

METHYLTRIOXORHENIUM – KATALYZÁTOR PRO METATETICKÉ REAKCE

**RADKA ZDEŇKOVÁ, ELIŠKA LEITMANNOVÁ-
VYSKOČILOVÁ a LIBOR ČERVENÝ**

*Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-
technologická Praha, Technická 5, 116 28 Praha 6
Libor.Cerveny@vscht.cz*

Došlo 5.1.12, přijato 29.3.12.

Klíčová slova: methyltrioxorhenium, metateze olefinů,
heterogenní katalýza

Obsah

1. Úvod
2. Vlastnosti a příprava MTO
3. Metateze katalyzované MTO
 - 3.1. Mechanismus metateze
 - 3.2. Heterogenizace MTO
 - 3.3. Modifikace a úprava nosičových materiálů
 - 3.4. Speciální využití MTO v metatezi
 - 3.5. Deaktivace MTO
4. Závěr

1. Úvod

Metateze olefinů je jednou z důležitých reakcí pro syntézu jak základních, tak i speciálních chemikálií. Uplatňuje se např. při zpracování ropy a ropných produktů¹ („Phillips triolefin process“, „Shell higher olefins process“) v přípravě polymerních látek nebo v přípravě chemických specialit.

Pro realizaci metatetických reakcí byla vyvinuta celá řada homogenních i heterogenních katalyzátorů na bázi přechodných kovů, jako např. W, Mo, Ru, Re. Pouze několik heterogenních katalyzátorů je aktivních v metatezi za nízkých teplot a nabízí tak jednu z výhod katalyzátorů homogenních. Do této skupiny katalyzátorů lze zařadit i methyltrioxorhenium (MTO)². Tento katalyzátor je navíc aktivní i při metatezi funkcionalizovaných olefinů, zatímco ostatní se uplatňují spíše v reakcích nenasycených uhlovodíků. Díky tomu je o jeho aplikaci velký zájem, jelikož metateze látek s heteroatomy často představují problém² (dochází k otravě aktivních center nebo je nutné použít velké množství katalyzátoru). Kromě metatezí lze MTO použít jako katalyzátor pro celou řadu dalších reakcí^{3,4}, jako jsou epoxidace, Bayerova-Villigerova oxidace, deoxygenace nebo selektivní hydrogenace.

2. Vlastnosti a příprava MTO

MTO (obr. 1) je krystalická sloučenina bílé barvy, rozpustná ve většině organických rozpouštědel, s bodem tání 110 °C. Oxidační číslo atomu rhenia je v této molekule +VII. Na vzduchu je poměrně stálá, ve vodných roztocích, a to především v bazických, však dochází k hydrolyze⁵. V kyselém prostředí probíhá rozklad mnohem pomaleji. CH₄ a [ReO₄⁻] jako nežádoucí produkty rozkladu vznikají při nízkých koncentracích MTO ve vodném prostředí (<0,008 M). V případě vyšších koncentrací dochází k sekundárním reakcím a vzniku polymerních sloučenin {H_{0,5}[(CH₃)_{0,92}ReO₃]}.



Obr. 1. Methyltrioxorhenium

Poprvé bylo MTO připraveno v roce 1979, kdy se Beattie a Jones zabývali⁶ přípravou trimethyldioxorhenia. Náhodně zjistili, že pokud byla tato látka ponechána na vzduchu, docházelo k její oxidaci. Tato přeměna byla provázena tvorbou bezbarvých krystalků. Po jejich přečištění a následné charakterizaci byla navržena struktura této látky, která odpovídala methyltrioxorheniu.

Potenciál MTO jako katalyzátoru byl však až o téměř deset let později zkoumán Herrmanem^{7,8}. Herrmann se zabýval metatezemi olefinů, katalyzovanými oxidem rhenistým na alumině za přítomnosti alkylderivatů cínu jako kokatalyzátorů. Předpokládal, že methylací oxidu rhenistého dochází ke vzniku MTO jako agens formující karben jako vlastního katalyzátoru metateze a navrhl přípravu MTO, vycházející právě z reakce Re₂O₇ s (CH₃)₄Sn v tetrahydrofuranu (schéma 1). Původní příprava oxidací trimethyldioxorhenia ((CH₃)₃ReO₂) nebyla vzhledem k dlouhé reakční době (až několik týdnů) a nepříliš reprodukovatelným výsledkům vhodná. Díky novému postupu⁹ bylo možné MTO připravit během několika hodin, ale vzhledem ke ztrátám cenného rhenia byla syntéza neko-

