

Wykorzystanie ekokatalizatorów pozyskiwanych naturalnie w powszechnych reakcjach w chemii organicznej



jakubkrajnik004@gmail.com
wik.plum@gmail.com
malgorzata.wojtowicz.04@gmail.com
mateusz.kowalik@ug.edu.pl

Jakub Krajnik, Wiktor Wiśniewski, Małgorzata Wójtowicz, Mateusz Kowalik

V Liceum Ogólnokształcące im. Stefana Żeromskiego w Gdańsku

WSTĘP

W chemii organicznej wiele reakcji wykorzystuje metody i katalizatory, które nie są obojętne dla środowiska. Liczne z nich są toksyczne, zagrażające życiu, środowisku lub rakotwórcze. Niektóre z nich to związki chromu na +VI stopniu utlenienia, związki rtęci, silne kwasy i zasady. W związku z używaniem tych katalizatorów i ze wzrostem świadomości związanej z koniecznością dbania o środowisko i ochronę życia, w ostatnich latach zielona chemia (ang. *Green chemistry*) znacznie zyskała na znaczeniu. Jednym z celów zielonej chemii jest zastąpienie wyżej wymienionych substancji ekokatalizatorami.

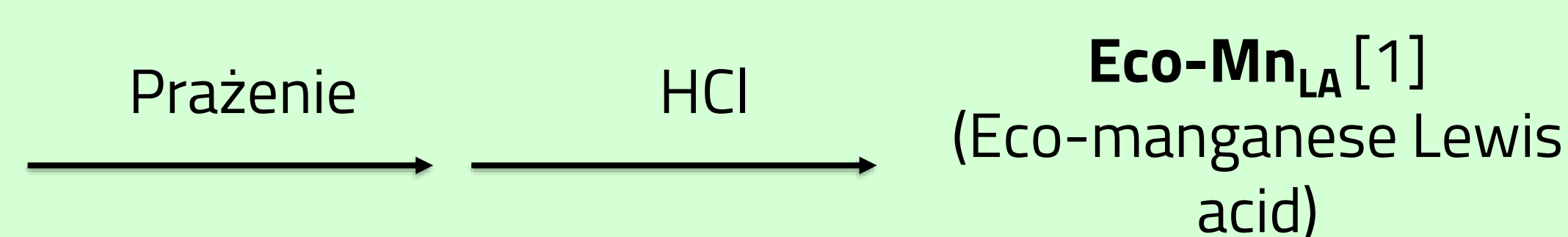
CELE

Celem prac była analiza dostępnej literatury w temacie ekokatalizatorów, ze zwróceniem uwagi na różnorodność reakcji, w których biorą udział, zalety wynikające z ich stosowania oraz różnorodność samych katalizatorów. **Ponadto, istotne było również wykazanie szerokiego zastosowania badanych związków nie tylko we współczesnej syntezie organicznej, ale jako związki użyteczne w wielu procesach mających duże znaczenie w przemyśle.**

