

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Direktna mehanokataliza

KEMIJSKI SEMINAR I

Poslijediplomski sveučilišni studij Anorganska i strukturna kemija

Izrađen prema:

W. Pickhardt, S. Grätz, L. Borchardt, *Chem. - A Eur. J.* **26** (2020)
12903–12911.

Zagreb, 19. svibanj 2021.

Mehanokemijske reakcije

- Direktna apsorpcija mehaničke energije
- Ekološki prihvatljivo, energetski nezahtjevno
- Optimizacija reakcija
 - kuglice, posudice, aditivi...
- Nepoznat mehanizam odvijanja
 - *in-situ* metode – PXRD, Raman spektroskopija



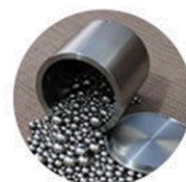
Nehrđajući čelik



Al₂O₃



Ahat



Nehrđajući čelik



Korund



Poliuretan



Teflon



ZrO₂



WC



Poliuretan + Fe jezgra



Ahat



Najlon



ZrO₂

Mehanokemijske reakcije

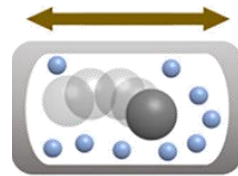
- Mehanokemijski mlinovi

- vibracijski (A)
- planetarni (B)
- rotacijski (C)

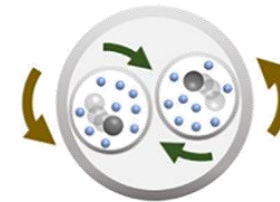
- Dodatak aditiva

- Suho mljevenje (NG)
- Tekućinom potpomognuto mljevenje (LAG)
- Ionima i tekućinom potpomognuto mljevenje (ILAG)

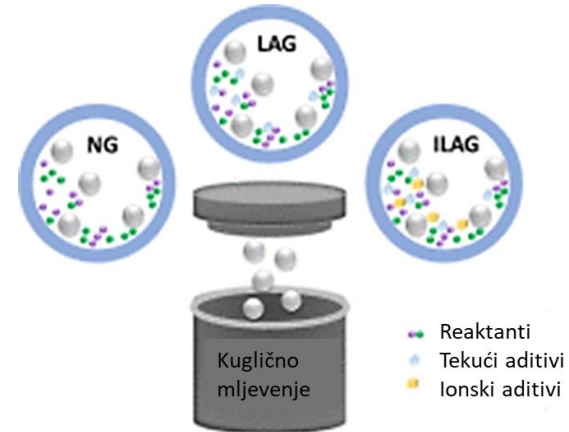
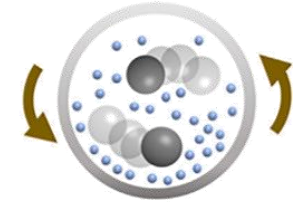
(A)



(B)

