu centralnego prawdopodobnie przyczynia się do zmniejszenia szybkości substytucji na aktywnych końcach łańcucha rosnącego polimeru. Potwierdzeniem tego może być wyższa wartość M_n powstającego polimeru w reakcji z udziałem układu katalitycznego **AB7**/DMAP, zawierającego ligand z ugrupowaniem 2-pirydylowym, w porównaniu do reakcji katalizowanej **AB1**/DMAP, z ligandem z alifatyczną grupą aminową. Nie zaobserwowano jednak wpływu typu grupy eterowej na masę cząsteczkową powstającego polimeru.

Różnice we właściwościach katalitycznych układów złożonych z amino-bis(fenolanowych) kompleksów chromu(III) zawierających różne donorowe grupy wiszące ($R_1-X = CH_2NMe_2$ lub CH_2OMe) obserwowane były również uprzednio przez Kozaka i wsp. na przykładzie reakcji ROCOP epoksydów i CO_2 [223,224]. Ich przyczyną, było tworzenie nieaktywnych katalitycznie form kompleksów chromu(III), które mogą zawierać w swojej strukturze dwie cząsteczki DMAP skoordynowane do metalicznego centrum lub mieć postać kompleksu dimerycznego, w którym dwa atomy metalu centralnego są połączone poprzez mostki chlorkowe. Tworzenie dimerycznych form kompleksów amino-bis(fenolanowych) zostało potwierdzone na podstawie analizy MALDI-TOF przeprowadzonej dla kompleksów z grupami CH_2OMe (**AB4**), 2-pirydylowymi (**AB7**) i 2-tetrahydrofurfurylowymi (**AB8**) [223].

W dalszej kolejności porównano aktywność katalityczną w obrębie kompleksów różniących się podstawnikiem R_2 w grupach fenolanowych (Tabela 5.2, nr 1-3 i 4-6). Zauważono, że niezależnie od grupy wiszącej R_1-X kompleksy z grupami $R_2 = MeO$ (**AB2** i **AB5**) charakteryzowały się niższą aktywnością w porównaniu do odpowiadających im kompleksów z $R_2 = tBu$ (**AB1** i **AB4**). Wskazuje to na niekorzystny wpływ obecności w pierścieniach fenolanowych podstawników o większej sile donorowej. Ponadto, porównując aktywność układów zawierających kompleksy **AB1** i **AB4** z aktywnością układów z kompleksami **AB3** i **AB6** można było stwierdzić, że obecność w pierścieniach fenolanowych akceptorów elektronów, takich jak atomy F, korzystnie wpływa na aktywność katalityczną kompleksów z grupą wiszącą CH_2NMe_2 , ale jest niekorzystna dla układów z grupą CH_2OMe . Dla 60 minutowych eksperymentów stwierdzono następujący szereg aktywności katalitycznej kompleksów: **AB3** – TOF = $115\ h^{-1}$ > **AB1** – TOF = $105\ h^{-1}$ > **AB2** – TOF = $95\ h^{-1}$ (Tabela 5.2, nr 12, 2, 7) oraz **AB4** – TOF = $138\ h^{-1}$ > **AB5** – TOF = $130\ h^{-1}$ > **AB6** – TOF = $98\ h^{-1}$ (Tabela 5.2, nr 17, 22, 27). Podobne zależności obserwowano porównując wyniki uzyskane dla serii eksperymentów przy różnych czasach reakcji.

Podobny wpływ charakteru donorowo-akceptorowego podstawnika w pierścieniach fenolanowych w kompleksie na aktywność katalityczną układów dwuskładnikowych w reakcji

ROCOP epoksydów z bezwodnikami kwasowymi obserwowano także wcześniej w badaniach z udziałem salphenowych kompleksów chromu(III) i DMAP [110]. Zmniejszenie charakteru donorowego podstawników w grupach salicylaldehydowych ($\text{OMe} < t\text{Bu} < \text{H}$) wpływało korzystnie na zwiększenie aktywności katalitycznej układu. Z drugiej strony, Coates i wsp., badając układy katalityczne złożone z kompleksów kobaltu(III) typu salen, nie zaobserwowali jakiegokolwiek ogólnej korelacji między donorowo-akceptorowym charakterem podstawników, a aktywnością układów złożonych z kompleksu metalu i nukleofilowego kokatalizatora [225].

Analizując wyniki uzyskane dla kompleksów **AB1-AB6** można było wnioskować, że typ podstawnika R_2 , podobnie jak rodzaj grupy $\text{R}_1\text{-X}$, wywiera istotny wpływ na masę cząsteczkową tworzących się poliestrów (Tabela 5.2). W reakcjach przeprowadzonych z udziałem kompleksów z $\text{R}_2 = t\text{Bu}$ (**AB1**: $\text{R}_1\text{-X} = \text{CH}_2\text{NMe}_2$ i **AB4**: $\text{R}_1\text{-X} = \text{CH}_2\text{OMe}$) uzyskano poliestry o niższych wartościach M_n w porównaniu do reakcji z udziałem kompleksów z $\text{R}_2 = \text{MeO}$ (**AB2**: $\text{R}_1\text{-X} = \text{CH}_2\text{NMe}_2$ i **AB5**: $\text{R}_1\text{-X} = \text{CH}_2\text{OMe}$). Kompleksy z $\text{R}_2 = \text{F}$ (**AB3**: $\text{R}_1\text{-X} = \text{CH}_2\text{NMe}_2$ i **AB6**: $\text{R}_1\text{-X} = \text{CH}_2\text{OMe}$) również dawały produkty charakteryzujące się wyższymi masami cząsteczkowymi w porównaniu do kompleksów z $\text{R}_2 = t\text{Bu}$.

Porównując wartości M_n produktów otrzymanych po 240 minutach reakcji (przy pełnej konwersji PA) stwierdzono, że najaktywniejszy z badanych układów katalitycznych, **AB4**/DMAP, nie gwarantował otrzymania produktu o najwyższej masie ($M_n = 10,3 \text{ kg/mol}$). Wyraźnie wyższą wartość M_n ($17,6 \text{ kg/mol}$) otrzymano w reakcji przeprowadzonej w obecności **AB3**/DMAP. Przypuszczać można, że skoro masa otrzymywanych poliestrów zależy od wzajemnych relacji między szybkością propagacji łańcucha a szybkościami przeniesienia łańcucha lub terminacji, to zmiana gęstości elektronowej na metalicznych centrach w kompleksach ma duży wpływ na szybkość tych reakcji oraz na wartość M_n otrzymywanych polimerów.

Ponadto, analizując wyniki uzyskane dla badanych układów katalitycznych można było stwierdzić, że czas reakcji praktycznie nie wpływał na dyspersyjność D powstających poliestrów, która w większości przypadków była równa ok. 1,2. Jedynie dla układu katalitycznego zawierającego kompleks z podstawnikiem $\text{R}_2 = \text{F}$ odnotowano wzrost wartości D do około 1,3. Wzrost ten może wskazywać na obniżenie szybkości reakcji przeniesienia łańcucha w porównaniu do reakcji propagacji w obecności kompleksów z podstawnikami elektrofilowymi. To może wyjaśniać powstawanie polimerów o wyższych masach. Podobny efekt zaobserwowali Coates i wsp. dla salphenowych kompleksów glinu z podstawnikami fluorkowymi w pozycji *para* w reakcji cyklicznych bezwodników z epoksydami [113].

Na podstawie analizy widm $^1\text{H-NMR}$ mieszanin poreakcyjnych określono również zawartość jednostek eterowych w otrzymanych polimerach. Stwierdzono, że układy katalityczne **AB1-AB8**/DMAP charakteryzują się wysoką selektywnością tworzenia poliestrów. Po 240 minutach reakcji zawartość jednostek eterowych wynosiła od mniej niż 1 do około 3 mol%. Stwierdzono, że rodzaj donorowej grupy wiszącej ma tylko niewielki wpływ na selektywność reakcji ROCOP. Zmiana podstawników w jednostkach fenolanowych z *t*Bu na MeO i F nie miała wpływu na selektywność reakcji, gdy $\text{R}_1\text{-X}$ było równe CH_2OMe (**AB4**, **AB5**, **AB6**); zawartość jednostek eterowych wynosiła w tych przypadkach około 3 mol% (Tabela 5.2, nr 20, 25, 30). Różnice zaobserwowano natomiast, gdy $\text{R}_1\text{-X}$ było równe CH_2NMe_2 (**AB1**, **AB2**, **AB3**, (Tabela 5.2, nr 5, 10, 15). Pogorszenie selektywności zaobserwowano przy zmianie R_2 z *t*Bu (**AB1**) na MeO (**AB2**). Najwyższą selektywnością z kolei charakteryzował się kompleks **AB3** ($\text{R}_2 = \text{F}$), który w połączeniu z równomolową ilością DMAP umożliwił uzyskanie prawie idealnie naprzemiennego poli(ftalanu cykloheksenu), z zawartością jednostek eterowych wynoszącą poniżej 1 mol%.

Dla układu **AB3**/DMAP przeprowadzono dodatkowe eksperymenty katalityczne stosując różne początkowe stosunki molowe reagentów. W porównaniu z założonymi początkowo warunkami, ilość **AB3**/DMAP w stosunku do monomerów została w nich dwukrotnie zwiększona lub zmniejszona (Tabela 5.3).

Tabela 5.3. Wpływ stężenia początkowego reagentów na przebieg reakcji ROCOP CHO i PA.

Nr	[PA] ₀ : [CHO] ₀ : [AB3]: [DMAP]	t [min]	Konwersja PA ^a [%]	Jednostki eterowe ^b [%]	M_n ^c [kg/mol]	$\bar{D}$ ^c	TON ^d	TOF ^e [h ⁻¹]
1	125:125:1:1	30	57	5	5,6	1,21	71	142
2		60	74	2	8,1	1,26	92	92
3		90	90	1	9,3	1,27	112	75
4		120	>99	<1	10,5	1,28	125	62
5	250:250:1:1	30	25	5	5,3	1,19	62	124
6		60	46	2	9,0	1,26	115	115
7		90	56	1	11,1	1,28	140	93
8		150	85	<1	15,2	1,35	212	85
9		240	>99	<1	17,6	1,36	250	62
10	500:500:1:1	30	10	11	2,6	1,20	50	100
11		60	16	5	4,2	1,22	80	80
12		150	38	1	11,2	1,27	190	76
13		240	57	<1	14,8	1,30	285	71
14		480	85	<1	22,8	1,35	425	53

^a Określone na podstawie widm $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3).

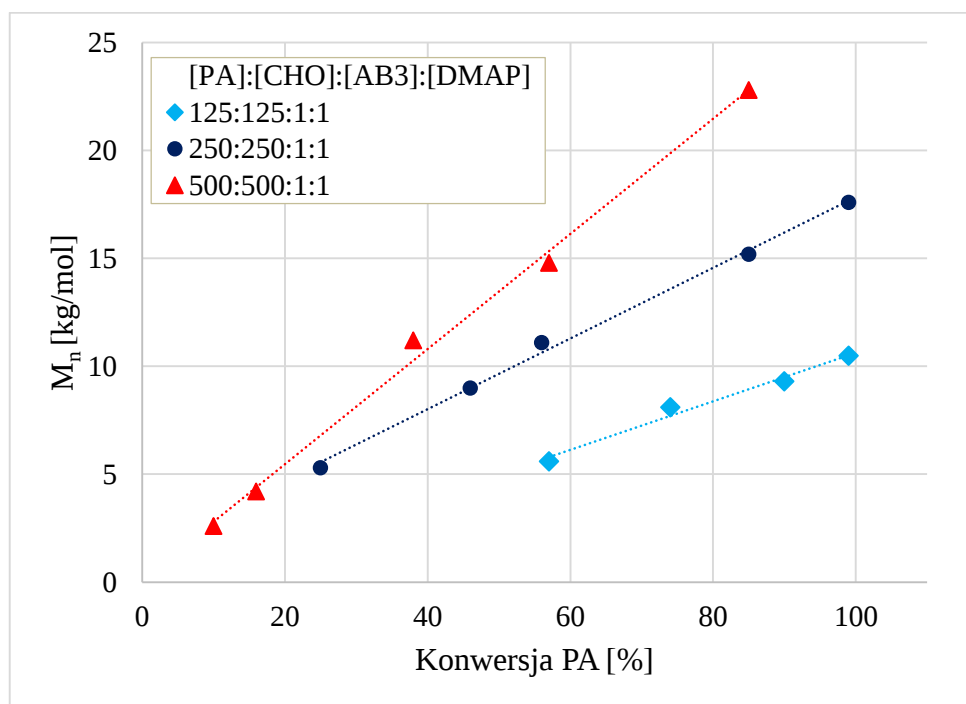
^b Określone na podstawie widm $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3).

^c Określone na podstawie analizy GPC w odniesieniu do wzorców polistyrenowych ($\bar{D} = M_w/M_n$).

^d TON = liczba moli przereagowanego PA na mol katalizatora.

^e TOF = TON w jednostce czasu.

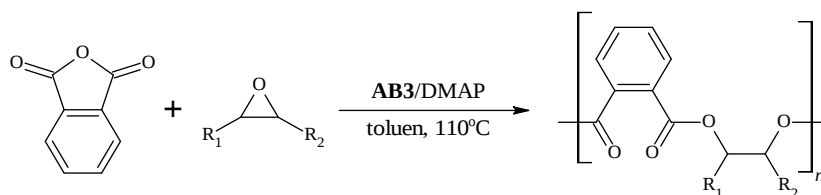
Niezależnie od stężenia układu katalitycznego w mieszaninie reakcyjnej uzyskano idealnie naprzemienne poli(ftalany cykloheksenu) zawierające poniżej 1 mol% jednostek eterowych. Przy zmniejszeniu stosunku molowego substratów do katalizatora zaobserwowano delikatny wzrost polidispersyjności. Ponadto, w tym przypadku czas wymagany do zakończenia reakcji ROCOP uległ skróceniu do 120 minut. Z kolei przy zwiększonym stosunku molowym monomerów do układu katalitycznego, po 480 minutach reakcji uzyskano konwersję na poziomie 85%. Zwiększenie stężenia katalizatora skutkowało zmniejszeniem masy cząsteczkowej poliestru z 17,6 do 10,5 kg/mol (masy wyznaczone przy około 100% konwersji PA Tabela 5.3, nr 9 i 4). Natomiast, zmniejszenie stosunku ilości katalizatora do monomerów umożliwiło otrzymanie produktu o masie 22,8 kg/mol (dla 85% konwersji PA, Tabela 5.3, nr 14). Dodatkowo analiza uzyskanych wyników wykazała, że niezależnie od ilości katalizatora (**AB3**/DMAP), obserwowano liniowe zależności między konwersją PA a M_n (Rys. 5.6).



Rysunek 5.6. Korelacja pomiędzy masą polimeru a konwersją PA przy różnych stężeniach układu katalitycznego **AB3**/DMAP.

Układ katalityczny **AB3**/DMAP został również zbadany w reakcjach ROCOP z udziałem bezwodnika ftalowego i różnych epoksydów (Rys. 5.7). Reakcje prowadzono w toluenie, w temperaturze 110°C, przy początkowym stosunku molowym reagentów $[PA]_0:[epoksyd]_0:[AB3]:[DMAP]$ równym 250:250:1:1. Użyto epoksydów posiadających w swojej strukturze zarówno grupy akceptorowe (tlenek styrenu (SO), epichlorohydryna (ECH), eter fenyłowo-glicydyłowy (PGE) i tlenek 4-winylocykloheksenu (4-VCHO)), jak i donorowe (tlenek propylenu (PO) i tlenek butylenu (BO)). Przeprowadzono dwie serie

eksperymentów stosując czasy reakcji 60 i 240 minut. Wyniki testów katalitycznych przedstawiono w Tabeli 5.4.



Rysunek 5.7. Reakcja ROCOP bezwodnika ftalowego z różnymi epoksydami katalizowana układem **AB3/DMAP**.

Tabela 5.4. Reakcja ROCOP pomiędzy PA i różnymi epoksydami katalizowana **AB3/DMAP**.

Nr	Epoksyd	t [min]	Konwersja PA ^a [%]	Jednostki eterowe ^b [%]	M_n ^c [kg/mol]	$\bar{D}$ ^c	TON ^d	TOF ^e [h ⁻¹]	T_g ^f [°C]
1		60	46	2	9,0	1,26	115	115	-
2		240	>99	<1	17,6	1,36	250	62	141,8
3		60	39	4	9,4	1,18	98	98	-
4		240	91	<1	20,6	1,19	250	62	126,2
5		60	23	6	3,0	1,23	58	58	-
6		240	73	2	6,4	1,30	182	46	83,6
7		60	38	3	10,6	1,17	95	95	-
8		240	>99	<1	17,9	1,68	250	62	57,6
9		60	62	1	12,3	1,15	155	155	-
10		240	>99	<1	17,0	1,27	250	62	59,6
11		60	34	3	8,0	1,18	85	85	-
12		240	98	<1	17,7	1,18	245	61	47,7
13		60	90	<1	6,2	1,73	225	225	-
14		240	>99	<1	10,3	1,93	250	62	55,8

^a Określone na podstawie widm ¹H-NMR (CDCl₃).

^b Określone na podstawie widm ¹H-NMR (CDCl₃).

^c Określone na podstawie analizy GPC w odniesieniu do wzorców polistyrenowych ($\bar{D} = M_w/M_n$).

^d TON = liczba moli przereagowanego PA na mol katalizatora.

^e TOF = TON w jednostce czasu.

^f Określone za pomocą analizy DSC podczas drugiego cyklu grzania z szybkością 10°C/min.

W większości przypadków po 240 minutach obserwowano niemal całkowitą konwersję PA. Wyraźnie niższa była ona tylko w przypadku reakcji z udziałem tlenku styrenu i wynosiła po tym czasie 73%. Porównując wyniki uzyskane po 60 minutach otrzymano następujący szereg aktywności epoksydów: ECH – TOF = 225 h⁻¹ > PO – TOF = 155 h⁻¹ > CHO – TOF = 115 h⁻¹ > 4-VCHO – TOF = 98 h⁻¹ > PGE – TOF = 95 h⁻¹ > BO – TOF = 85 h⁻¹ > SO – TOF = 58 h⁻¹.

Otrzymany szereg wskazuje, że reaktywność epoksydów w reakcji ROCOP z PA zależy w większej mierze od efektów sterycznych, niż od charakteru elektronowego podstawników w ich strukturze.

Analiza widm $^1\text{H-NMR}$ otrzymanych produktów wykazała, że dla każdego ze związków epoksydowych użytych do reakcji z PA wobec **AB3/DMAP** po 240 minutach reakcji w temperaturze 110°C otrzymano selektywnie odpowiednie poli(ftalany alkilowe). Udział jednostek eterowych w produktach w większości przypadków wynosił poniżej 1 mol%. Jedynie w przypadku poli(ftalanu styrenu) udział ten wynosił ok. 2 mol%.

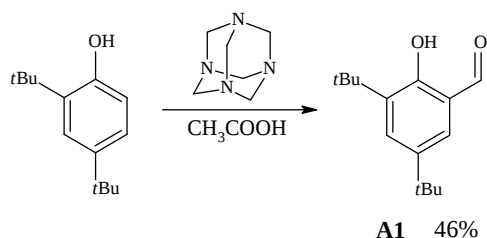
Dla otrzymanych poliestrów przeprowadzono również badania metodą DSC w celu określenia ich temperatury zeszklenia (T_g). Wartość T_g zmieniała się w szerokim zakresie od $47,7^\circ\text{C}$ dla BO do $141,8^\circ\text{C}$ dla CHO, co pokazuje, że w reakcji ROCOP z udziałem bezwodnika ftalowego i różnych epoksydów, otrzymać można poliestry na potrzeby różnych potencjalnych zastosowań.

5.2 Układy katalityczne dla reakcji cykloaddycji CO_2 do epoksydów

5.2.1 Synteza ligandów salphenowych z funkcjami soli oniowych i ich kompleksów z jonami chromu(III)

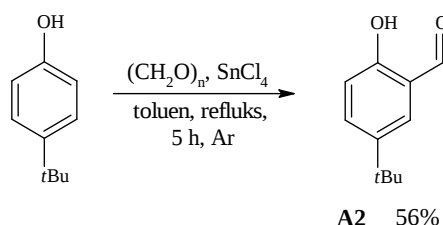
North i wsp. [226] wykazali uprzednio, że salphenowe kompleksy chromu(III) w połączeniu z odpowiednim nukleofilowym kokatalizatorem mogą działać jako bardzo aktywny układ katalityczny w reakcjach cykloaddycji CO_2 do związków epoksydowych. Mogą też efektywnie katalizować reakcje ROCOP z udziałem niektórych epoksydów i cyklicznych bezwodników kwasowych [84,110] Równocześnie wykazano, że aktywność katalityczna tych kompleksów drastycznie obniża się pod nieobecność zasadowego kokatalizatora. Ta sama grupa wykazała również, że po pewnej modyfikacji warunków reakcji rolę potencjalnego katalizatora reakcji cykloaddycji może pełnić także sam ligand salphenowy przedstawiony na Rys. 5.16 (katalizator **S8**) [215]. Dotychczasowe badania pokazały ponadto, że aktywność odpowiedniego jednoskładnikowego katalizatora w reakcji CO_2 z epoksydami, zarówno kompleksu metalu, jak i organokatalizatora, wyraźnie wzrasta jeśli zawiera on w swojej strukturze oprócz funkcji kwasowych, również zasadowe. W ramach niniejszej pracy postanowiono połączyć obie te funkcje w pojedynczych cząsteczkach poprzez syntezę odpowiednich pochodnych salphenowych, wychodząc z 1,2-fenylenodiaminy i odpowiednio sfunkcjonalizowanych aldehydów salicylowych. W tym celu niezbędne było przeprowadzenie szeregu dodatkowych syntez, wykorzystując dostępne substraty wyjściowe.

Najpierw zsyntezowano aldehydy 3,5-di-*tert*-butylosalicylowy (**A1**) oraz 5-*tert*-butylosalicylowy (**A2**). Pierwszy z nich otrzymano wykorzystując zmodyfikowany wariant reakcji Duffa, stosując jako substraty 2,4-di-*tert*-butylofenol i urotropinę w środowisku kwasu octowego (Rys. 5.8). Syntezę przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną uprzednio przez Jacobsena i wsp. [14]. Produkt otrzymano z wydajnością 46%. Jego strukturę potwierdzono metodami NMR i FTIR.



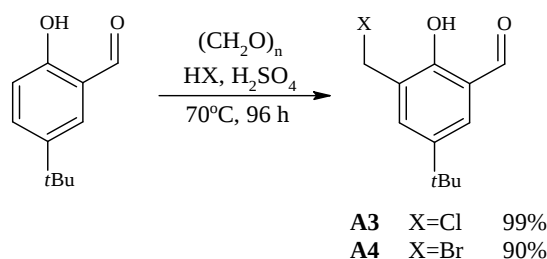
Rysunek 5.8. Synteza aldehydu 3,5-di-*tert*-butylosalicylowego (**A1**).

Aldehyd **A2** zsyntezowano w reakcji między 2-*tert*-butylofenolem, paraformaldehydem i bezwodnym chlorkiem cyny(IV) przeprowadzonej w środowisku bezwodnego toluenu (Rys. 5.9). Syntezę przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną przez zespół Casiraghiego [227]. W wyniku reakcji otrzymano produkt w postaci oleju, z wydajnością 79%. Strukturę związku potwierdzono na podstawie analiz ^1H -NMR i FTIR. Dane analityczne były zgodne z literaturą [227].



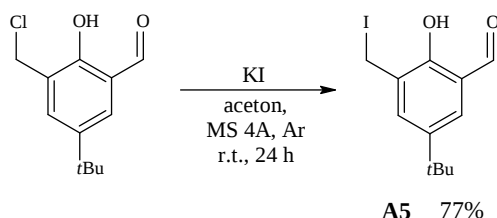
Rysunek 5.9. Synteza aldehydu 5-*tert*-butylosalicylowego (**A2**).

Następnie przeprowadzono syntezy odpowiednich salicylaldehydów **A3-A5** (Rys. 5.10 i 5.11). Aldehydy **A3** i **A4** zostały zsyntezowane zgodnie z procedurami opisanymi w publikacjach Petersa i wsp. w reakcji pomiędzy aldehydem **A2**, paraformaldehydem i odpowiednim roztworem HCl lub HBr oraz H_2SO_4 który pełnił rolę katalizatora (Rys. 5.10) [228,229]. Odpowiednie aldehydy otrzymano z wydajnościami 99% (**A3**) i 90% (**A4**).



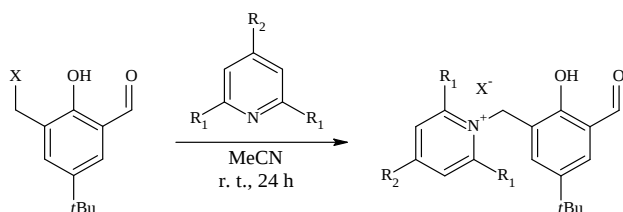
Rysunek 5.10. Synteza aldehydów **A3** i **A4**.

Aldehyd **A5** został zsyntezowany zgodnie z procedurą opisaną przez Petersa i wsp. [230]. Odpowiednią reakcję pomiędzy aldehydem **A2** i jodkiem potasu przeprowadzono w warunkach bezwodnych (w suchym acetonie) w atmosferze argonu (Rys. 5.11). Aldehyd **A5** uzyskano z wydajnością 77%. Struktury aldehydów **A3-A5** potwierdzono na podstawie analiz $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ i FTIR. Dane analityczne były zgodne z literaturą [228-230].



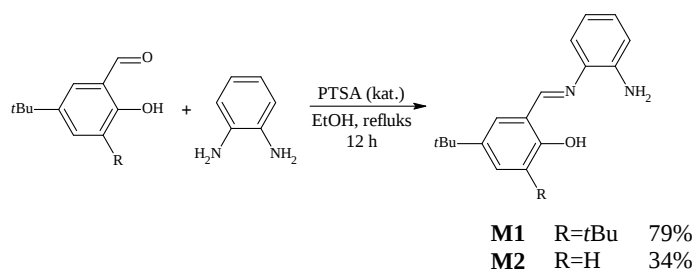
Rysunek 5.11. Synteza aldehydu A5.

Kolejnym etapem prac syntetycznych była odpowiednia funkcjonalizacja aldehydów **A3-A5** zgodnie z Rys. 5.12. Docelowe produkty, aldehydy **A6-A8**, zawierały w pozycji 3 układu salicylowego odpowiednio jednostki chlorku pirydyniowego, 2,6-dimetylopirydyniowego oraz 4-(dimetyloamino)pirydyniowego przyłączone poprzez łącznik metylenowy. W aldehydzie **A9** dodatkowa funkcja soli pirydyniowej pochodziła od bromku, a w aldehydzie **A10** od jodku 4-(dimetyloamino)pirydyniowego. Aldehydy **A6-A8** zostały zsyntezowane na podstawie procedury opisanej przez Petersa i wsp. [229]. Odpowiednie produkty otrzymano z wydajnościami 78-99%. Ich struktury potwierdzono na podstawie analiz ¹H-NMR, ¹³C-NMR, HRMS i FTIR.



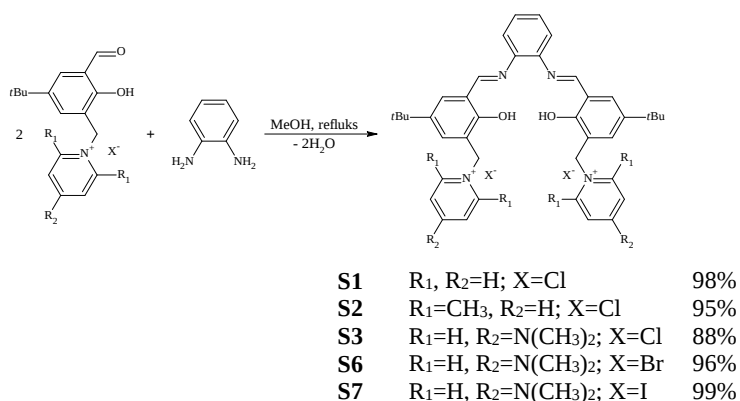
Rysunek 5.12. Synteza sfunkcjonalizowanych salicylaldehydów **A6-A10**.

Monoiminy **M1** i **M2** zostały zsyntetyzowane w reakcji między 1,2-fenyleneodiainą a odpowiednią pochodną aldehydu salicylowego w środowisku etanolu i w obecności kwasu *p*-toluenosulfonowego jako katalizatora (Rys. 5.13). Wzorowano się na procedurze opisanej uprzednio [231]. Monoiminy otrzymano z wydajnościami 34 i 79%. Struktury tych związków potwierdzono na podstawie analiz ¹H-NMR, ¹³C-NMR i FTIR. Dane analityczne były zgodne z literaturą [231,232].

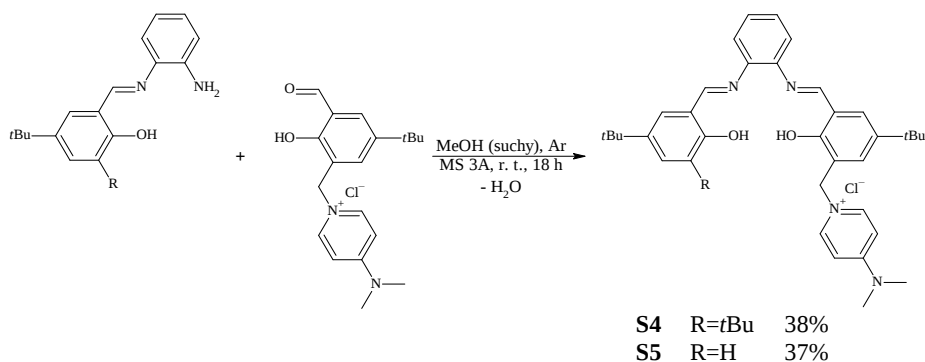


Rysunek 5.13. Synteza monoimin **M1** i **M2**.

Dysponując odpowiednimi aldehydami salicylowymi oraz monoiminami przystąpiono następnie do syntez odpowiednich pochodnych salphenowych. Symetrycznie podstawione salicylaldiiminy **S1-S3** oraz **S6** i **S7** otrzymano bezpośrednio z wydajnościami od 88 do 99% w reakcjach 1,2-fenylenodiaminy z odpowiednimi salicylaldehydami (Rys. 5.14). W celu uzyskania niesymetrycznie podstawionych zasad Schiffa **S4** i **S5**, przeprowadzano reakcję pomiędzy **M1/M2** a aldehydem **A8** w środowisku suchego metanolu w atmosferze argonu, stosując dodatkowo dodatek sit molekularnych 3A, w celu wiązania powstającej w reakcji wody (obecność wody w mieszaninie reakcyjnej sprzyja tworzeniu symetrycznych zasad Schiffa). Surowe produkty wymagały dodatkowego oczyszczania metodą chromatografii kolumnowej. Ostatecznie, zasady Schiffa **S4** i **S5** otrzymano z niskimi wydajnościami wynoszącymi odpowiednio 38 i 37% (Rys. 5.15). Ich struktury potwierdzono na podstawie analiz $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, HRMS i FTIR.