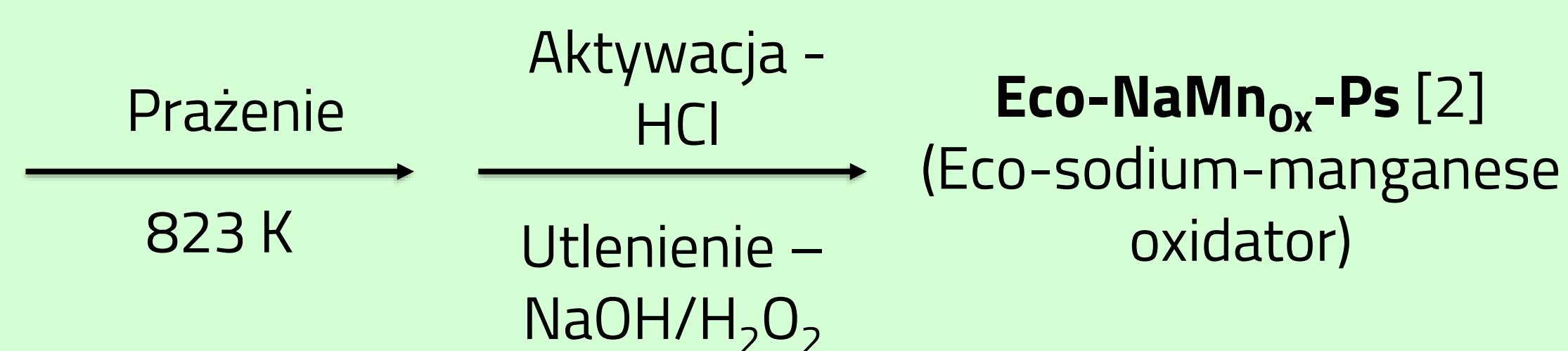
METODY OTRZYMYWANIA EKO-KATALIZATORÓW



Liście *Grevillea exul*



Korzenie *Pistia stratiotes*



Nanostruktury tlenku ceru [4] mają zastosowanie w prostych reakcjach redukcji. Są one otrzymywane przez gotowanie w 373 K $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ z mocznikiem i następnie wysuszenie. W przeciwieństwie do poprzednich związków, nie są uzyskiwane z organów roślinnych, lecz z substancji o istotnym znaczeniu utleniającym wielu grup funkcyjnych w chemii organicznej.

$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-PEG}/\text{NH}_2$ [5] to kolejny interesujący ekokatalizator, uzyskiwany z mieszaniny $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (stosunek molowy 4:7) w kilkustopniowej syntezie. Ostatnim jej etapem, jest otrzymanie pożądanego produktu z $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-PEG}$. Związek rozpuszcza się w toluenie, a następnie poddaje działaniu ultradźwięków przez 30 minut. Wtedy zawieszinę wytrząsa się w 80 °C w atmosferze N_2 przez 12 godzin. Nanocząstki produktu są odseparowywane magnetycznie, przemyte etanolem i acetonem oraz wysuszone w 50 °C. Związek ten katalizuje m.in. reakcje Hantzsch.

Maghnite-H⁺ jest ekokatalizatorem, który może katalizować wiele reakcji organicznych. Jego wyjątkowość polega na katalizowaniu reakcji polimeryzacji w temperaturach pokojowych [6]. Zgodnie z patentem [7], jest on otrzymywany z betonitu z miast Maghnija lub Mustaghanim z Algierii. Skała jest mielona i wygrzewana w 378 K przez 2 godziny, a następnie umieszczona w wodzie wraz z małą ilością rozcieńczonego kwasu siarkowego (na 20 g betonitu 40 ml H_2SO_4 o stężeniu 0,1 M – 0,9 M) i mieszana przez 12 godzin.

Eco-Pd [3] jest katalizatorem bazowanym na palladzie, którego otrzymanie jest inne od katalizatorów wymienionych wyżej. Korę sosny i szyszki sosny suszy się i mieli, a następnie zalewa roztworem $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ i powtórnie suszy. Tak otrzymany katalizator otwiera nowe ścieżki redukcji halogenków, aldehydów i związków nitroarylowych