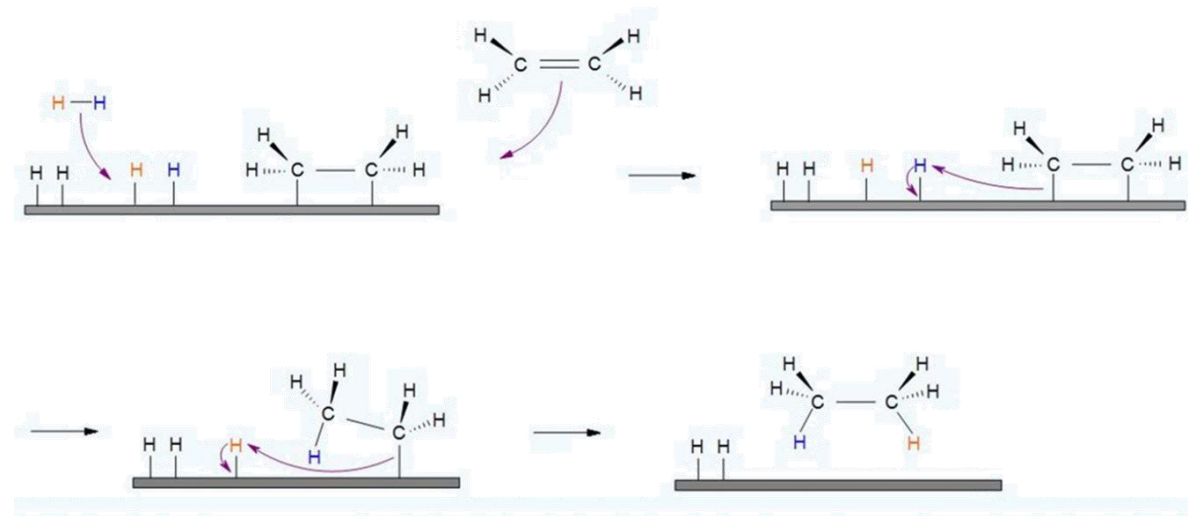
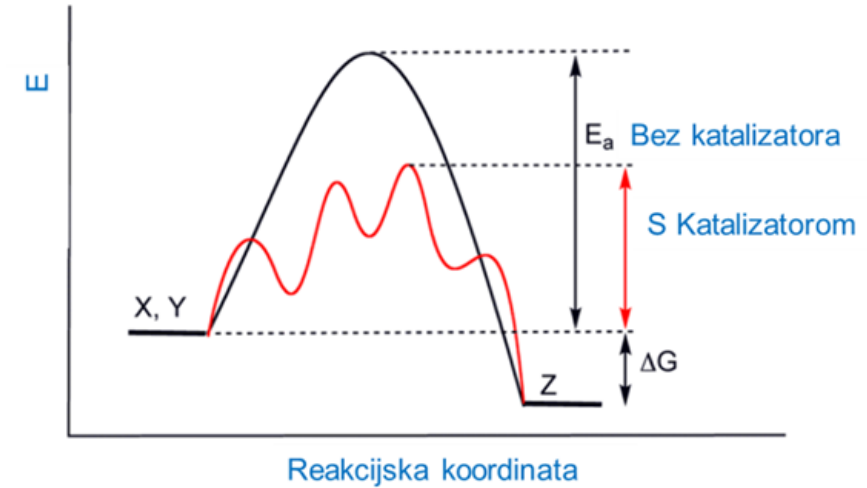


(C)