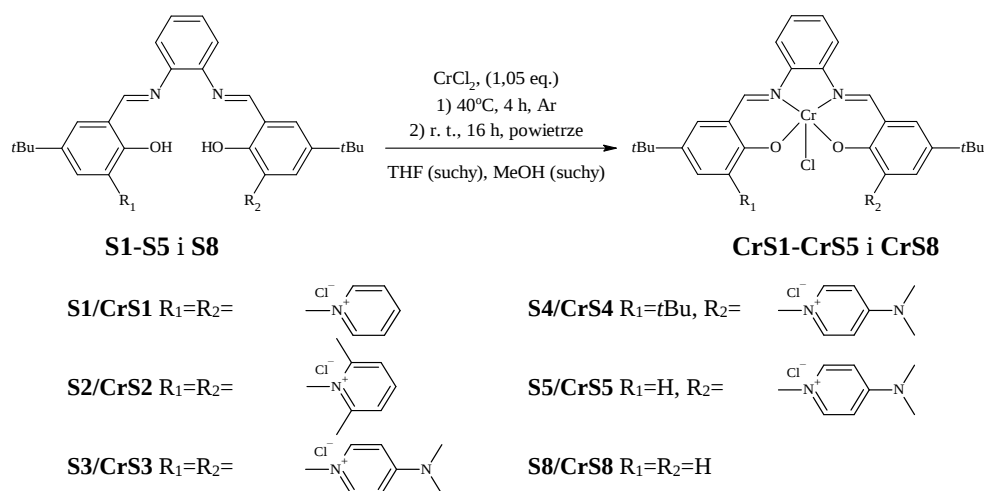


Rysunek 5.14. Synteza ligandów salphenowych **S1-S3** i **S6-S7**.



Rysunek 5.15. Synteza ligandów salphenowych **S4** i **S5**.

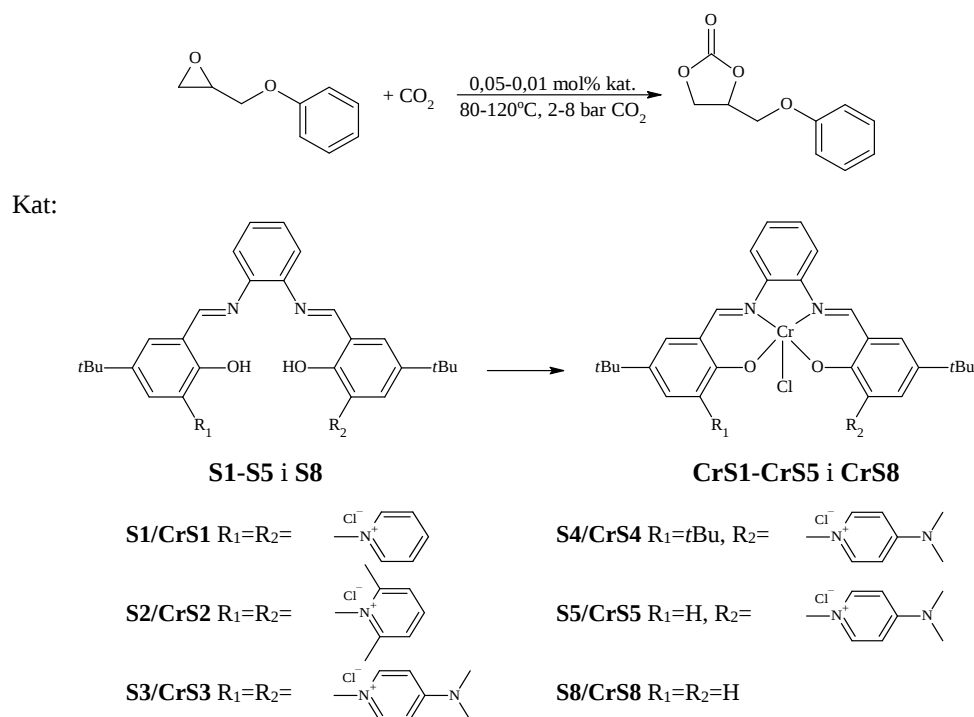
Otrzymane ligandy salphenowe posłużyły następnie do syntezy kompleksów chromu(III) (Rys. 5.16). Odpowiednie ligandy poddawano reakcji z bezwodnym chlorkiem chromu(II) w atmosferze argonu. Reakcje prowadzono w mieszanych rozpuszczalnikach, składających się z suchego THF i suchego metanolu (**S1-S3**) lub w samym suchym THF (**S4, S5 i S8**). W celu utlenienia wstępnie utworzonych kompleksów chromu(II), przez mieszaniny reakcyjne przepuszczono suche powietrze. Struktury kompleksów chromu(III) **CrS1-CrS5** i **CrS8** zostały potwierdzone na podstawie wyników analiz FTIR, HRMS i ICP-OES.



Rysunek 5.16. Synteza salphenowych kompleksów chromu(III) **CrS1-CrS8**.

5.2.2 Testy katalityczne z udziałem salphenowych kompleksów chromu(III)

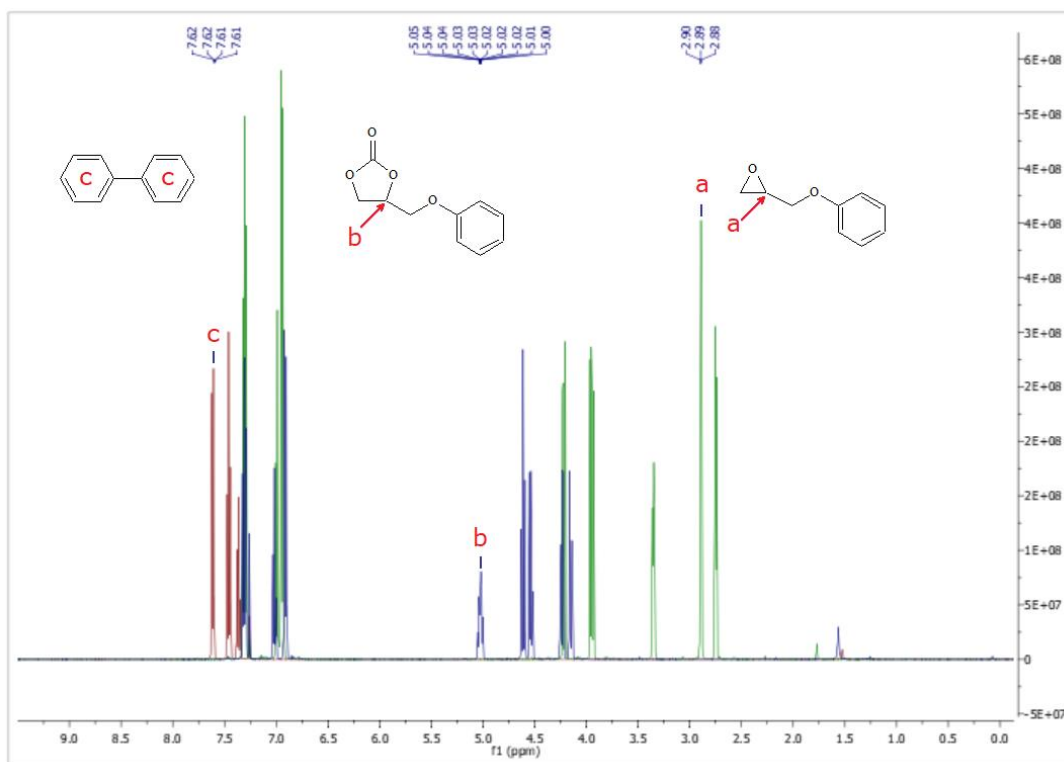
Zsyntezowane w ramach niniejszej pracy salphenowe kompleksy chromu(III) **CrS1-CrS5**, a także odpowiednie ligandy **S1-S5**, zbadano pod kątem możliwości ich wykorzystania jako samodzielnych katalizatorów w reakcjach cykloaddycji CO_2 do związków epoksydowych (Rys. 5.17). W pierwszej części badań katalitycznych dotyczących reakcji cykloaddycji, jako modelowy związek epoksydowy wybrano eter fenylowo-glicydyłowy (PGE), który, jak pokazały badania innych autorów, charakteryzuje się umiarkowaną reaktywnością w porównaniu z innymi związkami epoksydowymi w reakcjach z CO_2 . Ponadto, PGE jako ciecz o niskiej lotności i względnie dużej polarności, gwarantował dobrą rozpuszczalność polifunkcyjnych kompleksów salphenowych (i odpowiednich ligandów) w mieszaninie reakcyjnej, umożliwiając przeprowadzenie eksperymentów katalitycznych bez udziału dodatkowego rozpuszczalnika. Jako wstępne warunki do przeprowadzenia eksperymentów katalitycznych wybrano: temperaturę 120°C , ciśnienie CO_2 równe 2 bar (stały dopływ gazu), stężenie katalizatora 0,05 mol% oraz czas reakcji 2 godziny.



Rysunek 5.17. Modelowa reakcja cykloadycji PGE i CO₂.

Przebieg reakcji i jej podstawowe parametry (konwersja, wydajność, TON i TOF) określano na podstawie widm ¹H-NMR wykorzystując powierzchnie sygnałów pochodzących od nieprzereagowanego PGE, powstałego PGEC oraz bifenyłu (BF), który stosowano jako wzorzec wewnętrzny. Obecność BF umożliwiała znormalizowanie powierzchni sygnałów PGE i PGEC ponieważ nie ulegał przemianie chemicznej w stosowanych warunkach reakcji. Na Rys. 5.18 przedstawiono nałożone na siebie widma ¹H-NMR czystych BF, PGE i PGEC. Do analizy wybrano sygnały występujące przy następujących częstotliwościach rezonansowych:

- 2,9 ppm – triplet odpowiadający protonowi grupy metinowej z pierścienia epoksydowego cząsteczki PGE.
- 5,0 ppm – multiplet odpowiadający protonowi grupy metinowej z pięcioczłonowego pierścienia PGEC.
- 7,6 ppm – kwartet odpowiadający dwóm protonom pochodzącym z dwóch pierścieni aromatycznych BF.



Rysunek 5.18. Połączone widma ^1H -NMR bifenyłu, PGE i PGE.

Na początek, przy założonych wstępnie warunkach reakcji, zbadano aktywność katalityczną ligandów **S1-S5** z funkcjami soli pirydyniowych, zsyntezowanych z odpowiednio sfunkcjonalizowanych pochodnych aldehydu salicyłowego, oraz ligandu **S8**, którego przydatność w roli organokatalizatora była wcześniej opisana przez grupę Northa dla następujących warunków reakcji: 120°C, 10 bar CO_2 , 1-5 mol% katalizatora [215]. Okazało się, że w stosunku do niesfunkcjonalizowanego ligandu **S8** obecność w pozycji 3 układu salicylaldehydowego dodatkowych jednostek chlorku pirydyniowego lub 2,6-dimetylopirydyniowego nie wpłynęła istotnie na poprawę organokatalitycznej aktywności odpowiednich związków **S1** i **S2** w zastosowanych warunkach reakcji (Tabela 5.5, nr 2, 3 i 7). Przy wielokrotnie niższym stężeniu katalizatora (0,05 mol%) i pięciokrotnie niższym ciśnieniu CO_2 , w temperaturze 120°C, niesfunkcjonalizowany ligand **S8** oraz ligand **S2**, posiadający w swojej strukturze dwie jednostki chlorku 2,6-dimetylopirydyniowego, były związkami praktycznie nieaktywnymi katalitycznie, a ligand **S1**, będący pochodną chlorku pirydyniowego, zapewnił jedynie 3% konwersję PGE do odpowiedniego cyklicznego węglanu.

Tabela 5.5. Wpływ struktury katalizatora i temperatury na reakcję cykloaddycji CO₂ do PGE.

Nr	Układ katalityczny	T [°C]	Konwersja PGE ^a [%]	Wydajność ^a [%]	TON ^b	TOF ^c [h ⁻¹]
1	[BzDMAP]Cl	120	26	26	520	260
2	S1	120	3	3	60	30
3	S2	120	<1	<1	-	-
4	S3	120	35	35	700	350
5	S4	120	21	21	420	210
6	S5	120	21	21	420	210
7	S8	120	<1	<1	-	-
8	CrS1	80	<1	<1	-	-
9		100	19	19	380	190
10		120	14	10	200	100
11	CrS2	80	<1	<1	-	-
12		100	4	1	20	10
13		120	3	1	20	10
14	CrS3	80	15	14	280	140
15		100	46	46	920	460
16		120	58	58	1160	580
17	CrS4	80	8	7	140	70
18		100	34	34	680	340
19		120	71	70	1400	700
20	CrS5	80	10	9	180	90
21		100	41	39	780	390
22		120	66	66	1320	660
23	CrS8	120	<1	<1	-	-
24 ^d		120	39	36	720	360
25 ^e		120	63	61	1220	610

^a Określone na podstawie analizy widm ¹H-NMR mieszanin poreakcyjnych, stosując bifenyl jako wzorec wewnętrzny.

^b Określony jako liczba moli cyklicznego węglanu na mol katalizatora.

^c TOF = TON w jednostce czasu.

^d Reakcja prowadzona z dodatkiem 0,05 mol% DMAP w roli kokatalizatora.

^e Reakcja prowadzona z dodatkiem 0,05 mol% [BzDMAP]Cl w roli kokatalizatora.

Wyraźny wzrost konwersji PGE w reakcji z CO₂ odnotowano dopiero, gdy w roli organokatalizatorów zastosowano związki **S3-S5**, które w swojej strukturze posiadały wbudowane jednostki chlorków 4-(dimetyloamino)pirydyniowych (DMAP-Cl). Ponadto, stwierdzono przy tym, że ligand **S3** zawierający dwie jednostki DMAP-Cl był niemal dwukrotnie bardziej aktywny w stosunku do niesymetrycznie podstawionych ligandów **S4** i **S5**, posiadających pojedynczą jednostkę DMAP-Cl. Wartości konwersji PGE odnotowane dla tych związków wynosiły odpowiednio około 21% dla **S4** i **S5** oraz 35% dla **S3** (Tabela 5.5, nr 4-6). Obserwowane różnice w organokatalitycznej aktywności pochodnych **S1-S2** i **S3-S5** oraz **S3** i **S4-S5** wskazywały na kluczową rolę trzeciorzędowych grup aminowych w aktywacji substratów w reakcji cykloaddycji CO₂ do PGE. Podobne obserwacje poczynili wcześniej Shi wraz ze wsp. [233]. Aby dodatkowo potwierdzić kluczowy udział trzeciorzędowych amin w aktywacji substratów, przeprowadzono eksperyment, w którym w roli organokatalizatora zastosowano chlorek 1-(benzylo)-4-(dimetyloamino)pirydyniowy

([BzDMAP]Cl). Przy analogicznych pozostałych warunkach reakcji, uzyskano wówczas konwersję PGE porównywalną do odnotowanej dla **S3-S5** (Tabela 5.5, nr 1). Otrzymany wynik dowodził zatem jednoznacznie o kluczowej roli jednostek III-rzędowej aminy w aktywacji substratów w reakcji cykloaddycji CO₂ do PGE. Wynik ten wskazywał również pośrednio, że aktywacja substratów z udziałem protonodonorowych grup fenolowych obecnych w związkach **S1-S5** odgrywa mniej istotną rolę w zastosowanych warunkach reakcji.

Wobec niezbyt wysokiej aktywności katalitycznej ligandów salphenowych **S1-S5** stwierdzonej przy wstępnie założonych warunkach reakcji, w dalszej kolejności w tych samych warunkach (2 bar CO₂, 120°C, 2 h, 0,05 mol% katalizatora) zbadano w reakcji cykloaddycji CO₂ do PGE aktywność kompleksów chromu(III) **CrS1-CrS5**. Na podstawie analiz składu mieszanin poreakcyjnych stwierdzono, że aktywność katalityczna kompleksów w większości przypadków przewyższała aktywność odpowiednich ligandów. Jedynie kompleks **CrS2**, zawierający w swojej strukturze dwie jednostki chlorku 2,6-dimetylopirydyniowego, okazał się być tylko nieznacznie bardziej aktywnym katalizatorem w porównaniu do wyjściowego ligandu **S2**, zapewniając w zastosowanych warunkach reakcji jedynie 3% konwersję PGE (Tabela 5.5, nr 13). Ponadto, odnotowano, że również w tym przypadku kompleksy **CrS1** i **CrS2**, będące odpowiednio pochodnymi pirydyny i 2,6-dimetylopirydyny, wykazywały znacząco niższą aktywność katalityczną w porównaniu z kompleksem **CrS3** zawierającym w strukturze dwie jednostki 4-(dimetyloamino)pirydyniowe. Wartości konwersji PGE uzyskane w obecności tych kompleksów wynosiły odpowiednio 14% i 3% oraz 58% (Tabela 5.5, nr 10, 13 i 16). Dodatkowo zauważono, że niesymetrycznie podstawione kompleksy **CrS4** i **CrS5** wywodzące się z ligandów **S4** i **S5** przewyższają aktywnością katalityczną kompleks **CrS3**, co było w opozycji do szeregu aktywności organokatalitycznej odnotowanego dla odpowiednich ligandów. Wartości konwersji PGE uzyskane dla kompleksów **CrS4** i **CrS5** wynosiły odpowiednio 71% i 66% (Tabela 5.5, nr 19 i 22).

Obserwowane różnice w aktywności katalitycznej kompleksów **CrS4** i **CrS5** wskazywać mogą na korzystny wpływ obecności drugiego podstawnika *t*Bu na aktywność katalityczną jonu chromu(III) w kompleksie jako kwasu Lewisa. W przypadku kompleksu, korzyści wynikające z właściwości donorowych grup *tert*-butylowych prawdopodobnie przewyższają niekorzystny efekt steryczny wywołany obecnością dwóch objętościowych podstawników osłaniających dostęp do metalicznego centrum w salphenowych kompleksach.

W celach porównawczych zbadano również aktywność kompleksu **CrS8** otrzymanego z ligandu **S8**. Jako samodzielny katalizator okazał się on być niemal nieaktywnym w zastosowanych warunkach reakcji, jednak jego aktywność wzrosła wyraźnie po dodaniu

równomolowej ilości DMAP jako kokatalizatora, co umożliwiło przereagowanie PGE w ok. 39% (Tabela 5.5, nr 24).

Uzyskane wyniki badań katalitycznych wskazują na różne ścieżki aktywacji substratów w przypadku użycia w roli katalizatora kompleksów **CrS1-CrS2** i **CrS3-CrS5**. Pierwsze dwa kompleksy mają w swojej strukturze dwa typy centrów potencjalnie aktywnych w reakcji cykloaddycji CO₂ do związków epoksydowych – jony Cr(III) jako centra o charakterze kwasu Lewisa i jony halogenkowe będące zasadą Lewisa. Mogą one wspólnie uczestniczyć w aktywacji cząsteczek epoksydu. Z kolei kompleksy **CrS3-CrS5** posiadają w swojej strukturze dodatkowo jedną lub dwie jednostki trzeciorzędowej aminy, które mogą dodatkowo uczestniczyć w aktywacji cząsteczek ditlenku węgla, zwiększając tym samym ich reaktywność w reakcji otwarcia pierścienia epoksydu z wytworzeniem odpowiedniego alkoholu jako indywiduum pośredniego. Stąd też, dzięki swojej trójfunkcyjnej naturze kompleksy **CrS3-CrS5** wykazują wyższą aktywność katalityczną w porównaniu do dwufunkcyjnych związków jakimi są kompleksy **CrS1** i **CrS2**.

Znając aktywność katalityczną zsyntezowanych kompleksów przy wstępnie założonych warunkach reakcji, w dalszej kolejności zbadano wpływ temperatury na przebieg cykloaddycji CO₂ do PGE w obecności kompleksów **CrS1-CrS5**. Testy katalityczne przeprowadzono w temperaturach 80, 100 i 120°C, pod ciśnieniem 2 bar zachowując stężenie katalizatora równe 0,05 mol%. Wyniki dwugodzinnych eksperymentów przedstawiono w Tabeli 5.5 (nr 8-22). Zgodnie z ogólnymi zależnościami kinetycznymi, oczekiwano, że wraz ze wzrostem temperatury reakcji wzrośnie konwersja PGE, podobnie jak to zostało opisane w badaniach Wanga i wsp. [234]. Ponadto, spodziewano się, że wzrost temperatury reakcji będzie sprzyjać selektywnemu przekształceniu PGE w cykliczny węglan, gdyż jego tworzenie wymaga wyższej energii aktywacji niż przekształcenie w kierunku odpowiedniego liniowego poliwęglanu [235].

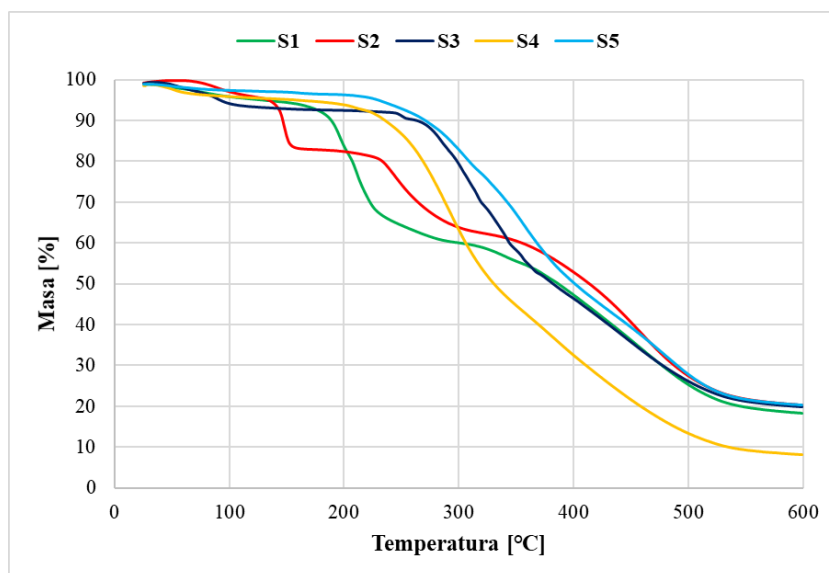
Na podstawie analiz składu mieszanin poreakcyjnych stwierdzono selektywny przebieg cykloaddycji CO₂ do PGE dla wszystkich badanych kompleksów w całym badanym zakresie temperatury i ciśnienia (Tabela 5.5, nr 8-22). Jednakże, wzrost konwersji PGE w całym zakresie temperatury zaobserwowano tylko dla kompleksów **CrS3-CrS5**. W przypadku prób z udziałem kompleksów **CrS1** i **CrS2**, po początkowym wzroście konwersji epoksydu, przy zmianie temperatury z 80 na 100°C, zanotowano następnie jej spadek, przy dalszym podwyższaniu temperatury reakcji do 120°C, co może wydawać się w sprzeczności do ogólnych zależności kinetycznych Arrheniusa czy Eyringa, według których wartości stałych szybkości reakcji wzrastają ze wzrostem temperatury. Należy jednakże zdawać sobie sprawę, że w przypadku, gdy reakcja zachodzi w układzie gaz-ciecz, ogólna szybkość odpowiedniej przemiany może

ulec obniżeniu z powodu zmniejszenia, wraz ze wzrostem temperatury reakcji i przy zadanym ciśnieniu, rozpuszczalności gazowego reagenta w ciekłej mieszaninie reakcyjnej. Z drugiej strony, nie można wykluczyć przebiegu ubocznej degradacji kompleksu jako potencjalnej przyczyny spadku aktywności. Taka degradacja może ulec nasileniu wraz z podwyższaniem temperatury reakcji. Należy zauważyć, że badane kompleksy **CrS1-CrS5** zawierają w swojej strukturze jednostki chlorków benzylopirydyniowych, których potencjalna aktywność kokatalityczna może ulec zmniejszeniu, na przykład, wskutek przebiegu ubocznych reakcji substytucji nukleofilowej, eliminacji Hofmanna i/lub przegrupowania Stevens'a, tj. reakcji typowych dla soli alkiloamoniowych [16]. W efekcie, potencjalne zmniejszenie rozpuszczalności CO₂ w ciekłej mieszaninie reakcyjnej wraz ze wzrostem temperatury reakcji, jak i potencjalna możliwość degradacji polifunkcyjnego katalizatora mogą odpowiadać za różnice w szeregach względnej aktywności katalitycznej kompleksów obserwowanej w temperaturach 80 i 100°C (**CrS2** < **CrS1** < **CrS4** < **CrS5** < **CrS3**) oraz w temperaturze 120°C (**CrS2** < **CrS1** < **CrS3** < **CrS5** < **CrS4**).

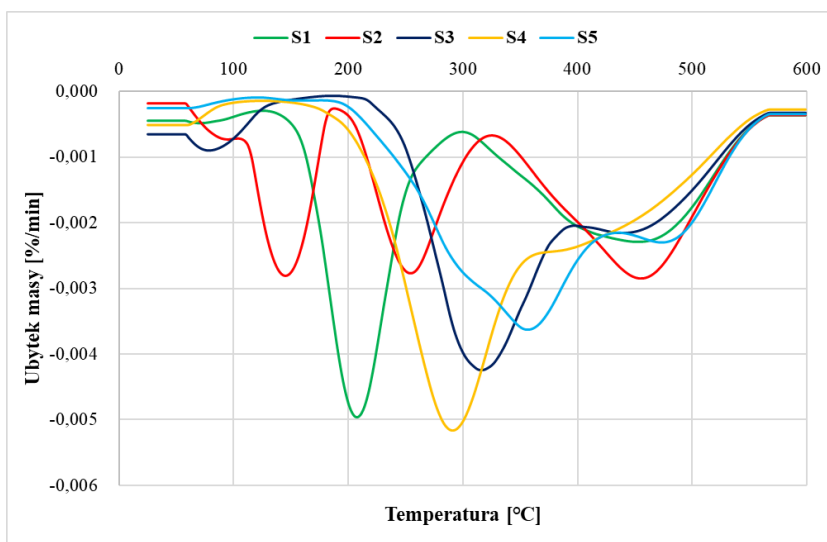
Aby zbadać stabilność termiczną ligandów **S1-S5** oraz kompleksów chromu(III) **CrS1-CrS5**, przeprowadzono dodatkowe analizy termogravimetryczne w zakresie temperatur od 30 do 600°C. Otrzymane wyniki przedstawiono na Rys. 5.19-5.22. Na ich podstawie stwierdzono, że degradacja termiczna związków **S1** oraz **S3-S5** rozpoczyna się w temperaturach znacznie przewyższających najwyższą z temperatur zastosowanych w badaniach katalitycznych. Dla **S1** było to w temperaturze ok. 180°C, a dla **S3** przy około 250°C. Maksymalne szybkości degradacji tych związków przypadały odpowiednio na temperatury ok. 205°C dla **S1** i ok. 315°C dla **S3**. Związek **S4** zaczynał rozkładać się w temperaturze około 230°C, a związek **S5** ok. 280°C. Maksymalna szybkość ich rozkładu termicznego obserwowana była odpowiednio około 290°C dla **S4** i ok. 355°C dla **S5**. Stabilność termiczna związków, które w swojej strukturze posiadają jednostki chlorku 4-(dimetyloamino)pirydyniowego, zmieniała się zgodnie z kolejnością **S5** > **S3** > **S4**. Jedynie w przypadku związku **S2**, który w swojej strukturze zawiera dwie jednostki chlorku 2,6-dimetylopirydyniowego, jego rozkład termiczny rozpoczynał się już w temperaturze ok. 120°C, co może odpowiadać za bardzo niską aktywność katalityczną tego związku.

Wyniki analizy termogravimetrycznej uzyskane dla kompleksów chromu(III) **CrS1-CrS5** wykazały, że gdy próbki ogrzewano do 180°C, tj. do temperatury znacznie wyższej niż stosowana w eksperymentach katalitycznych, ich ubytek masy nie przekraczał 4%. Wskazywało to raczej na desorpcję pozostałości rozpuszczalników użytych do syntezy kompleksów i/lub dysocjację cząsteczek THF, które pozostają słabiej związane z centrami

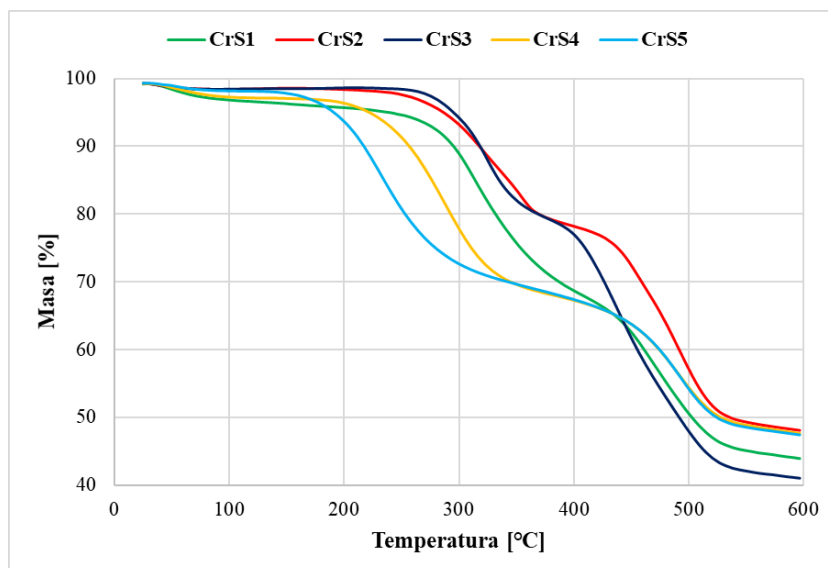
metalicznymi, niż na degradację kompleksów. Zauważono jednakże, że w przypadku kompleksu **CrS2**, proces rozkładu wyraźnie przyspieszał bezpośrednio powyżej 180°C. Obserwowano przy tym dwa maksima szybkości rozkładu, odpowiednio przy około 229 i 492°C, odpowiadające utracie masy odpowiednio ok. 32 i 52%. Kompleksy **CrS1** i **CrS3**, z jednostkami chlorku pirydyniowego i 4-(dimetyloamino)pirydyniowego okazały się wyraźnie bardziej stabilne. Degradacja termiczna kompleksu **CrS1** przyspieszała w temperaturze powyżej 200°C, a kompleksu **CrS3** powyżej 240°C, osiągając maksymalne szybkości odpowiednio przy temperaturach około 286 i 312°C dla związku **CrS1** oraz około 490°C dla związku **CrS3**. Niesymetrycznie podstawione kompleksy **CrS4** i **CrS5**, posiadające w swojej strukturze pojedyncze po jednej jednostki chlorku 2-(dimetyloamino)pirydyniowego, okazały się być jeszcze bardziej stabilne niż kompleksów **CrS1-CrS3**.



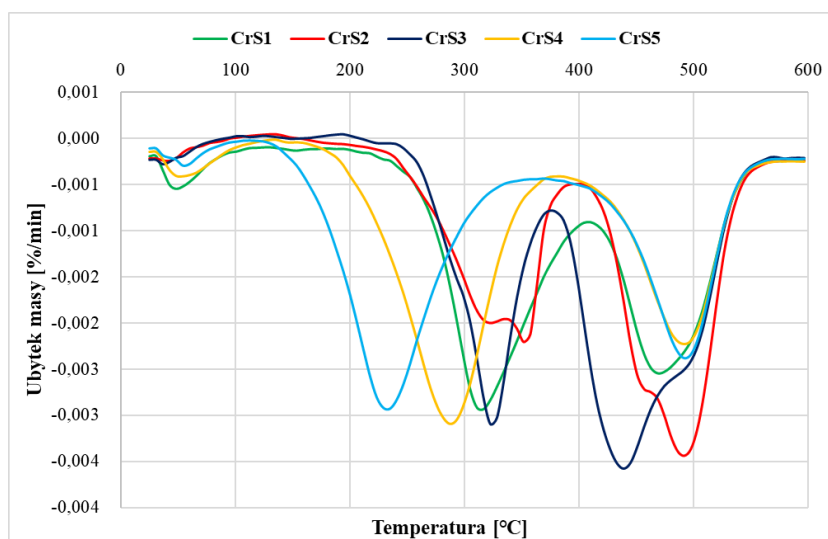
Rysunek 5.19. Wyniki analizy termograwimetrycznej dla S1-S5.



Rysunek 5.20. Wyniki analizy termograwimetrycznej dla S1-S5.



Rysunek 5.21. Wyniki analizy termograwimetrycznej dla **CrS1-CrS5**.