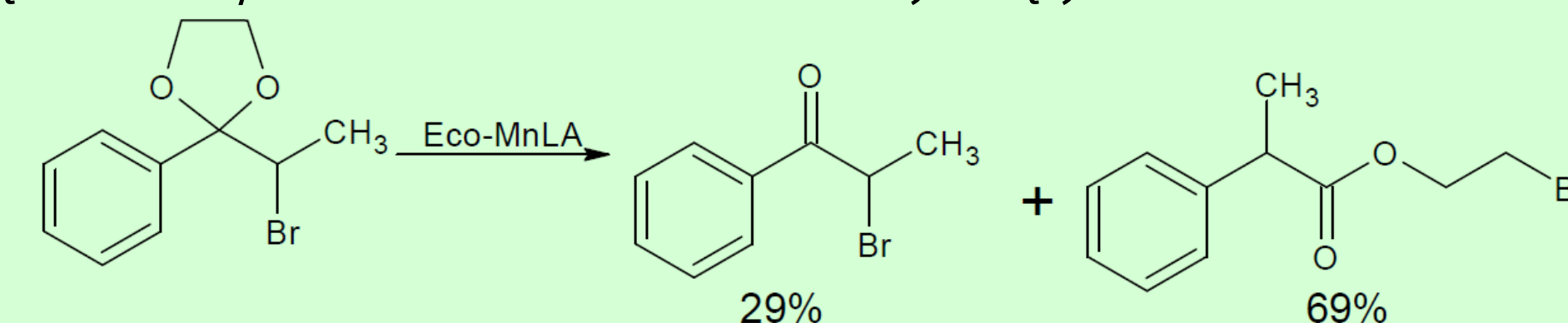
WYNIKI

Katalizowana reakcja	Ekokatalizator	Wydajność reakcji	Korzyści
Redukcja bromonaftalenu	Eco-Pd ₁	90%	Nie wymaga użycia toksycznych rozpuszczalników
Redukcja nitrobenzenu	Eco-Pd ₅	80%	
Redukcja aldehydów aromatycznych	Eco-Pd ₃	65%	
Epoksydacja β-pinenu	Eco-Mn _{Ox} -Ps Eco-Mn _{Ox}	63%	Wytwarzany z roślin
Aminowanie redukcyjne ketonów alkilowych	Eco-Mn _{LA}	Ok. 95%	Wytwarzany z roślin, wysoka wydajność reakcji
Polimeryzacja	Maghnite-H ⁺	92%	Nie wymaga wysokich temperatur

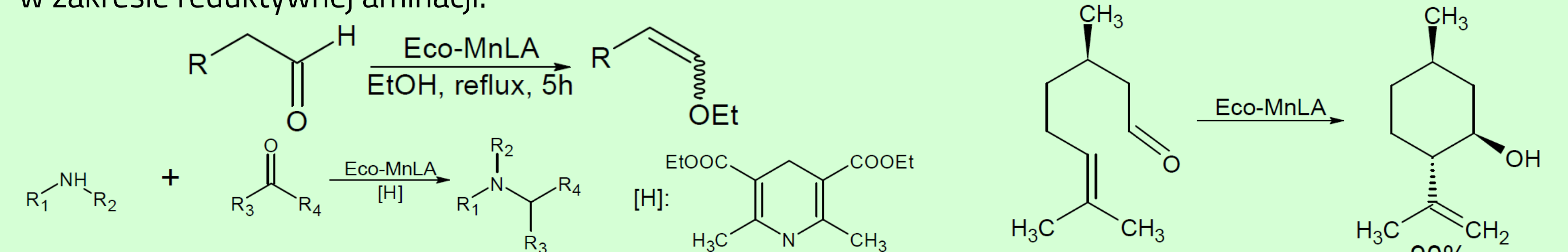
ZASTOSOWANIA W REAKCJACH

Eco-Mn_{LA} [1] (Eco-manganese Lewis acid)

Z użyciem tego związku mogą być przeprowadzane przede wszystkim reakcje redukcji. Na podstawie katalizowanych przez niego reakcji można wnioskować, że jest on twardym kwasem Lewisa (występują w nim kationy będące twardymi kwasami) oraz zachowuje się jako kwas Brønsteda (obecność żelaza w 0,7%–2% mas).

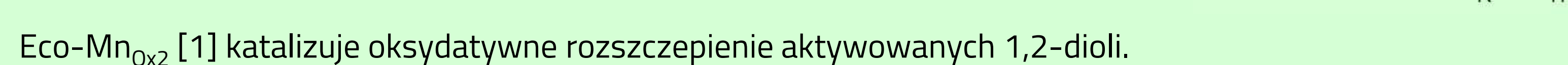


Obecność Fe^{3+} i Al^{3+} potęguje zdolności katalityczne charakterystyczne dla katalizatorów manganowych m.in. w zakresie reduktywnej aminacji.

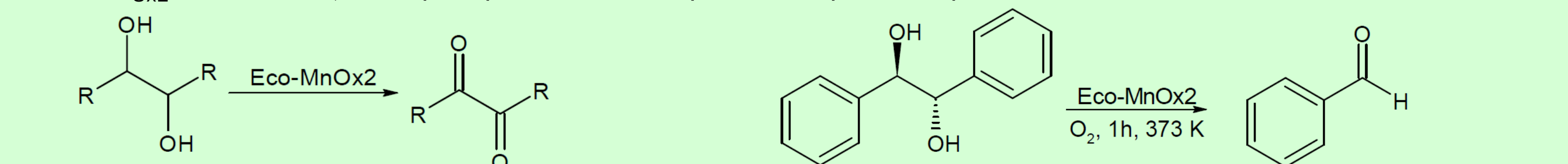


Eco-Mn_{Ox} [1] (Eco-manganese Oxidator)