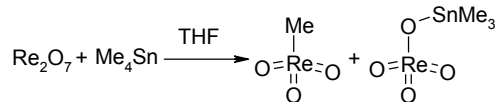


Schéma 1. Syntéza MTO z Re₂O₇ a (CH₃)₄Sn

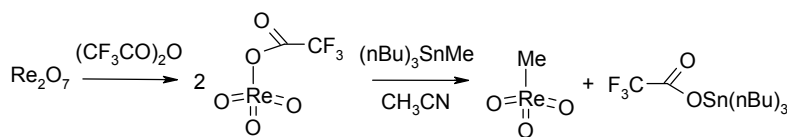


Schéma 2. Syntéza MTO s přidavkem anhydridu kyseliny trifluoroctové

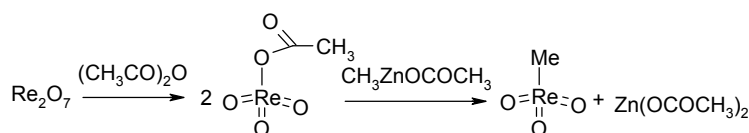


Schéma 3. Syntéza MTO za přítomnosti acetanhydridu a Zn sloučenin

nomická (s MTO současně vzniká i ekvimolární množství (hydroxytrimethylstannato)trioxorhenia).

Snaha o zefektivnění přípravy MTO vedla k modifikaci původní metody. Konkrétně jí byl přidavek anhydridu kyseliny trifluoroctové k Re_2O_7 (schéma 2)¹⁰ jako mezistupně původní přípravy. Tímto krokem byly výrazně sníženy ztráty rhenia.

Nejnovější postupy přípravy¹¹ jsou založeny na reakci Re_2O_7 s anhydridem kyseliny octové a následně s acetoxymethylzinkem, který nahradil původní sloučeniny Sn (schéma 3). Tento postup je také vzhledem k možné regeneraci použitých činidel neekonomičtější.

3. Metateze katalyzované MTO

V roce 1990 byla prvně popsána schopnost MTO katalyzovat metateze olefinů¹². Výhody, které práce s MTO nabízí (aktivita za nízkých reakčních teplot, možnost použití v metatezních reakcích s funkcionalizovanými olefiny), by mohly usnadnit syntézu některých organických látek.

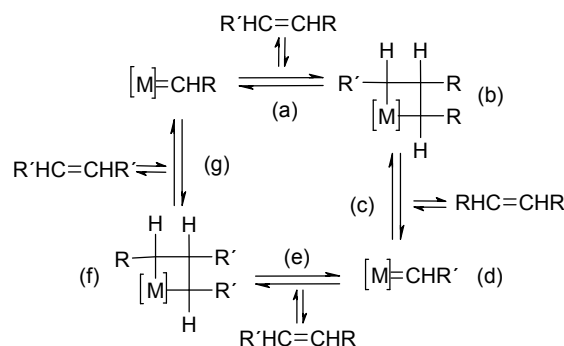
Při vlastní metatecké reakci nelze použít samotné MTO. K jeho aktivaci je nutné současné použití kokatalyzátoru ($\text{S}_4\text{N}_4/\text{AlCl}_3$) nebo jeho heterogenizace na nosičové materiály, vykazující Lewisovu kyselost¹³. Druhá varianta, tedy heterogenizace MTO, nemusí nutně znamenat nevýhodu, neboť heterogenní katalyzátory jsou v průmyslu často upřednostňovány, a to hlavně kvůli možnosti separace z reakční směsi a jeho možné regeneraci. Této formě aktivace je také věnována převážná část vědeckých prací zabývajících se metatezí s využitím MTO.

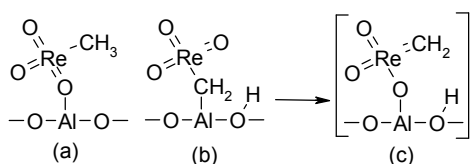
3.1. Mechanismus metateze

Obecný mechanismus metateze je znázorněn na schématu 4. Za všeobecně platný je považován metalocyklobutanový mechanismus s iniciujícím metalokarbenem, který navrhli Chauvin a Hérisson¹⁴ v roce 1971. V prvním reak-

ním kroku dochází k reakci metalokarbenového komplexu ($\text{M}=\text{CHR}$, kde M je komplex přechodného kovu a R je vodík, alkyl, cykloalkyl nebo aryl) s olefinem (schéma 4a) a následně k tvorbě metalocyklobutanového meziprojektu (schéma 4b). Tento meziprojekt je nestabilní a rozpadá se za vzniku nového metalokarbenového komplexu (schéma 4d) a nového olefinu (schéma 4c). Nový metalokarben reaguje s dalším olefinem (schéma 4e) a opět se tvoří metalocyklobutanový komplex (schéma 4f). Po jeho rozpadu vzniká původní metalokarben a produkt (schéma 4g). Cyklus je ukončen deaktivací katalytického centra.

