

Nie ulega wątpliwości, że metateza olefin to jedna z najważniejszych reakcji chemicznych odkrytych w XX w. i badana w ciągu ostatnich dekad. W oparciu o tę reakcję można otrzymać szereg różnych produktów, o wszechstronnym zastosowaniu, co istotne, również na skalę przemysłową. Selektywna produkcja propenu może być prowadzona właśnie na drodze metatezy, a to tylko jeden z wielu przykładów, gdzie reakcja ta znajduje zastosowanie. Można by zatem dojść do wniosku, że metateza olefin jest już dobrze poznana, a dalsze prace nad tym procesem nie powinny stanowić głównego nurtu badań. Nic bardziej mylnego. Okazuje się, że pomimo wielu lat badań nad tą reakcją wciąż kilka fundamentalnych pytań pozostaje bez odpowiedzi.

Jednym z największych problemów jest określenie struktury form powierzchniowych heterogenicznych katalizatorów metatezy olefin, czyli tego, co znajduje się na powierzchni ciała stałego, którego dodanie do mieszaniny reagentów umożliwia zajście reakcji. W szczególności, pytanie to dotyczy centrów aktywnych, czyli tej części układu katalitycznego, która bezpośrednio bierze udział we wspomnianym procesie. Z punktu widzenia projektowania nowych katalizatorów odpowiedzi na te pytania mają fundamentalny charakter. Bez ich znajomości poszukiwanie nowych połączeń, o wysokiej aktywności, jest błędzeniem po omacku. Badania eksperymentalne dotychczas stosowanych katalizatorów nie pozwoliły na wyciągnięcie jednoznacznych wniosków. Dlatego właśnie w tym projekcie planuje się syntezę nowych katalizatorów, w innowacyjny sposób, co zgodnie z oczekiwaniami powinno umożliwić lepszą ich analizę eksperymentalną. Planuje się zastosowanie po raz pierwszy całego arsenału różnych, zaawansowanych metod spektroskopowych, co w połączeniu z modelowaniem molekularnym powinno pozwolić wyjaśnić wspomniane wyżej kwestie dotyczące heterogenicznych katalizatorów metatezy olefin.

W wielkotonazowych procesach chemicznych opartych o reakcje metatezy olefin zastosowanie znalazły głównie katalizatory heterogeniczne złożone z tlenku metalu przejściowego, zwykle wolframu lub molibdenu, osadzonego na trwałym termicznie nośniku o rozwiniętej powierzchni. Okazuje się, że rodzaj zastosowanego nośnika istotnie modyfikuje aktywność katalityczną, choć wpływ ten nie został dobrze wyjaśniony. Interesującą alternatywą dla tradycyjnych nośników wydaje się być zastosowanie mezoporowatych materiałów o uporządkowanej strukturze porów. Tego typu substancje mają szereg zalet. Między innymi, ze względu na regularny układ kanałów o jednakowych, stosunkowo dużych średnicach, dostęp reagentów do fazy aktywnej jest ułatwiony, co zwykle przekłada się na zwiększenie aktywności katalitycznej. Stąd jednym z celów niniejszego projektu jest opracowanie i synteza nowych, heterogenicznych katalizatorów metatezy olefin z użyciem mezoporowatych materiałów o uporządkowanej strukturze wewnętrznej, zawierających jako fazę aktywną formy tlenkowe molibdenu i wolframu. Modyfikacje właściwości kwasowych tych układów, poprzez dodanie do struktury nośnika heteroatomów, mogą w istotny sposób wpływać na właściwości katalityczne.

Powszechnie akceptowany mechanizm metatezy olefin w obecności heterogenicznych układów katalitycznych, mechanizm karbenowy, zakłada, że na samym początku reakcji, podczas inicjacji, dochodzi do powstania alkilidenowych centrów aktywnych ($M=CR_2$, gdzie M to atom metalu, np. Mo lub W, a R to atom wodoru lub podstawnik alkilowy), jako efektu oddziaływania olefiny z prekursorami tlenkowymi obecnymi na powierzchni katalizatora. Jednak nieznanym jest mechanizm powstawania tych form aktywnych. Ponadto, również struktura tlenkowych prekursorów, nie jest dobrze sprecyzowana. Zatem w pełni uzasadnione wydaje się być prowadzenie badań w tym kierunku.

W projekcie planowane jest podjęcie prób dogłębnego zbadania mechanizmu reakcji metatezy olefin katalizowanej przez układy heterogeniczne zawierające Mo i W. Aby tego dokonać, w pierwszej kolejności planuje się określić strukturę form powierzchniowych w oparciu o różne metody eksperymentalne *in situ/operando*, między innymi spektroskopię ramanowską, FTIR oraz UV-Vis. Metody *in situ/operando* umożliwiają bezpośrednie i ciągłe śledzenie zmian na powierzchni katalizatora w warunkach procesu, stąd informacje otrzymane w oparciu o nie stanowią nieocenioną pomoc w badaniu mechanizmów reakcji katalitycznych.

Komplementarnych wyników mogą dostarczyć metody obliczeniowe chemii kwantowej. Ciągłe rosnąca moc obliczeniowa komputerów pozwala badać układy o coraz większej złożoności, odpowiadające w coraz większym stopniu rzeczywistości. W projekcie planuje się przeprowadzić symulacje komputerowe dużych układów z zastosowaniem teorii funkcjonału gęstości (ang. *Density Functional Theory*, DFT), potężnego narzędzia w rękach chemików teoretyków, co pogłębi wiedzę na temat badanych form powierzchniowych. Ta wiedza umożliwi wykonanie kolejnego kroku, w którym podjęte zostaną próby wytłumaczenia mechanizmu inicjacji procesu metatezy olefin. Planuje się weryfikację proponowanych w literaturze ścieżek reakcji, jednak możliwe jest też, że przeprowadzone obliczenia wskażą na jakiś nowy, nieznanym do tej pory mechanizm. Ten etap badań będzie realizowany z zastosowaniem modelowania molekularnego. Planuje się również badania etapu propagacji reakcji metatezy.

Przewiduje się, że prace prowadzone w projekcie umożliwią wyjaśnienie, jak rodzaj metalu (Mo lub W) oraz charakter nośnika wpływają na aktywność katalityczną dla etapu inicjacji i propagacji procesu metatezy olefin, jak również pozwolą określić mechanizm powstawania centrów aktywnych.