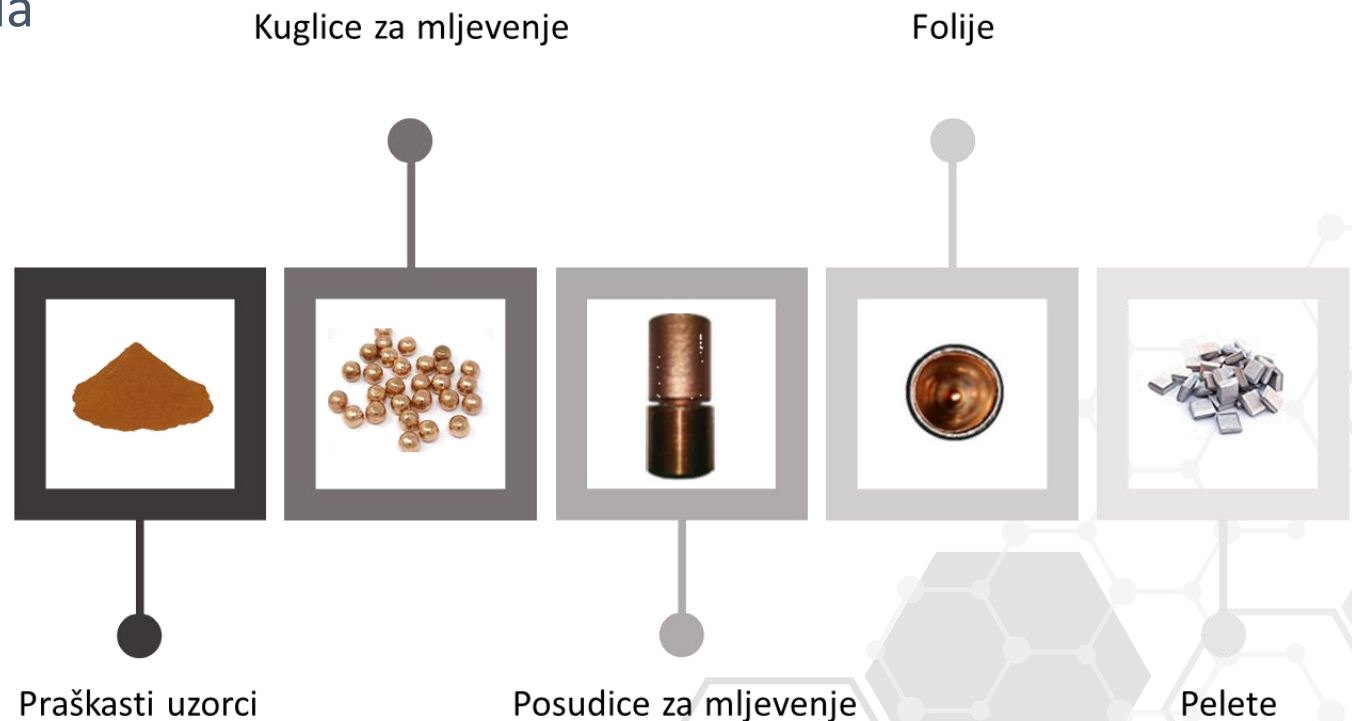
Katalitički procesi

- Ubrzavanje kemijskih reakcija
 - snižavanje energije aktivacije
 - niz reakcijskih koraka – mehanizam
- Homogena kataliza
 - katalizator i reaktanti u istoj fazi
- Heterogena kataliza
 - različite faze



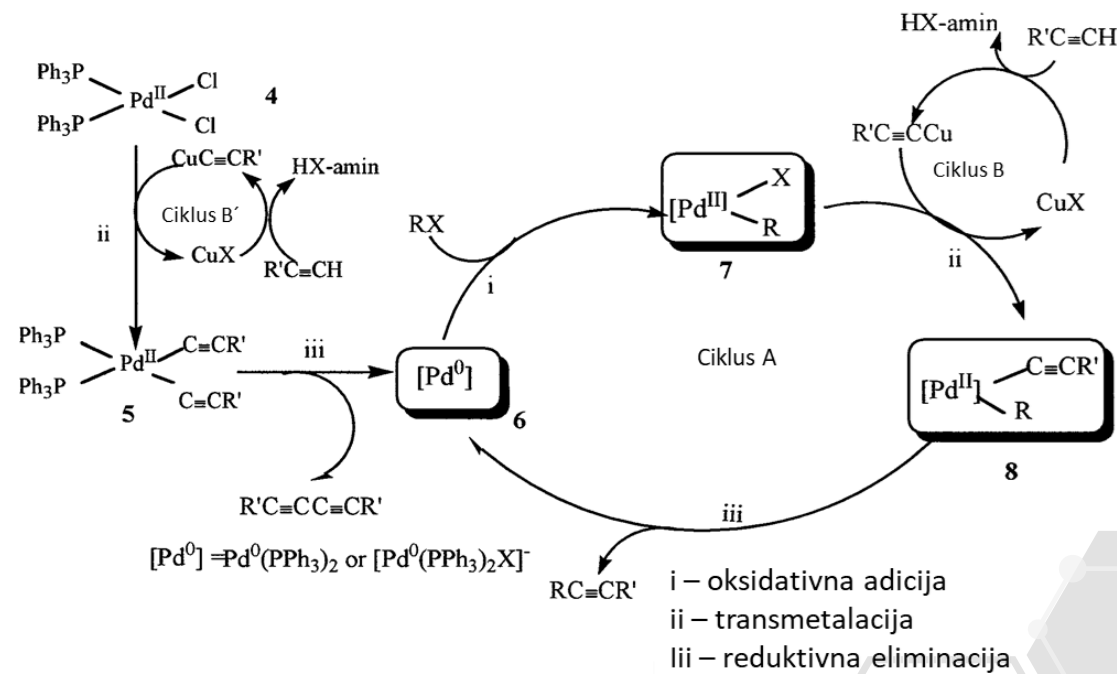
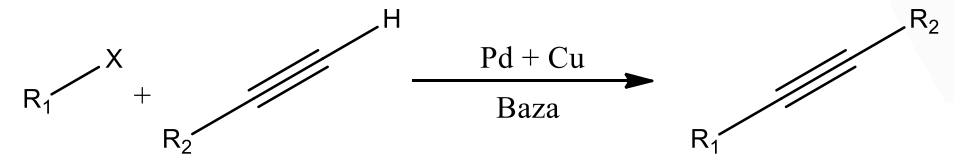
Direktna mehanokataliza