Rysunek 5.22. Wyniki analizy termograwimetrycznej dla **CrS1-CrS5**.

Wyniki analizy termograwimetrycznej uzyskane dla kompleksów **CrS1-CrS5**, a w szczególności szereg stabilności termicznej tych związków, wydają się w przybliżeniu korelować z ich aktywnością katalityczną w temperaturze 120°C.

Dla dalszej optymalizacji warunków reakcji zbadano również wpływ czasu reakcji, ciśnienia CO₂ i stężenia katalizatora na przebieg cykloaddycji CO₂ do PGE. W tej serii eksperymentów w roli katalizatora zastosowano najaktywniejszy z badanych związków, kompleks **CrS4**. W temperaturze 120°C, pod ciśnieniem CO₂ równym 2 bar, przy stężeniu katalizatora 0,05 mol%, skracając czas reakcji do 1 godziny uzyskano około 50% przereagowanie PGE (Tabela 5.6, nr 1). Konwersja epoksydu zwiększyła się o około 20% przy dwukrotnym wydłużeniu czasu reakcji (do 4 godzin), osiągając ostatecznie wartość 94% po 6 godzinach

(Tabela 5.6, nr 2 i 4). Ze wzrostem ciśnienia CO₂ zaobserwowano znaczący wzrost konwersji PGE po 2 godzinach, ale tylko do wartości ciśnienia równej 6 bar (Tabela 5.6, nr 2, 5, 6, 9). Dalszy wzrost ciśnienia reakcji do 8 barów powodował już tylko niewielki wzrost konwersji PGE.

Tabela 5.6. Wpływ warunków na reakcję cykloaddycji CO₂ do PGE prowadzoną w 120°C w obecności katalizatorów **CrS1-CrS4**.

Nr	Układ katalityczny	Stężenie kat. [mol%]	pCO ₂ [bar]	t [h]	Konwersja ^a [%]	Wydajność ^a [%]	TON ^b	TOF ^c [h ⁻¹]
1	CrS4	0,05	2	1	49	47	940	940
2		0,05	2	2	71	70	1400	700
3		0,05	2	3	85	85	1700	567
4		0,05	2	6	94	94	1880	313
5	CrS4	0,05	4	2	87	85	1400	700
6		0,05	6	2	96	96	1920	960
7		0,025	6	2	74	74	2960	1480
8		0,01	6	2	29	29	2900	1450
9		0,05	8	2	97	97	1940	970
10	CrS1	0,05	2	2	14	10	200	100
11		0,05	4	2	60	55	1091	546
12		0,05	6	2	75	74	1475	738
13		0,05	8	2	89	89	1782	891
14	CrS2	0,05	2	2	3	1	20	10
15		0,05	4	2	6	5	99	50
16		0,05	6	2	7	7	140	70
17		0,05	8	2	10	9	179	90
18	CrS3	0,05	2	2	58	58	1160	580
19		0,05	4	2	89	89	1767	884
20		0,05	6	2	91	91	1828	914
21		0,05	8	2	94	94	1900	950

^a Określone na podstawie widm ¹H-NMR mieszanin poreakcyjnych stosując bifenyl jako wzorzec wewnętrzny.

^b Określony jako liczba moli cyklicznego węglanu na mol katalizatora.

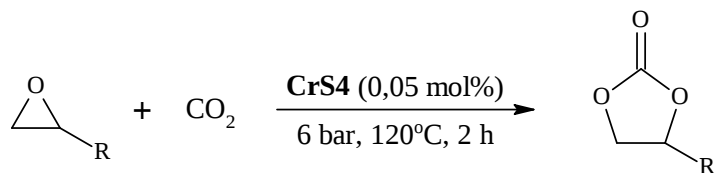
^c TOF = TON w jednostce czasu.

Widma ¹H-NMR mieszanin poreakcyjnych wykazały, że wzrost ciśnienia CO₂ z 2 do 8 bar nie wpłynął negatywnie na selektywność tworzenia cyklicznego węglanu w obecności kompleksu **CrS4**. Na potencjalny spadek selektywności wskutek konkurencyjnego tworzenia liniowych poliwęglanów przy wyższych ciśnieniach CO₂ wskazywały wyniki badań wcześniej opublikowanych przez grupę Darensbourga [236]. W przypadku kompleksu **CrS4** selektywność reakcji nadal była bliska ilościowej, nawet przy ciśnieniu CO₂ wynoszącym 8 bar. Prawdopodobnie zastosowana stosunkowo wysoka temperatura reakcji, 120°C, sprzyja tworzeniu w reakcji CO₂ z PGE cyklicznego węglanu jako produktu termodynamicznego, utrudniając tworzenie odpowiedniego liniowego poliwęglanu który byłby produktem kinetycznym [65].

Przeprowadzono również serię dodatkowych eksperymentów z wykorzystaniem kompleksów **CrS1-CrS3** stosując ciśnienie CO₂ powyżej 2 barów (Tabela 5.6, nr 10-21). Dla kompleksów **CrS1** i **CrS3** stwierdzono silną zależność między ich aktywnością katalityczną, a zastosowanym ciśnieniem ditlenku węgla, podobnie, jak stwierdzono wcześniej dla kompleksu **CrS4**. W przypadku kompleksu **CrS1** wzrost ciśnienia CO₂ z 2 do 4 bar skutkował ponad czterokrotnym wzrostem konwersji PGE, z 14 do 60%. Z kolei dla kompleksu **CrS3** konwersja PGE wzrosła do 89% pod ciśnieniem CO₂ 4 bar, co oznaczało około 30% wzrost w porównaniu z wynikiem uzyskanym przy ciśnieniu 2 bar. Zwiększenie ciśnienia ditlenku węgla z 2 do 8 barów wpłynęło również na aktywność kompleksu **CrS2**, dla którego konwersja PGE wzrosła z 3% do 10%.

Zbadano również wpływ stężenia kompleksu **CrS4** na przebieg reakcji cykloaddycji CO₂ do PGE. Reakcje prowadzono pod ciśnieniem ditlenku węgla równym 6 bar, w 120°C, zmieniając stężenie katalizatora w zakresie 0,01-0,05 mol%. Dwukrotnie zmniejszając stężenie w stosunku do wstępnie stosowanego 0,05 mol%, po 2 godzinach reakcji odnotowano spadek konwersji PGE z 96% do 74% (Tabela 5.6, nr 6 i 7). Z kolei pięciokrotne zmniejszenie stężenia katalizatora skutkowało zmniejszeniem konwersji PGE do 29% (Tabela 5.6, pozycja 8). Wysokie wartości TOF uzyskane dla stężeń katalizatora 0,025 i 0,01 mol%, wynoszące odpowiednio 1480 i 1450 h⁻¹, potwierdziły wysoką aktywność katalityczną kompleksu **CrS4** w cykloaddycji CO₂ do PGE w zastosowanych warunkach reakcji.

Po zoptymalizowaniu warunków reakcji, przeprowadzono również dodatkową serię eksperymentów katalitycznych z udziałem dwunastu terminalnych związków epoksydowych, aby określić przybliżony zakres użycia kompleksu **CrS4** w reakcjach cykloaddycji CO₂ (Rys. 5.23). Eksperymenty przeprowadzono stosując następujące warunki reakcji: ciśnienie CO₂ 6 bar, 120°C, 0,05 mol% **CrS4**, czas 2 godziny. Wszystkie cykliczne węglany otrzymane w wyniku przeprowadzonych prób katalitycznych zostały wyizolowane z mieszanin poreakcyjnych metodą chromatografii kolumnowej, a ich struktury zostały potwierdzone za pomocą spektrometrii ¹H-NMR i ¹³C-NMR.



Rysunek 5.23. Reakcje cykloaddycji CO₂ do różnych epoksydów katalizowane kompleksem **CrS4**.

W Tabeli 5.7 zestawiono wartości wydajność cyklicznych węglanów wytworzonych w reakcji określone na podstawie analizy składu mieszanin poreakcyjnych z wykorzystaniem widm $^1\text{H-NMR}$ oraz na podstawie mas otrzymanych czystych węglanów. Z wyjątkiem odpowiednich wartości uzyskanych dla reakcji z udziałem tlenku propylenu i butylenu, tj. epoksydów charakteryzujących się niskimi temperaturami wrzenia, w pozostałych przypadkach odnotowano zbliżone wartości wydajności surowego i czystego produktu. Analiza widm $^1\text{H-NMR}$ zarejestrowanych dla wszystkich mieszanin poreakcyjnych nie wykazała obecności dodatkowych sygnałów rezonansowych pochodzących od produktów ubocznych.

Tabela 5.7. Wpływ struktury epoksydu na przebieg reakcji z CO_2 w obecności kompleksu **CrS4**.

Nr	Epoksyd	Konwersja ^a [%]	Wydajność ^{a,d} [% (%)]	TON ^b	TOF ^c [h ⁻¹]
1		93	74 (71)	1480	740
2		80	62 (60)	1240	620
3		46	40 (41)	800	400
4		23	22 (19)	440	220
5		44	36 (35)	720	360
6		95	94 (91)	1880	940
7		95	94 (92)	1880	940
8*		88	84 (81)	1680	5045
9		53	46 (46)	920	460
10		96	96 (92)	1920	960
11		0	0	-	-
12		86	81 (78)	1620	810

^a Określone na podstawie widm $^1\text{H-NMR}$ mieszanin poreakcyjnych stosując bifenyl jako wzorzec wewnętrzny.

^b Określony jako liczba moli cyklicznego węglanu na mol katalizatora.

^c TOF = TON w jednostce czasu.

^d Wydajność obliczona na podstawie masy wyizolowanego, metodą chromatografii kolumnowej, cyklicznego węglanu.

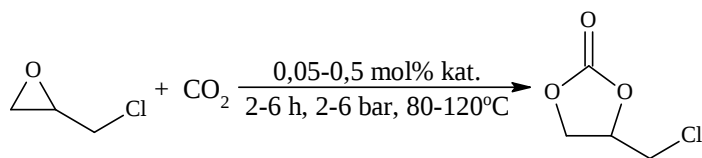
* Reakcję prowadzono przez 20 min.

Analizując reaktywność poszczególnych związków epoksydowych użytych do reakcji, prowadzonej w obecności kompleksu **CrS4**, stwierdzono występowanie pewnych efektów elektronowych i sterycznych. Po pierwsze, zaobserwowano zmniejszenie reaktywności epoksydów w kolejności od tlenku propylenu ($\text{R} = \text{Me}$, wydajność 74%) do epoksy-1,2-oktanu ($\text{R} = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$, wydajność 22%), która wydaje się korelować ze spadkiem właściwości donorowych podstawników alkilowych, wynikającym z osłabienia efektu indukcyjnego grupy

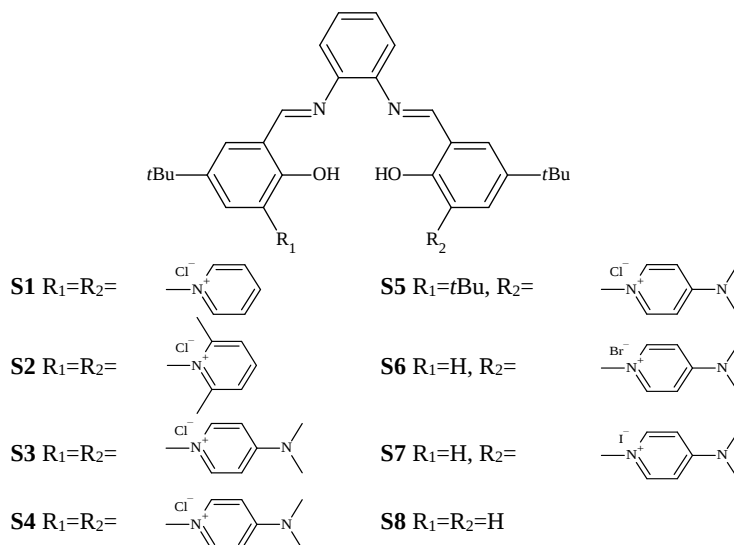
CH₃ wraz ze wzrostem liczby grup CH₂ łączących tą grupę z pierścieniem epoksydowym (Tabela 5.7, nr 1-4). Po drugie, odnotowano korzystny wpływ obecności grup elektronoakceptorowych na reaktywność odpowiednich epoksydów. Dla związków zawierających grupy akceptorowe -CH₂Cl, -CH₂OH i -CH₂OPh, uzyskano wydajność na poziomie 94-96% (Tabela 5.7, nr 6, 7 i 10). W przypadku glicydołu, 84% wydajności cyklicznego węglanu (TOF = 5045 h⁻¹) można było uzyskać już po 20 minutach (Tabela 5.7, nr 8). Reaktywność metakrylanu glicydylu, który również posiada podstawnik akceptorowy połączony z pierścieniem epoksydowym (grupę metakrylanową), była natomiast tylko nieznacznie niższa od reaktywności epoksydów z grupami -CH₂Cl, -CH₂OH i -CH₂OPh. Z kolei, obecność takich podstawników jak -Ph i -OCH₂tBu wpływała negatywnie na reaktywność odpowiednich epoksydów. Prawdopodobnie jest to spowodowane względami sterycznymi, które utrudniającą efektywny przebieg reakcji. W zastosowanych warunkach reakcji związkiem epoksydowym całkowicie nieaktywnym w reakcji z CO₂ okazał się być eter allilowo-glicydylowy (Tabela 5.7, pozycja 11).

5.2.3 Testy katalityczne z udziałem salphenowych ligandów

Wyniki wstępnych eksperymentów katalitycznych przeprowadzonych z udziałem ligandów salphenowych S1-S5 w modelowej reakcji cykloaddycji CO₂ do PGE pokazały, że związki tego typu, które zawierają w swojej strukturze dwie jednostki salicylaldiiminowe jako potencjalne centra kwasowe (grupy OH jako donory wiązań wodorowych, HBDs) wraz z dodatkowymi funkcjami zasad Lewisa wbudowanymi w jednostki aldehydu salicylowego (jony chlorkowe z soli benzylopirydyniowych, a także dodatkowe funkcje III-rzędowej aminy w przypadku pochodnych z jednostkami DMAP), posiadają pewien potencjał jako samodzielnie organokatalizatory przedmiotowej reakcji cykloaddycji. Biorąc powyższe pod uwagę, postanowiono dokładniej zbadać ich właściwości organokatalityczne w modelowej reakcji CO₂ z epichlorohydryną (ECH) (Rys. 5.24). Epoksyd ten, podobnie jak PGE, charakteryzuje się umiarkowaną reaktywnością, stosunkowo niską lotnością (temperatura wrzenia równa 117°C). Ponadto, związek ten gwarantował również dobrą zdolność rozpuszczania badanych organokatalizatorów, umożliwiając przeprowadzenie eksperymentów katalitycznych bez udziału dodatkowego rozpuszczalnika. Ponadto, cykliczny węglan powstający z ECH jako substancja ciekła ułatwiał pracę z mieszaninami poreakcyjnymi. Odpowiedni węglan otrzymany z PGE jest substancją stałą, co skutkuje zestalaniem się mieszanin poreakcyjnych już przy ok. 30% konwersji wyjściowego epoksydu.



Kat.

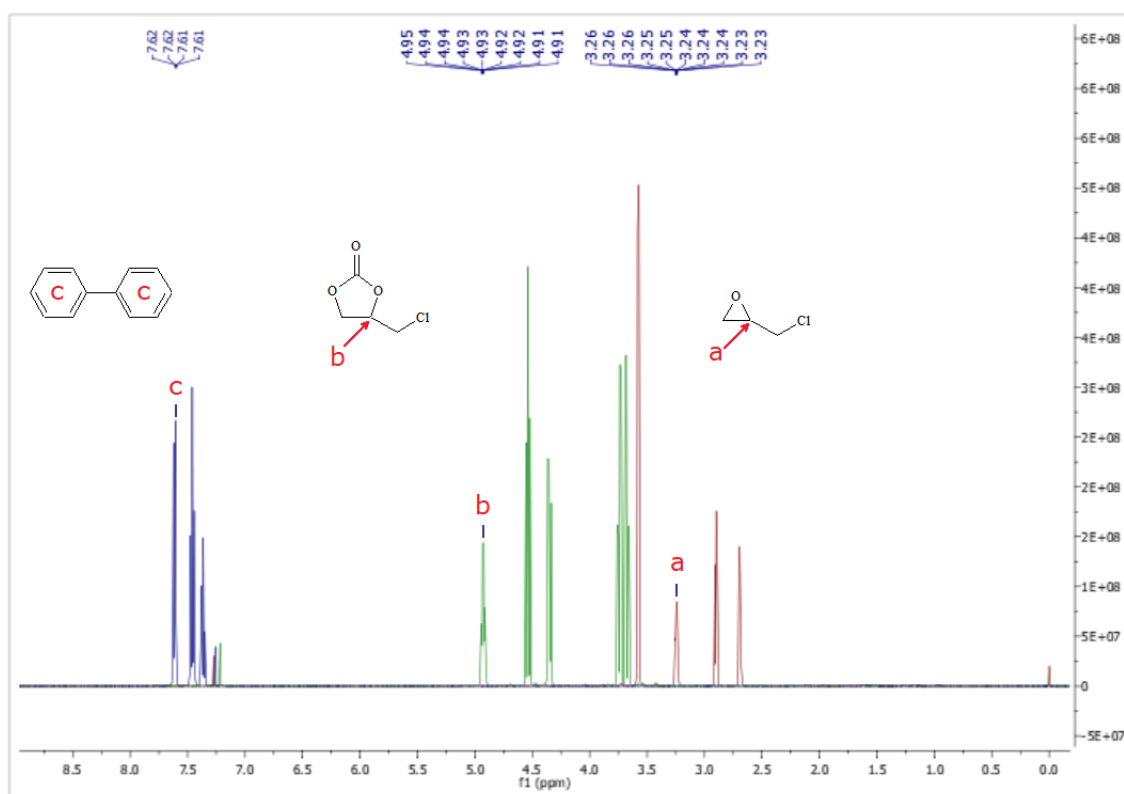


Rysunek 5.24. Modelowa reakcja cykloaddycji CO_2 do ECH w obecności **S1-S8**.

W pierwszej kolejności zbadano wpływ struktury organokatalizatora oraz temperatury na przebieg cykloaddycji CO_2 do ECH pod ciśnieniem CO_2 równym 2 bar, przy stężeniu **S1-S7** i **S8** dziesięciokrotnie wyższym od uprzednio zastosowanego w przypadku reakcji z udziałem PGE, tj. 0,5 mol%. Wyniki dwugodzinnych eksperymentów przeprowadzonych w temperaturze 80, 100, 120 i 140°C zestawiono w Tabeli 5.8.

Przebieg reakcji i jej podstawowe parametry (konwersja, wydajność, TON i TOF) określano analogicznie jak przedstawiono w p. 5.2.2. Na Rys. 5.25 przedstawiono nałożone na siebie widma BF, ECH i ECHC. Do analizy wybrano sygnały rezonansowe przy częstościach:

- 3,2 ppm – multiplet odpowiadający protonowi grupy metinowej z pierścienia epoksydowego cząsteczki ECH.
- 4,9 ppm – multiplet odpowiadający protonowi grupy metinowej z pięcioczłonowego pierścienia ECHC.
- 7,6 ppm – kwartet odpowiadający dwóm protonom pochodzącym z dwóch pierścieni aromatycznych BF.



Rysunek 5.25. Połączone widma ^1H -NMR bifenyłu, ECH i ECHC.

Na podstawie analizy widm ^1H -NMR otrzymanych mieszanin poreakcyjnych stwierdzono, że w zadanych warunkach reakcji wszystkie badane organokatalizatory są w stanie selektywnie konwertować epichlorohydrynę w cykliczny węglan w reakcji z CO_2 . Zgodnie z oczekiwaniami, konwersja ECH zwiększała się wraz ze wzrostem temperatury reakcji, ale ten ogólny trend był obserwowany tylko w zakresie temperatury od 80 do 120°C. Dalszy wzrost temperatury reakcji do 140°C nie zawsze prowadził do poprawy stopnia przereagowania ECH w założonym czasie, a w niektórych przypadkach powodował wręcz spadek konwersji tego epoksydu (Tabela 5.8). Za prawdopodobną przyczynę obserwowanego zjawiska należy również w tym przypadku rozważyć zmniejszenie rozpuszczalności ditlenku węgla w mieszaninie reakcyjnej nasilające się wraz wzrostem temperatury reakcji przy zadanym ciśnieniu. Spadek rozpuszczalności CO_2 w mieszaninie reakcyjnej, który jest nieunikniony wraz ze wzrostem temperatury wydaje się mieć bardziej negatywny wpływ na ogólną szybkość reakcji cykloaddycji wobec poszczególnych organokatalizatorów, niż korzyść wynikająca z wpływu wzrostu temperatury na szybkość reakcji. Wyniki analizy termogravimetrycznej otrzymane dla związków **S1-S7** wykluczają raczej wpływ ubocznej degradacji organokatalizatora w zastosowanych warunkach reakcji.

Tabela 5.8. Wpływ temperatury reakcji i struktury katalizatora na reakcję cykloaddycji CO₂ do ECH.

Nr	Układ katalityczny	Temperatura [°C]	Konwersja ^a [%]	Wydajność ^a [%]	TON ^b [-]	TOF ^c [h ⁻¹]
1	S1	80	20	18	36	18
2		100	44	42	84	42
3		120	62	56	112	56
4		140	59	48	96	48
5	S2	80	4	4	8	4
6		100	15	14	28	14
7		120	47	45	90	45
8		140	48	39	78	39
9	S3	80	52	50	100	50
10		100	73	70	140	70
11		120	83	78	156	78
12		140	70	61	122	61
13	S4	80	36	36	72	36
14		100	68	64	128	64
15		120	77	71	142	71
16		140	67	59	118	59
17	S5	80	37	36	72	36
18		100	69	66	132	66
19		120	72	68	136	68
20		140	78	68	136	68
21	S6	120	86	79	158	79
22	S7	120	77	69	138	69
23	S8	120	0	0	0	0
24	DMAP	120	49	46	92	46
25	[BzDMAP]Cl	120	52	49	98	49

^a Określone na podstawie widm ¹H-NMR mieszanin poreakcyjnych stosując bifenyl jako wzorzec wewnętrzny.

^b Określony jako liczba moli cyklicznego węglanu na mol katalizatora.

^c TOF = TON w jednostce czasu.

Porównując względną aktywność organokatalityczną pochodnych salphenowych **S1-S5** w badanym zakresie temperatury, najwyższą aktywność stwierdzono dla związku **S3**, a najniższą dla **S2**. W temperaturze 120°C, która została wybrana jako temperatura odniesienia, konwersja ECH dla tych organokatalizatorów wynosiła odpowiednio 83% i 47%, co daje wartości TOF 78 i 45 h⁻¹ (Tabela 5.8, nr 11 i 7). Oba wymienione organokatalizatory zawierają w swojej strukturze po dwie jednostki soli pirydyniowych, przy czym w przypadku **S3** są to jednostki wywodzące się z 4-(dimetyloamino)pirydyny (DMAP), a dla **S2** z 2,6-dimetylopirydyny. Na podstawie uzyskanych wyników można wnioskować, że podobnie jak to miało miejsce dla odpowiedniego kompleksu chromu(III) (**CrS2**), obecność dwóch grup metylowych w sąsiedztwie centrów soli pirydyniowych wpływa wyraźnie negatywnie na aktywność **S2** jako organokatalizatora. Ponadto, porównując wynik uzyskany dla **S3**

z wynikiem dla **S1** (Tabela 5.8, nr 3), można stwierdzić, że obecność dodatkowych centrów nukleofilowych w postaci podstawników dimetyloaminowych w pozycji 4 w jednostce soli pirydyniowej pozytywnie wpływa na aktywność organokatalizatora. Związek **S1**, który zawiera w swojej strukturze dwie niepodstawione jednostki chlorku pirydyniowego jako funkcje zasady Lewisa, wykazuje wyraźnie niższą aktywność (konwersja równa 62% z wartością TOF równą 56 h^{-1}) niż związek **S3** z jednostkami chlorku 4-(dimetyloamino)pirydyniowego (konwersja równa 83% z wartością TOF = 78 h^{-1}), który posiada dodatkowo w swojej strukturze także funkcje zasadowe w postaci III-rzędowych ugrupowań aminowych. Dodatkowo, porównując aktywność **S3** z aktywnością **S4** i **S5**, zauważyć można, że liczba jednostek 4-(dimetyloamino)pirydyniowych również wpływa na sumaryczną aktywność organokatalityczną. Wartości konwersji ECH uzyskane w obecności **S4** i **S5** były odpowiednio o około 7% i 10% niższe od uzyskanej dla **S3** (wartości TOF wynosiły 71 i 68 h^{-1} oraz 78 h^{-1}). Ponadto, uzyskane wyniki wskazują, że obecność dodatkowej grupy *t*Bu w pozycji 3 w jednej z jednostek salicylaldehydowych korzystnie wpływa na aktywność organokatalityczną asymetrycznie podstawionych zasad Schiffa, czego przejawem jest wyższa wartość konwersji ECH odnotowana dla **S4** w stosunku do **S5**.

Różnice w aktywności organokatalitycznej zaobserwowane dla związków **S1-S5** wyraźnie wskazują też na istotną rolę jednostek trzeciorzędowej aminy w aktywacji substratów w reakcji cykloaddycji CO_2 do ECH. Mimo, że podobne obserwacje poczyniono już wcześniej, gdy badano jednoskładnikowe układy organokatalityczne złożone z trzeciorzędowych amin, innych sfunkcjonalizowanych ligandów salenowych i salphenowych, a także prostych fenoli z wbudowaną jednostką trzeciorzędowej aminy aromatycznej [215,233], postanowiono dodatkowo przeprowadzić w celach porównawczych eksperyment, w którym w roli organokatalizatora użyto 0,5 mol% DMAP, zachowując pozostałe warunki reakcji. Konwersja ECH odnotowana wobec DMAP była porównywalna z otrzymaną dla najmniej aktywnej ze sfunkcjonalizowanych zasad Schiffa – związku **S2** (Tabela 5.8, nr 24 i 7). Dodatkowy eksperyment potwierdził zatem kluczową rolę grup amin trzeciorzędowych w aktywacji substratów w reakcji cykloaddycji CO_2 do epoksydów.

Z analizy literatury wynika, że w przypadku stosowania soli oniwych jako kokatalizatorów lub samodzielnych katalizatorów reakcji cykloaddycji CO_2 do epoksydów, to jony halogenkowe odpowiadają bezpośrednio za otwarcie pierścienia epoksydu prowadzące do utworzenia pośrednich alkoksylanów zdolnych do dalszej reakcji z CO_2 [202,237]. Wydawać by się więc mogło, że reaktywność katalizatorów zawierających jony jodkowe, bromkowe i chlorkowe będzie zgodna z nukleofilowością tych jonów, tj. układać się w szeregu

$I^- > Br^- > Cl^-$. Jednakże dotychczasowe badania wskazują, że nakładające się na siebie różne czynniki takie jak rodzaj układu katalitycznego, warunki reakcji, czy reaktywność epoksydu mogą skutkować zmianami w szeregu reaktywności odpowiednich katalizatorów [238-240]. Aby sprawdzić, jak rodzaj jonów halogenkowych wpływa na aktywność katalityczną pochodnych salphenowych z funkcjami soli pirydyniowych, w reakcji cykloaddycji CO_2 do ECH zbadano dodatkowo aktywność związków **S6** i **S7**, będących odpowiednio analogami bromkowymi

i jodkowymi organokatalizatora **S3**. Porównując wyniki uzyskane dla **S6** i **S7** z wynikami otrzymanymi dla **S3** (Tabela 5.8, nr 11, 21 i 22) stwierdzono, że zamiana jonów Cl^- na jony Br^- pozytywnie, choć tylko nieznacznie, wpłynęła na aktywność katalityczną odpowiedniej zasady Schiffa z jednostkami soli pirydyniowej na osnowie DMAP. Jednakże, takich korzyści nie przyniosła zamiana jonów chlorkowych na jony jodkowe. Wartości konwersji ECH uzyskane w obecności **S6** i **S7** wyniosły odpowiednio 86% i 77%.

W dalszej kolejności, w celu oceny zdolności organokatalitycznej bifunkcyjnego chlorku benzylopirydyniowego z wbudowaną jednostką trzeciorzędowej aminy oraz niesfunkcjonalizowanego ligandu salphenowego, przeprowadzono eksperymenty, w których w tych samych warunkach w reakcji cykloaddycji CO_2 do ECH w roli samodzielnego katalizatora użyto chlorek benzylopirydyniowy [**BzDMAP**]**Cl** otrzymany w reakcji chlorku benzyłu i DMAP oraz ligand **S8** (Tabela 5.8, nr 25 i 23). Dla [**BzDMAP**]**Cl** uzyskano wynik tylko nieznacznie lepszy do otrzymanego z udziałem **DMAP** (konwersja ECH dla [**BzDMAP**]**Cl** wyniosła 52%, przy 49% dla **DMAP**). Uzyskany wynik wydaje się jednoznacznie wskazywać na kluczową rolę jednostek trzeciorzędowej aminy w aktywacji substratów w reakcji cykloaddycji CO_2 do epoksydów, których to działanie katalityczne jest wspierane przez jony chlorkowe z jednostek soli pirydyniowych.

W przypadku użycia w roli organokatalizatora związku **S8**, który został wcześniej opisany przez grupę Northa jako aktywny organokatalizator, również w reakcji CO_2 z ECH (w warunkach: 1 mol% **S8**, 10 bar CO_2 , 120°C, 3,5 h [215]), nie odnotowano jakiegokolwiek przemiany ECH w temperaturze 120°C, gdy stężenie tego związku zmniejszono do 0,5 mol%, czas reakcji do 2 h, a ciśnienie CO_2 do 2 bar.

Aby zbadać wpływ ciśnienia CO_2 i czasu reakcji na przebieg cykloaddycji do ECH, przeprowadzono też serię dwugodzinnych eksperymentów w temperaturze 100°C, stosując 0,5 mol% **S1-S5**, ciśnienie 4 bar CO_2 . Wartości konwersji ECH odnotowane w tej serii eksperymentów okazały się być porównywalne z wartościami otrzymanymi w temperaturze 120°C, pod ciśnieniem 2 bar CO_2 . Wyjątek stanowiła reakcja z udziałem związku **S2**, dla

którego przy ciśnieniu 4 bar CO₂, w temperaturze 100°C stwierdzono identyczną konwersję ECH do uzyskanej wobec tego organokatalizatora w 120°C, pod ciśnieniem 2 bar CO₂ (Tabela 5.8, nr 3, 7, 11, 15, 19 i Tabela 5.9, nr 11-15). Odpowiada za to najprawdopodobniej niższa względna stabilność termiczna związku **S2** w porównaniu z pozostałymi badanymi organokatalizatorami. Ponadto, gdy porównano wartości konwersji ECH uzyskane dla **S1-S5** w temperaturze 100°C, pod ciśnieniem 4 bar CO₂ z wynikami uzyskanymi dla eksperymentów przeprowadzonych w temperaturze 120°C, pod ciśnieniem 2 bar CO₂ zauważono różne szeregi względnej aktywności badanych organokatalizatorów. Reaktywność zmieniała się odpowiednio **S2 < S1 < S4 < S5 < S3** w 100°C i **S2 < S1 < S5 < S4 < S3** w 120°C.

Tabela 5.9. Wpływ ciśnienia CO₂ i czasu reakcji na konwersję ECH.