Zapojení MTO do navrhovaného reakčního mechanismu je stále předmětem studia. Jedním z důležitých kroků k pochopení role MTO byl návrh struktury heterogenizovaného MTO, opírající se o kombinaci několika charakterizačních metod¹⁶ IR spektroskopie, ¹³C NMR, MAS NMR (NMR vzorku rotujícího pod magickým úhlem), EXAFS a matematického modelování. Ukotvením MTO např. na aluminu vznikají dva typy vazeb. Ke vzniku prvního typu vazby dochází koordinací oxoskupiny na atom hliníku (schéma 5a). Literatura uvádí^{17,18}, že tato vazba tvoří 85 až 94 % z celkového imobilizovaného množství MTO. Druhý typ vazby (6–15 %) vzniká koordinací methylové skupiny

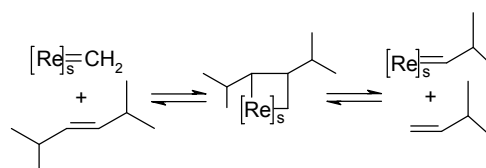
Schéma 4. Obecný mechanismus metateze¹⁵

Schéma 5. MTO navázané na alumině¹⁹

k atomu hliníku (schéma 5b). Takto je vytvořena vazba, která je iniciačním centrem pro vznik metalokarbenu (schéma 5c).

Ke vzniku metalokarbenu pravděpodobně dochází až po přidavku olefinů do reakční směsi. Tímto jevem se zabývali Bufon a spol.²⁰ při metatezi *trans*-2,5-dimethylhex-3-enu s použitím MTO na Nb₂O₅. Uvažovali, že pokud by byl na povrchu katalytického systému přítomný metalokarben, docházelo by k tvorbě methylbut-1-enu. Po reakci byla skutečně GC-MS analýzou přítomnost zmíněného olefinu v reakční směsi potvrzena, a to v množství cca 0,07 mol na jeden mol naneseného Re. Pro jeho vznik byl navržen reakční mechanismus (schéma 6), v němž byl cyklobutanový komplex vytvořen pomocí metalokarbenového intermediátu vzniklého heterogenizací MTO ještě před přidavkem olefinu.

V menším množství vznikaly v reakci i další produkty (propen, 2,4-dimethylpent-2-en, 5-methylhex-2-en a 2-methylprop-1-en), pro které musel být navržen jiný mechanismus. K dalším pokusům²⁰ tedy autoři použili značenou formu ¹³CH₃ReO₃. Ke vzniku značeného 3-methylbut-1-enu

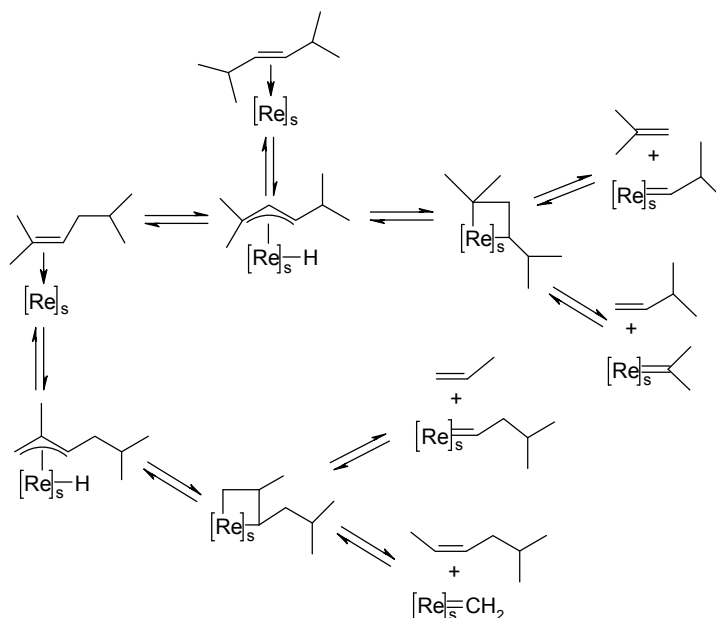
Schéma 6. Možný vznik 3-methylbut-1-enu metatezí *trans*-2,5-dimethylhex-3-enu²⁰

však téměř nedocházelo (cca 5 % z celkového množství 3-methylbut-1-enu). Navržený mechanismus (schéma 6) vzniku této látky byl tedy odmítnut a aktivní intermediát byl pravděpodobně tvořen až po přidavku olefinu do směsi. Pro vznik dalších vedlejších produktů byly navrženy dva jiné mechanismy (schéma 7 a 8).

Na základě těchto mechanismů a množství vzniklého 3-methylbut-1-enu autoři²⁰ odhadli, že z celkového imobilizovaného Re je pouze 7 % aktivních při metatezi.