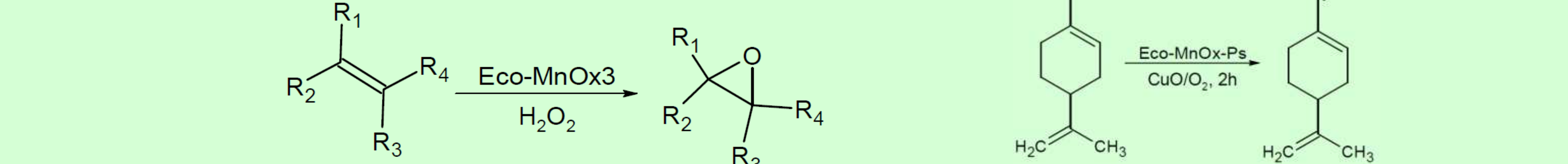
Eco-Mn_{Ox1} jest reagentem utleniającym pierwszorzędowe alkohole do aldehydów.



Eco-Mn_{Ox2} [1] katalizuje oksydacyjne rozszczepienie aktywowanych 1,2-diolu.

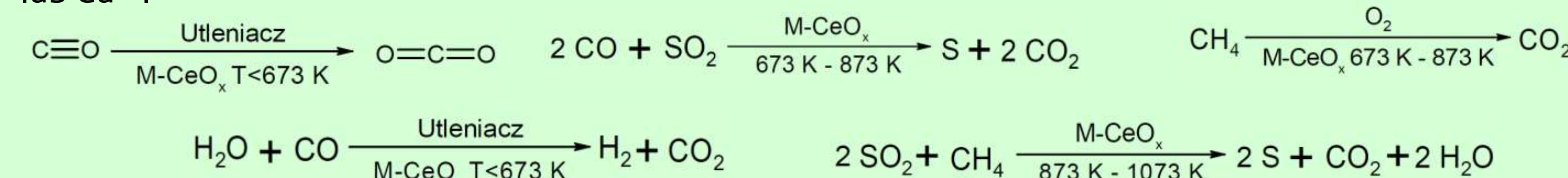


Eco-Mn_{Ox3} [1] i Eco-Mn-Ps [2] katalizują reakcję epoksydacji alkenów.



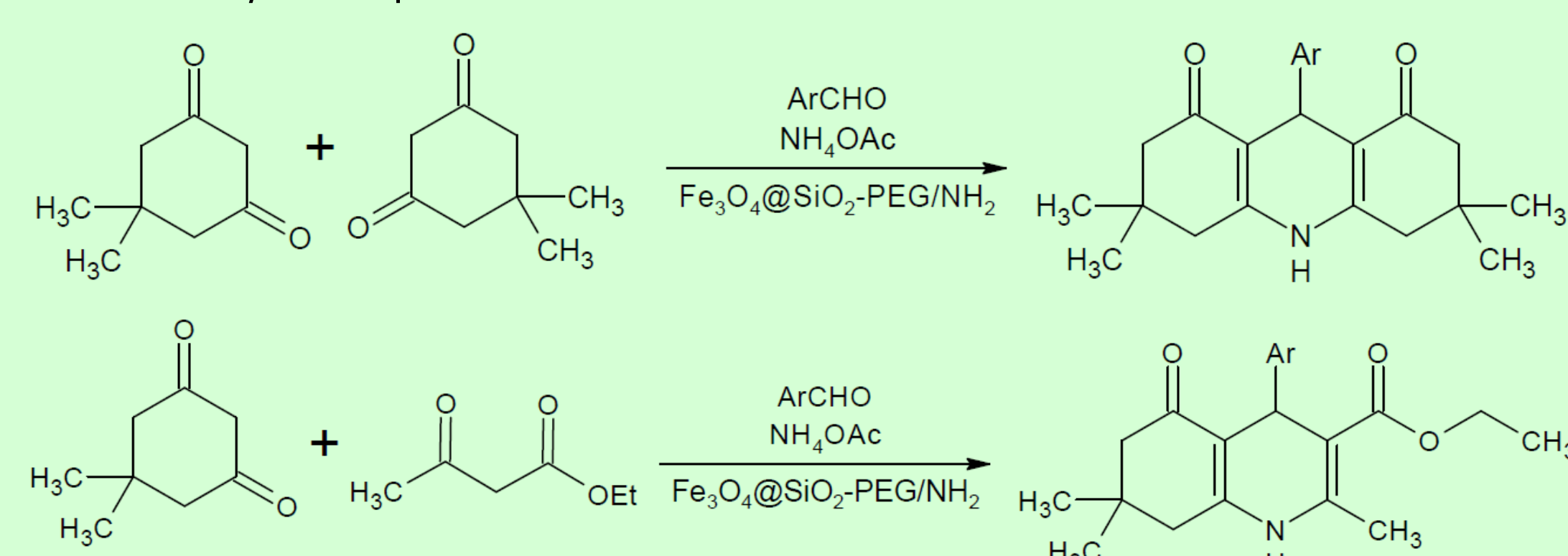
Nanostruktury tlenku ceru [4] katalizują wiele reakcji redoks w zależności od temperatury. Mają one duże zastosowanie w przemyśle.