Nr	Układ katalityczny	Czas [h]	pCO ₂ [bar]	Temperatura [°C]	Konwersja ^a [%]	Wydajność ^a [%]	TON ^b	TOF ^c [h ⁻¹]
1	S1	2	4	100	56	53	106	53
2	S2	2	4		15	14	28	14
3	S3	2	4		82	78	156	78
4	S4	2	4		68	66	132	66
5	S5	2	4		74	72	144	72
6	S3	2	2	120	83	78	156	78
7	S3	4	2		91	81	162	41
8	S3	6	2		95	83	166	28
9	S3	2	4		85	78	156	78
10	S3	2	6		87	79	158	79

^a Określone na podstawie widm ¹H-NMR mieszanin poreakcyjnych stosując bifenyl jako wzorzec wewnętrzny.

^b Określony jako liczba moli cyklicznego węglanu na mol katalizatora.

^c TOF = TON w jednostce czasu.

Ponadto, na przykładzie organokatalizatora **S3** zaobserwowano, że wzrost ciśnienia CO₂ do 4 bar skutkował w 120°C jedynie 2% wzrostem konwersji ECH w stosunku do konwersji uzyskanej w tej samej temperaturze pod ciśnieniem CO₂ wynoszącym 2 bar (Tabela 5.9, nr 9). Uzyskana wartość konwersji ECH, była też tylko ok. 3% wyższa od wartości odnotowanej dla **S3** w 100°C pod ciśnieniem 4 bar CO₂ (Tabela 5.9, nr 3). Dalsze zwiększenie ciśnienia CO₂ w temperaturze 120°C, do 6 bar, również nie przyniosło istotnego wzrostu konwersji ECH, której wartość wyniosła 87% (Tabela 5.9, nr 10). Zdecydowanie większą poprawę stopnia przereagowania ECH do cyklicznego węglanu odnotowano, gdy w temperaturze 120°C pod ciśnieniem 2 bar CO₂ wydłużono czas reakcji do 4, a następnie do 6 godzin. Wartości konwersji ECH wzrosły wtedy powyżej 90%, osiągając odpowiednio 91% i 95%.

Zbadano również wpływ stężenia organokatalizatora **S3** na przebieg reakcji cykloaddycji CO₂ do ECH. Odpowiednie eksperymenty przeprowadzono stosując ciśnienie CO₂ równe 2 bar, temperaturę 120°C i czas reakcji 2 godziny. Stężenie **S3** zmieniano w zakresie od 0,05 do 0,5 mol%. Zastosowanie wyższych stężeń organokatalizatora ograniczone było jego

rozpuszczalnością w ECH. Wyniki uzyskane w tej serii eksperymentów przedstawiono w Tabeli 5.10. Zgodnie z oczekiwaniami, konwersja ECH zmniejszała się wraz ze spadkiem stężenia katalizatora, jednak nawet przy znacznym zmniejszeniu stężenia można było uzyskać selektywne przekształcenie tego epoksydu w cykliczny węglan. Zmniejszenie stężenia katalizatora pięciokrotnie spowodowało spadek konwersji ECH do 56%, natomiast dziesięciokrotnie do 48%. Stosunkowo wysokie wartości TOF uzyskane w eksperymentach, w których zastosowano 0,1 i 0,05 mol% **S3**, wynoszące odpowiednio 257 i 447 h⁻¹, wskazują na wysoką aktywność katalityczną tego organokatalizatora w cykloaddycji CO₂ do ECH w założonych warunkach reakcji.

Tabela 5.10. Wpływ stężenia układu katalitycznego na reakcję cykloaddycji CO₂ do ECH.

Nr	Stężenie S3 , [mol%]	Konwersja ^a [%]	Wydajność ^a [%]	TON ^b	TOF ^c [h ⁻¹]
1	0,05	48	44	893	447
2	0,1	56	51	513	257
3	0,2	66	60	300	150
4	0,5	83	78	156	78

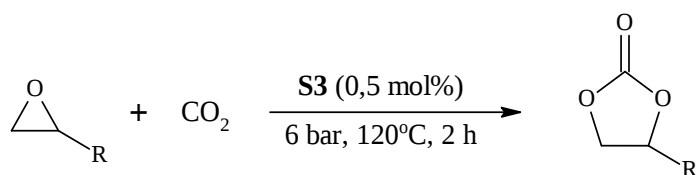
^a Określone na podstawie widm ¹H-NMR mieszanin poreakcyjnych stosując bifenyl jako wzorzec wewnętrzny.

^b Określony jako liczba moli cyklicznego węglanu na mol katalizatora.

^c TOF = TON w jednostce czasu.

Zbadano również aktywność **S3** w reakcjach CO₂ z ośmioma różnymi związkami epoksydowymi przedstawionymi na Rys. 5.26. Odpowiednie eksperymenty przeprowadzono pod ciśnieniem CO₂ równym 6 bar, w temperaturze 120°C, stosując 0,5 mol% **S3** i czas reakcji 2 godziny. Stwierdzono, że związek **S3** wykazuje aktywność organokatalityczną względem wszystkich terminalnych epoksydów użytych w badaniach, które selektywnie zostały przekształcone w odpowiednie cykliczne węglany (Tabela 5.11, nr 1-6). Analizując widma ¹H-NMR mieszanin poreakcyjnych nie stwierdzono sygnałów rezonansowych, które można byłoby przypisać produktom ubocznym. Związki zawierające tzw. wewnętrzny pierścień epoksydowy – tlenek cykloheksenu (CHO) i tlenek limonenu (LO) – okazały się całkowicie niereaktywne w badanych warunkach reakcji w obecności **S3** jako katalizatora (Tabela 5.11, nr 7 i 8). Wysokie wartości wydajności cyklicznego węglanu odnotowano dla reakcji z udziałem epichlorohydryny i eteru fenyloво-glicydyłowego (odpowiednio 79% i 89%). Pozostałe epoksydy użyte w badaniach wykazały umiarkowaną reaktywność w reakcji z CO₂ prowadzonej w obecności **S3**. Ze względu na niską rozpuszczalność związku **S3** w tlenku propylenu (PO) i tlenku butylenu (BO), w tych przypadkach konieczne było wprowadzenie do mieszaniny reakcyjnej dodatkowego rozpuszczalnika. Użyto 2-MeTHF w ilości 150 µl. Rozpuszczalnik ten wybrano na podstawie wcześniejszych badań przeprowadzonych przez grupę Northa [215]. Przyczyną większych różnic między wartościami konwersji epoksydu

a wartościami wydajności cyklicznych węglanów odnotowanych dla PO i BO mogą być względnie niskie wartości temperatury wrzenia tych związków, co wpłynęło na wynik analiz $^1\text{H-NMR}$.



Rysunek 5.26. Reakcja cykloaddycji CO_2 do różnych epoksydów katalizowana kompleksem S3.

Tabela 5.11. Wpływ struktury epoksydu na przebieg reakcji.

Nr	Epoksyd	Konwersja ^a [%]	Wydajność ^{a,d} [% (%)]	TON ^b	TOF ^c [h ⁻¹]
1 ^e		53	28 (26)	56	28
2 ^e		38	29 (26)	58	29
3		87	79 (78)	158	79
4		92	89 (87)	178	89
5		59	52 (50)	107	54
6		52	48 (47)	96	48
7		0	0 (0)	0	0
8		0	0 (0)	0	0

^a Określone na podstawie widm $^1\text{H-NMR}$ mieszanin poreakcyjnych stosując bifenyl jako wzorec wewnętrzny.

^b Określony jako liczba moli cyklicznego węglanu na mol katalizatora.

^c TOF = TON w jednostce czasu.

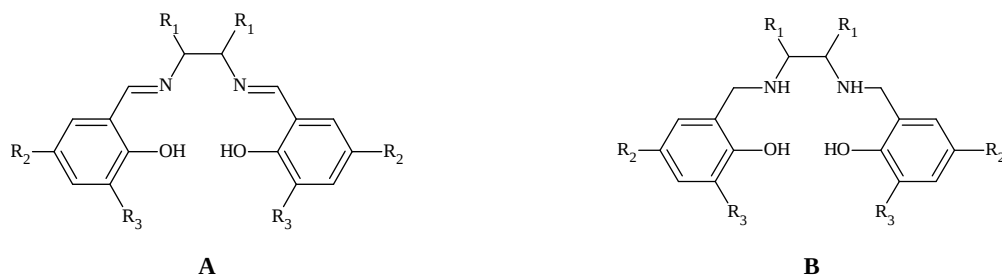
^d Wydajność obliczona na podstawie masy wyizolowanego, metodą chromatografii kolumnowej, cyklicznego węglanu.

^e Reakcje z dodatkiem 150 μl 2-MeTHF w roli rozpuszczalnika.

5.2.4 Synteza ligandów typu salan oraz wstępne testy katalityczne z ich użyciem

Terminem „salany” przyjęto nazywać w literaturze polikleszczowe ligandy o strukturze podobnej do ligandów salenowych posiadające w cząsteczce dwie grupy aminowe w miejsce

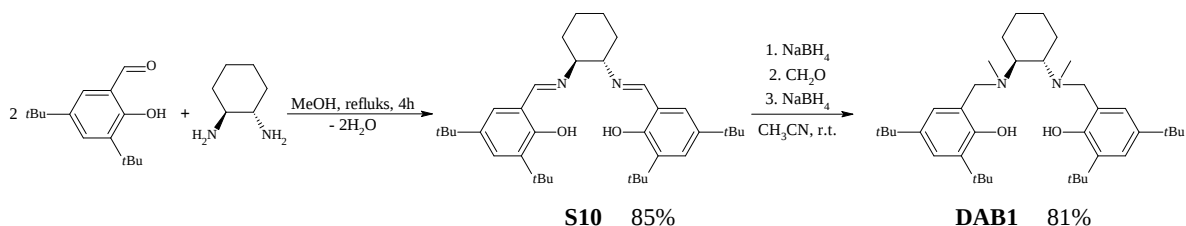
grup iminowych (Rys. 5.27). Pierwszy raz określenia tego użył Atwood do opisu uwodornionych pochodnych salenowych [241]. W porównaniu z pochodnymi salenowymi, salany i ich kompleksy opisywane są w literaturze dużo rzadziej, niemniej jednak mogą stanowić interesującą grupę związków z punktu widzenia zastosowań katalitycznych, w tym między innymi zastosowania w reakcjach związków epoksydowych z bezwodnikami kwasowymi [242-249].



Rysunek 5.27. Porównanie struktur typu salen (A) i salan (B).

Mając powyższe na uwadze, w ramach niniejszej pracy postanowiono zsyntezować serię pochodnych salanowych różniących się jednostką diaminy w celu ich dalszego sprawdzenia w charakterze potencjalnych katalizatorów reakcji cykloaddycji CO₂ do związków epoksydowych. Zaplanowano przy tym wykorzystanie dwóch dróg syntezy – metody pośredniej, poprzez odpowiednią pochodną salenową, oraz bezpośredniej reakcji Mannicha.

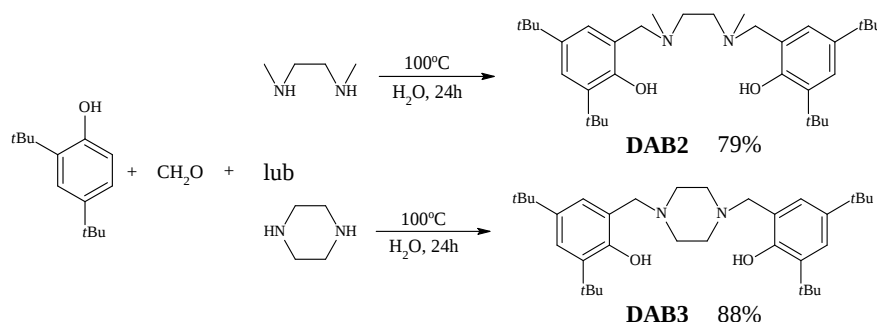
Wykorzystując metodę pośrednią, w reakcji kondensacji otrzymanego uprzednio aldehydu **A1** z *trans*-1,2-diaminocykloheksanem zsyntezowano najpierw odpowiednią pochodną salenową (**S10**), otrzymując produkt w postaci żółtego proszku z wydajnością ok. 85%. Następnie przeprowadzono trójstopniową redukcję grup iminowych w **S10** z metylowaniem obu atomów azotu (Rys. 5.28). Jako czynnik redukujący użyto borowodorek sodu, zaś źródłem grup metylowych był formaldehyd w postaci formaliny. Etapy redukcji i metylowania prowadzono w środowisku acetonitrylu. Szczegółowe procedury syntezy opisano w p. 6.3.16 i p. 6.3.17. Docelowy salan **DAB1** otrzymano w postaci białego proszku z wydajnością 81%, a jego strukturę potwierdzono na podstawie analizy widm ¹H-NMR i ¹³C-NMR.



Rysunek 5.28. Synteza związku **DAB1**.

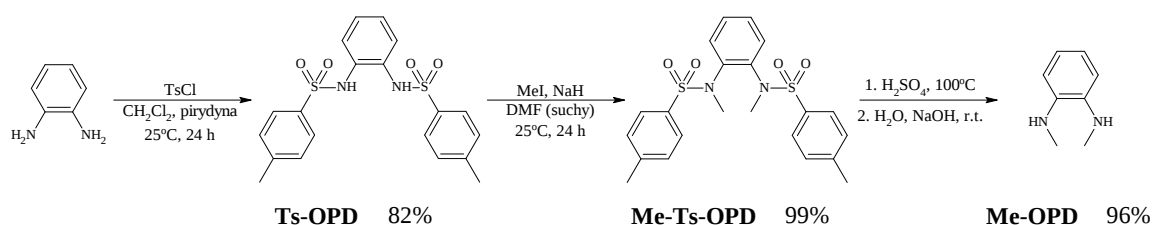
W analogiczny sposób próbowano otrzymać również odpowiedni salan z ligandu salenowego **S9** wytworzonego w reakcji aldehydu **A1** z 1,2-fenyleneodiaminą, lecz dalsza redukcja i metylowanie zakończyły się niepowodzeniem.

Wykorzystując reakcję Mannicha zsyntezowano dwie pochodne salenowe. Substratami w tym przypadku były 2,4-di-*tert*-butylofenol, formalina oraz N,N'-dimetyloetylenodiamina (związek **DAB2**) lub piperazyna (związek **DAB3**) (Rys. 5.29). Odpowiednie reakcje przeprowadzono w środowisku wodnym, otrzymując produkty w postaci białych proszków, z wydajnością odpowiednio 79 (**DAB2**) i 88% (**DAB3**). Ich struktury potwierdzono na podstawie analizy $^1\text{H-NMR}$ i $^{13}\text{C-NMR}$.



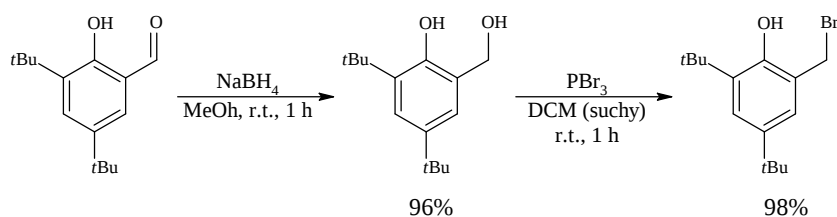
Rysunek 5.29. Synteza salanów **DAB2** i **DAB3**.

Synteza pochodnej salenowej zawierającej ugrupowanie 1,2-fenyleneodiaminy (**DAB4**) z wykorzystaniem reakcji Mannicha wymagała wstępnej syntezy N,N'-dimetylo-1,2-fenyleneodiaminy (**Me-OPD**) (Rys. 5.30) oraz odpowiedniej pochodnej fenolowej (Rys. 5.32). W przypadku syntezy **Me-OPD** dokonano tego w następstwie kilkietapowej przemiany. W pierwszej kolejności przeprowadzono reakcję 1,2-fenyleneodiaminy z chlorkiem *p*-toluenosulfonylu w środowisku chlorku metylenu w obecności pirydyny, otrzymując po rekrytalizacji surowego produktu N,N'-ditosylo-1,2-fenyleneodiaminę (**Ts-OPD**) z wydajnością 82%. Zabieg ten przeprowadzono w celu uniknięcia polimetylowania przy atomach azotu. Dalsza przemiana **Ts-OPD** w reakcji z wodorkiem sodu i jodkiem metylu w suchym DMF pozwoliła na otrzymanie N,N'-dimetylo-N,N'-ditosylo-1,2-fenyleneodiaminy (**Me-Ts-OPD**) w postaci białego proszku z 99% wydajnością. Na koniec, usunięto wprowadzone na wstępie zabezpieczające grupy tosyłowe w następstwie hydrolizy w obecności kwasu siarkowego. Szczegółowe procedury poszczególnych etapów syntezy podano w p. 6.3.11-6.3.13. Produkty poszczególnych reakcji zidentyfikowano metodami $^1\text{H-NMR}$ i $^{13}\text{C-NMR}$.



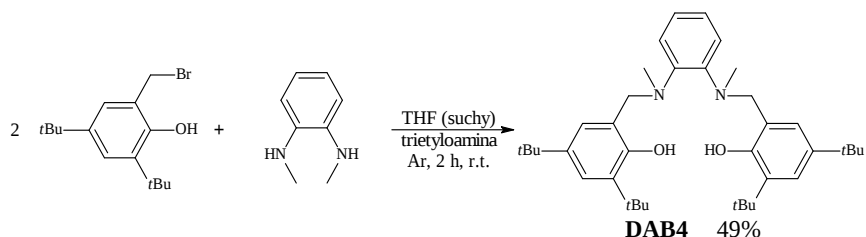
Rysunek 5.30. Synteza N,N'-dimetylo-1,2-fenylenodiaminy.

Następnie, w dwuetapowej przemianie zsyntezowano 2-bromometylo-4,6-di-*tert*-butylofenol (Rys. 5.31). Dokonano tego redukując najpierw selektywnie aldehyd **A1** borowodorkiem sodu do 2,4-di-*tert*-butylo-6-(hydroksymetylo)fenolu w środowisku metanolu. Fenol ten, po wyizolowaniu i dodatkowym oczyszczeniu przez rekrystalizację, poddano następnie reakcji z tribromkiem fosforu w suchym dichlorometanie, otrzymując założony produkt w postaci żółtego oleju z wydajnością 98%. Szczegółowe procedury poszczególnych etapów syntezy podano w p. 6.3.14 i p. 6.3.15. Do potwierdzenia struktur otrzymanych produktów wykorzystano metody $^1\text{H-NMR}$ i $^{13}\text{C-NMR}$.



Rysunek 5.31. Synteza 2-bromometylo-4,6-di-*tert*-butylofenolu.

Ostatnim etapem syntezy była reakcja N,N'-dimetylo-1,2-fenylenodiaminy z 2-bromometylo-4,6-di-*tert*-butylofenolem (Rys. 5.32), którą prowadzono bez dostępu światła, w suchym THF z dodatkiem trietyloaminy. **DAB4** otrzymano w postaci białego proszku z wydajnością 49%, a jego strukturę potwierdzono na podstawie analizy $^1\text{H-NMR}$ $^{13}\text{C-NMR}$.



Rysunek 5.32. Synteza **DAB4**.

Salany **DAB1-DAB4** były wstępnie przetestowane w charakterze organokatalizatorów w modelowej reakcji cykloadycji ditlenku węgla do epichlorohydryny w warunkach analogicznych do zastosowanych w badaniach z udziałem ligandów salenowych **S1-S7** (Rys. 5.24). Związki te okazały się jednak całkowicie nieaktywne w zastosowanych warunkach reakcji.

6 Część eksperymentalna

6.1 Surowce i odczynniki

Odczynniki wykorzystane do syntez oraz w badaniach katalitycznych, w szczególności 4-*tert*-butylofenol, 2,4-di-*tert*-butylofenol, tlenek propylenu, 1,2-epoksybutan, 1,2-epoksyheksan, 1,2-epoksyoctan, epichlorohydryna, glicydol, eter fenyłowo-glicydyłowy, eter glicydyłowo-*tert*-butylowy, metakrylan glicydyłu, tlenek styrenu, pirydyna, 4-(dimetyloamino)pirydyna, 2,6-lutydyna, bezwodny chlorek chromu(II) oraz inne podstawowe odczynniki nieorganiczne i organiczne oraz rozpuszczalniki użyte w tej pracy pochodziły z firm Sigma-Aldrich (Sigma Aldrich Chemie GmbH, Monachium, Niemcy), Merck (Darmstadt, Niemcy), Alfa Aesar (Thermo Fisher Scientific, Waltham, Massachusetts), Acros (Thermo Fisher Scientific, Waltham, Massachusetts) i stosowane były bez dalszego oczyszczania, o ile nie zaznaczono inaczej. ditlenek węgla, 99,9995%, został zakupiony od Air Products i stosowany bez dalszego oczyszczania.

Związki epoksydowe wykorzystywane do reakcji ROCOP, tj. tlenek cykloheksenu (Sigma-Aldrich, 98%), 1,2-epoksy-4-winylocykloheksan (Sigma-Aldrich, 98%), tlenek propylenu (Fluka, 97%), tlenek 1,2-butyleny (Fluka, 99%), tlenek styrenu (Fluka, 97%), epichlorohydryna (Sigma-Aldrich, 99%), eter fenyłowo-glicydyłowy (Sigma-Aldrich, 99%), a także pentan (Chempur, cz. d. a.) były suszone poprzez mieszanie z wodorkiem wapnia (Sigma-Aldrich, 90%) pod argonem przez 2 dni, a następnie przenoszone pod próżnią do wygrzanych i wystudzonych pod argonem kolb Schlenka, odgazowywane i przechowywane pod argonem do czasu użycia.

Bezwodnik ftalowy (Sigma-Aldrich, 99%) był refluksowany z chloroformem (10 g bezwodnika w 40 ml chloroformu) pod argonem przez 1 godzinę, a następnie filtrowany na gorąco. Rozpuszczalnik odparowano za pomocą wyparki obrotowej, a uzyskany biały stały osad przepłukano eterem dietylowym, odfiltrowano i suszono pod próżnią przez 12 godzin. Następnie świeżo przekrystalizowany bezwodnik był resublimowany (0,5-1 mbar, 80°C) i przechowywany pod argonem w gloveboxie do czasu użycia.

Tetrahydrofuran i toluen były refluksowane z mieszaniną sodu metalicznego i benzofenonu pod argonem w specjalnym, przeznaczonym do tego celu układzie destylacyjnym, aż do uzyskania głębokiego niebieskiego koloru. Suche rozpuszczalniki oddestylowywano bezpośrednio przed użyciem. Metanol i acetonitryl były mieszane przez noc z wodorkiem wapnia, a następnie refluksowane przez 6 h w atmosferze argonu. Osuszone rozpuszczalniki

przechowywano nad świeżo aktywowanymi sitami molekularnymi 3A. Eter dietylowy, toluen, heksan i aceton były suszone i przechowywane nad aktywowanymi sitami molekularnymi 4A.

6.2 Analizy

6.2.1 Spektroskopia ^1H -NMR

Widma ^1H -NMR i ^{13}C -NMR magnetycznego rezonansu jądrowego rejestrowane były w temperaturze 298 K w roztworach CDCl_3 lub DMSO-d_6 przy użyciu spektrometru Bruker Avance 500 MHz z nadprzewodzącym magnesem ULTRASHIELD 500 PLUS o natężeniu pola magnetycznego wynoszącym 11,7440T (^1H , 500 MHz i ^{13}C , 125 MHz). Jako wzorzec użyto tetrametylosilan (TMS). Próbkę do analizy przygotowano, rozpuszczając 15-30 mg związku/mieszaniny poreakcyjnej w około 0,6 ml CDCl_3 lub DMSO-d_6 .

6.2.2 Spektroskopia FTIR

Widma FTIR rejestrowano metodą transmisyjną przy użyciu spektrometru Thermo Scientific Nicolet 8700 w zakresie $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Próbkę do analizy w postaci tabletek przygotowano poprzez utarcie 1 mg substancji z 200 mg KBr i sprasowanie pod naciskiem 10 ton.

6.2.3 Spektroskopia MALDI-TOF

Pomiary metodą spektrometrii mas z desorpcją/ jonizacją laserową (LDI) oraz analizą czasu przelotu (TOF) przeprowadzono przy użyciu spektrometru mas Bruker Autoflex Speed z reflektorem, wyposażonego w laser SmartBeam II (352 nm) w zakresie 80-2000 m/z. Energia impulsu laserowego i częstotliwość lasera wynosiły odpowiednio około 60–120 μJ i 1000 Hz. Dane analityczne zbierano i analizowano za pomocą oprogramowania Autoflex (FlexAnalysis wersja 3.3). Kalibrację mas przeprowadzano przy użyciu wzorców wewnętrznych (jonów złota od Au^+ do Au^{10+} , w zależności od zakresu m/z). Finalne widma MS uzyskano w wyniku sumowania widm z 7000 strzałów lasera. Próbkę analityczną przygotowywano poprzez rozpuszczenie/zawieszenie około 0,5 mg substancji w 1 mL toluenu. Kroplę powstałego roztworu/zawiesiny nanoszono na AuNPET [250].

6.2.4 Analiza GPC

Określenia masy cząsteczkowej (M_n i M_w) dokonano metodą chromatografii żelowej przy użyciu chromatografu HPLC Agilent 1100, wyposażonego w degazer, termostaat, detektor refrakcyjny RID G1362A (RI) oraz kolumnę MIXED-D 300 x 7,5 mm. Dane analityczne zbierano i analizowano przy użyciu oprogramowania dostarczonego z urządzeniem (Chem-Station for LC Rev. A.10.02 z modułem ChemStation GPC Data Analysis Software Rev. A.02.02). Do kalibracji systemu zastosowano niskodispersyjne wzorce polistyrenowe

(Polymer Laboratories, M_p = 580, 1230, 3090, 4750, 9570, 19500, 27810, 67600, 117700, 301600 g/mol). Wszystkie analizy przeprowadzono w temperaturze 35°C, jako eluent zastosowano THF przy przepływie 0,5 mL/min. Stężenie analizowanych próbek wynosiło około 0,5%. Próbki filtrowano przez filtry strzykawkowe z membraną z PTFE o średnicy porów 0,2 μ m przed ich wstrzyknięciem. Objętość pętli dozującej wynosiła 20 μ L.

6.2.5 Analiza DSC

Analizę skaningowej kalorymetrii różnicowej wykonano za pomocą urządzenia Mettler-Toledo DSC1. Temperatury zeszklenia (T_g) polimerów określono z drugiego cyklu ogrzewania przy szybkości ogrzewania 10 °C/min, w zakresie od -50 do +200°C, w atmosferze azotu.

6.2.6 Analiza termograwimetryczna

Analizę TG przeprowadzono za pomocą analizatora Mettler-Toledo TGA/DSC1. Badania TG wykonywano w atmosferze azotu w zakresie temperatur od 25 do 600°C przy szybkości nagrzewania wynoszącej 10°C/min. Użyto próbek o wadze około 2 mg, przy przepływie gazu 50 ml/min oraz otwartym tyglu aluminiowym o pojemności 150 μ l.

6.2.7 Oznaczenie temperatury topnienia

Temperatury topnienia związków będących ciałami stałymi określono metodą kapilarną za pomocą aparatu SRS OptiMelt MPA100 przy szybkości grzania wynoszącej 5°C/min.

6.3 Syntezy

6.3.1 Procedura syntezy aldehydu 3,5-di-*tert*-butylosalicylowego A1

Do czteroszyjnej kolby okrągłodennej typu sulfiny o pojemności 750 ml, wyposażonej w chłodnicę zwrotną, termometr, wkraplacz, mieszadło mechaniczne oraz płaszcz grzewczy wprowadzono 2,4-di-*tert*-butylofenol (41,67 g, 200 mmol) i heksametylenotetraaminę (56,63 g, 400 mmol) i rozpuszczono je w 100 ml lodowatego kwasu octowego. Uzyskany w ten sposób roztwór ogrzano do temperatury 130°C i energicznie mieszano w tej temperaturze przez 2 godziny. Następnie mieszaninę reakcyjną schłodzono do 80°C i wkroplono 100 ml 33% roztworu kwasu siarkowego, utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej poniżej 100°C. Następnie mieszaninę reakcyjną refluksowano przez kolejną godzinę, po czym ponownie schłodzono do 80°C i odseparowano górną warstwę organiczną od warstwy wodnej za pomocą rozdzielacza z wodnym płaszczem grzeijnym (temperatura wody w płaszczu ok. 80°C). Do warstwy organicznej dodano 50 ml metanolu i ogrzano całość do 50°C, a następnie ochłodzono powoli do temperatury 0-5°C (łaznia wodna + lód), utrzymując w tej temperaturze przez 1 godzinę. Wytrącony osad produktu przesączono pod zmniejszonym ciśnieniem, przemyto ok.

10 ml zimnego metanolu i pozostawiono do wyschnięcia na powietrzu. Surowy produkt rekrytalizowano z metanolu (1g/1ml), uzyskując po ponownym przesączeniu i wysuszeniu na powietrzu, 21,8 g **A1** w postaci jasnożółtego proszku (46%; $t_{top} = 56-58^{\circ}\text{C}$).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz), δ ppm: 11,64 (s, 1H); 9,87 (s, 1H); 7,59 (d, $J = 2,5 \text{ Hz}$, 1H); 7,34 (d, $J = 2,5 \text{ Hz}$, 1H); 1,43 (s, 9H); 1,33 (s, 9H).

FTIR (KBr, cm^{-1}): 2958, 1651, 1612, 1440, 1381, 1362, 1323, 1270, 1249, 1228, 1170, 1024, 965, 894, 829, 800, 769, 737, 713, 644, 534.

6.3.2 Procedura syntezy aldehydu 5-*tert*-butylosalicylowego **A2**

Do czteroszyjnej kolby okrągłodennej typu sulfiny o pojemności 750 ml, wyposażonej w chłodnicę zwrotną, termometr i mieszadło mechaniczne wprowadzono wyjściowe reagenty, 2-*tert*-butylofenol (19,62 g, 130 mmol) oraz paraformaldehyd (15,64 g, 521 mmol), które rozpuszczono w 200 ml suchego toluenu, a następnie dodano pipetą chlorek cyny(IV) (4,56 ml, 39 mmol). Uzyskaną heterogeniczną mieszaninę reakcyjną mieszano energicznie w temperaturze 110°C przez 5 godzin, a następnie przez noc w temperaturze pokojowej. Następnie, do mieszaniny poreakcyjnej dodano 200 ml wody oraz 300 ml octanu etylu i stopniowo zakwaszono ją stężonym kwasem solnym do $\text{pH} = 2$. Mieszaninę przefiltrowano przez warstwę celitu i rozdzielono fazy ciekłe. Fazę organiczną przemyto solanką i wysuszono nad bezwodnym MgSO_4 . Po odparowaniu rozpuszczalników surowy produkt (brązowy olej) oczyszczono przez destylację próżniową pod ciśnieniem 1 bar. Aldehyd **A2** uzyskano z wydajnością 79% (18,26 g) jako żółty olej.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz), δ ppm: 10,86 (s, 1H); 9,89 (s, 1H); 7,58 (dd, $J = 8,9 \text{ Hz}$, $J = 2,5 \text{ Hz}$, 1H); 7,51 (d, $J = 2,5 \text{ Hz}$, 1H); 6,94 (d, $J = 8,9 \text{ Hz}$, 1H); 1,33 (s, 9H).

FTIR (ATR, diament, cm^{-1}): 2961, 1651, 1591, 1483, 1374, 1362, 1288, 1263, 1228, 1179, 1105, 923, 888, 832, 774, 731, 653.