- Reakcijski postav – katalitički aktivna vrsta ili njen prekursor
- Izbjegavanje otežane izolacije katalizatora, efikasnost i pretvorba
- Svojstva katalitičkih materijala
- Cijena izrade



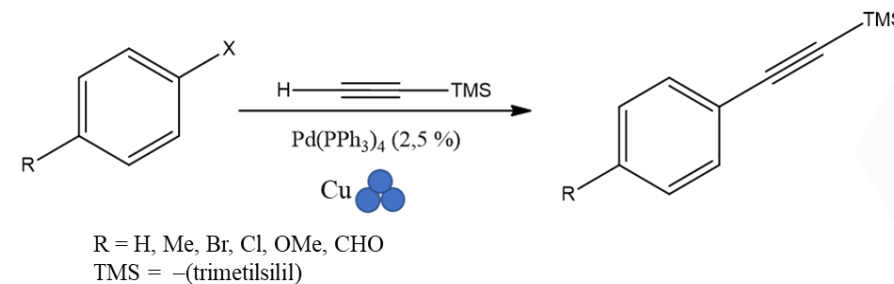
Sonogashira reakcija




- Reakcija nastajanja C–C veze
 - aril halogenidi i terminalni alkini
 - Pd katalizator, Cu kokatalizator



Sonogashira reakcija

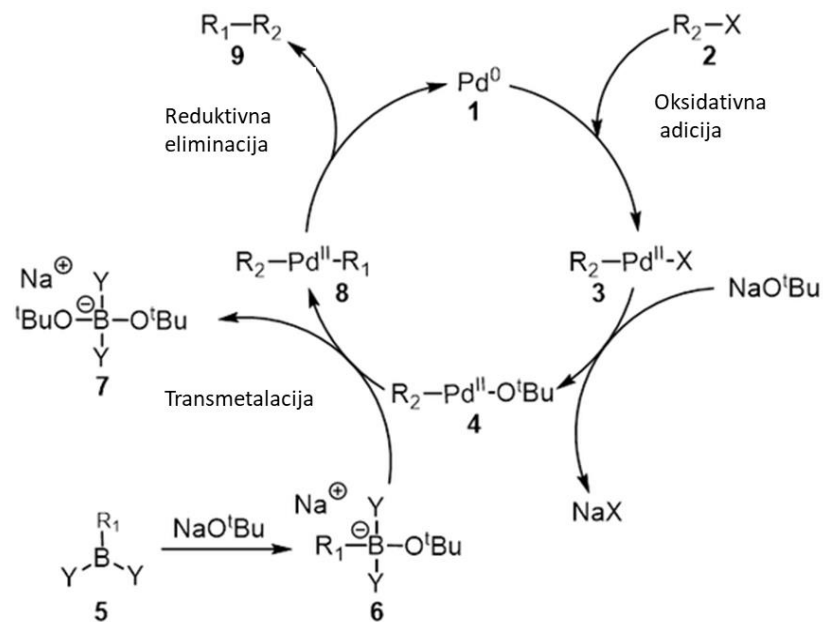
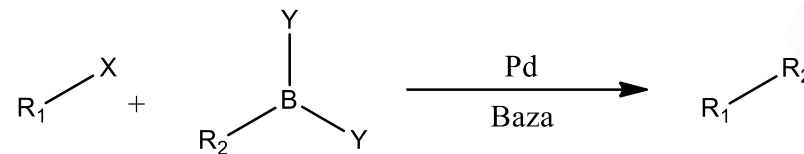
- Reakcija trimetilsililacetilena i arilhalogenida
 - prisustvo bakrovog kokatalizatora
 - izbjegnuta primjena inertnih uvjeta