Přesný mechanismus tvorby metalokarbenového intermediátu doposud znám není. Salameh a spol.¹⁸ potvrdili teorii, že oxoligandy, vzniklé navázáním MTO na Lewisovu kyselinu (schéma 5a), se na vytvoření aktivního centra pro metateze nepodílí. Pokusy byly provedeny s but-1-enem a ze vzniklého množství produktů vztahených na molekulu Re bylo vypočteno, že počet aktivních míst se blíží 15 % z celkového naneseného Re. Z těchto prací^{17,20} je tedy zřejmé, že jen malá část imobilizovaného Re je aktivní.

Bylo také provedeno²¹ několik pokusů se samotným [H₂C=Re(O)₂OH], který byl vytvořen po iniciaci MTO

Schéma 7. π -Allylový mechanismus metatézce *trans*-2,5-dimethylhex-3-enu²⁰

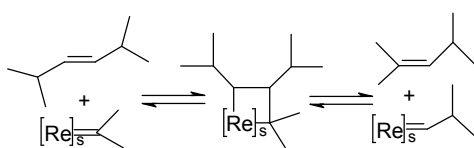


Schéma 8. Mechanismus vzniku 5-methylhex-2-enu při metatezi *trans*-2,5-dimethylhex-3-enu²⁰

ultrafialovým zářením o vlnové délce 254 nm, avšak po přidavku olefinu do roztoku nevykazoval žádnou katalytickou aktivitu. Metatetická činnost je tedy úzce spjata s interakcí MTO a Lewisovy kyseliny.

3.2. Heterogenizace MTO

Samotná heterogenizace MTO může být provedena několika způsoby. Nejběžněji užívanou metodou je imobilizace s využitím Schlenkovy techniky, která je vhodná pro manipulaci s materiály citlivými na kyslík a vzdušnou vlhkost. Aktivní látka (MTO) je spolu s rozpouštědlem převedena k nosičovému materiálu bez přístupu vzduchu a za míchání imobilizována²². Další možností heterogenizace je sublimace MTO za vakua²¹. V tomto případě je MTO za stálého míchání přidáno k předem upravenému nosičovému materiálu a následně je aparatura připojena k vakuu. Za těchto podmínek je MTO snadno převedeno do plynné fáze a pomocí reverzní sublimace ukotveno na daný nosičový materiál. V obou případech vede nanášení MTO na nosič ke změně jeho barvy z původně bílé či lehce nažloutlé na tmavě červenou až hnědou²³. Nenavázané MTO nelze z nosiče odstranit ani promytím materiálu různými rozpouštědly, ani sublimací až do teplot 150 °C. Při vyšší teplotě dochází k rozkladu MTO a tím k znehodnocení katalytického systému. Pevnost vazby imobilizovaného MTO byla²⁴ ověřována vymýváním nanášené aktivní složky. Test byl proveden se systémem MTO/Al₂O₃/CoO/MoO₃ při metatezi cyklooktenu, a to ve třech po sobě následujících cyklech. Reakce probíhala 24 hodin při 50 °C. Po každé reakci byl katalyzátor promyt rozpouštědlem a následně byl přidán substrát. Ani v jednom z promývacích roztoků nebyla zjištěna přítomnost volného MTO. Po skončení testu byl elementární analýzou stanoven obsah Re v katalyzátoru, který klesl přibližně na polovinu původního množství. Snížení obsahu Re bylo způsobeno rozkladem navázaného MTO za vzniku [ReO₄⁻] a CH₄. Toto snížení množství aktivní složky mělo samozřejmě vliv i na výtěžek reakce, který ve druhém reakčním cyklu klesl na 63 % původního výtěžku a ve třetím reakčním cyklu dokonce na 10 %. V průběhu testu sice MTO vymýváno není, ale dochází k jeho rozkladu, a tím k deaktivaci systému.

Práce s využitím Schlenkovy techniky je upřednostňována také kvůli zvýšené citlivosti imobilizovaného MTO k vodě a vlhkosti oproti volnému MTO⁷. Nosiče

proto musí být před nanášením MTO tepelně upravené, aby bylo zabráněno rozkladu katalyzátoru.

Samotné nosiče také ovlivňují aktivitu katalytického systému při metatezích. Potenciál jednotlivých nosičových materiálů pro metatetické reakce je dán jeho složením, Lewisovou či Brønstedovou kyselostí a velikostí specifického povrchu.

Vlivem typu nosiče a jeho kyselosti se zabýval Buffon²⁵. Porovnával katalytickou aktivitu methyltrioxorhenia na čtyřech různých nosičích – na silice (se slabě brønstedovsky kyselým povrchem), oxidu titaničitým (s lewisovsky kyselým povrchem), oxidu hořečnatým (bez kyselých center) a oxidu niobičným (se silně brønstedovsky i lewisovsky kyselým povrchem). V homometatezi *cis*-pent-2-enu bylo nejvyšší katalytické aktivity dosaženo při použití oxidu niobičného, při použití oxidu hořečnatého byla katalytická aktivita velice nízká a zbylé dva nosiče s imobilizovaným MTO nevykazovaly žádnou aktivitu.