6.3.3 Procedura syntezy aldehydów salicylowych **A3** i **A4**

Substraty, aldehyd **A2** (9,56 g, 53,6 mmol), paraformaldehyd (2,41 g, 80,3 mmol) oraz odpowiedni roztwór HCl lub HBr, umieszczono w kolbie okrągłodennej o pojemności 100 ml i dodano 25 kropli stężonego H_2SO_4 . Uzyskaną mieszaninę reakcyjną mieszano na mieszadle magnetycznym w temperaturze 70°C przez 4 dni. Następnie mieszaninę poreakcyjną schłodzono do temperatury pokojowej i dodano 100 ml wody oraz 100 ml dichlorometanu. Po wymieszaniu faz układ rozdzielono, a fazę wodną ekstrahowano dodatkowo trzykrotnie 50 ml CH_2Cl_2 . Połączone fazy organiczne wysuszono nad bezwodnym Na_2SO_4 . Rozpuszczalnik usunięto pod zmniejszonym ciśnieniem w wyparce obrotowej.

3-chlorometylo-5-*tert*-butylo-2-hydroksybenzaldehyd (A3) zsyntezowano wykorzystując 33,5 ml 35-38% roztworu HCl i 1 ml 95-97% H₂SO₄ (jako katalizator). Produkt otrzymano w postaci brązowego oleju, który nie wymagał dodatkowego oczyszczania (>99%, 12,10 g).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ ppm: 11,27 (s, 1H); 9,90 (s, 1H); 7,67 (d, *J* = 2,5 Hz, 1H); 7,52 (d, *J* = 2,5 Hz, 1H); 4,70 (s, 2H); 1,34 (s, 9H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz), δ ppm: 196,7; 157,3; 142,9; 135,3; 130,5; 125,4; 120,1; 40,2; 34,2; 31,2.

FTIR (ATR, diament, cm⁻¹): 2962, 2867, 1652, 1616, 1462, 1440, 1382, 1364, 1273, 1217, 1003, 887, 827, 771, 740, 718, 668.

3-bromometylo-5-*tert*-butylo-2-hydroksybenzaldehyd (A4) zsyntezowano wykorzystując 57,7 ml 40% roztworu HBr i 1 ml 95-97% H₂SO₄ (jako katalizator). Produkt uzyskano z zadowalającą czystością jako beżowy proszek (>99%, 4,26 g; *t*_{top} = 163°C (sublimuje)).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ ppm: 11,32 (s, 1H); 9,90 (s, 1H); 7,64 (d, *J* = 2,4 Hz, 1H); 7,52 (d, *J* = 2,5 Hz, 1H); 4,59 (s, 2H); 1,34 (d, *J* = 4,0 Hz, 9H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz), δ ppm: 196,7; 157,4; 142,9; 135,6; 130,7; 125,8; 120,2; 34,2; 31,2; 27,0.

FTIR (KBr, cm⁻¹): 3400, 3050, 2967, 2870, 1653, 1617, 1436, 1274, 1212, 1003, 766.

6.3.4 Procedura syntezy 3-jodometylo-5-*tert*-butylo-2-hydroksybenzaldehydu A5

W kolbie Schlenka o pojemności 100 ml umieszczono sita molekularne 4A (1 g) oraz magnetyczny element mieszający. Kolbę następnie uszczelniono gumową septą, umieszczono w linii argonowo-próżniowej, odpompowano powietrze za pomocą pompy próżniowej i ogrzewano kolbę opalarką (ustawioną na temperaturę 600°C) pod próżnią przez ok. 10 minut. Następnie, kolbę schłodzono do temperatury pokojowej w atmosferze argonu. W schłodzonej kolbie, po jej chwilowym otwarciu przy podtrzymywanej atmosferze argonu, umieszczono 1,208 g KI (7,28 mmol). Następnie, za pomocą szklanej strzykawki dodano przez septę suchy aceton (2 ml). Równolegle, w innej przygotowanej w ten sam sposób kolbie, rozpuszczono aldehyd **A3** (1,1 g, 4,85 mmol) w suchym acetonie (8 ml) i tak przygotowany roztwór przeniesiono do kolby z jodkiem potasu przez septę przy użyciu szklanej strzykawki. Mieszaninę reakcyjną mieszano energicznie w atmosferze argonu w temperaturze 25°C przez 24 godziny. Heterogeniczną mieszaninę poreakcyjną przefiltrowano na lejku ze spiekem w celu usunięcia sproszkowanych sit molekularnych. Aceton z mieszaniny poreakcyjnej usunięto w temperaturze 40°C pod zmniejszonym ciśnieniem za pomocą wyparki obrotowej. Pozostałość rozpuszczono w chlorku metylenu (15 ml), przemyto wodą demineralizowaną (3x)

i nasyconym roztworem NaCl (1x), a następnie uzyskany roztwór wysuszono nad Na₂SO₄. Rozpuszczalnik usunięto pod zmniejszonym ciśnieniem. Końcowy produkt uzyskano w postaci czerwonego proszku (77%; $t_{\text{top}} = 69\text{-}73^{\circ}\text{C}$).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ ppm: 11,36 (s, 1H); 9,88 (s, 1H); 7,61 (d, $J = 2,4$ Hz, 1H); 7,48 (d, $J = 2,4$ Hz, 1H); 4,50 (s, 2H); 1,33 (s, 9H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz), δ ppm: 199,9; 160,4; 146,3; 138,1; 133,4; 130,4; 123,6; 37,5; 34,6; 1,9.

FTIR (KBr, cm⁻¹): 2962, 2867, 1653, 1615, 1458, 1425, 1363, 1318, 1272, 1220, 1160, 999, 888, 842, 763, 741, 714.

6.3.5 Procedura syntezy aldehydów salicylowych A6-A10

Wyjściowe substraty, aldehydy **A3/A4/A5** (6 mmol), umieszczano w kolbie okrągłodennej o pojemności 50 ml, wyposażonej w magnetyczny element mieszający, i rozpuszczono w 10 ml suchego acetonitrylu. Równolegle, w 10 ml fiolce przygotowano roztwór odpowiedniej pochodnej pirydyny (6,6 mmol) w 8 ml acetonitrylu, który wkroplono następnie do roztworu odpowiedniego aldehydu **A3/A4/A5**. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny, a następnie do mieszaniny poreakcyjnej dodano eter dietylowy (5 ml). Wytrącony produkt przesączono i przemyto dodatkowo suchym eterem dietylowym, a następnie suszono pod zmniejszonym ciśnieniem.

Chlorek 1-(5-*tert*-butylo-3-formylo-2-hydroksybenzylo)pirydyniowy (A6) zsyntezowano w reakcji 1,36 g (6 mmol) aldehydu **A3** z 0,52 g (6,6 mmol) pirydyny i wydzielono w postaci białego proszku (1,61 g, 88%; $t_{\text{top}} = 245\text{-}247^{\circ}\text{C}$).

¹H-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz) δ ppm: 11,22 (s, 1H); 10,10 (s, 1H); 9,17 (d, $J = 5,5$ Hz, 2H); 8,63-8,56 (m, 1H); 8,14 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H); 8,09 (d, $J = 2,5$ Hz, 1H); 7,85 (d, $J = 2,5$ Hz, 1H); 5,91 (s, 2H); 1,30 (s, 9H).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 125 MHz) δ ppm: 196,1; 157,3; 146,4; 145,5; 143,3; 136,6; 130,5; 128,6; 122,7; 122,3; 59,6; 34,6; 31,4.

HRMS (AuNPET LDI-ToF) m/z : obliczone dla C₁₇H₂₀NO₂⁺ [M-Cl]⁺ = 270,1483, znalezione 270,1476.

FTIR (KBr, cm⁻¹): 3415, 3024, 2960, 1651, 1632, 1486, 1425, 1384, 1272, 1226, 1149, 1025, 1013, 831, 820, 786, 760, 718, 684, 622, 569, 464.

Chlorek 1-(5-*tert*-butylo-3-formylo-2-hydroksybenzylo)-2,6-dimetylopirydyniowy (A7)
zsyntezowano w reakcji 1,36 g (6 mmol) aldehydu **A3** z 0,71 g (6,6 mmol) 2,6-lutydyny i wydzielono w postaci białego proszku (1,20 g, 80%; $t_{\text{top}} = 123\text{--}130^{\circ}\text{C}$).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ ppm: 11,13 (s, 1H); 10,10 (s, 1H); 8,42 (t, $J = 8,0$ Hz, 1H); 7,94 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H); 7,77 (d, $J = 2,5$ Hz, 1H); 7,11 (d, $J = 2,5$ Hz, 1H); 5,84 (s, 2H); 3,30 (s, 6H); 1,17 (s, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ ppm: 196,6; 157,1; 156,3; 145,7; 143,2; 131,9; 129,3; 128,3; 122,2; 121,2; 52,9; 34,4; 31,3; 21,7.

HRMS (AuNPET LDI-ToF) m/z : obliczone dla $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{NO}_2^+ [\text{M-Cl}]^+ = 298,1796$, znalezione 298,1830; obliczone dla $\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{ClN}_2\text{O}_4^+ [2\text{M-Cl}]^+ = 631,3291$, znalezione 631,3268.

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3442, 2964, 1655, 1624, 1588, 1497, 1390, 1364, 1278, 1219, 1192, 1038, 1005, 819, 720, 509.

Chlorek 1-(5-*tert*-butylo-3-formylo-2-hydroksybenzylo)-4-(dimetyloamino)pirydyniowy (A8)
zsyntezowano w reakcji 1,36 g (6 mmol) aldehydu **A3** z 0,81 g (6,6 mmol) 4-(dimetyloamino)pirydyny i wydzielono w postaci białego proszku (2,09 g, 80%; $t_{\text{top}} = 170\text{--}173^{\circ}\text{C}$).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ ppm: 11,21 (s, 1H); 10,10 (s, 1H); 8,36 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H); 7,97 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H); 7,79 (d, $J = 2,5$ Hz, 1H); 7,11 (d, $J = 2,5$ Hz, 2H); 7,01 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H); 5,43 (s, 2H); 3,15 (s, 6H); 1,28 (s, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ ppm: 196,5; 157,2; 156,3; 143,1; 142,6; 136,0; 129,9; 124,1; 122,0; 108,1; 55,5; 34,5; 31,4.

HRMS (AuNPET LDI-ToF) m/z : obliczone dla $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_2^+ [\text{M-Cl}]^+ = 313,1905$, znalezione 313,1920; obliczone dla $\text{C}_{39}\text{H}_{52}\text{ClN}_4\text{O}_4^+ [2\text{M-Cl}]^+ = 661,3510$, znalezione 661,3496.

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3456, 3384, 3065, 2956, 1647, 1621, 1568, 1473, 1447, 1405, 1382, 1365, 1280, 1226, 1213, 1167, 1008, 845, 829, 816, 775, 720, 614, 507.

Bromek 1-(5-*tert*-butylo-3-formylo-2-hydroksybenzylo)-4-(dimetyloamino)pirydyniowy (A9)
zsyntezowano w reakcji 1,62 g (6 mmol) aldehydu **A4** z 0,81 g (6,6 mmol) 4-(dimetyloamino)pirydyny i wydzielono w postaci białego proszku (1,84 g, 78%; $t_{\text{top}} = 185\text{--}187^{\circ}\text{C}$).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ ppm: 11,35 (s, 1H); 9,88 (s, 1H); 8,74 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H); 8,43 (d, $J = 2,4$ Hz, 1H); 7,58 (d, $J = 2,4$ Hz, 1H); 6,86 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H); 5,68 (s, 2H); 3,22 (s, 6H); 1,78 (s, 2H); 1,37 (s, 9H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ ppm: 197,0; 157,8; 156,4; 144,5; 143,1; 137,5; 131,5; 122,4; 120,4; 108,1; 55,9; 40,6; 34,7; 31,5.

FTIR (KBr, cm⁻¹): 3469, 3401, 3064, 2971, 2955, 1647, 1621, 1568, 1471, 1447, 1404, 1386, 1364, 1353, 1279, 1226, 1213, 1166, 1008, 853, 830, 815, 775, 720, 505.

Jodek 1-(5-*tert*-butylo-3-formylo-2-hydroksybenzylo)-4-(dimetyloamino)pirydyniowy (A10) zsyntezowano w reakcji 1,91 g (6 mmol) aldehydu **A5** z 0,81 g (6,6 mmol) 4-(dimetyloamino)pirydyny i wydzielono w postaci białego proszku (2,46 g, 93%; *t*_{top} = 230-233°C).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ ppm: 11,35 (s, 1H); 9,89 (s, 1H); 8,65 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H); 8,40 (d, *J* = 2,3 Hz, 1H); 7,59 (d, *J* = 2,4 Hz, 1H); 6,86 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H); 5,66 (s, 2H); 3,24 (s, 6H); 1,64 (s, 2H); 1,38 (s, 9H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ ppm: 196,8; 157,7; 156,3; 144,3; 142,9; 137,2; 131,4; 122,1; 120,3; 108,1; 55,9; 40,6; 34,6; 31,4.

FTIR (KBr, cm⁻¹): 3396, 3063, 2969, 2950, 1646, 1572, 1477, 1438, 1403, 1384, 1363, 1277, 1232, 1220, 1167, 1010, 830, 816, 771, 722, 614.

6.3.6 Procedura syntezy monoimin **M1** i **M2**

1,2-Fenylendiaminę (30 mmol) oraz 20 mg kwasu *p*-toluenosulfonowego (katalizator) umieszczono w 250 ml kolbie okrągłodennej i rozpuszczono w 75 ml etanolu 99,8%. Oddzielnie przygotowano roztwór odpowiedniego aldehydu (15 mmol) w etanolu (80 ml) w kolbie stożkowej. Roztwór aldehydu wkroplono do roztworu aminy i katalizatora. Otrzymaną mieszaninę reakcyjną refluksowano przez 4 godziny, intensywnie mieszając za pomocą mieszadła magnetycznego, następnie kontynuowano mieszanie przez noc w temperaturze 50°C. Mieszaninę poreakcyjną zatężono do około 20% objętości i schłodzono do 0°C. Wytrącony osad przefiltrowano, przemyto zimnym etanolem (3x) i wysuszono pod zmniejszonym ciśnieniem.

2-{E}-[(2-aminofenilo)imino]metylo}-4,6-di-*tert*-butylofenol (M1**)** zsyntezowano w reakcji 1,2-fenylendiaminy (3,24 g, 30 mmol) z aldehydem **A1** (3,51 g, 15 mmol) i wydzielono w postaci żółtego proszku (3,84 g, 79%; *t*_{top} = 134-136,5°C).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz), δ ppm: 13,40 (s, 1H); 8,63 (s, 1H); 7,45 (d, *J* = 2,5 Hz, 1H); 7,23 (d, *J* = 2,5 Hz, 1H); 7,13-7,06 (m, 1H); 7,06-7,01 (m, 1H); 6,83-6,75 (m, 2H); 4,01 (s, 2H); 1,47 (s, 9H); 1,33 (s, 9H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz), δ ppm: 163,4; 157,9; 140,77; 140,75; 136,9; 135,6; 128,0; 127,8; 126,8; 118,8; 118,6; 118,4; 115,7; 35,1; 34,2; 31,5; 29,4.

FTIR (KBr, cm⁻¹): 3487, 3390, 2955, 2950, 1617, 1570, 1495, 1475, 1440, 1362, 1312, 1268, 1250, 1193, 1170, 1157, 1134, 886, 814, 753.

2-{E}-[(2-aminofenilo)imino]metylo}-4-*tert*-butylofenol (M2) zsyntezowano w reakcji 1,2-fenylenodiaminy (3,24 g, 30 mmol) z aldehydem **A2** (2,67 g, 15 mmol) i wydzielono w postaci żółtego proszku (1,37 g, 34%; *t*_{top} = 130-132°C).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz), δ ppm: 12,80 (s, 1H); 8,62 (s, 1H); 7,43 (dd, *J* = 8,9 Hz, *J* = 2,5 Hz, 1H); 7,38 (d, *J* = 2,1 Hz, 1H); 7,12-7,07 (m, 1H); 6,97 (d, *J* = 8,6 Hz, 1H); 6,78 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H); 3,96 (s, 2H); 1,33 (s, 9H).

FTIR (KBr, cm⁻¹): 3483, 3381, 2951, 2904, 1609, 1585, 1572, 1458, 1392, 1364, 1353, 1321, 1309, 1287, 1265, 1245, 1174, 1155, 1133, 978, 820, 793, 758, 754, 744, 618.

6.3.7 Procedura syntezy salicylaldiimin S1-S3 i S6-S7

W okrągłodennej kolbie dwuszyjnej o pojemności 50 ml, wyposażonej w mieszadło magnetyczne oraz chłodnicę zwrotną, umieszczono odpowiednią pochodną aldehydu salicylowego (3 mmol) i rozpuszczono ją w metanolu (20 ml). Otrzymany roztwór ogrzano do wrzenia i utrzymując wrzenie wkroplono przygotowany równolegle roztwór 1,2-fenylenodiaminy (162 mg; 1,5 mmol) w MeOH (10 ml). Po wkropleniu roztworu aminy, mieszaninę reakcyjną refluksowano przez 4 godziny intensywnie mieszając, a następnie pozostawiono na noc w temperaturze pokojowej. Mieszaninę poreakcyjną zateżono w wyparce obrotowej do około 10% objętości, a następnie dodano eter dietylowy (10 ml). Wytrącony żółty/pomarańczowy osad rozdrabniano za pomocą mieszadła magnetycznego przez około 1 godzinę, filtrowano, przemyto eterem dietylowym i suszono pod zmniejszonym ciśnieniem (~1 mbar).

Dichlorek N,N'-bis-{5-*tert*-butylo-3-[pirydynio-1-metylo]}salicylideno}-1,2-fenylenodiaminy (S1) zsyntezowano w reakcji 1,2-fenylenodiaminy (162 mg, 1,5 mmol) z aldehydem **A6** (917 mg; 3 mmol) i wydzielono w postaci jasnopomarańczowego proszku (1004 mg, 98%; *t*_{top} = 216°C (dekompozycja)).

¹H-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz) δ ppm: 13,80 (s, 2H); 9,21 (d, *J* = 5,5 Hz, 4H); 9,03 (s, 2H); 8,62-8,55 (m, 2H); 8,14-8,07 (m, 4H); 7,92 (d, *J* = 2,5 Hz, 2H); 7,82 (d, *J* = 2,5 Hz, 2H); 7,52-7,39 (m, 4H); 5,94 (s, 4H); 1,33 (s, 18H).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz) δ ppm: 165,2; 158,2; 146,3; 145,4; 142,1; 141,7; 133,4; 131,5; 128,7; 128,5; 128,6; 121,6; 120,4; 119,4; 59,8; 34,5; 31,6.

HRMS (AuNPET LDI-ToF) m/z : obliczone dla $C_{40}H_{44}N_4O_2^+$ $[M-2Cl]^{2+} = 306,1724$, znalezione 306,1693.

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3407, 3045, 2956, 2865, 1618, 1580, 1483, 1364, 1278, 1210, 1155, 1040, 818, 762, 753, 689.

Dichlorek N,N'-bis-{5-*tert*-butylo-3-[4-[(2,6-dimetylo)pirydynio-1-metylo)]salicylideno}-1,2-fenylenodiaminy (S2) zsyntezowano w reakcji 1,2-fenylenodiaminy (162 mg, 1,5 mmol) z aldehydem **A7** (1054 mg; 3 mmol) i wydzielono w postaci żółtego proszku (1054 mg, 95%; $t_{top} = 129-131^\circ C$).

1H -NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ ppm: 13,78 (s, 2H); 9,05 (s, 2H); 8,47 (t, $J = 7,9$ Hz, 2H); 8,47 (d, $J = 7,9$ Hz, 4H); 7,77 (d, $J = 1,5$ Hz, 2H); 7,55-7,40 (m, 4H); 6,91 (d, $J = 1,5$ Hz, 2H); 5,85 (s, 4H); 2,84 (s, 12H); 1,21 (s, 18H).

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ ppm: 165,5; 157,1; 157,0; 145,7; 142,0; 141,8; 130,1; 128,7; 128,42; 128,38; 120,5; 119,8; 119,4; 52,8; 34,4; 31,4; 21,7.

HRMS (AuNPET LDI-ToF) m/z : obliczone dla $C_{44}H_{52}ClN_4O_2^+$ $[M-Cl]^+ = 703,3768$, znalezione 703,3724; obliczone dla $C_{44}H_{52}N_4O_2^+$ $[M-2Cl]^{2+} = 334,2040$, znalezione 334,2004.

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3415, 2954, 1620, 1574, 1492, 1364, 1273, 1234, 1206, 1183, 1109, 1042, 1018, 878, 802, 767, 496.

Dichlorek N,N'-bis-{5-*tert*-butylo-3-[(4-dimetyloamino)pirydynio-1-metylo)]salicylideno}-1,2-fenylenodiaminy (S3) zsyntezowano w reakcji 1,2-fenylenodiaminy (162 mg, 1,5 mmol) z aldehydem **A8** (1017 mg; 3 mmol) i wydzielono w postaci pomarańczowego proszku (1,00 g, 95%; $t_{top} = 243-246^\circ C$).

1H -NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ ppm: 13,84 (s, 2H); 9,01 (s, 2H); 8,38 (d, $J = 7,7$ Hz, 4H); 7,80 (d, $J = 2,5$ Hz, 2H); 7,75 (d, $J = 2,5$ Hz, 2H); 7,55-7,39 (m, 4H); 6,91 (d, $J = 7,7$ Hz, 4H); 5,43 (s, 4H); 3,10 (s, 12H); 1,29 (s, 18H).

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ ppm: 165,3; 157,9; 156,2; 142,6; 142,0; 141,8; 132,7; 130,9; 128,7; 122,9; 120,3; 119,2; 108,0; 55,7; 34,5; 31,6.

HRMS (AuNPET LDI-ToF) m/z : obliczone dla $C_{44}H_{54}ClN_6O_2^+$ $[M-Cl]^+ = 733,3986$, znalezione 733,3953; obliczone dla $C_{44}H_{54}N_6O_2^+$ $[M-2Cl]^{2+} = 349,2149$, znalezione 349,2115.

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3403, 2951, 1648, 1617, 1570, 1480, 1402, 1276, 1263, 1230, 1206, 1161, 1040, 856, 821, 757, 514.

Dibromek N,N'-bis-{5-*tert*-butylo-3-[(4-dimetyloamino)pirydynio-1-metylo)]salicylideno}-1,2-fenylenodiaminy (S6) zsyntezowano w reakcji 1,2-fenylenodiaminy (162 mg, 1,5 mmol)

z aldehydem **A9** (1179,9 mg; 3 mmol) i wydzielono w postaci pomarańczowego proszku (1,24 g, 96%; $t_{\text{top}} = 286\text{--}288^{\circ}\text{C}$).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ ppm: 13,85 (s, 2H); 9,00 (s, 2H); 8,35 (d, $J = 7,7$ Hz, 4H); 7,76 (dd, $J = 16,0, 2,4$ Hz, 4H); 7,49 (dt, $J = 7,1, 3,6$ Hz, 2H); 7,45–7,38 (m, 2H); 6,90 (d, $J = 7,7$ Hz, 4H); 5,41 (s, 4H); 3,09 (s, 12H); 1,29 (s, 18H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ ppm: 165,4; 157,9; 156,2; 142,5; 142,0; 141,8; 132,7; 131,0; 128,7; 122,8; 120,4; 119,2; 107,9; 55,7; 34,5; 31,6.

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3405, 3049, 2951, 1647, 1617, 1568, 1477, 1454, 1403, 1279, 1233, 1210, 1192, 1162, 1038, 851, 821, 749, 500.

Dijodek N,N'-bis-{5-*tert*-butylo-3-[(4-dimetyloamino)pirydynio-1-metylo]}salicylideno}-1,2-fenilenodiaminy (S7**)** zsyntezowano w reakcji 1,2-fenilenodiaminy (162 mg, 1,5 mmol) z aldehydem **A10** (1322 mg; 3 mmol) i wydzielono w postaci pomarańczowego proszku (1,41 g, 99%; $t_{\text{top}} = 213\text{--}215^{\circ}\text{C}$).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ ppm: 13,85 (s, 2H); 9,01 (s, 2H); 8,34 (d, $J = 7,7$ Hz, 4H); 7,76 (dd, $J = 11,9, 2,3$ Hz, 4H); 7,49 (dt, $J = 7,2, 3,6$ Hz, 2H); 7,45–7,38 (m, 2H); 6,90 (d, $J = 7,7$ Hz, 4H); 5,40 (s, 4H); 3,09 (s, 12H); 1,29 (s, 18H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ ppm: 165,4; 157,9; 156,2; 142,5; 142,0; 141,8; 132,6; 131,0; 128,7; 122,8; 120,4; 119,2; 107,9; 55,7; 34,5; 31,6.

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3457, 3056, 3018, 2952, 1648, 1619, 1565, 1479, 1447, 1400, 1364, 1281, 1232, 1208, 1164, 1038, 1023, 821, 774, 749, 509.

6.3.8 Procedura syntezy **S4** i **S5**

W kolbie Schlenka o pojemności 100 ml umieszczono sita molekularne 3A (1,5 g). Kolbę wyposażono w mieszadło magnetyczne, uszczelniono gumową septą i wygrzano za pomocą opalarki pod próżnią, a następnie schłodzono do temperatury pokojowej w atmosferze argonu. Następnie, do kolby, po chwilowym jej otwarciu w atmosferze argonu, dodano kolejno aldehyd **A8** (1047 mg, 3 mmol) oraz odpowiednią monosalicylodiiminę. Po ponownym zabezpieczeniu kolby septą, do mieszaniny reakcyjnej dodano metanol (30 ml) przy użyciu szklanej strzykawki. Mieszaninę intensywnie mieszano w atmosferze argonu w temperaturze 25°C przez 18 godzin. Heterogeniczną mieszaninę poreakcyjną filtrowano na lejku szklanym ze spiekem w celu usunięcia sproszkowanych sit molekularnych. Metanol z mieszaniny poreakcyjnej usunięto w wyparce obrotowej w temperaturze 40°C . Pozostałość rozpuszczono w 20 ml suchego dichlorometanu i surowy produkt oczyszczono chromatograficznie w kolumnie z żelalem krzemionkowym zneutralizowanym uprzednio trietyloaminą (2 ml TEA/10 g SiO_2). Jako eluent

użyto mieszaniny dichlorometan-metanol (9/1 v/v) z 1% TEA. Po usunięciu eluentu wyizolowany produkt został wstępnie wysuszony pod próżnią (1 mbar, 50°C) przez 2 godziny, następnie rozpuszczony w 50 ml dichlorometanu i przemyty 25 ml nasyconego roztworu NH₄Cl. Po usunięciu środka suszącego i rozpuszczalnika, pozostałość suszono pod próżnią (1 mbar, 50°C) przez 2 godziny.

Chlorek (5-*tert*-butylo-3-[(2-[(3,5-di-*tert*-butylo-2 hydroksyfenylo)metyleno]amino)fenylo]imino)metylo-2-hydroksyfenylo)metanopirydyniowy (S4) zsyntezowano w reakcji aldehydu **A8** (1047 mg, 3 mmol) oraz monosalicylodiiminy **M1** (973 mg, 3 mmol) i wydzielono w postaci drobnokrystalicznego pomarańczowego osadu (740 mg, 38%; t_{top} = 193-198°C).

¹H-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz) δ ppm: 13,84 (s, 1H); 13,82 (s, 1H); 9,03 (s, 1H); 8,98 (s, 1H); 8,32 (d, J = 8,0 Hz, 2H); 7,77 (d, J = 2,5 Hz, 1H); 7,73 (d, J = 2,5 Hz, 1H); 7,56-7,46 (m, 3H); 7,45-7,36 (m, 3H); 6,98 (d, J = 8 Hz, 2H); 5,35 (s, 2H); 3,14 (s, 6H); 1,38 (s, 9H); 1,30 (s, 18H).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 125 MHz) δ ppm: 166,4; 165,9; 158,3; 157,7; 156,3; 142,3; 142,0; 141,9; 140,6; 136,3; 132,7; 130,9; 128,5; 128,2; 128,1; 128,0; 122,5; 120,8; 120,4; 119,1; 118,9; 108,1; 79,7; 55,6; 35,1; 34,43; 34,40; 31,7; 31,6; 29,7.

HRMS (AuNPET LDI-ToF) m/z : obliczone dla C₄₀H₅₁N₄O₂⁺ [M-Cl]⁺ = 619,4001 znalezione 619,3938.

FTIR (KBr, cm⁻¹): 3405, 2954, 1651, 1616, 1570, 1479, 1439, 1393, 1362, 1275, 1232, 1200, 1168, 10356, 818, 753, 509.

Chlorek (5-*tert*-butylo-3-[(2-[(5-*tert*-butylo-2-hydroksyfenylo)metyleno]amino)fenylo]imino)metylo-2-hydroksyfenylo)metanopirydyniowy (S5) zsyntezowano w reakcji aldehydu **A8** (1047 mg, 3 mmol) oraz monosalicylodiiminy **M2** (805 mg, 3 mmol) i wydzielono w postaci drobnokrystalicznego pomarańczowego osadu (664 mg, 37%; t_{top} = 159-163°C).

¹H-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz) δ ppm: 14,26 (s, 1H); 12,46 (s, 1H); 9,02 (s, 1H); 8,95 (s, 1H); 8,40 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,82 (d, J = 2,5 Hz, 1H); 7,74 (d, J = 2,5 Hz, 1H); 7,71 (d, J = 2,5 Hz, 1H); 7,55-7,45 (m, 3H); 7,43-7,37 (m, 2H); 6,96 (d, J = 8 Hz, 1H); 6,93 (d, J = 7 Hz, 2H); 5,39 (s, 2H); 3,13 (s, 6H); 1,31 (s, 9H); 1,29 (s, 9H).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz) δ ppm: 164,8; 164,7; 158,54; 158,51; 156,2; 143,2; 142,6; 141,8; 141,7; 141,4; 132,7; 131,3; 130,7; 129,2; 128,7; 128,2; 123,0; 120,2; 120,0; 119,4; 119,0; 116,7; 107,9; 56,0; 55,4; 34,4; 34,3; 31,7; 31,6.

HRMS (AuNPET LDI-ToF) m/z : obliczone dla C₃₆H₄₃N₄O₂⁺ [M-Cl]⁺ = 563.3375 znalezione 563.3311.

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3389, 2953, 2865, 1651, 1618, 1568, 1488, 1447, 1395, 1362, 1279, 1261, 1231, 1194, 1164, 1106, 1036, 1020, 975, 945, 884, 819, 757, 668, 648, 622, 511.

6.3.9 Procedura syntezy S8 i S9

W okrągłodennej kolbie o pojemności 50 ml rozpuszczono aldehyd **A2** lub **A1** (10,05 mmol) w 10 ml metanolu. Otrzymany roztwór doprowadzono do wrzenia, po czym wkroplono przygotowany równoległe roztwór 0,54g 1,2-fenyleneodiaminy (5 mmol) w 10 ml metanolu. Mieszaninę reakcyjną refluksowano przez około 4 godziny (kontrola TLC, heksan: octan etylu = 90:10). Produkt reakcji wyizolowano poprzez filtrację i oczyszczono przez rekrytalizację z mieszaniny $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$.

N,N'-bis(5-*tert*-butylosalicylideno)-1,2-fenyleneodiaminę (S8) zsyntezowano w reakcji aldehydu **A2** (1,87 g, 10,05 mmol) oraz 1,2-fenyleneodiaminy (0,54 g, 5 mmol) i wydzielono w postaci drobnokrystalicznego pomarańczowego osadu (1,28 g, 61%; $t_{\text{top}} = 177\text{-}180^\circ\text{C}$).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz), δ ppm: 12,82 (s, 2H); 8,63 (s, 2H); 7,41 (dd, $J = 8,7$, $J = 2,4$ Hz, 2H); 7,35 (d, $J = 2,3$ Hz, 2H); 7,34-7,29 (m, 2H); 7,25-7,20 (m, 2H); 6,99 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H); 1,32 (s, 18H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz), δ ppm: 164,0; 159,2; 142,8; 141,6; 130,9; 128,6; 127,5; 119,6; 118,5; 117,1; 34,0; 31,4.