X	R	Iskorištenje / % (+ CuI (1%))	Iskorištenje / % (- CuI)	Iskorištenje / % Cu 	Iskorištenje / % Cu  + 
I	H	95	39	87	88
I	Me	84	17	46	83
I	Br	88	43	31	89
I	Cl	87	37	52	86
I	OMe	84	58	40	42
Br	CHO	87	44	85	84
Br	CHO	89	46	88	90

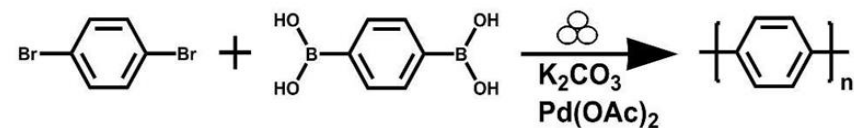
Suzuki reakcija

- Reakcija nastajanja C–C veze
 - aril halogenidi i organoborove vrste
 - Pd ili Ni katalizator



Suzuki reakcija

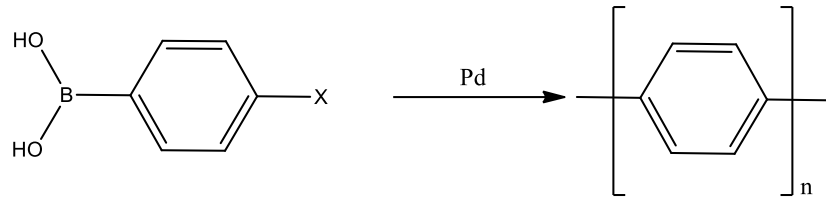
- Mehanokemijska izvedba
- izbjegnuta primjena inertnih uvjeta



t / min	Reaktant	Produkt	Iskorištenje / %
40	2-bromnaftalen	2-fenilnaftalen	96
40	3-bromanizol	3-fenilanzol	93
40	3-bromanilin	3-aminobifenil	89
40	4-bromanizol	4-metoksibifenil	41
40	3-brompiridin	3-fenilpiridin	1
40	3-brom-4-nitroanzol	4-nitro-3-fenilanzol	10
30	5-bromindol	5-fenilindol	1