Utleniaczami mogą być: O_2 , H_2O , NO albo SO_2 . Natomiast metale, wchodzące w skład nanostruktury to Ni^{2+} lub Cu^{2+} .



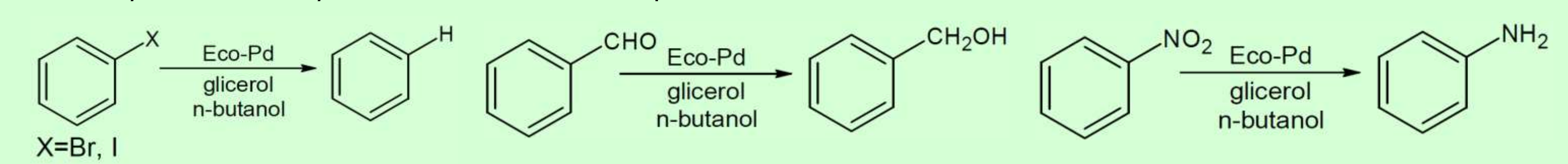
$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-PEG}/\text{NH}_2$ [5]

Jest to katalizator, który bierze udział w syntezie polihydroakrydyn i polihydrochinolin z wykorzystaniem reakcji Hantzsch bez użycia rozpuszczalnika.



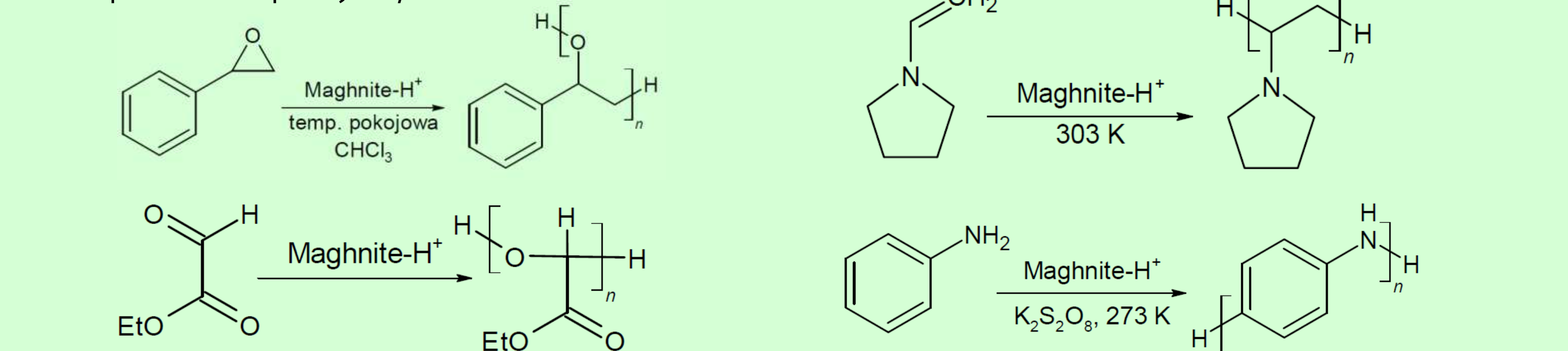
Eco-Pd [3]

Jest to katalizator umożliwiający przeprowadzanie reakcji redukcji związków arylowych z dobrą wydajnością i bez użycia szkodliwych substratów oraz rozpuszczalników.