FTIR (KBr, cm^{-1}): 2950, 2902, 2865, 1622, 1588, 1569, 1488, 1462, 1393, 1365, 1288, 1266, 1241, 1204, 1183, 1159, 1135, 1104, 963, 939, 894, 837, 822, 807, 792, 782, 758, 750, 740, 653, 622, 504.

N,N'-bis(3,5-di-*tert*-butylosalicylideno)-1,2-fenyleneodiaminę (S9) zsyntezowano w reakcji aldehydu **A1** (2,35 g, 10,05 mmol) oraz 1,2-fenyleneodiaminy (0,54 g, 5 mmol) i wydzielono w postaci drobnokrystalicznego pomarańczowego osadu (2,38 g, 88%; $t_{\text{top}} = 193\text{-}195^\circ\text{C}$).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz), δ ppm: 13,53 (s, 2H); 8,66 (s, 2H); 7,43 (d, $J = 2,5$ Hz, 2H); 7,33-7,28 (m, 2H); 7,26-7,22 (m, 2H); 7,21 (d, $J = 2,5$ Hz, 2H); 1,44 (s, 18H); 1,32 (s, 18H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz), δ ppm: 164,7; 158,6; 142,8; 140,3; 137,2; 128,2; 127,3; 126,8; 119,8; 118,4; 35,1; 34,2; 31,5; 29,5.

FTIR (KBr, cm^{-1}): 2958, 2907, 2870, 1616, 1575, 1467, 1436, 1392, 1362, 1271, 1250, 1200, 1172, 755.

6.3.10 Procedura syntezy salphenowych kompleksów chromu(III) CrS1-CrS5 i CrS8

Kolbę Schlenka o pojemności 25 ml zaopatrzoną w mieszkadło magnetyczne i zabezpieczoną gumową septą, wygrzano pod próżnią za pomocą opalarki i następnie schłodzono w atmosferze

argonu. Po chwilowym otwarciu kolby w gloveboxie, dodano bezwodny CrCl_2 (65 mg, 0,525 mmol), który następnie rozpuszczono w 8 ml suchego THF (dodany przez septę). Równolegle, w drugiej kolbie Schlenka o pojemności 5 ml, wyposażonej i potraktowanej w podobny sposób, rozpuszczono odpowiedni ligand (0,5 mmol) w mieszaninie THF (3 ml) i metanolu (2 ml). Roztwór ligandu przeniesiono do roztworu CrCl_2 za pomocą stalowej kaniuli. Kaniulę i pustą kolbę dodatkowo przepłukano 2 ml metanolu. Kolbę z mieszaniną reakcyjną umieszczono w bloku grzewczym na mieszadle magnetycznym i mieszano w atmosferze argonu w 40°C przez 4 godziny. Po tym czasie blok grzewczy usunięto, kolbę otworzono i wypełniono powietrzem. Mieszanie w atmosferze powietrza kontynuowano w temperaturze pokojowej przez 16 godzin. Mieszaninę reakcyjną zateżono do około 20% objętości i dodano 5 ml suchego eteru dietylowego. Uzyskaną mieszaninę mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego przez 1 godzinę. Rozdrobniony osad przefiltrowano przez lejek szklany ze spiekami i przemyto dodatkową porcją eteru etylowego. Otrzymany stały produkt wysuszono pod próżnią (1 mbar) w 50°C , przez 4 godziny.

Trichlorek [N,N'-bis-{5-*tert*-butylo-3-[pirydynio-1-metylo]}salicylideno}-1,2-fenilenodiaminy]chromu(III) (CrS1) zsyntezowano w reakcji **S1** (342 mg, 0,5 mmol) i CrCl_2 (65 mg, 0,525 mmol) i wydzielono w postaci brązowego osadu (403 mg, 96%, obliczone dla kompleksu z cząsteczką THF skoordynowaną do jonu Cr(III)).

HRMS (AuNPET LDI-ToF) m/z: obliczone dla $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{CrN}_4\text{O}_2^{3+}$ $[\text{M}-3\text{Cl}]^{3+} = 220,7565$ znalezione 220,7547.

Analiza elementarna obliczona (%) dla $\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{Cl}_3\text{CrN}_4\text{O}_4$ (**CrS1·THF**) Cr 6,18, znaleziono Cr 6,28.

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3365, 3054, 2959, 1631, 1613, 1582, 1542, 1485, 1391, 1365, 1258, 1206, 1153, 1042, 836, 761, 685, 534.

Trichlorek [N,N'-bis-{5-*tert*-butylo-3-[4-[(2,6-dimetylo)pirydynio-1-metylo]}salicylideno}-1,2-fenilenodiaminy]chromu(III) (CrS2) zsyntezowano w reakcji **S2** (370 mg, 0,5 mmol) i CrCl_2 (65 mg, 0,525 mmol) i wydzielono w postaci brązowego osadu (436 mg, 96%, obliczone dla kompleksu z cząsteczką THF koordynowaną do jonu Cr(III)).

HRMS (AuNPET LDI-ToF) m/z: obliczone dla $\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{CrN}_4\text{O}_2^{3+}$ $[\text{M}-3\text{Cl}]^{3+} = 239,4441$ znalezione 239,4409.

Analiza elementarna obliczona (%) dla $\text{C}_{48}\text{H}_{58}\text{Cl}_3\text{CrN}_4\text{O}_3$ (**CrS2·THF**) Cr 5,79, znaleziono Cr 5,82.

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3376, 2958, 1614, 1584, 1546, 1492, 1442, 1392, 1256, 1198, 760, 534.

Trichlorek [N,N'-bis-{5-*tert*-butylo-3-[(4-dimetyloamino)pirydynio-1-metylo]}salicylideno}-1,2-fenilenodiaminy]chromu(III) (**CrS3**) zsyntezowano w reakcji **S3** (385 mg, 0,5 mmol) i CrCl₂ (65 mg, 0,525 mmol) i wydzielono w postaci brązowego osadu (451,5 mg, 98%, obliczone dla kompleksu z cząsteczką THF koordynowaną do jonu Cr(III)).

HRMS (AuNPET LDI-ToF) m/z: obliczone dla C₄₄H₅₂CrN₆O₂³⁺ [M-3Cl]³⁺ = 249,4513 znalezione 249,4498.

Analiza elementarna obliczona (%) dla C₄₈H₆₀Cl₃CrN₆O₃ (**CrS3·THF**) Cr 5,61, znaleziono Cr 5,68.

FTIR (KBr, cm⁻¹): 3359, 3070, 2958, 1652, 1612, 1568, 1540, 1439, 1390, 1229, 1201, 1162, 833, 816, 762.

Dichlorek [N-{5-*tert*-butylo-3-[(4-dimetyloamino)pirydynio-1-metylo]}-N'-{(3,5-di-*tert*-butylo)salicylideno}-1,2-fenilenodiaminy]chromu(III) (**CrS4**) zsyntezowano w reakcji **S4** (328 mg, 0,5 mmol) i CrCl₂ (65 mg, 0,525 mmol) i wydzielono w postaci ciemnoczerwonego osadu (352 mg, 88%, obliczone dla kompleksu z cząsteczką THF koordynowaną do jonu Cr(III)).

HRMS (AuNPET LDI-ToF) m/z: obliczone dla C₄₄H₅₇CrN₄O₃²⁺ [M-2Cl]²⁺ = 334,6625 znalezione 334,6585.

Analiza elementarna obliczona (%) dla C₄₄H₅₇Cl₂CrN₄O₃ (**CrS4·THF**) Cr 6,40, znaleziono Cr 6,40.

FTIR (KBr, cm⁻¹) 3369, 3072, 2959, 2867, 1652, 1614, 1580, 1540, 1462, 1385, 1230, 1190, 1164, 834, 759.

Dichlorek [N-{3-*tert*-butylo-5-[(4-dimetyloamino)pirydynio-1-metylo]}-N'-{(5-*tert*-butylo)salicylideno}1,2-fenilenodiaminy]chromu(III) (**CrS5**) zsyntezowano w reakcji **S5** (300 mg, 0,5 mmol) i CrCl₂ (65 mg, 0,525 mmol) i wydzielono w postaci brązowego osadu (326 mg, 86%, obliczone dla kompleksu z cząsteczką THF koordynowaną do jonu Cr(III)).

HRMS (AuNPET LDI-ToF) obliczone dla C₄₀H₄₉CrN₄O₃²⁺ [M-2Cl]²⁺ = 306,6312 znalezione 306,6299.

Analiza elementarna obliczona (%) dla C₃₃H₅₁ClCrNO₃ (**CrS5·THF**) Cr 6,87, znaleziono Cr 6,70.

FTIR (KBr, cm⁻¹): 3378, 3066, 2904, 2867, 1650, 1608, 1580, 1567, 1532, 1460, 1441, 1420, 1384, 1362, 1271, 1256, 1195, 1163, 836, 816, 785, 748, 536.

Chlorek [N,N'-bis(5-*tert*-butylosalicylideno)-1,2-fenilenodiaminy]chromu(III) (**CrS8**) zsyntezowano w reakcji **S8** (429 mg, 0,5 mmol) i CrCl₂ (65 mg, 0,525 mmol) które

umieszczono w kolbie Schlenka pod argonem i rozpuszczono w 12 ml bezwodnego THF. Otrzymaną mieszaninę, która miała głęboki czerwony kolor, mieszano w atmosferze argonu w 40°C przez 4 godziny, po czym blok grzewczy został usunięty, a kolba została otwarta i wypełniona powietrzem. Mieszanie w atmosferze powietrza kontynuowano w temperaturze pokojowej przez 16 godzin. Po dodaniu 50 ml eteru dietylowego do mieszaniny poreakcyjnej, warstwę organiczną przepłukano nasyconymi roztworami wodnymi NH₄Cl (3 x 50 ml) i NaCl (1 x 50 ml) i wysuszono nad bezwodnym Na₂SO₄. Rozpuszczalnik usunięto i stałą pozostałość zawieszono w pentanie. Otrzymaną w ten sposób mieszaninę schłodzono do -20°C. Ostateczny produkt przefiltrowano i wysuszono pod próżnią. Produkt uzyskano w postaci brązowego osadu (222 mg, 75%, obliczone dla kompleksu z cząsteczką THF koordynowaną do jonu Cr(III)).

HRMS (AuNPET LDI-ToF) obliczone dla C₂₈H₃₀CrN₂O₂⁺ [M-Cl]⁺ = 478,1707 znalezione 478,1702.

Analiza elementarna obliczona (%) dla C₃₂H₃₈ClCrN₂O₃ (**CrS8·THF**) Cr 8,87, znaleziono Cr 8,79.

FTIR (KBr, cm⁻¹): 3295, 2958, 2866, 1649, 1580, 1550, 1528, 1464, 1409, 1383, 1363, 1319, 1261, 1180, 1144, 1106, 878, 835, 813, 748, 722, 674, 612, 566, 537, 502, 448.

6.3.11 Synteza N,N'-ditosylo-1,2-fenylendiaminy Ts-OPD

Do kolby okrągłodennej o pojemności 250 ml wprowadzono 1,2-fenylendiaminę (2 g, 18,5 mmol) i pirydynę (3 ml, 37 mmol), które rozpuszczono w 50 ml chlorku metylenu. Kolbę z otrzymanym roztworem umieszczono następnie w łaźni z lodem. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do 0°C, dodano porcjami chlorek *p*-toluenosulfonylu (7,05 g, 37 mmol), starając się nie dopuścić do skoku temperatury. Po zakończeniu dozowania chlorku kwasowego, mieszaninę pozostawiono w temperaturze otoczenia, ciągle mieszając przez 24 h. Powstały osad odsączono na lejku ze spiekim, a przesącz ekstrahowano dodatkowo dwukrotnie 25 ml chlorku metylenu. Rozpuszczalnik odparowano w wyparce próżniowej, a osady połączono. Rekrystalizowano

z układu chlorek metylenu/metanol. Otrzymano biały proszek (82%; *t*_{top} = 205-206°C).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz), δ ppm: 7,57 (d, *J* = 8,3 Hz, 4H); 7,22 (d, *J* = 8,2 Hz, 4H); 7,07-7,00 (m, 2H); 6,99-6,92 (m, 2H); 6,84 (s, 2H); 2,39 (s, 6H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz), δ ppm: 144,2; 138,7; 135,4; 130,9; 129,6; 127,6; 127,4; 126,2; 21,6.

6.3.12 Synteza N,N'-dimetylo-N,N'-ditosylo-1,2-fenilenodiaminy Me-Ts-OPD

Trójszyjną kolbę o pojemności 50 ml zaopatrzoną w mieszadło wygrzano opalarką pod próżnią i schłodzono pod argonem. Do kolby wprowadzono wodorek sodu (0,72 g, 15 mmol) i 10 ml suchego DMF. Mieszaninę ochłodzono w łaźni wodnej z lodem do 0°C, po czym dodano N,N'-ditosylo-o-fenilenodiaminę (2,08 g, 5 mmol) i mieszano zawartość kolby przez 15 minut. Następnie, do mieszaniny reakcyjnej wkroplono 2,5 ml jodku metylu (40 mmol). Usunięto łaźnię z lodem i kontynuowano mieszanie reagentów w temperaturze otoczenia przez 24 h. Po założonym czasie, dodano 25 ml wody i mieszano zawartość kolby 15 minut, po czym całość przesączono na lejku ze spiekim przemywając osad wodą. Otrzymano produkt w postaci białego proszku (99%; $t_{\text{top}} = 175\text{-}176^{\circ}\text{C}$).

¹H-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz) δ ppm: 7,60 (d, $J = 8,2$ Hz, 4H); 7,45 (d, $J = 8,1$ Hz, 4H); 7,33-7,27 (m, 2H); 6,83-6,76 (m, 2H); 3,12 (s, 6H); 2,44 (s, 6H).

6.3.13 Synteza N,N'-dimetylo-1,2-fenilenodiaminy Me-OPD

Do kolby o pojemności 100 ml wprowadzono **Me-Ts-OPD** (2,22 g, 5 mmol) i dodano 15 ml 90% kwasu siarkowego. Uzyskaną mieszaninę reakcyjną mieszano przez 24 h w 100°C, po czym schłodzono i przelano do kolby stożkowej o pojemności 250 ml wypełnionej pokruszonym lodem. Chłodząc kolbę w łaźni z lodem, dodano porcjami stałego wodorotlenku sodu, do momentu uzyskania pH około 11. Całość mieszano przez dodatkową godzinę, a następnie ekstrahowano eterem dietylowym. Fazę organiczną suszono nad bezwodnym Na₂SO₄. Po usunięciu rozpuszczalnika uzyskano docelowy produkt w postaci brązowego/bordowego oleju (0,67 g, 96%).

¹H-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz) δ ppm: 6,58 (dt, $J = 7,3; 3,7$ Hz, 2H); 6,47-6,36 (m, 2H); 4,53 (d, $J = 4,7$ Hz, 2H); 2,71 (d, $J = 5,1$ Hz, 6H).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 125 MHz) δ ppm: 137,3; 117,1; 108,4; 30,3.

6.3.14 Synteza 2,4-di-*tert*-butylo-6-(hydroksymetylo)fenolu

Do kolby okrągłodennej o pojemności 250 ml wprowadzono aldehyd 3,5-di-*tert*-butylosalicylowy (5 g, 21,34 mmol) i rozpuszczono go w 75 ml metanolu. Do roztworu dodawano przez godzinę porcjami naważkę borowodorku sodu (1,65 g, 43,62 mmol). Roztwór zabarwiony na żółto odbarwił się w wyniku przebiegu reakcji uwodornienia. Następnie usunięto rozpuszczalnik do sucha w wyparce próżniowej i dodano do pozostałości 100 ml H₂O, 70 ml chlorku metylenu i 16 ml lodowatego kwasu octowego. Fazy rozdzielono, a fazę wodną ekstrahowano jeszcze 2 x 30 ml chlorku metylenu. Połączone fazy organiczne suszono nad bezwodnym Na₂SO₄. Następnie, ponownie usunięto rozpuszczalnik w wyparce,

a otrzymany osad rekrystalizowano z układu metanol/woda. Otrzymano produkt w postaci białego proszku (96%; $t_{\text{top}} = 92\text{-}94^{\circ}\text{C}$).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz), δ ppm: 7,67 (s, 1H); 7,27 (d, $J = 2,4$ Hz, 1H); 6,88 (d, $J = 2,4$ Hz, 1H); 4,81 (s, 2H); 1,43 (s, 9H); 1,29 (s, 9H).

6.3.15 Synteza 2-bromometylo-4,6-di-*tert*-butylofenolu

Do kolby trójszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i płuczkę z kranem i dopływem argonu wprowadzono 2,4-di-*tert*-butylo-6-(hydroksymetylo)fenol (1,12 g, 4,74 mmol) i przeprowadzono trzykrotnie sekwencję próżnia/argon w celu usunięcia z układu powietrza. Następnie, pod stałym przepływem argonu, do kolby dodano 20 ml suchego chlorku metylenu. Po rozpuszczeniu fenolu, strzykawką wkroplono 0,25 ml tribromku fosforu (2,66 mmol) i mieszano uzyskaną mieszaninę pod argonem przez 1 h. Po upływie tego czasu dodano 20 ml uprzednio odtlenionej wody. Fazy rozdzielono, a fazę wodną przemyto jeszcze 20 ml chlorku metylenu. Fazy organiczne połączono, suszono nad bezwodnym MgSO_4 , po czym usunięto środek suszący i odparowano w wyparce. Produkt końcowy otrzymano w postaci żółtego oleju (98%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz), δ ppm: 7,33 (d, $J = 2,4$ Hz, 1H); 7,10 (d, $J = 2,4$ Hz, 1H); 4,58 (s, 2H); 1,43 (s, 9H); 1,30 (s, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz), δ ppm: 129,5; 129,3; 126,6; 125,5; 121,1; 27,3;

6.3.16 Synteza N,N'-bis(3,5-di-*tert*-butylosalicylideno)-1,2-cykloheksylodiaminy S10

W okrągłodennej kolbie o pojemności 50 ml rozpuszczono 2,34 g 3,5-di-*tert*-butylofenolu (10 mmol) w 10 ml metanolu. Otrzymany roztwór doprowadzono do wrzenia, po czym wkroplono 1,2-diaminocykloheksan (0,6 g, 5 mmol) płuczając buteleczkę 1 ml metanolu. Mieszaninę reakcyjną refluksowano przez około 4 godziny (kontrola TLC, heksan: octan etylu = 90:10). Produkt reakcji wyizolowano poprzez filtrację i oczyszczono przez rekrystalizację z mieszaniny $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$. Końcowy produkt otrzymano w postaci żółtego proszku (85%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz), δ ppm: 10,12 (s, 2H); 7,21 (d, $J = 2,1$ Hz, 2H); 6,86 (d, $J = 1,9$ Hz, 2H); 4,04 (d, $J = 13,3$ Hz, 2H); 3,90 (d, $J = 13,3$ Hz, 2H); 2,57-2,39 (m, 2H); 2,17 (d, $J = 11,6$ Hz, 2H); 1,71 (d, $J = 5,5$ Hz, 2H); 1,38 (s, 18H); 1,28 (s, 18H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz), δ ppm: 165,2; 158,5; 139,6; 136,3; 126,8; 126,0; 117,7; 73,8; 35,6; 34,5; 33,1; 30,7; 26,6.

6.3.17 Synteza N,N'-bis(3,5-di-*tert*-butylosalicylideno)-N,N'-dimetylo-1,2-cykloheksylodiaminy DAB1

Reakcję prowadzono trójetapowo, metodą „one pot”. W pierwszym etapie, do okrągłodennej, dwuszyjnej kolby o pojemności 250 ml wprowadzono **S10** otrzymany zgodnie z p. 6.2.16 (1,09 g, 2 mmol), dodano 4 ml kwasu octowego lodowatego i 5 ml acetonitrylu. W kolbie stożkowej zawieszono borowodurek sodu (227 mg, 6 mmol) w 50 ml acetonitrylu. Zawiesinę NaBH₄ dodawano pipetą do mieszaniny reakcyjnej w ciągu 2,5 godziny. Roztwór zabarwiony początkowo na żółto odbarwił się po dodaniu NaBH₄.

W drugim etapie, do mieszaniny reakcyjnej dodano 1,6 ml formaliny i 40 ml acetonitrylu. Po chwili wytrącił się osad. Mieszaninę reakcyjną mieszano 10 minut.

W trzecim etapie, do mieszaniny reakcyjnej porcjami dodawano naważkę borowodorku sodu (0,32 g, 8,39 mmol) w ciągu 30 minut. Całość mieszano przez 24 godziny w temperaturze pokojowej. Następnie, acetonitryl usunięto w wyparce i do pozostałości dodano 50 ml chlorku metylenu i 15 ml wody w celu usunięcia pozostałości kwasu octowego. Fazy rozdzielono, a fazę wodną ekstrahowano jeszcze 2 x 25 ml chlorku metylenu. Z połączonej fazy organicznej usunięto rozpuszczalnik w wyparce, a osad rekrytalizowano z układu chlorek metylenu/metanol. Otrzymany po rekrytalizacji osad oczyszczano dodatkowo metodą chromatografii kolumnowej (heksan/octan etylu = 18/1). Końcowy produkt otrzymano w postaci białego proszku (81%; t_{top} = 166-168°C).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz), δ ppm: 10,44 (s, 2H); 7,19 (d, J = 2,3 Hz, 2H); 6,82 (d, J = 2,2 Hz, 2H); 3,79 (dd, J = 28,4, 13,3 Hz, 4H); 2,68 (dd, J = 5,8, 3,2 Hz, 2H); 2,20 (s, 6H); 2,00 (d, J = 12,5 Hz, 2H); 1,79 (d, J = 7,7 Hz, 2H); 1,36 (s, 18H); 1,28 (s, 18); 1,18-1,05 (m, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz), δ ppm: 154,4; 140,2; 135,5; 123,5; 122,8; 121,3; 61,4; 58,7; 34,9; 34,1; 31,7; 29,6; 25,3; 22,6.

6.3.18 Synteza N,N'-bis(2-aminometylo-4,6-di-*tert*-butylofenylo)-N,N'-dimetylo-1,2-etylenodiaminy DAB2

Do dwuszyjnej kolby o pojemności 50 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne, wprowadzono 2,4-di-*tert*-butylofenol (2,06 g, 10 mmol), formalinę 0,88 ml, 11 mmol) i 8 ml wody. Otrzymaną mieszaninę doprowadzono do wrzenia. Oddzielnie, w buteleczce rozpuszczono N,N'-dimetyloetylenodiaminę (0,441 g, 5 mmol) w 1 ml metanolu. Uzyskany roztwór aminy wkroplono do mieszaniny reakcyjnej. Reakcję prowadzono 24 godziny pod refluksiem. Powstały osad odsączono na lejku ze spiekim. Surowy produkt

rekrytalizowano z układu chlorek metylenu/metanol i przesączono na gorąco. Produkt uzyskano w postaci białego proszku (79%; $t_{\text{top}} = 158^{\circ}\text{C}$).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz), δ ppm: 10,67 (s, 2H); 7,20 (d, $J = 2,3$ Hz, 2H); 6,80 (d, $J = 2,2$ Hz, 2H); 3,66 (s, 4H); 2,63 (s, 4H); 2,26 (s, 6H); 1,39 (s, 18H); 1,27 (s, 19H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz), δ ppm: 154,2; 140,5; 135,6; 123,3; 123,0; 121,0; 62,7; 53,8; 41,6; 34,9; 34,1; 31,7; 29,6.

6.3.19 Synteza N,N'-bis(2-aminometylo-4,6-di-*tert*-butylofenylo)piperazyny DAB3

Do dwuszyjnej kolby o pojemności 50 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne, wprowadzono 2,4-di-*tert*-butylofenol (2,06 g, 10 mmol), formalinę 0,88 ml, 11 mmol) i 8 ml wody. Otrzymaną mieszaninę doprowadzono do wrzenia. Oddzielnie, w 5 ml buteleczce rozpuszczono piperazynę (0,431 g, 5 mmol) w 1 ml metanolu. Uzyskany roztwór wkroplono do mieszaniny reakcyjnej. Reakcję prowadzono 24 godziny pod refluksiem. Powstały osad odsączono na lejku ze spiekim. Surowy produkt rekrytalizowano z układu chlorek metylenu/metanol i przesączono na gorąco. Produkt uzyskano w postaci białego proszku (88%; $t_{\text{top}} = 263\text{-}266^{\circ}\text{C}$ (w 253°C zmiana koloru na żółtą)).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz), δ ppm: 10,68 (s, 2H); 7,22 (d, $J = 2,3$ Hz, 2H); 6,82 (d, $J = 2,2$ Hz, 2H); 3,70 (s, 4H); 2,63 (d, $J = 221,3$ Hz, 8H); 1,41 (s, 18H); 1,27 (s, 18H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz), δ ppm: 154,0; 140,8; 135,6; 123,5; 123,1; 120,3; 62,0; 52,1; 34,9; 34,1; 31,7; 29,6.

6.3.20 Synteza N,N'-bis(3,5-di-*tert*-butylosalicylideno)-N,N'-dimetylo-1,2-fenylenodiaminy DAB4

Do dwuszyjnej kolby okrągłodennej o pojemności 25 ml zważono N,N'-dimetylo-1,2-fenylenodiaminę (0,73 g, 5,5 mmol) i rozpuszczono ją w 5 ml suchego THF. W osobnej kolbie, w 5 ml suchego THF rozpuszczono 2-bromometylo-4,6-di-*tert*-butylofenol (3,19 g, 11 mmol). Roztwór fenolu przeniesiono do roztworu aminy za pomocą stalowej kaniuli, przepłukując dodatkowo kolbę niewielką ilością suchego THF. W osobnej buteleczce, w 2 ml THF rozpuszczono 1,5 ml trietyloaminy i uzyskany roztwór wkroplono następnie do mieszaniny reakcyjnej. Reakcję prowadzono przez 2 godziny w temperaturze pokojowej, bez dostępu światła. Po tym czasie wytrącony osad odsączono na lejku ze spiekim i przemyto THF. Przesącz odparowano do sucha w wyparce. Pozostałość w kolbie rozpuszczono w chlorku metylenu i przemyto 3 x 30 ml solanki. Fazę organiczną suszono nad bezwodnym MgSO_4 , a następnie odparowano do sucha w wyparce. Surowy produkt oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej na SiO_2 (chlorek metylenu: metanol = 3:1). Produkt uzyskano w postaci białego proszku (49%, $t_{\text{top}} = 150\text{-}151^{\circ}\text{C}$).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz), δ ppm: 9,88 (s, 2H); 7,43 (d, $J = 2,2$ Hz, 2H); 7,02 (d, $J = 2,2$ Hz, 2H); 6,90 (s, 2H); 3,78 (s, 4H); 2,41 (m, 6H); 1,56 (s, 18H); 1,30 (s, 18H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz), δ ppm: 154,2; 148,1; 141,3; 135,5; 126,5; 125,0; 123,3; 122,8; 122,1; 60,9; 44,1; 35,7; 34,6; 31,3; 30,5.

6.4 Testy katalityczne

6.4.1 Reakcje epoksydów z cyklicznymi bezwodnikami kwasowymi

Testy katalityczne w reakcjach epoksydów z cyklicznymi bezwodnikami kwasowymi prowadzono w fiolkach o pojemności 2 ml. Przed użyciem, każdą fiolkę wygrzewano za pomocą opalarki pod próżnią i chłodzono w atmosferze argonu. Następnie fiolkę umieszczano w gloveboxie, w którym do fiolki wprowadzano w atmosferze argonu 2,5 mmol bezwodnika ftalowego, 10 μ mol odpowiedniego kompleksu chromu(III) oraz 10 μ mol DMAP, a następnie dodawano magnetyczny element mieszający i zamykano fiolkę zakrętką. Po wyjęciu z gloveboxa, fiolkę umieszczano w probówce Schlenka wypełnionej argonem i przy stałym przepływie argonu odkręcano. Probówkę zamykano gumową septą i do mieszaniny reakcyjnej, za pomocą szklanej strzykawki z igłą, dodawano suchy toluen (0,5 ml) oraz tlenek cykloheksanu (CHO; 2,5 mmol). Po ponownym zakręceniu fiolki w atmosferze argonu umieszczano ją w bloku grzewczym i ogrzewano do 110°C. Przygotowaną w ten sposób mieszaninę reakcyjną mieszano przez ustalony czas w zadanej temperaturze, a następnie natychmiast chłodzono w wodzie z lodem. Otrzymany surowy produkt rozpuszczano w chlorku metylenu, a następnie strącano za pomocą nadmiaru metanolu. Końcowe produkty suszono pod zmniejszonym ciśnieniem. Wszystkie produkty analizowano metodami GPC i ¹H-NMR.

6.4.2 Reakcje cykloaddycji ditlenku węgla do epoksydów

W szklanym reaktorze ciśnieniowym Büchi Tinyclave o pojemności 10 ml lub 25 ml, wyposażonym w magnetyczny element mieszający umieszczano katalizator w ilości 0,5 mol% (organokatalizator) lub 0,05 mol% (kompleks chromu(III)), epoksyd (0,6 ml w reaktorze o pojemności 10 ml lub 1,5 ml w reaktorze o pojemności 25 ml) oraz bifenył (5 mol% w stosunku do ilości użytego epoksydu jako wzorzec wewnętrzny). Reaktor uszczelniono i umieszczano w łaźni olejowej nagrzanej do odpowiedniej temperatury (80, 100, 120 lub 140°C), po czym wypełniano reaktor gazowym CO₂ pod odpowiednim ciśnieniem. Reagenty mieszano w zadanej temperaturze przy stałym dopływie CO₂ przez 2 godziny. Po upływie tego czasu reaktor wyjmowano z łaźni grzewczej, odcinano dopływ CO₂ i chłodzono mieszaninę poreakcyjną w łaźni wodnej, a następnie w wodzie z lodem. Po schłodzeniu, reaktor

zapowietrzano, a mieszaninę poreakcyjną rozpuszczano w 5-10 ml acetonu. Surowe mieszaniny reakcyjne analizowano metodą $^1\text{H-NMR}$. Cykliczne węglany z wybranych mieszanin poreakcyjnych izolowano metodą chromatografii kolumnowej.

7 Podsumowanie

1. Przeprowadzono szczegółową analizę literatury dotyczącej układów katalitycznych stosowanych w reakcjach kopolimeryzacji z otwarciem pierścienia z udziałem cyklicznych bezwodników kwasowych i związków epoksydowych oraz w reakcjach cykloaddycji ditlenku węgla do związków epoksydowych.