Další studie²⁶ se zabývala vlivem složení nosičových materiálů při metatezi pomocí MTO. Například při metatezi methyl-undec-10-enoátu byly zcela neaktivní veškeré čistě silikátové materiály; různé typy aluminy sice aktivitu vykazovaly, nicméně byla velmi nízká. Nejlepších výsledků bylo dosaženo kombinací obou typů materiálů s poměrem Si/Al 70/30. Zajímavým zjištěním také bylo, že silikátové materiály se začleněným Al atomem, např. Al-HMS, také nevykazovaly metatetickou aktivitu. Výsledky této studie shrnuje tabulka I.

Z těchto prací^{25,26} lze vyvodit dva závěry:

a) Katalytická aktivita MTO při metatezi je spjata s kyselostí nosičových materiálů a nosiče obsahující pouze Brønstedova kyselá centra nejsou schopny MTO aktivovat.

b) Při použití *meso*-Al₂O₃ s pravidelnými póry bylo dosaženo vyšší katalytické aktivity než při použití γ -Al₂O₃ s nepravidelnými póry, ale účinnost byla daleko nižší než u SiO₂·Al₂O₃.

3.3. Modifikace a úprava nosičových materiálů

Nosičové materiály, jak bylo řečeno výše, neslouží pouze k heterogenizaci MTO, ale spolu s ním tvoří kompletní katalytický systém. Proto i jejich případná modifikace může ovlivnit aktivitu katalyzátoru při reakci. Například Oikawa^{26,27} modifikoval povrch nosičů zinečnatými solemi (ZnCl₂, ZnBr₂ a Zn(NO₃)₂) (schéma 9), aby zvýšil jejich Lewisovu kyselost. Zaměřil se převážně na mesopo-

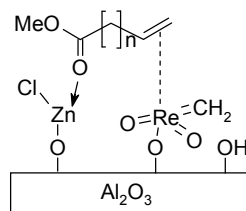


Schéma 9. Mesoporézní alumina modifikovaná ZnCl₂ použitá v metatezi methyl-undec-10-enoátu²⁷

Tabulka I
Vliv modifikace a použitého nosiče na výtěžek dimethyl-eicos-10-endoátu v metatezi methyl-undec-10-enoátu

| Nosič | Výtěžek dimethyl-eicos-10-endoátu [%] |
|--|---------------------------------------|
| SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ (Si/Al = 70/30) | 40 |
| <i>meso</i> -Al ₂ O ₃ | 11 |
| ZnCl ₂ / <i>meso</i> -Al ₂ O ₃ (Al/Zn = 16) | 79 |
| ZnBr ₂ / <i>meso</i> -Al ₂ O ₃ (Al/Zn = 10,5) | 44 |
| Zn(NO ₃) ₂ / <i>meso</i> -Al ₂ O ₃ (Al/Zn=16,2) | nereaguje |
| γ-Al ₂ O ₃ | 3 |
| ZnCl ₂ /γ-Al ₂ O ₃ (Al/Zn = 17) | 32 |
| Sulfonovaná γ-Al ₂ O ₃ | nereaguje |
| Montmorillonit – kyselý upravený | nereaguje |
| MCM-41 | nereaguje |
| SBA-15 | nereaguje |
| HMS | nereaguje |
| ZnCl ₂ /HMS (Si/Zn = 15,2) | nereaguje |
| Al-HMS | nereaguje |

rezní aluminu, vycházel totiž z dřívějších studií²⁸, kdy byl Re₂O₇ na mesoporézní alumině při metatezi aktivnější, než v případě nanesení na γ-aluminu. Jako substrát použil methyl-undec-10-enoát.

Po modifikaci zinečnatými solemi bylo nejvyššího výtěžku (79 %) dimethyl-eicos-10-endoátu dosaženo²⁶ při použití ZnCl₂ naneseného na mesoporézní alumině (3 hm.% Re) po 6 h reakce. Podobných výsledků bylo dosaženo i modifikací ZnBr₂, naopak zcela neaktivní byl systém, kde byla úprava provedena Zn(NO₃)₂. Modifikovaná γ-Al₂O₃ v tomto případě také vykazovala nižší aktivitu (32% výtěžek dimethyl-eicos-10-endoátu). Stejná úprava silikátových materiálů s naneseným MTO nezvýšila aktivitu tohoto katalyzátoru pro metateze, přítomnost Al je tedy nezbytná (tabulka I).