Maghnite-H⁺

Jest to wszechstronny katalizator używany w wielu reakcjach polimeryzacji – umożliwia ich zajście nawet w temperaturach pokojowych [6, 8, 9, 10, 11].



WNIOSKI

Praca przedstawia szereg reakcji, do których przeprowadzenia zostały wykorzystane ekokatalizatory. Pomimo dużej liczby odkrytych już związków oraz różnego ich pochodzenia (uzyskiwane z organów roślin lub powszechnych substancji nieorganicznych), widzimy duże możliwości rozwoju w tej dziedzinie. **Końcowym celem i tak pozostaje całkowita rezygnacja z substancji szkodliwych dla środowiska oraz zastąpienie ich związkami, które nie stanowią zagrożenia dla nas i naszej planety.**

BIBLIOGRAFIA

- [1] C. Bhanic, K. Richards, T. K. Olszewski, and C. Grison, "Eco-Mn Ekokatalizatory: Toolbox for Sustainable and Green Lewis Acid Catalysis and Oxidation Reactions," *ChemCatChem*, vol. 12, no. 6, Wiley Blackwell, pp. 1529–1545, Mar. 19, 2020.
- [2] C. Bhanic, A. Lasblez, M. Regnier, E. Petit, P. le Blainvaux, and C. Grison, "New sustainable synthetic routes to cyclic oxyterpenes using the ecocatalyst toolbox," *Molecules*, vol. 26, no. 23, Dec. 2021.
- [3] C. Grison, P. Ader, P.-A. Deyris, S. Dilberto, and C. Boulanger, "A green approach for the reduction of representative aryl functional groups using palladium ecocatalysts," vol. 14, no. 2, pp. 233–244, 2021.
- [4] M. Filytzi-Stefanopoulos, "Nanostructured Cerium Oxide 'Ecocatalysts,'" *MRS Bulletin*, vol. 26, no. 11, pp. 885–889, Nov. 2001.
- [5] R. Kardooni, A. R. Kiasat, and H. Motamedi, "Designing of a novel dual-function silica-iron oxide hybrid based nanocomposite, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{sbnd}[\text{PEG}/\text{NH}_2]$, and its application as an eco-catalyst for the solvent-free synthesis of polyhydroquinolines and polyhydroquinolines," *Taiwan Inst Chem Eng*, vol. 81, pp. 373–382, Dec. 2017.
- [6] R. Meghabar, A. Megherbi, and M. Belbachir, "Maghnite-H⁺, an ecocatalyst for cationic polymerization of N-vinyl-2-pyrrolidone," *Polymer (Guildf)*, vol. 44, no. 15, pp. 4097–4100, Jun. 2003.
- [7] A. Belbachir and US07094823b2, "(12) United States Patent."
- [8] S. Bennabi, N. Sahli, M. Belbachir, C. H. Brachais, G. Boni, and J. P. Couvrecelle, "New approach for synthesis of poly(ethylglyoxylate) using Maghnite-H⁺, an Algerian proton exchanged montmorillonite clay, as an eco-catalyst," *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, vol. 54, no. 11, Taylor and Francis Inc., pp. 843–852, Nov. 02, 2017.
- [9] A. Yahoui and M. Belbachir, "Ring-opening polymerization of styrene oxide with maghnite-H⁺ as ecocatalyst," *J Appl Polym Sci*, vol. 100, no. 2, pp. 1681–1687, Apr. 2006.
- [10] R. Abdelkader, H. Amine, and B. Mohammed, "H-NMR Spectra of Conductive, Anticorrosive and Soluble Polyamine 1 Exchanged by an Eco-Catalyst Layered (Maghnite-H⁺) +," *World Journal of Chemistry*, vol. 8, no. 1, pp. 20–26, 2013.
- [11] S. Haoua, H. Dender, M. Belbachir, A. Harrane, "Polymerization of Ethylene Glycol Dimethacrylate (EGDM), Using An Algerian Clay as Eco-catalyst (Maghnite-H⁺ and Maghnite-Na⁺)," *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, vol. 15, no. 1, pp. 221–230, Apr. 2020.

Źródła zdjęć: *Gr. exul* <https://www.ornatustusplants.com/albums/plants/OzPlant/IMGP9940-grevillea-exul.jpg> *Pi. stratiotes* https://herbaria.plants.ox.ac.uk/bol/Content/Projects/plants400/images/Pistia_stratiotes_83.jpg