

Ruđerovci razvili 'zelenu' metodu za sintezu organometalnih spojeva **Svjetski ugledan časopis u kemiji objavio rad znanstvenika IRB-a**

Zelena kemija je izrazito važno područje u modernoj kemiji zbog potrebe za smanjenjem zagađenja i iscrpljivanja prirodnih resursa. Jedan od njezinih glavnih ciljeva je razvijanje čistih i učinkovitih preparativnih metoda za različite vrste postojećih i novih kemikalija bez korištenja otapala i uz nisku potrošnju energije (npr. od kemikalija koje se koriste u farmaceutskoj industriji gotovo 80% čine otapala, odnosno otpad). Tijekom posljednjeg desetljeća velik broj materijala i različitih vrsta organskih spojeva dobiven je mehanokemijskim preparativnim metodama koje su postale snažna alternativa tradicionalnoj otopinskoj sintezi.

Znanstvenici Instituta Ruđer Bošković (IRB) po prvi su puta primijenili mehanokemiju za aktivaciju ugljik-vodik veze u čvrstom stanju, korištenjem paladijevih polaznih spojeva. Riječ je o novoj, efikasnijoj i ekološki prihvatljivijoj metodi kemijske sinteze – primjenom mehaničke energije za dobivanje organopaladijevih spojeva u čvrstom stanju. Ovo je istraživanje je ukazalo na jednostavnije i učinkovitije metode za sintezu organometalnih spojeva, koji imaju važnu primjenu u organskoj sintezi i katalizi, razvoju lijekova, nano-tehnologiji i razvoju novih materijala. Da je riječ o važnoj metodi potvrđuje i činjenica da je rezultate istraživanja objavio jedan od vodećih znanstvenih časopisa za kemiju – Chemical Communications (IF 6.718).

Organska kemija se više od stoljeća koristi za dobivanje novih spojeva u kemijskim laboratorijima. Tradicionalno je vezana za sintezu u otopini, koja proizvodi veliku količinu kemijskog otpada u obliku viška reagensa ili iskorištenog otapala. Brojne organske reakcije ne bi bile moguće bez upotrebe katalizatora, dok se u drugima katalizatori koriste kao bi ubrzali reakciju, te poboljšali količinu i svojstva dobivenog produkta. Kao najčešći katalizatori u organskoj kemiji koriste se različiti paladijevi spojevi.

Nobelova nagrada za bržu i efikasniju sintezu

O važnosti paladijevih spojeva kao katalizatora svjedoči činjenica da su Nobelovu nagradu iz kemije za 2010. godinu podijelila trojica organskih kemičara, Richard Heck, Ei-ichi Negishi i Akira Suzuki za otkriće paladijem kataliziranih reakcija spajanja strukturno različitih organskih spojeva te za njihovu primjenu u sintezi vrlo kompleksnih molekula važnih za primjenu u medicini, nano-tehnologijama i razvoju novih materijala. Zajedničko svim reakcijama je da do spajanje različitih organskih molekula i tvorbe ugljik-ugljik veze dolazi na atomu paladija koji je korišten kao katalizator. Važno je napomenuti da izgradnja lanca ugljikovih atoma nije nimalo jednostavan proces, te da je tvorba ugljik-ugljik veze temeljna reakcija u sintezi organskih molekula, kako u laboratoriju tako i u prirodi. Ova je reakcija našla široku primjenu u sintezi lijekova, pa je tako od svih lijekova koji se proizvode u svijetu njih 25% proizvedeno jednom od navedenih reakcija. Aktivacija inertne ugljik-vodik veze paladijevim prekursorima rezultira organopaladijevim spojevima (paladaciklima) koji sadrže reaktivnu paladij-ugljik vezu. Njihova primjena u organskoj sintezi i katalizi zasniva se upravo na reakciji paladij-ugljik veze s nezasićenim molekulama. Metoda daje nove organske spojeve koje nije moguće dobiti klasičnim postupcima bez katalizatora.

Osim što su nezamjenjivi u organskoj sintezi, organopaladijevi spojevi su među najpopularnijim i najistraživanijim organometalnim spojevima zbog njihove primjene u dizajnu tekućih kristala, aktivnih jedinica u antitumorskim lijekovima, te u dizajnu biomolekulskih obilježivača i svjetloemitirajućih dioda (OLED).