Mosses^{21,23} se zaměřil na zvýšení poměru MTO/nosič a vlivu těchto parametrů na průběh metatetické reakce. Uvedl, že katalytický systém MTO/Al₂O₃·SiO₂ v metatezi propenu s 10 hm.% Re ($k = 0,11 \text{ min}^{-1}$) byl méně účinný než s 1 hm.% Re ($k = 0,18 \text{ s}^{-1}$). Ovšem při použití většího množství MTO nedocházelo ke vzniku jiných produktů než ethenu a *trans* a *cis*-but-2-enu. Naproti tomu při reakci s 1 hm.% Re docházelo navíc k tvorbě stopového množství dalších izomeračních a oligomeračních produktů. Jejich vznik byl katalyzován²¹ hydroxylovými skupinami přítomnými na aluminosilikátu. Tímto Mosses dokázal, že katalyticky aktivní centra pro metatezi jsou tvořena již při nízkém hmotnostním poměru MTO/nosič. Imobilizací většího množství MTO pak kromě vzniku katalyticky aktivních míst pro metatezi dochází i k zablokování kyselých center na povrchu nosiče, a tím k zabránění izomerace olefinů.

Ke zvýšení selektivity reakce lze přispět také tepelnou

přeměnou silanolových center na siloxanové nebo modifikací povrchu např. hexamethyldisilazanem^{21,23}. Pro ověření, zda nedochází současně s takovou úpravou nosiče ke snížení aktivity katalyzátoru, byla provedena srovnávací studie. Byly připraveny dva katalyzátory s 0,5 hm.% Re. V prvním byl nosič ještě před nanesením MTO upraven hexamethyldisilazanem a v druhém byla silixanová úprava vynechána. Takto připravené katalyzátory byly za stejných reakčních podmínek použity při metatezi propenu. Oba systémy vykazovaly stejnou katalytickou aktivitu ($k = 0,13 \text{ s}^{-1}$). Ve druhém případě, tedy s použitím katalyzátoru bez úpravy hexamethyldisilazanem, však docházelo ke vzniku izomeračních a oligomeračních produktů, zatímco v prvním případě byly tvořeny pouze žádané produkty.

Studiem izomerační aktivity a následnou metatezi vzniklých izomeračních produktů se zabýval také Mathew²⁹. Povrch nosičového materiálu s MTO modifikoval cesnými ionty. Vliv této úpravy sledoval při metatezi okt-1-enu. Po přidavku 3,3 hm.% Cs k systému skládajícímu se z 7,5 hm.% MTO a Al₂O₃/SiO₂ klesla tvorba izomerů, a tudíž i následný vznik cross-metatetických produktů ze 79 % na 11 %. Naopak v případě požadované homometateze okt-1-enu výtěžek vzrostl z 19 % na 49 %. Z těchto studií^{21,23,29} je zřejmé, že Lewisova kyselost je nezbytná pro aktivaci MTO, zatímco hydroxylové skupiny nejsou pro žádanou reakci nutné a navíc jejich zablokováním klesá tvorba vedlejších reakčních produktů.

3.4. Speciální využití MTO v metatezi

Aplikace MTO v metatetických reakcích by mohla přinést podstatné zjednodušení syntéz některých hůře dostupných látek, avšak jeho použití je do jisté míry omezeno. Rheniové katalyzátory obecně vykazují schopnost katalyzovat metateze funkcionalizovaných olefinů obsahujících skupiny -COOR, -OCOR, -COR, -OR, -CN, -OSiR₃, -X (R = alkyl, X = halogen)². Substráty jako jsou karboxylové kyseliny a alkoholy nelze použít vzhledem k funkčním skupinám obsažených v molekulách, které katalytický systém deaktivují. Důležitým parametrem reaktivity esterů v metatezi je délka uhlíkatého řetězce mezi funkční skupinou a dvojnou vazbou. Platí, že čím delší je řetězec, tím vyšší reaktivitu ester vykazuje, přičemž zcela nezbytná je přítomnost alespoň jedné -CH₂- skupiny mezi funkční (esterovou) skupinou a dvojnou vazbou².

Kromě metateze s výše uvedenými funkcionalizovanými olefiny bylo MTO použito i v dalších metatetických reakcích. Schneider³⁰ provedl metateze, při kterých dochází k uzavírání kruhu (RCM). Vycházel z dialken-substituovaných cyklopentanonů, kdy při reakci s 8 mol.% MTO dosáhl po 5 dnech 80% výtěžku 3,3a,4,5,8,8a-hexahydro-2*H*-azulen-1-onu (schéma 10). Při reakci s obdobným substrátem substituovaným navíc methylovou skupinou klesl výtěžek na 58 % při zachování stejných reakčních podmínek.

Metateze³¹ probíhala i u silyletherů odvozených od alkenů, kdy produktem byly šesti- a sedmičlenné kruhy (schéma 11).