2. Zbadano aktywność katalityczną amino-bis(fenolanowych) kompleksów chromu(III) (**AB1-AB8**), które zsyntezowane były w ramach wcześniejszych prac badawczych przeprowadzonych w Katedrze Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego WCh PRz. Testy katalityczne prowadzono w modelowej reakcji ROCOP, w której substratami były bezwodnik ftalowy i tlenek cykloheksenu. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że wszystkie przebadane amino-bis(fenolanowe) kompleksy chromu(III) wykazywały aktywność katalityczną w przedmiotowej reakcji po ich zastosowaniu z dodatkiem równomolowej ilości odpowiedniej zasady Lewisa, np. DMAP. Analizując wpływ struktury podstawników w donorowej grupie wiszącej (R_1-X) i w pierścieniach fenolanowych (R_2) na aktywność katalityczną poszczególnych kompleksów zauważono, że układy katalityczne złożone z kompleksów **AB4** i **AB8**, które zawierają grupy (metoksy)metylenowe charakteryzują się wyższą aktywnością katalityczną, niż kompleksy **AB1** i **AB7** z grupami (dimetyloamino)metylenowymi. Ponadto, zamiana alifatycznych fragmentów R_1-X (kompleksy **AB4**, **AB1**), na heterocykliczne grupy – tetrahydrofurfurylową (**AB8**) i pirydylową (**AB7**) – skutkowała obniżeniem aktywności katalitycznej. Kompleksy zawierające w swojej strukturze ligandy typu [ONNO] (**AB1-AB3** i **AB7**) umożliwiły uzyskanie poliestrów o większych masach cząsteczkowych w porównaniu do mas produktów otrzymywanych dla kompleksów

z ligandami typu [ONOO] (**AB4-AB6** i **AB8**), zawierającymi analogiczne podstawniki w pierścieniach fenolanowych. Uzyskanie liniowej korelacji pomiędzy masą molową powstającego polimeru, a konwersją PA stanowiło dowód kontrolowanego przebiegu kopolimeryzacji pomiędzy CHO i PA w obecności dwuskładnikowych układów katalitycznych złożonych z amino-bis(fenolanowych) kompleksów chromu(III) i DMAP. Najaktywniejszy z badanych kompleksów, związek **AB3** ($R_1-X = CH_2N(CH_3)_2$ i $R_2 = F$), pozwolił na ilościową polimeryzację równomolowych mieszanin bezwodnika ftalowego i różnych epoksydów w czasie 240 min, kiedy reakcje prowadzono w toluenie w 110°C, przy początkowym stosunku molowym $[PA]_0:[epoksyd]_0:[Cr]:[DMAP] = 250:250:1:1$. W obecności kompleksu **AB3**, w reakcjach bezwodnika ftalowego z różnymi związkami epoksydowymi, można było otrzymać naprzemienne poli(ftalany alkilenowe), które charakteryzowały się liczbowo

średnimi masami molowymi (M_n) do 20,6 kg/mol, wąskimi rozkładami mas oraz temperaturami zeszklenia (T_g) w zakresie od 47,7 do 141,8°C.

3. Zsyntezowano serię siedmiu dodatkowo sfunkcjonalizowanych salphenowych zasad Schiffa. Trzy z nich, związki **S1-S3**, były symetrycznie podstawionymi ligandami, które zawierały w swojej strukturze po dwie funkcje chlorków pirydyniowych, 2,6-dimetylopirydyniowych i 4-(dimetyloamino)pirydyniowych. Kolejne dwa związki, **S4** i **S5**, zawierały w swojej strukturze pojedyncze funkcje chlorku pirydyniowego oraz aminy trzeciorzędowej, wywodzące się z DMAP. Pozostałe dwie pochodne, związki **S6** i **S7**, były symetrycznie podstawionymi zasadami Schiffa typu salphen zawierającymi odpowiednio funkcje bromków i jodków 4-(dimetyloamino)pirydyniowych. Ligandy salphenowe (**S1-S5**) wykorzystano następnie do syntezy odpowiednich kompleksów chromu(III). Obie grupy zsyntezowanych pochodnych salphenowych (ligandy i kompleksy) przebadano w charakterze samodzielnych katalizatorów w modelowych reakcjach cykloaddycji CO₂ do związków epoksydowych.

4. Przeprowadzone testy katalityczne z wykorzystaniem ligandów **S1-S5** i ich kompleksów chromu(III) **CrS1-CrS5** w reakcji cykloaddycji ditlenku węgla do eteru fenyloowo-glicydyłowego wykazały zdecydowanie wyższą aktywność katalityczną kompleksów w porównaniu z odpowiednimi ligandami. W zastosowanych warunkach reakcji zarówno kompleksy, jak i część ligandów gwarantowała selektywną przemianę substratów w kierunku cyklicznego węglanu. Najaktywniejszy z kompleksów, niesymetrycznie podstawiony kompleks **CrS4**, zawierający w swojej strukturze pojedynczą jednostkę soli 4-(dimetyloamino)pirydyniowej już przy stężeniu katalizatora 0,05 mol% umożliwił uzyskanie 71% konwersji PGE w dwugodzinnym eksperymencie przeprowadzonym w temperaturze 120°C, przy ciśnieniu CO₂ 2 bar, (TOF = 700 h⁻¹). Katalizator ten wykorzystano również w reakcjach z dziesięcioma innymi terminalnymi epoksydami, obserwując w większości badanych przypadków wysoką aktywność katalityczną i selektywną przemianę substratów w kierunku odpowiednich cyklicznych węglanów (TOF = 220-5045 h⁻¹). Kompleks **CrS4** okazał się być nieaktywnym katalitycznie w reakcji CO₂ z eterem allilowo-glicydyłowym.

5. Przeprowadzone oddzielnie testy katalityczne z udziałem zasad Schiffa typu salphen z funkcjami soli pirydyniowych (**S1-S7**) potwierdziły ich organokatalityczną aktywność w reakcji cykloaddycji ditlenku węgla do epichlorohydryny. Po zmianie wyjściowych warunków reakcji, najaktywniejszym z przebadanych organokatalizatorów okazał się być związek **S3**, zawierający w swojej strukturze dwie jednostki chlorku 4-(dimetyloamino)pirydyniowego (TOF = 78 h⁻¹). W zoptymalizowanych warunkach reakcji (0,5 mol% kat., 120°C, 2 bar CO₂, 2 h) umożliwiał 83% konwersję epichlorohydryny do

odpowiedniego cyklicznego węglanu. Zastąpienie jonów chlorkowych w soli pirydyniowej jonami bromkowymi (związek **S6**) poprawiło nieznacznie aktywność katalityczną organokatalizatora salphenowego ($\text{TOF} = 79 \text{ h}^{-1}$) w stosunku do związku **S3**. Takiej poprawy aktywności organokatalitycznej nie zaobserwowano dla związku **S7** z funkcjami jodków 4-(dimetyloamino)pirydyniowych. Aktywność organokatalizatora **S3** wzrastała wyraźnie ze wzrostem ciśnienia CO_2 z 2 do 6 bar. Związek **S3** przebadano również w charakterze organokatalizatora w reakcjach z ośmioma innymi epoksydami. Wykazywał on aktywność względem wszystkich terminalnych epoksydów użytych w badaniach, które selektywnie były przekształcane w odpowiednie cykliczne węglany, natomiast był nieaktywny katalitycznie w reakcjach z udziałem tzw. wewnętrznych związków epoksydowych, takich jak tlenek cykloheksenu i tlenek limonenu.

6. Zsyntezowano również cztery ligandy typu salan **DAB1-DAB4**, będące pochodnymi N,N'-dimetyloetylenodiaminy, piperazyny, 1,2-cykloheksylodiaminy i 1,2-fenilenodiaminy, które wstępnie przetestowano w charakterze organokatalizatorów w warunkach analogicznych jak dla związków **S1-S7**. Związki te okazały się jednak całkowicie nieaktywne w zastosowanych warunkach reakcji.

8 Literatura

1. <https://www.scopus.com> (dostęp z dnia 26.05.2025).
2. K. Weissmermel, H.-J. Arpe, „Industrial Organic Chemistry”, **2003**, Wiley-VCH, Weinheim.
3. D. Kahlich, U. Wiechern, J. Lindner "Propylene Oxide", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, **2002**, Wiley-VCH, Weinheim.
4. W. R. Thiel, *J. Mol. Cat. A: Chemical.*, **1997**, 117, 449-454.
5. D. Taber, "Selective reactions of Alkenes", Organic Synthesis: State of the Art 2005-2007, **2008**, John Wiley & Sons, Inc.
6. P. D. Bartlett, *Rec. Chem. Prog.*, **1950**, 11, 47-51.
7. R. A. Johnson, K. B. Sharpless, *Compr. Org. Synth.*, **1991**, 7, 389-436.
8. T. Katsuki, V. S. Martin, *Org. React.*, **1996**, 48, 1-300.
9. D. J. Berrisford, C. Bolm, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2003**, 95, 1059-1070.
10. W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 2801-2803.
11. E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 7063.
12. R. Irie, K. Noda, Y. Ito, N. Matsumoto, T. Katsuki, *Tetrahedron*, **1991**, 2, 481-494.
13. W. Zhang, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 7, 2296-2298.
14. J. F. Larrow, E. N. Jacobsen, Y. Gao, Y. Hong, X. Nie, C. M. Zepp, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 7, 1939-1942.
15. B. D. Brandes, E. N. Jacobsen, *Tetrahedron*, **1997**, 8, 3927-3933.
16. M. B. Smith, J. March, Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure, **2007**, John Wiley & Sons, Inc.
17. G. Sienel, R. Rieth, K. T. Rowbottom, "Epoxides", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, **2000**, Wiley-VCH, Weinheim.
18. P. M. Lorz, F. K. Towae, W. Enke, "Phthalic Acid and Derivatives", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, **2007**, Wiley-VCH, Weinheim.
19. K. Lohbeck, H. Haferkorn, W. Fuhrmann, N. Fedtke. "Maleic and Fumaric Acids", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, **2000** Wiley-VCH, Weinheim.
20. F. Röhrscheid, "Carboxylic Acids, Aromatic", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, **2012**, Wiley-VCH, Weinheim.
21. Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-2022., United States Environmental Protection Agency. 2022, <https://www.epa.gov/ghgemissions/inventory-us-greenhouse-gas-emissions-and-sinks-1990-2022> (dostęp z dnia 26.05.2025).

22. Trends in Atmospheric Carbon Dioxide., Global Monitoring Laboratory and Earth System Research Laboratory, 2022, <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/mlo.html#mlo> (dostęp z dnia 26.05.2025).
23. Four key climate change indicators break records in 2021., World Meteorological Organization, 2022, <https://wmo.int/media/news/four-key-climate-change-indicators-break-records-2021> (dostęp z dnia 26.05.2025).
24. C. P. Kelley, S. Mohtadi, M. A. Cane, R. Seager, Y. Kushnir, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2015**, 112, 3241-3246.
25. Carbon accounting, *Nat. Clim. Chang.*, **2016**, 6, 975.
26. B. Ray, S. R. Churipard, S. C. Peter, *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9, 26498-26527.
27. A. Cherevotan, J. Raj, S. C. Peter, *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9, 27271-27303.
28. S. Roy, A. Cherevotan, S. C. Peter, *ACS Energy. Lett.*, **2018**, 3, 1938-1966.
29. [https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Formula = CO2&NoIon = on&Units = SI&cTG = on&cTR = on](https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Formula=CO2&NoIon=on&Units=SI&cTG=on&cTR=on) (dostęp z dnia 26.05.2025).
30. D. Bagchi, J. Raj, A. K. Singh, A. Cherevotan, S. Roy, K. S. Manoj, C. P. Vinod, S. C. Peter, *Adv. Mater.*, **2022**, 34, 2109426.
31. R. Das, K. Das, S. R. Churipard, S. C. Peter, *Chem. Commun.*, **2022**, 58, 6638-6641.
32. A. Cherevotan, J. Raj, L. Dheer, S. Roy, S. Sarkar, R. Das, C. P. Vinod, S. Xu, P. Wells, U. V. Waghmare, S. C. Peter, *ACS Energy Lett.*, **2021**, 6, 509-516.
33. A. Cherevotan, B. Ray, A. Yadav, D. Bagchi, A. K. Singh, M. Riyaz, S. R. Churipard, V. Naral, K. Kaur, U. K. Gautam, C. P. Vinod, S. C. Peter, *J. Mater. Chem. A*, **2022**, 10, 18354-18362.
34. S. Sarkar, J. Raj, D. Bagchi, A. Cherevotan, C. P. Vinod, S. C. Peter, *EES Catal.*, **2023**, 1, 162-170.
35. R. Das, K. Das, B. Ray, C. P. Vinod, S. C. Peter, *Energy Environ. Sci.*, **2022**, 15, 1967-1976.
36. K. Das, R. Das, M. Riyaz, A. Parui, D. Bagchi, A. K. Singh, A. K. Singh, C. P. Vinod, S. C. Peter, *Adv. Mater.*, **2023**, 35, 2205994.
37. R. Das, S. Sarkar, R. Kumar, S. D. Ramarao, A. Cherevotan, M. Jasil, C. P. Vinod, A. K. Singh, S. C. Peter, *ACS Catal.*, **2022**, 12, 687-697.
38. A. Cherevotan, B. Ray, S. R. Churipard, K. Kaur, U. K. Gautam, C. P. Vinod, S. C. Peter, *Appl. Catal. B*, **2022**, 317, 121692.
39. D. Goud, S. R. Churipard, D. Bagchi, A. K. Singh, M. Riyaz, C. P. Vinod, S. C. Peter, *ACS Catal.*, **2022**, 12, 11118-11128.
40. D. Goud, R. Gupta, R. Maligal-Ganesh, S. C. Peter, *ACS Catal.*, **2020**, 10, 14258-14282.

41. R. Das, R. Paul, A. Parui, A. Shrotri, C. Atzori, K. A. Lomachenko, A. K. Singh, J. Mondal, S. C. Peter, *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145, 422-435.
42. S. Chakraborty, R. Das, M. Riyaz, K. Das, A. K. Singh, D. Bagchi, C. P. Vinod, S. C. Peter, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62, e202216613.
43. A. W. Kleij, M. North, A. Urakawa, *ChemSusChem*, **2017**, 10, 1036-1038.
44. G.-W. Yang, R. Xie, Y.-Y. Zhang, C.-K. Xu, G.-P. Wu, *Chem. Rev.*, **2024**, 124, 21, 12305-12380.
45. V. Mishra, S. C. Peter, *Chem. Cat.*, **2024**, 4, 100796.
46. P. Shyeni, Z. Yunqing, C. Romain, R. Brooks, P.K. Saini, C.K. Williams, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 6459-6479.
47. J.M. Longo, M.J. Sanford, G.W. Coates, *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 15167-15197.
48. X. Yu, J. Jia, S. Xu, K.U. Lao, M.J. Sanford, R.K. Ramakrishnan, S.I. Nazarenko, T.R. Hoye, G.W. Coates, R.A. DiStasio, Jr. *Nat. Commun.*, **2018**, 9, 2880.
49. A. Buchard, M. R. Kember, C. K. Williams, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 141-163.
50. L. Jie, R. Bai-Hao, C. Shi-Yu, H. Guang-Hui, L. Ye, R. Wei-Min, Z. Hui, L. Xiao-Bing, *ACS Catal.*, **2019**, 9, 3, 1915-1922.
51. R.F. Fischer, *J. Polym. Sci.*, **1960**, 44, 155-172.
52. T. Tsuruta, K. Matsuura, S. Inoue, *Macromol. Chem. Phys.*, **1964**, 75, 211-214.
53. S. Inoue, K. Kitamura, T. Tsuruta, *Macromol. Chem. Phys.*, **1969**, 126, 250-265.
54. V. Schwenk, K. Gulbins, M. Roth, G. Benzing, R. Maysenholder and K. Hamann, *Macromol. Chem. Phys.*, **1962**, 51, 53-69.
55. T. Aida, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 1358-1364.
56. R.C. Jeske, A.M. DiCiccio, G.W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 11330-11331.
57. A.M. DiCiccio, G.W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 10724-10727.
58. S. Huijser, E.H. Nejad, R. Sablong, C. de Jong, C.E. Koning, R. Duchateau, *Macromolecules*, **2011**, 44, 1132-1139.
59. J. Li, Y. Liu, W.-M. Ren, X.-B. Lu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 11493-11496.
60. M. Peters, B. Kohler, W.; Leitner, W. Kuckshinrichs, P. Markewitz, T. E. Muller, *ChemSusChem*, **2011**, 4, 1216.
61. B. Liu, L. Chen, M. Zhang, A. Yu, *Macromol. Rapid Commun.*, **2002**, 23, 881.
62. C. E. Koning, R. J. Sablong, E. H. Nejad, R. Duchateau, P. Buijsen, *Prog. Org. Coatings*, **2013**, 76, 1704.
63. CO2 based plastics and Polymers, http://www.novomer.com/?action5tech_overview2014 (dostęp z dnia 26.05.2025).
64. S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, *J. Poly. Sci. B*, **1969**, 7, 287-292.

65. D. J. Darensbourg, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2388-2410.
66. Y. Wang, D. J. Darensbourg, *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, 372, 85-100.
67. C. Kozak, K. Ambrose, T. Anderson, *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, 376, 565-587.
68. Y. Meng, L. Lin, M. Xiao, S. Wang, A. Smith, L. Sun, Y. Xu, *Prog. Polym. Sci.*, **2018**, 80, 163-182.
69. J.A. Castro-Osma, K. J. Lamb, M. North, *ACS Catal.*, **2016**, 6, 8, 5012-5025.
70. T. Sakakura, K. Kohno, *Chem. Commun.*, **2009**, 1312-1330.
71. C. Beattie, M. North and P. Villuendas, *Molecules*, **2011**, 16, 3420-3432.
72. J. H. Clements, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, 42, 663-674.
73. B. Schaffner, F. Schaffner, S. P. Verevkin, A. Borner, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 4554-4581.
74. J. Langanke, A. Wolf, J. Hofmann, K. Bohm, M. A. Subhani, T. E. Muller, W. Leitner, C. Gurtler, *Green Chem.*, **2014**, 16, 1865-1870.
75. M. Alves, B. Grignard, R. Mereau, C. Jerome, T. Tassaing, C. Detrembleur, *Catal. Sci. Technol.*, **2017**, 7, 2651-2684.
76. R. R. Shaikh, S. Pornpraprom, V. D'Elia, *ACS Catal.*, **2018**, 8, 419-450.
77. A. J. Kamphuis, F. Picchioni, P. P. Pescarmona, *Green Chem.*, **2019**, 21, 406-448.
78. L. Guo, K. J. Lamb, M. North, *Green Chem.*, **2021**, 23, 77-118.
79. B. Altava, F.G. Cirujano, E. García-Verdugo, *Catalysts*, **2023**, 13, 1441.
80. T. Yana, H. Liua, Z.X. Zenga, W.G. Pan, *J. CO₂ Util.*, **2023**, 68, 102355.
81. H. Liua, X.L. Changa, T. Yana, W.G. Pan, *Nano Energy*, **2025**, 135, 110596.
82. S. L. Suib (Editor), *New and Future Developments in Catalysis: Activation of Carbon Dioxide*, **2013**, Elsevier, Amsterdam.
83. E.H. Nejad, C.G.W. Van Melis, T.J. Vermeer, C.E. Koning, R. Duchateau, *Macromolecules*, **2012**, 45, 1770-1776.
84. D.J. Darensbourg, R.R. Poland, C. Escobedo, *Macromolecules*, **2012**, 45, 2242-2248.
85. M.E. Fieser, M.J. Sanford, L.A. Mitchell, C.R. Dunbar, M. Mandal, N.J. Van Zee, D.M. Urness, C.J. Cramer, G.W. Coates, W.B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 15222-15231.
86. J.Y. Jeon, S.C. Eo, J.K. Varghese, B.Y. Lee, *Beilstein, J. Org. Chem.*, **2014**, 10, 1787-1795.
87. B.A. Abel, C.A.L. Lidston, G.W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141, 12760-12769.
88. A. J. Plajer, C. K. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61, e202104495.
89. D. J. Darensbourg, *Green Chem.*, **2019**, 21, 2214-2223.
90. J. W. Comerford, I. D. V. Ingram, M. North, X. Wu, *Green Chem.*, **2015**, 17, 1966-1987.
91. F. Della Monica, A. W. Kleij, *Catal. Sci. Technol.*, **2020**, 10, 3483-3501.
92. M. North, R. Pasquale, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 2946-2948.

93. J. Martínez, J. A. Castro-Osma, A. Earlam, C. Alonso-Moreno, A. Otero, A. Lara-Sánchez, M. North, A. Rodríguez-Diéguez, *Chem.-Eur. J.*, **2015**, 21, 9850-9862.
94. J. A. Castro-Osma, M. North, W. K. Offermans, W. Leitner, T. E. Müller, *ChemSusChem*, **2016**, 9, 791-794.
95. M. H. Anthofer, M. E. Wilhelm, M. Cokoja, I. I. E. Markovits, A. Pöthig, J. Mink, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, 4, 1749-1758.
96. J. Huang, J. C. Worch, A. P. Dove, O. Coulembier, *ChemSusChem*, **2020**, 13, 469-487.
97. K. Kiatkittipong, M. A. A. M. Shukri, W. Kiatkittipong, J. W. Lim, P. L. Show, M. K. Lam, S. Assabumrungrat, *Processes*, **2020**, 8, 548.
98. D. J. Darensbourg, S. J. Lewis, J. L. Rodgers, J. C. Yarbrough, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 581-589.
99. C. Beattie, M. North, P. Villuendas, C. Young, *J. Org. Chem.*, **2013**, 78, 419-426.
100. S. Ye, S. Wang, L. Lin, M. Xiao, Y. Meng, *Adv. Ind. and Eng. Poly. Res.*, **2019**, 2, 143-160.
101. C. Villiers, J. P. Dognon, R. Pollet, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 3465-3468.
102. A. H. Liu, Y. L. Dang, H. Zhou, J. J. Zhang, X. B. Lu, *ChemCatChem*, **2018**, 10, 2686-2692.
103. W. Seong, H. Hahm, S. Kim, J. Park, K. A. Abboud, S. Hong, *Molecules*, **2021**, 26, 4097.
104. R.C. Jeske, J.M. Rowley, G.W. Coates, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 6041-6044.
105. N.D. Harrold, Y. Li, M.H. Chisholm, *Macromolecules*, **2013**, 46, 692-698.
106. S. Shaw, J. D. White, *Chem. Rev.*, **2019**, 119, 16, 9381-9426.
107. A. Decortes, A. M. Castilla, A. W. Kleij, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 9822-9837.
108. M. Proverbio, N. Galotto, S. Losio, I. Tritto, L. Boggioni, *Polymers*, **2019**, 11, 1222.
109. Y. Hiranoi, K. Nakano, Beilstein *J. Org. Chem.*, **2018**, 14, 2779-2788.
110. K. Bester, A. Bukowska, B. Myśliwiec, K. Hus, D. Tomczyk, P. Urbaniak, W. Bukowski, *Polym. Chem.*, **2018**, 9, 2147-2156.
111. D. Shi, L. Li, Y. Wen, Q. Yanga, Z. Duana, *Polym. Int.*, **2020**, 69, 513-518.
112. G. A. Bhat, D. J. Darensbourg, *Coord. Chem. Rev.*, **2023**, 492, 215277.
113. N. J. Van Zee, M. J. Sanford, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 2755-2761.
114. F. Santulli, I. Grimaldi, D. Pappalardo, M. Lamberti, M. Mazzeo, *Int. J. Mol. Sci.*, **2023**, 24, 10052.
115. R. L. Duan, C. Y. Hu, Z. Q. Sun, H. Zhang, X. Pang, X. S. Chen, *Green Chem.*, **2019**, 21, 4723-4731.

116. Y. H. Seo, Y. B. Hyun, H. J. Lee, H. C. Lee, J. H. Lee, S. M. Jeong, B. Y. Lee, *Macromol. Res.*, **2021**, 29, 855-863.
117. W. Lindeboom, D. A. X. Fraser, C. B. Durr, C. K. Williams, *Chem. Eur. J.*, **2021**, 27, 12224-12231.
118. A. J. Plajer, C. K. Williams, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2021**, 60, 13372-13379.
119. F. de la Cruz-Martínez, M. Martínez de Sarasa Buchaca, A. del Campo-Balguerías, J. Fernández-Baeza, L. F. Sánchez-Barba, A. Garcés, C. Alonso-Moreno, J. A. Castro-Osma, Agustín Lara-Sánchez, *Polymers*, **2021**, 13, 1651.
120. X.-L. Chen, B. Wang, L. Pan, Y.-S. Li, *Macromolecules*, **2022**, 55, 3502-3512.
121. S. S. Roy, S. Sarkar, P. K. Sudhadevi Antharjanam, D. Chakraborty, *Eur. J. Org. Chem.*, **2023**, 26, e202300371.
122. M.-L. Lin, C.-Y. Tsai, *Inorg. Chem.*, **2023**, 62, 12298-12307.
123. S. Russo, F. Isnard, C. Costabile, M. Lamberti, M. Mazzeo, *ChemCatChem*, **2024**, 16, e202400508.
124. M. Reiter, S. Vagin, A. Kronast, C. Jandl, B. Rieger, B. *Chem. Sci.*, **2017**, 8, 1876-1882.
125. X. Liao, F.-C. Cui, J.-H. He, W.-M. Ren, X.-B. Lu, Y.-T. Zhang, *Chem. Sci.*, **2022**, 13, 6283-6290.
126. J. Deng, M. Ratanasak, Y. Sako, H. Tokuda, C. Maeda, J.-Y. Hasegawa, K. Nozaki, T. Ema, *Chem Sci.*, **2020**, 11, 5669-5675.
127. A. C. Deacy, C. B. Durr, J. A. Garden, A. J. P. White, C. K. Williams, *Inorg. Chem.*, **2018**, 57, 15575-15583.
128. R. L. Paddock, S. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 11498-11499.
129. X. B. Lu, R. He, C. X. Bai, *J. Mol. Catal. A*, **2002**, 186, 1-11.
130. X.-B. Lu, Y.-J. Zhang, K. Jin, L.-M. Luo, H. Wang, *J. Catal.*, **2004**, 227, 537-541.
131. R. L. Paddock, S. T. Nguyen, *Chem. Commun.*, **2004**, 1622-1623.
132. A. Berkessel, M. Brandenburg, *Org. Lett.*, **2006**, 8, 20, 4401-4404.
133. Y. Huang, H. Jing, T. Chang, P. Yan, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2008**, 19, 1947-1953.
134. J. Meléndez, M. North, R. Pasquale, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 3323-3326.
135. X. Zhang, Y. B. Jia, X.-B. Lu, B. Li, H. Wang, L. Ch. Sun, *Tetrahedron Letters*, **2008**, 49, 6589-6592.
136. T. Chang, L. Jin, H. Jing, *ChemCatChem*, **2009**, 1, 379-383.
137. Y. A. Rulev, Z. Gugkaeva, V. I. Maleev, M. North, Y. N. Belokon, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2015**, 11, 1614-1623.
138. A. Decortes, M. M. Belmonte, J. Benet, W. Kleij, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 4580-4582.

139. A. Decortes, A. W. Kleij, *ChemCatChem*, **2011**, 3, 831-834.
140. M. V. Escarcega-Bobadilla, M. M. Belmonte, E. Martin, E. C. Escudero-Adan, A. W. Kleij, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 2641-2648.
141. X. Wu, M. North, *ChemSusChem*, **2017**, 10, 74-78.
142. N. Laiwattanapaisarn, A. Virachotikul, K. Phomphrai, *Dalton Trans.*, **2021**, 50, 11039-11048.
143. V. Aomchad, S. Del Gobbo, P. Yingcharoen, A. Poater, V. D'Elia, *Catal. Today*, **2021**, 375, 324-334.
144. H.-J. Tsai, Y.-C. Su, G.-L. Liu, B.-T. Ko, *Organometallics*, **2022**, 41, 594-605.
145. W. J. Kruper, D. D. Dellar, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 725-727.
146. P. Li, Z. Cao, *Organometallics*, **2018**, 37, 406-414.
147. T. Ema, Y. Miyazaki, S. Koyama, Y. Yano, T. Sakai, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 4489-4491.
148. T. Ema, Y. Miyazaki, J. Shimonishi, C. Maeda, J. Y. Hasegawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 15270-15279.
149. C. Maeda, J. Shimonishi, R. Miyazaki, J. Y. Hasegawa, T. Ema, *Chem-Eur. J.*, **2016**, 22, 6556-6563.
150. C. Maeda, S. Sasaki, T. Ema, *ChemCatChem*, **2017**, 9, 946-949.
151. H. Ullah, B. Mousavi, H. A. Younus, Z. A. K. Khattak, S. Chaemchuen, S. Suleman, F. Verpoort, *Commun. Chem.*, **2019**, 2, 42-49.
152. W. Y. Song, Q. Liu, Q. Bu, D. Wei, B. Dai, N. Liu, *Organometallics*, **2020**, 39, 3546-3561.
153. H. Ullah, B. Mousavi, H. A. Younus, Z. A. K. Khattak, S. Suleman, M. T. Jan, B. Yu, S. Chaemchuen, F. Verpoort, *J. Catal.*, **2019**, 377, 190-198.
154. D. O. Meléndez, A. Lara-Sánchez, J. Martínez, X. Wu, A. Otero, J. A. Castro-Osma, M. North, R. S. Rojas, *ChemCatChem*, **2018**, 10, 2271-2277.
155. Z. Zhao, J. Qin, C. Zhang, Y. Wang, D. Yuan, Y. Yao, *Inorg. Chem.*, **2017**, 56, 4568-4575.
156. J. Cheng, C. Lu, B. Zhao, *New J. Chem.*, **2021**, 45, 13096-13103.
157. J. Martínez, J. Fernández-Baeza, L. F. Sánchez-Barba, J. A. Castro-Osma, A. Lara-Sánchez, A. Otero, *ChemSusChem*, **2017**, 10, 2886-2890.
158. J. Tharun, K. R. Roshan, A. C. Kathalikkattil, D. H. Kang, H. M. Ryu, D. W. Park, *RSC Adv.*, **2014**, 40, 41266-41270.
159. V. D'Elia, H. Zwicknagl, O. Reiser, *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, 3262-3265.
160. T. Marcelli H. Hiemstra, *Synthesis*, **2010**, 1229-1279.

161. M. Toda, A. Takagaki, M. Okamura, J. N. Kondo, S. Hayashi, K. Domen, M. Hara, *Nature*, **2005**, 438, 178.
162. S. Mukherjee, J. W. Yang, S. Hoffmann, B. List, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 5471-5569.
163. S. Bertelsen, K. A. Jørgensen, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 2178-2189.
164. The Nobel Prize in Chemistry 2021, NobelPrize.org., <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2021/summary/> (dostęp z dnia 26.05.2025).
165. M. North, R. Pasquale, C. Young, *Green Chem.*, **2010**, 12, 1514-1539.
166. X. Cai, J. L. Zheng, J. Wärnå, T. Salmi, B. Taouk, S. Leveneur, *Chem. Eng. J.*, **2017**, 313, 1168-1183.
167. K. M. Doll, S. C. Cermak, J. A. Kenar, E. L. Walter, T. A. Isbell, *Ind. Crops. Prod.*, **2017**, 104, 269-277.
168. Y. Kumatabara, M. Okada, S. Shirakawa, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2017**, 5, 7295-7301.
169. J. Peng, S. Wang, H. J. Yang, B. Ban, Z. Wei, L. Wang, B. Lei, *Fuel*, **2018**, 224, 481-488.
170. M. Hong, Y. Kim, H. Kim, H. J. Cho, M. H. Baik, Y. Kim, *J. Org. Chem.*, **2018**, 83, 9370-9380.
171. F. Liu, Y. Gu, P. Zhao, J. Gao, M. Liu, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2019**, 7, 5940-5945.
172. M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, *Chem. Rev.*, **2013**, 114, 1709-1742.
173. H. Büttner, J. Steinbauer, C. Wulf, M. Dindaroglu, H. G. Schmalz, T. Werner, *ChemSusChem*, **2017**, 10, 1076-1079.
174. Y. Toda, Y. Komiyama, H. Esaki, K. Fukushima, H. Suga, *J. Org. Chem.*, **2019**, 84, 15578-15589.
175. Z. Zhang, F. Fan, H. Xing, Q. Yang, Z. Bao, Q. Ren, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2017**, 5, 2841-2846.
176. A. Rostami, M. Mahmoodabadi, A. Hossein Ebrahimi, H. Khosravi, A. Al-Harrasi, *ChemSusChem*, **2018**, 11, 4262-4268.
177. T. Wang, D. Zheng, Y. Ma, J. Guo, Z. He, B. Ma, L. Liu, T. Ren, L. Wang, J. Zhang, *J. CO₂ Util.*, **2017**, 22, 44-52.
178. F. Xu, W. Cheng, X. Yao, J. Sun, W. Sun, S. Zhang, *Catal. Letters*, **2017**, 147, 1654-1664.
179. J. A. Castro-Osma, J. Martínez, F. De La Cruz-Martínez, M. P. Caballero, J. Fernández-Baeza, J. Rodríguez-López, A. Otero, A. Lara-Sánchez, J. Tejeda, *Catal. Sci. Technol.*, **2018**, 8, 1981-1987.