Učinkovitija i ekološki prihvatljivija metoda s Ruđera

Znanstvenicima IRB-a pošlo je za rukom po prvi puta dobiti čiste organopaladijeve spojeve mehanokemijskim reakcijama bez drugih dodataka i gubitaka tijekom sinteze, te uz minimalni utrošak štetnih i otrovnih otapala, što je izuzetno važno u području zelene kemije. Nova metoda tima znanstvenika IRB-a dr. sc. Marine Juribašić, dr. sc. Krunoslava Užarevića, dr. sc. Davora Gracina i dr. sc. Mande Ćurić opisana je u članku "Mechanochemical C–H bond activation: rapid and regioselective double

cyclopalladation monitored by *in situ* Raman spectroscopy" koji je objavio prestižan znanstveni časopis za kemiju Chemical Communications. U radu je primijenjena nova *in situ* Raman spektroskopska tehnika, osmišljena i uvedena nedavno na IRB-u (Užarević, Halasz, Gracin, et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2014). Zahvaljujući metodi praćenja reakcije u realnom vremenu znanstvenici su dobili neposredan uvid u reakcijski put i dinamiku reakcije, te mogućnost optimizacije procesa mljevenja. Mljevenje se pokazalo čistom, regioselektivnom i vrlo efikasnom metodom za sintezu organopaladijevih spojeva u čvrstom stanju. Nadalje, ovo istraživanje istaknulo je *in situ* Raman spektroskopiju u kombinaciji s računalnim metodama kao moćni alat za identifikaciju intermedijera i reakcijskih produkata, te za dobivanje detaljnih informacija o tijeku reakcija mljevenja na molekularnoj razini.

"Ovo je jedinstven rad koji pokazuje primjenu mehanokemije u aktivaciji ugljik–vodik veze. Vrijednost ove metode je i u tome što spaja dva polja kemije, sintetsku organsku i organometalnu kemiju, te očekujem da će rezultati ovoga rada biti pokretačka snaga za nova zbivanja u oba područja." – zaključio je u svojem osvrtu jedan od međunarodnih recenzenata rada.

Chemical Communications (IF 6.718) je vodeći znanstveni časopis za objavu radova o važnim istraživanjima i zbivanjima u području kemije. Samo mali dio istraživačkih radova zadovoljava stroge standarde i uspijeva biti objavljen u ovom uglednom časopisu. Čak 60 % pristiglih radova biva odbijeno nakon strogog procesa recenzije. Jedan od važnih uvjeta koje rad treba ispuniti za prihvaćanje je da objavljivanje rezultata rada ima jaki utjecaj za napredak daljnjih kemijskog istraživanja

KORISNE POVEZNICE:

Članak: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/cc/c4cc04423a#!divAbstract>

KONTAKT SUGOVORNIKA:

Manda.Curic@irb.hr; Marina.Juribasac.Kulcsar@irb.hr.

O AUTORIMA:

Dr. sc. Manda Ćurčić viša je znanstvena suradnica Zavoda za fizičku kemiju IRB-a. Posljednjih desetak godina bavi se razvojem postupaka sinteze kromogenih i fluorogenih ciklopaladiranih aromatskih azo u čvrstom stanju i otopini; kinetikom i mehanizmom njihova nastajanja; istraživanjem njihovih strukturnih, dinamičkih i fotofizičkih svojstava različitim spektroskopskim metodama.

Dr. sc. Marina Juribašić znanstvena je suradnica Zavoda za fizičku kemiju IRB-a. Nakon završetka doktorskog studija i obrane doktorske disertacije s temom paladijevih kompleksnih spojeva s fosfonatnim ligandima, 2010. godine započinje uspješnu suradnju s dr. sc. Ćurčić na sintezi i karakterizaciji organopaladijevih spojeva eksperimentalnim i računalnim metodama.

Zajednički je rad u zadnjih 5 godina rezultirao s 5 publikacija u istaknutim međunarodnim časopisima opće i anorganske kemije s prosječnim faktorom utjecaja 5,3.

Dr. sc. Krunoslav Užarević rođen je u Zagrebu 1978. godine. Diplomirao je na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu (PMF) Sveučilišta u Zagrebu (2002), a doktorirao je kemiju na istom fakultetu 2009. godine.

Nakon diplome zapošljava se na PMF-u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka gdje radi do 2012. godine. Prošle godine zapošljava se kao znanstveni suradnik u Zavodu za fizičku kemiju Instituta Ruđer Bošković. Član je Hrvatska kristalografske zajednice i Hrvatskog kemijskog društva. Od 2001. godine sudjeluje u nastavi i do sada je odradio oko 3000 radnih sati u nastavi dodiplomskog studija

PMF-a. Bio je neposredni voditelj u izradi 10 diplomskih radova za studente dodiplomskog i diplomskog studija, te voditelj jednog studentskog rada nagrađenog Rektorovom nagradom. Dobitnik je i 'Nagrade za izvrsnost' Ministarstva znanosti, obrazovanja i sporta (2009).