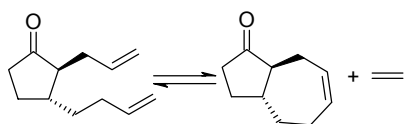
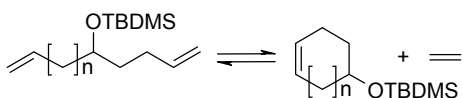


Schéma 10. Metateze 2,3-dibut-3-enyl cyklopentanonu s uzavřením kruhu

Schéma 11. Metateze alken-silyletherů, $n = 0$ nebo 1

MTO bylo využito²⁴ i při přípravě makrocyclických laktonů, např. reakcí hept-5-enyl dodec-10-enoátu s 16 mol.% MTO bylo dosaženo 35% výtěžku příslušného nenasyceného laktonu (schéma 12), jehož následnou hydrogenací byl získán Exaltolid. Tento lakton je využíván jako fixátor v parfumérském průmyslu.

MTO lze samozřejmě využít i v metatezích samotných olefinů. Například v metatezi cyklooktenu bylo po 24 hodinách dosaženo²¹ cca 60% výtěžku nižších homologů složených z méně než 4 jednotek cyklooktenu, které nacházejí další využití v parfumérském průmyslu.

3.5. Deaktivace MTO

Z literárních poznatků popsaných výše je patrné, že heterogenizované MTO je v metatezích funkcionalizova-

ných olefinů aktivní. Otázkou však zůstává možnost jeho opakovaného použití. Deaktivaci MTO na γ - Al_2O_3 se zabýval Salameh³² a spol. Při metatezi propenu byla deaktivace nejpravděpodobněji způsobena metatetickými produkty, převážně pak ethenem, avšak autor nevylučuje ani podíl samotného substrátu. Navrhl několik možných příčin deaktivace. Konkrétně jimi byla tvorba oligomerů (způsobená především ethenem, schéma 13a), které byly adsorbovány na povrchu katalyzátoru a blokovaly tak aktivní centra. Druhou možnou příčinou deaktivace byla reakce aktivního centra s olefiny, například zapojením ethenu do Al-C vazby v $[\text{AlCH}_2\text{ReO}_3]$ (schéma 13b) a vznik nových komplexů. Tyto komplexy následně znemožnily tvorbu metalokarbenů. Jak uvedl Herrmann⁷, delší alkyltrioxorhenium ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{ReO}_3$) komplexy jsou obvykle mnohem méně stabilní, než výchozí methyltrioxorhenium (stabilita jím připravených komplexů klesala v řadě $\text{CH}_3 \gg \text{C}_2\text{H}_5 > \text{Me}_2\text{CH} \gg t\text{Bu}$).

4. Závěr

Methyltrioxorhenium bylo připraveno před více než 30 lety. Od té doby bylo vyvinuto několik syntéz, které usnadňují přípravu a zvyšují výtěžek reakce, což umožnilo jeho podrobné studium. Jako katalyzátor nachází MTO široké uplatnění v laboratorním měřítku, ale není doposud používáno v žádné průmyslové aplikaci. Jeho aktivita a selektivita při metatetických reakcích by však mohla přinést zvrát vzhledem k jeho toleranci k některým funkčním skupinám. S využitím všech poznatků o heterogenizaci MTO, výběru vhodných nosičových materiálů či jejich případné modifikaci by tak mohl být získán velmi zajímavý katalyzátor.