180. T. Wang, X. Zhu, L. Mao, Y. Liu, T. Ren, L. Wang, J. Zhang, *J. Mol. Liq.*, **2019**, 296, 111936.
181. S. Yue, Q. Song, S. Zang, G. Deng, J. Li, *Aust. J. Chem.*, **2018**, 71, 407-415.
182. Q. Y. Liu, L. Shi, N. Liu, *J. Chem. Res.*, **2019**, 48, 248-256.
183. Y. Li, B. Dominelli, R. M. Reich, B. Liu, F. E. Kühn, *Catal. Commun.*, **2019**, 124, 118-122.
184. Y. Ma, C. Chen, T. Wang, J. Zhang, J. J. Wu, X. Liu, T. Ren, L. Wang, J. Zhang, *Appl. Catal. Gen.*, **2017**, 547, 265-273.
185. T. Wang, D. Zheng, J. Zhang, B. Fan, Y. Ma, T. Ren, L. Wang, J. Zhang, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2018**, 6, 2574-2582.
186. D. Zheng, T. Wang, X. Zhu, C. Chen, T. Ren, L. Wang, J. Zhang, *Mol. Syst. Des. Eng.*, **2018**, 3, 348-356.
187. C. Chen, Y. Ma, D. Zheng, J. Zhang, T. Ren, L. Wang, J. Zhang, *Tetrahedron*, **2018**, 74, 1776-1784.
188. J. Zhang, X. Zhu, Y. Zhang, F. Liu, T. Ren, L. Wang, J. Zhang, *J. CO₂ Util.*, **2019**, 34, 422-429.
189. T. Wang, Y. Ma, J. Jiang, X. Zhu, B. Fan, G. Yu, N. Li, S. Wang, T. Ren, L. Wang, J. Zhang, *J. Mol. Liq.*, **2019**, 293, 111479.
190. J. Zhang, X. Zhu, B. Fan, J. Guo, P. Ning, T. Ren, L. Wang, J. Zhang, *Mol. Catal.*, **2019**, 466, 37-45.
191. V. B. Saptal, B. M. Bhanage, *ChemSusChem*, **2017**, 10, 1145-1151.
192. T. Hirose, S. Qu, K. Kodama, X. Wang, *J. CO₂ Util.*, **2018**, 24, 261-265.
193. L. Ji, Z. Luo, Y. Zhang, R. Wang, Y. Ji, F. Xia, G. Gao, *Mol. Catal.*, **2018**, 446, 124-130.
194. R. B. Mujmule, M. P. Raghav Rao, P. V. Rathod, V. G. Deonikar, A. A. Chaugule, H. Kim, *J. CO₂ Util.*, **2019**, 33, 284-291.
195. W. Li, W. Cheng, X. Yang, Q. Su, L. Dong, P. Zhang, Y. Yi, B. Li S. Zhang, *Chin. J. Chem.*, **2018**, 36, 293-298.
196. N. Aoyagi, Y. Furusho, T. Endo, *Tetrahedron*, **2019**, 75, 130781.
197. H. S. Seo, H. J. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2019**, 40, 169-172.
198. N. Aoyagi, Y. Furusho, T. Endo, *Synthesis*, **2020**, 52, 150-158.
199. N. Liu, Y. F. Xie, C. Wang, S. J. Li, D. Wei, M. Li, B. Dai, *ACS Catal.*, **2018**, 8, 9945-9957.
200. Y. D. Li, D. X. Cui, J. C. Zhu, P. Huang, Z. Tian, Y. Y. Jia, P. A. Wang, *Green Chem.*, **2019**, 21, 5231-5237.

201. M. Liu, X. Wang, Y. Jiang, J. Sun, M. Arai, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **2019**, 61, 214-269.
202. J. Sun, S. Zhang, W. Cheng, J. Ren, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 3588-3591.
203. J. Sun, J. Ren, S. Zhang, W. Cheng, *Tetrahedron Lett.*, **2009**, 50, 423-426.
204. L. Guo, C. Wang, X. Luo, G. Cui, H. Li, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 5960-5962.
205. Y. A. Alassmy, P. P. Pescarmona, *ChemSusChem*, **2019**, 12, 3856-3863.
206. J. Pérez-Pérez, U. Hernández-Balderas, D. Martínez-Otero, V. Jancik, *New J. Chem*, **2019**, 43, 18525-18533.
207. C. Maeda, S. Sasaki, K. Takaishi, T. Ema, *Catal. Sci. Technol.*, **2018**, 8, 4193-4198.
208. B. Zou, C. Hu, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, **2017**, 3, 11-16.
209. A. W. Kleij, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, **2020**, 24, 72-81.
210. H. G. Kim, C. S. Lim, D. W. Kim, D. H. Cho, D. K. Lee, J. S. Chung, *Mol. Catal.*, **2017**, 438, 121-129.
211. P. Goodrich, H. Q. N. Gunaratne, J. Jacquemin, L. Jin, Y. Lei, K. R. Seddon, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2017**, 5, 5635-5641.
212. S. Yue, P. Wang, X. Hao, S. Zang, *J. CO₂ Util.*, **2017**, 21, 238-246.
213. P. Kumar, M. Varyani, P. K. Khatri, S. Paul S. L. Jain, *J. Ind. Eng. Chem.*, **2017**, 49, 152-157.
214. G. Yuan, Y. Zhao, Y. Wu, R. Li, Y. Chen, D. Xu, Z. Liu, *Sci. China Chem.*, **2017**, 60, 958-963.
215. X. Wu, C. Chen, Z. Guo, M. North, A. C. Whitwood, *ACS Catal.*, **2019**, 9, 1895-1906.
216. Z. Yue, M. Pudukudy, S. Chen, Y. Liu, W. Zhao, J. Wang, S. Shan, Q. Jia, *Appl. Catal. Gen.*, **2020**, 601, 117646.
217. D. Fonseca-López, D. Ezenarro-Salcedo, J. Zapata-Rivera, R. S. Rojas, J. J. Hurtado, *ACS Omega*, **2024**, 9, 19385-19394.
218. E.H. Nejad, A. Paoniasari, C.G.W. Van Melis, C.E. Koningand, R. Duchateau, *Macromolecules*, **2013**, 46, 631-637.
219. J. Liu, R. Zhou, L. Jia, D. Fan, X. Lü, *Inorg. Chem. Commun.*, **2017**, 79, 86-88.
220. D.-F. Liu, L.-Q. Zhu, J. Wu, L.-Y. Wu, X.-Q. Lu, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 3854-3859.
221. G. Si, L. Zhang, B. Han, Z. Duan, B. Liu, J. Dong, X. Li, B. Liu, *Polym. Chem.*, **2015**, 6, 6372-6377.
222. P.K. Saini, C. Romain, Y. Zhu, C.K. Williams, *Polym. Chem.*, **2014**, 5, 6068-6075.
223. C.M. Kozak, A.M. Woods, C.S. Bottaro, K. Devaine-Pressing, K. A. Ni, *Faraday Discuss.*, **2015**, 183, 31-46.
224. K. Ni, V. Paniez-Grave, C.M. Kozak, *Organometallics*, **2018**, 37, 2507-2518.

225. A.M. DiCiccio, J.M. Longo, G.G. Rodríguez-Calero, G.W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 7107-7113.
226. M. North, S. C. Z. Quek, N. E. Pridmore, A. C. Whitwood, X. Wu, X. ACS Catal., 2015, 5, 3398.
227. G. Casiraghi, G. Casnati, G. Puglia, G. Sartori, G. Terenghi *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1980**, 1, 1862.
228. Mechler, K. Latendorf, W. Frey, R. Peters, *Organometallics*, **2013**, 32, 112.
229. P. Meier, F. Broghammer, K. Latendorf, G. Rauhut, R. Peters, *Molecules*, **2012**, 17, 7121-7150.
230. M. Titze, J. Heitkämper, T. Junge, J. Kästner, R. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 5544.
231. W. Luo, T. Shi, S. Liu, W. Zuo, Z. Li, *Organometallics*, **2017**, 36, 1736.
232. Q.-H. You, L. Fan, W.-H. Chan, A. W. M. Lee, S. Shuang, *RSC Advances*, **2013**, 3, 15762.
233. Y.-M. Shen, W.-L. Duan, M. Shi, *J. Org Chem.*, **2004**, 3080.
234. J. Sun, J. Wang, W. Cheng, J. Zhang, X. Li, S. Zhang, Y. She, *Green Chem.*, **2012**, 14, 654.
235. P. P. Pescarmona, M. Taherimehr, *Catal. Sci. Technol.*, **2012**, 2, 2169.
236. D. J. Darensbourg, R. M. Mackiewicz, D. R. Billodeaux, *Organometallics*, **2005**, 24, 1, 144.
237. V. Caló, A. Nacci, A. Monopoli, A. Fanizz, *Org. Lett.* **2002**, 4 (15), 2561-2563.
238. J. Q. Wang, K. Dong, W. G. Cheng, J. Sun, S. J. Zhang, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2, 7, 1480-1484.
239. Y. Zhao, J.-S. Tian, X.-H. Qi, Z.-N. Han, Y.-Y. Zhuang, L.-N. He, *J. Mol. Catal. A*, **2007**, 271, 284-289.
240. W. Clegg, R.W. Harrington, M. North, R. Pasquale, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 6828-6843.
241. D. A. Atwood, J. Benson, J. A. Jegier, N. F. Lindholm, K. J. Martin, R. J. Pitura, D. Rutherford, *Main Group Chem.*, **1995**, 1, 99-113.
242. D. A. Atwood, M. P. Remington, D. Rutherford, *Organometallics*, **1996**, 15, 4763-4769.
243. Atwood, D. A. *Coord. Chem. Rev.*, **1997**, 165, 267-296.
244. J. Sun, C. Zhu, Z. Dai, M. Yang, Y. Pan, H. Hu, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 8500-8503.
245. S. Segal, A. Yeori, M. Shuster, Y. Rosenberg, M. Kol, *Macromolecules*, **2008**, 41, 1612-1617.

246. D. J. Darensbourg, M. Ulusoy, O. Karroonnirum, R. R. Poland, J. H. Reibenspies, B. Cetinkaya, *Macromolecules*, **2009**, 42, 6992-6998.
247. J. Liu, Y.-Y. Bao, Y. Liu, W.-M. Ren X.-B. Lu, *Polym. Chem.*, **2013**, 4, 1439.
248. J. P. MacDonald, M. P. Shaver, *Green Polymer Chemistry: Biobased Materials and Biocatalysis*, **2015**, Chap. 10, 147-167.
249. M. Cozzolino, V. Leo, C. Tedesco, M. Mazzeo, M. Lamberti, *Dalton Trans.*, **2018**, 47, 13229-13238.
250. J. Sekuła, J. Nizioł, W. Rode, Ruman T., *Anal. Chim. Acta*, **2015**, 875, 61.

9 Streszczenie

Prace prowadzone w ramach niniejszej pracy doktorskiej obejmowały badania nad nowymi układami katalitycznymi dla dwóch typów reakcji z udziałem związków epoksydowych i bezwodników kwasowych – reakcji kopolimeryzacji z otwarciem pierścienia (ROCOP) oraz cykloaddycji do pierścienia epoksydowego. W roli katalizatorów modelowej reakcji kopolimeryzacji bezwodnika ftalowego ze związkami epoksydowymi przebadano serię amino-bis(fenolanowych) kompleksów chromu(III) (**AB1-AB8**), które zostały zsyntezowane wcześniej w KTMCh WCh PRz. Katalizatory dla reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów zostały zaprojektowane i otrzymane w ramach pracy.

Badania katalityczne z udziałem amino-bis(fenolanowych) kompleksów chromu(III) (**AB1-AB8**), przeprowadzono na przykładzie modelowej reakcji kopolimeryzacji bezwodnika ftalowego (PA) z tlenkiem cykloheksenu (CHO) w środowisku toluenu, w temperaturze 110°C, przy stosunku molowym reagentów [PA]₀: [CHO]₀: [Cr]: [DMAP] = 250:250:1:1, analizując produkty reakcji uzyskane po założonym czasie reakcji (30-240 min) metodami ¹H-NMR i GPC. Przeprowadzone badania pokazały, że wszystkie przebadane amino-bis(fenolanowe) kompleksy chromu(III) wykazują aktywność katalityczną w przedmiotowej reakcji po ich zastosowaniu w dodatkiem równomolowej ilości DMAP. Najaktywniejszym z nich okazał się być związek **AB3** (R₁-X = CH₂N(CH₃)₂ i R₂ = F), który pozwolił na ilościową polimeryzację równomolowych mieszanin bezwodnika ftalowego i różnych epoksydów w czasie 240 min.

Układy katalityczne złożone z kompleksów **AB4** i **AB8**, zawierających grupy (metoksy)metylenowe jako donorową część podstawnika R₁-X charakteryzowały się wyższą aktywnością katalityczną, niż kompleksy **AB1** i **AB7** z grupami (dimetyloamino)metylenowymi. Ponadto, zamiana alifatycznych ugrupowań R₁-X (kompleksy **AB4**, **AB1**), na grupy heterocykliczne – tetrahydrofurfuryłową (**AB8**) i pirydyłową (**AB7**) – skutkowała obniżeniem aktywności katalitycznej odpowiedniego kompleksu. Kompleksy zawierające w swojej strukturze ligandy typu [ONNO] (**AB1-AB3** i **AB7**) umożliwiły uzyskanie poliestrów o większych masach cząsteczkowych w porównaniu do mas produktów otrzymywanych dla układów katalitycznych z ligandami typu [ONOO] (**AB4-AB6** i **AB8**), zawierającymi analogiczne podstawniki w pierścieniach fenolanowych. Uzyskanie liniowej korelacji pomiędzy masą molową powstającego polimeru a konwersją PA było dowodem kontrolowanego przebiegu kopolimeryzacji pomiędzy CHO i PA w obecności układów katalitycznych złożonych z kompleksów **AB1-AB8** i DMAP. W obecności kompleksu **AB3**, w reakcjach bezwodnika ftalowego z różnymi związkami epoksydowymi otrzymano naprzemienne poli(ftalany alkilenowe), które charakteryzowały się liczbowo średnimi masami

molowymi (M_n) do 20,6 kg/mol, wąskimi rozkładami mas oraz temperaturami zeszklenia (T_g) w zakresie od 47,7 do 141,8°C.

Badania nad katalizatorami dla reakcji cykloaddycji CO₂ do związków epoksydowych obejmowały syntezę serii ligandów typu salphen i ich kompleksów chromu(III), a także syntezę serii związków typu salan. Ligandy salphenowe otrzymano w wyniku bezpośredniej lub dwustopniowej kondensacji 1,2-fenyleneodiaminy z różnymi pochodnymi aldehydu salicylowego, w tym aldehydów zawierających wbudowane funkcje soli pirydynowych. Zsyntezowane salany, zawierały w swojej strukturze N,N'-metylopodstawione jednostki etyleneodiaminy, piperazyny, 1,2-cykloheksyleneodiaminy lub 1,2-fenyleneodiaminy połączone mostkami metylenowymi w pozycji *orto* z dwoma jednostkami odpowiednio podstawionych fenoli. Pochodne etyleneodiaminy i piperazyny zsyntezowano bezpośrednio w reakcjach kondensacji Mannicha z udziałem odpowiednich amin, formaldehydu i 2,4-di-*tert*-butylofenolu. Salan będący pochodną 1,2-cykloheksyleneodiaminy otrzymano wykorzystując metodę pośrednią. W pierwszej kolejności zsyntezowano odpowiednią pochodną salenową, a następnie przeprowadzono trójstopniową redukcję grup iminowych z metylowaniem obu atomów azotu. Salan z jednostkami 1,2-fenyleneodiaminy otrzymano w kilku etapach, obejmujących wstępną syntezę N,N'-dimetylo-1,2-fenyleneodiaminy oraz 2-bromometylo-4,6-di-*tert*-butylofenolu i odpowiednią reakcję N-alkilowania. Zsyntezowane pochodne salphenowe i salanowe zbadano następnie w charakterze katalizatorów modelowych reakcji cykloaddycji CO₂ do związków epoksydowych.

Badania katalityczne z wykorzystaniem ligandów salphenowych **S1-S5** i odpowiednich kompleksów chromu(III) **CrS1-CrS5** prowadzono w pierwszej kolejności w modelowej reakcji cykloaddycji ditlenku węgla do eteru fenyloowo-glicydyłowego (PGE). Do badań wykorzystano szklany reaktor ciśnieniowy Büchi Tynclave. W zastosowanych warunkach reakcji (2 bar CO₂, 120°C, 2 h, 0,05 mol% katalizatora) zarówno kompleksy, jak i część ligandów (**S3-S5**) gwarantowała selektywną przemianę substratów w kierunku cyklicznego węglanu. Przeprowadzone testy katalityczne wykazały zdecydowanie wyższą aktywność kompleksów w porównaniu z odpowiednimi ligandami. Najaktywniejszy z kompleksów, niesymetrycznie podstawiony kompleks **CrS4**, zawierający w swojej strukturze pojedynczą jednostkę soli 4-(dimetyloamino)pirydyniowej, już przy stężeniu katalizatora 0,05 mol% umożliwił uzyskanie 71% konwersji PGE, w dwugodzinnym eksperymencie przeprowadzonym w temperaturze 120°C, przy ciśnieniu CO₂ 2 bar, (TOF = 700 h⁻¹). Katalizator ten wykorzystano również w reakcjach z dziesięcioma innymi terminalnymi epoksydami, obserwując w większości przypadków wysoką aktywność katalityczną i selektywną przemianę substratów w kierunku

odpowiednich cyklicznych węglanów ($\text{TOF} = 220\text{--}5045 \text{ h}^{-1}$). Kompleks **CrS4** był nieaktywny katalitycznie w reakcji CO_2 z eterem allilowo-glicydylowym.

Zwiększając 10-krotnie stężenie katalizatora, w stosunku do pierwotnie stosowanego, przeprowadzono dodatkowe badania katalityczne z udziałem ligandów salphenowych **S1-S7**. Jako modelową reakcję wykorzystano reakcję CO_2 z epichlorohydryną. Uzyskane wyniki potwierdziły organokatalityczną aktywność tych związków w reakcji cykloaddycji. Po zmianie wyjściowych warunków reakcji, najaktywniejszym z przebadanych organokatalizatorów okazał się być związek **S3**, zawierający w swojej strukturze dwie jednostki chlorku 4-(dimetyloamino)pirydyniowego, który umożliwił uzyskanie 83% konwersji epichlorohydryny do odpowiedniego cyklicznego węglanu ($\text{TOF} = 78 \text{ h}^{-1}$). Zastąpienie jonów chlorkowych w soli 4-(dimetyloamino)pirydyniowej jonami bromkowymi (związek **S6**) poprawiło nieznacznie aktywność katalityczną odpowiedniego organokatalizatora salphenowego ($\text{TOF} = 79 \text{ h}^{-1}$) w stosunku do związku **S3**. Takiej poprawy aktywności nie zaobserwowano natomiast dla związku **S7** z funkcjami jodków 4-(dimetyloamino)pirydyniowych. Aktywność organokatalizatora **S3** wzrastała wyraźnie ze wzrostem ciśnienia CO_2 z 2 do 6 bar. Związek **S3** użyty w reakcjach CO_2 z ośmioma innymi epoksydami wykazywał aktywność organokatalityczną względem wszystkich badanych terminalnych epoksydów, które w zastosowanych warunkach reakcji były selektywnie przekształcane w odpowiednie cykliczne węglany. Był on jednak nieaktywny katalitycznie w reakcjach CO_2 z wewnętrznymi związkami epoksydowymi, takimi jak tlenek cykloheksenu i tlenek limonenu.

Wstępne testy katalityczne z udziałem związków typu salan (**DAB1-DAB4**), które przeprowadzono na przykładzie modelowej reakcji CO_2 z epichlorohydryną w warunkach analogicznych jak dla związków **S1-S7** (2 bar CO_2 , 120°C , 2 h, 0,5 mol% katalizatora) nie wykazały aktywności organokatalitycznej tego typu pochodnych zawierających w strukturze fenolowe funkcje kwasowe oraz zasadowe funkcje aminowe.

10 Abstract

The research conducted as part of this doctoral dissertation focused on the investigation of novel catalytic systems for two types of reactions involving epoxides and acid anhydrides – ring-opening copolymerization (ROCOP) and cycloaddition to the epoxy ring. A series of amino-bis(phenolate) chromium(III) complexes (**AB1-AB8**), previously synthesized at the Department of Industrial and Materials Chemistry at The Faculty of Chemistry, Rzeszow University of Technology, were investigated as catalysts for the model ROCOP reaction of phthalic anhydride with epoxides. Catalysts for the cycloaddition reaction of CO₂ to epoxides were designed and synthesized as part of this research.

Catalytic studies involving amino-bis(phenolate) chromium(III) complexes (**AB1-AB8**) were conducted in a model ROCOP reaction between phthalic anhydride (PA) and cyclohexene oxide (CHO) in toluene at 110°C, with a reagent molar ratio of [PA]₀: [CHO]₀: [Cr]: [DMAP] = 250:250:1:1, analyzing the reaction products obtained after the assumed reaction time (30-240 min) using ¹H-NMR and GPC methods. The results showed that all studied amino-bis(phenolate) chromium(III) complexes exhibited catalytic activity in the reaction when used with an equimolar amount of DMAP. The most active catalyst was complex **AB3** (R₁-X = CH₂N(CH₃)₂ i R₂ = F), which enabled the quantitative copolymerization of equimolar mixtures of phthalic anhydride and various epoxides within 240 minutes.

Catalytic systems based on complexes **AB4** and **AB8**, containing (methoxy)methylene groups as the donor part of the R₁-X substituent, showed higher activity than complexes **AB1** and **AB7** with (dimethylamino)methylene groups. Furthermore, replacing the aliphatic R₁-X groups (complexes **AB4**, **AB1**) with heterocyclic groups – tetrahydrofuryl (**AB8**) and pyridyl (**AB7**) – resulted in reduced catalytic activity of the corresponding complexes. Complexes bearing [ONNO]-type ligands (**AB1-AB3**, **AB7**) enabled the formation of polyesters with higher molecular weights than those obtained using [ONOO]-type ligands (**AB4-AB6**, **AB8**), even when similar substituents were present on the phenolate rings. The linear correlation observed between the polymer's molecular weight and PA conversion confirmed a controlled ROCOP process between CHO and PA using the catalytic systems composed of complexes **AB1-AB8** and DMAP. In the presence of complex **AB3**, alternating poly(alkylene phthalates) were obtained in reactions of phthalic anhydride with various epoxides, characterized by number average molecular weights (*M_n*) up to 20,6 kg/mol, narrow molecular weight distributions, and glass transition temperatures (*T_g*) ranging from 47,7°C to 141,8°C.

The research on catalysts for the cycloaddition reaction of CO₂ to epoxides involved the synthesis of a series of salphen-type ligands and their chromium(III) complexes, as well as

a series of salan-type compounds. The salphen ligands were obtained via direct or two-step condensation of 1,2-phenylenediamine with various salicylaldehyde derivatives, including aldehydes with built-in pyridinium salt functionalities. The synthesized salans contained N,N'-methyl-substituted units of ethylenediamine, piperazine, 1,2-cyclohexyldiamine, or 1,2-phenylenediamine, linked via methylene bridges in the *ortho* position to two appropriately substituted phenol moieties. The ethylenediamine and piperazine derivatives were synthesized directly through Mannich-type condensation reactions involving the amines, formaldehyde, and 2,4-di-*tert*-butylphenol. The salan derived from 1,2-cyclohexyldiamine was synthesized via an indirect route: first, the salen derivative was prepared, followed by a three-step reduction of the imine groups and methylation of both nitrogen atoms. The salan based on 1,2-phenylenediamine was synthesized through a multi-step procedure, including the preparation of N,N'-dimethyl-1,2-phenylenediamine and 2-bromomethyl-4,6-di-*tert*-butylphenol, followed by an N-alkylation reaction. The synthesized salphen and salan derivatives were then tested as catalysts in model cycloaddition reactions of CO₂ with epoxides.

Catalytic studies using salphen ligands **S1-S5** and the respective chromium(III) complexes **CrS1-CrS5** were initially carried out in a model cycloaddition reaction of carbon dioxide with phenyl glycidyl ether (PGE). The experiments were conducted in a Büchi Tynclave glass pressure reactor. Under the applied reaction conditions (2 bar CO₂, 120°C, 2 h, 0,05 mol% catalyst), both the complexes and some of the ligands (**S3-S5**) promoted a selective transformation of the substrates toward the formation of the corresponding cyclic carbonate. Catalytic tests revealed significantly higher activity of the complexes compared to their respective ligands. The most active catalyst, asymmetrically substituted complex **CrS4**, which contains a single 4-(dimethylamino)pyridinium salt moiety in its structure, enabled 71% conversion of PGE at a catalyst loading of just 0,05 mol% in a 2 hour experiment at 120°C and 2 bar CO₂ pressure (TOF = 700 h⁻¹). This catalyst was also employed in reactions with ten other terminal epoxides, in most cases exhibiting high catalytic activity and selective conversion to the corresponding cyclic carbonates (TOF = 220-5045 h⁻¹). Complex **CrS4** showed no catalytic activity in the reaction of CO₂ with allyl glycidyl ether.

Additional catalytic studies were carried out with salphen ligands **S1-S7** at a catalyst concentration ten times higher than originally used. The model reaction was the cycloaddition of CO₂ to epichlorohydrin. The obtained results confirmed the organocatalytic activity of these compounds in the cycloaddition reaction. Under modified reaction conditions, the most active organocatalyst among the tested compounds was **S3**, which contains two 4-(dimethylamino)pyridinium chloride units in its structure. This compound enabled 83%

conversion of epichlorohydrin to the corresponding cyclic carbonate ($\text{TOF} = 78 \text{ h}^{-1}$). Substitution of the chloride anions in the 4-(dimethylamino)pyridinium salt with bromide ions (compound **S6**) led to a slight improvement in the catalytic activity of the corresponding salphen-based organocatalyst ($\text{TOF} = 79 \text{ h}^{-1}$) compared to **S3**. However, no such improvement was observed for compound **S7**, which contains 4-(dimethylamino)pyridinium iodide functionalities. The catalytic activity of organocatalyst **S3** increased significantly with rising CO_2 pressure from 2 to 6 bar. When applied in reactions of CO_2 with eight other terminal epoxides, compound **S3** exhibited organocatalytic activity toward all tested substrates, which were selectively converted into the corresponding cyclic carbonates under the applied reaction conditions. However, it was catalytically inactive in reactions with internal epoxides such as cyclohexene oxide and limonene oxide.

Preliminary catalytic tests involving salan-type compounds (**DAB1-DAB4**), conducted using the model reaction of CO_2 with epichlorohydrin under conditions analogous to those applied for compounds **S1-S7** (2 bar CO_2 , 120°C , 2 h, 0,5 mol% catalyst), revealed no organocatalytic activity of these derivatives, which contain phenolic acidic and amine basic functionalities in their structures.

11 Dorobek naukowy

Publikacje

1. W. Bukowski, A. Bukowska, A. Sobota, M. Pytel, K. Bester, Copolymerization of Phthalic Anhydride with Epoxides Catalyzed by Amine-Bis(Phenolate) Chromium(III) Complexes, *Polymers*, **2021**, 13(11), 1785.
2. K. Bester, A. Bukowska, A. Kawka, M. Pytel, W. Bukowski, Salophen chromium(III) complexes functionalized with pyridinium salts as catalysts for carbon dioxide cycloaddition to epoxides, *RSC Adv.*, **2024**, 14, 2466-2480.
3. A. Kawka, K. Bester, A. Bukowska, W. Bukowski, Salophen-Type Schiff Bases Functionalized with Pyridinium Halide Units as Metal-Free Catalysts for Synthesis of Cyclic Carbonates from Carbon Dioxide and Terminal Epoxides, *Catalysts*, **2024**, 14(10), 658.

Konferencje naukowe

1. K. Bester, W. Bukowski, A. Bukowska, A. Sobota: Przemiana kopolimeryzacja z otwarciem pierścienia bezwodnika ftalowego z epoksydami katalizowana amino-bis(fenolanowymi) kompleksami chromu(III), XIV Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie (Toruń, 20-22.09.2021).
2. A. Kawka, K. Bester, A. Bukowska, W. Bukowski: Synteza salphenowych kompleksów chromu(III) z funkcjami soli oniowych, XV Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie (Toruń, 20-22.06.2022).
3. A. Kawka, K. Bester, A. Bukowska, O. Kiczuła, W. Bukowski: Cykloaddycja dwutlenku węgla do eteru fenyloво-glicydyłowego katalizowana salphenowymi kompleksami chromu(III), XV Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie (Toruń, 20-22.06.2022).
4. A. Kawka, K. Bester, A. Bukowska, W. Bukowski: Cykloaddycja dwutlenku węgla do eteru fenyloво-glicydyłowego katalizowana bifunkcyjnymi zasadami Schiffa typu salphen, Zjazd Letni Sekcji Młodych Polskiego Towarzystwa Chemicznego 2022 (Szczecinek, 29.06-03.07.2022).
5. A. Kawka, K. Bester, A. Bukowska, W. Bukowski: Cycloaddition of carbon dioxide to epichlorohydrin catalyzed by bifunctional salphen-type Schiff bases, 1st Interdisciplinary Doctoral Conference & Workshop (Lublin, 07-10.11.2023).
6. A. Kawka, K. Bester, A. Bukowska, W. Bukowski: Cykloaddycja dwutlenku węgla do związków epoksydowych katalizowana bifunkcyjnymi zasadami Schiffa typu salphen,

II Ogólnopolska Konferencja Naukowa Krajowej Reprezentacji Doktorantów (Warszawa, 25-27.04.2025).

Dodatkowe aktywności

1. Członkini Odwoławczej Komisji Stypendialnej dla doktorantów (rok akademicki 2021/22).
2. Członkini Kolegium Szkoły Doktorskiej i późniejszej Rady Szkoły Doktorskiej (rok akademicki 2021/22-2023/24).
3. Przewodnicząca Komisji Wyborczej Samorządu Doktorantów (2022-2025).
4. Członkini Senackiej Komisji ds. Kształcenia (2023-2024).
5. Członkini Uczelnianej Komisji Wyborczej na kadencję organów uczelni 2024-2028.
6. Udział w XVII Zjeździe Delegatów Krajowej Reprezentacji Doktorantów (Delegat, 11-13.12.2020).
7. Udział w XVIII Zjeździe Delegatów Krajowej Reprezentacji Doktorantów (Obserwator, 10-11.12.2021).
8. Udział w XXVIII Seminarium „Wybrane Problemy Chemii” Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej i I LO im. Stanisława Konarskiego w Rzeszowie (7-8.04.2022)
9. Udział w Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej Krajowej Reprezentacji Doktorantów (Katowice, 22-23.03.2024).
10. Udział w LXII Zjeździe Zwyczajnym Porozumienia Doktorantów Uczelni Technicznych (Poznań, 14-16.03.2025).
11. Udział w International Hydrogen Scientific Conference: Green Transformation (Rzeszów, 14-16.04.2025).
12. Organizacja i przeprowadzenie pokazów chemicznych w ramach dni otwartych w Liceum Ogólnokształcącym im. Ignacego Krasickiego w Dubiecku (22.04.2022 i 19.04.2023)
13. Organizacja i przeprowadzenie pokazów chemicznych w ramach V Pikniku Naukowego „Świat wokół nas” w Szkole Podstawowej im. Króla Jana III Sobieskiego w Kańczudze (31.05.2022)