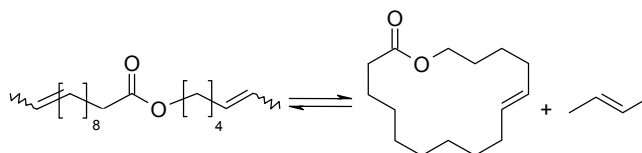


Schéma 12. Příprava nenasyceného laktonu, výchozí látky pro přípravu Exaltolidu

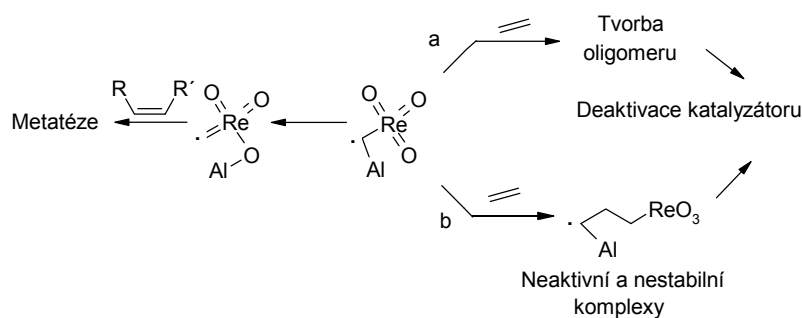


Schéma 13. Způsoby deaktivace MTO

LITERATURA

- Mol J. C.: *J. Mol. Catal.* 213, 39 (2004).
- Mol J. C.: *J. Mol. Catal.* 65, 145 (1991).
- Adam W., Mitchell C. M., Saha-Moller C. R., Weichold O.: *Struct. Bonding* 97, 237 (2000).
- Philips A. M. F., Romao C. C.: *Eur. J. Org. Chem.* 1999, 1767.
- Kühn F. E., Scherbaum A., Herrmann W. A.: *J. Organomet. Chem.* 689, 4149 (2004).
- Beattie I. R., Jones P. J.: *Inorg. Chem.* 18, 2318 (1979).
- Herrmann W. A., Kuchler J. G., Felixberger J. K., Herdtweck E., Wagner W.: *Angew. Chem.* 100, 420 (1988).
- Herrmann W. A., Wagner W., Flessner U. N., Volkhardt U., Komber H.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30, 1636 (1991).
- Rost A. M. J., Herrmann W. A., Kühn F. E.: *Tetrahedron Lett.* 48, 1775 (2007).
- Herrmann W. A., Kühn F. E., Fischer R. W., Thiel W. R., Romao C. C.: *Inorg. Chem.* 31, 4431 (1992).
- Tosh E., Mitterpleininger J. K. M., Rost A. M. J., Veljanovski D., Herrmann W. A., Kühn F. E.: *Green Chem.* 9, 1296 (2007).
- Herrmann W. A., Wagner W., Volkhardt U.: DE 3940196 (1988).
- Kühn F. E., Herrmann W. A.: *Chemtracts* 14, 59 (2001).
- Hérisson J. L., Chauvin Y.: *Makromol. Chem.* 141, 161 (1971).
- Katz T. J., McGinnis J.: *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1592 (1975).
- Morris L. J., Downs A. J., Greene T. M., McGrady G. S., Herrmann W. A., Sirsch P., Scherer W., Gropen O.: *Organometallics* 20, 2344 (2001).
- Salameh A., Joubert J., Baudouin A., Lukens W., Delbecq F., Sautet P., Basset J. M., Copret Ch.: *Angew. Chem., Int. Ed.* 46, 3870 (2007).
- Salameh A., Baudouin A., Soulivong D., Boehm V., Roeper M., Basset J. M., Coperet Ch.: *J. Catal.* 253, 180 (2008).
- Wischert R., Coperet Ch., Delbecq F., Sautet P.: *ChemCatChem* 2, 812 (2010).
- Buffon R., Choplin A., Leconte M., Basset J. M., Touroude R., Herrmann W. A.: *J. Mol. Catal.* 72, L7 (1992).
- Mosess A. W., Ramsahye N. A., Raab Ch., Leifeste H. D., Chattopadhyay S., Chmelka B. F., Eckert J., Scott S. L.: *Organometallics* 25, 2157 (2006).
- Sibeijn M., Vanveen J. A. R., Blik A., Moulijn J. A.: *J. Catal.* 145, 416 (1994).
- Moses A. W., Raab Ch., Nelson Ch. R., Leifeste H. D., Ramsahye N. A., Chattopadhyay S., Eckert J., Chmelka B. F., Scott S. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 129, 8912 (2007).
- Rost A. M. J., Schneider H., Zoller J. P., Herrmann W. A., Kühn F. E.: *J. Organomet. Chem.* 690, 4712 (2005).
- Buffon R., Auroux A., Lefebvre F., Leconte M., Choplin A., Basset J. M., Herrmann W. A.: *J. Mol. Catal.* 76, 287 (1992).
- Oikawa T., Ookoshi T., Tanaka T., Yamamoto T., Onaka M.: *Microporous Mesoporous Mater.* 74, 93 (2004).
- Masui Y., Onaka M.: *Shokubai* 52, 230 (2010).
- Onaka M., Oikawa T.: *Chem. Lett.* 31, 850 (2002).
- Mathew T. M., du Plessis J. A. K., Prinsloo, J. J.: *J. Mol. Catal. A: Chem.* 148, 157 (1999).
- Schneider M. F., Junga H., Blechert S.: *Tetrahedron* 51, 13003 (1995).
- Junga H., Blechert S.: *Tetrahedron Lett.* 34, 3731 (1993).
- Salameh A., Baudouin A., Soulivong D., Boehm V., Roeper M., Basset J. M., Coperet Ch.: *J. Catal.* 253, 180 (2008).

R. Zdeňková, E. Leitmannová-Vyskočilová, and L. Červený (*Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Methyltrioxorhenium – A Catalyst for Metathesis Reactions**

Methyltrioxorhenium is a homogenous catalyst used in many oxidation reactions and also in metathesis of olefins. This review deals with methyltrioxorhenium as a catalyst for olefin metathesis. The catalyst must be used in the heterogenized form in metathesis of functionalized olefins. That is the reason for studying the catalyst heterogenization. Deactivation and other uses of this catalyst were also studied.