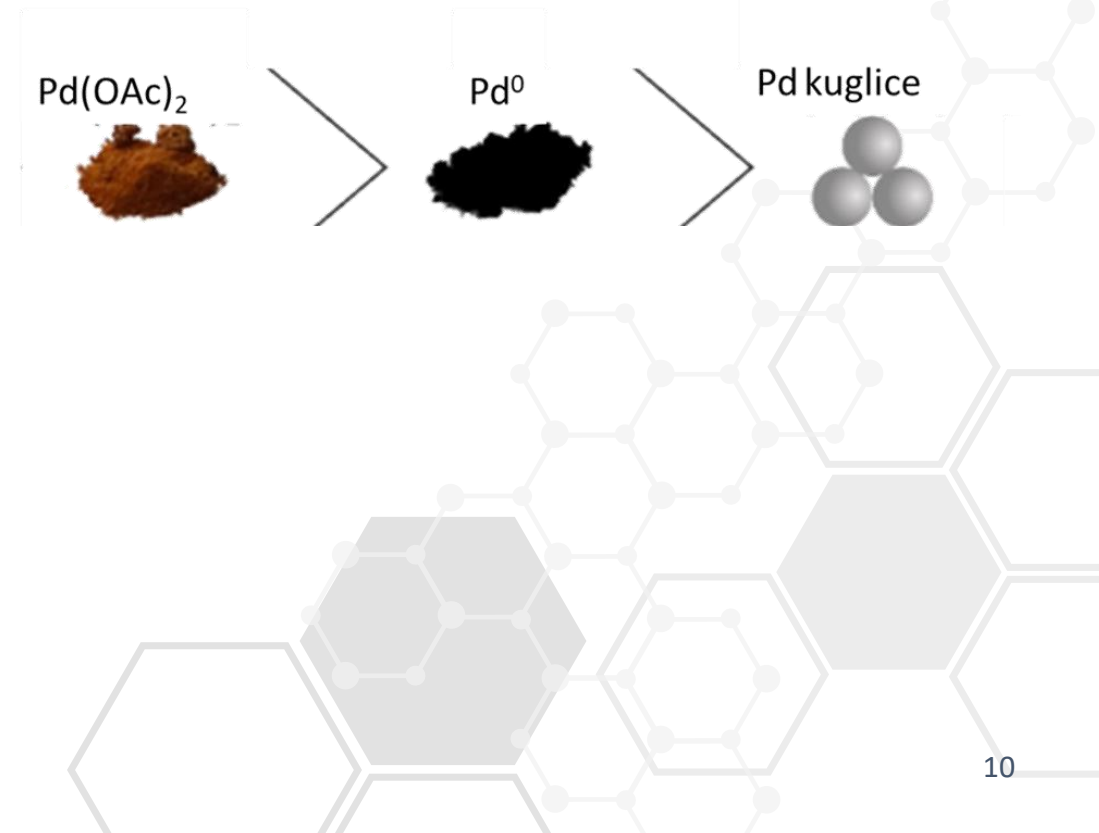
Materijal kuglice	Halogenid	[Pd(OAc) ₂] / mol%	Iskorištenje / %
ZrO ₂	Br	9,3	87
Čelik	Br	9,4	83
WC	Br	9,3	100
Si ₃ N ₄	Br	9,3	43
ZrO ₂	Cl	9,0	10
ZrO ₂	Br	9,3	87
ZrO ₂	I	9,1	87
ZrO ₂	Br	9,3	87
ZrO ₂	Br	4,6	48
ZrO ₂	Br	2,2	31
ZrO ₂	Br	0	0

Suzuki reakcija



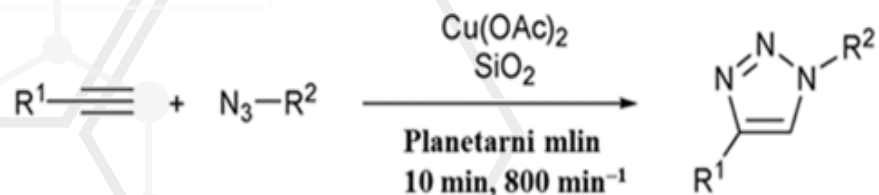
Materijal posudice/kuglica	t / h	Katalizator	SP	Iskorištenje / %
ZrO ₂ /ZrO ₂	8	4,7 mol% Pd(OAc) ₂	50	50
ZrO ₂ /ZrO ₂	8	4,7 mol%Pd(0)	52	6
ZrO ₂ /Pd	8	1 x Pd kuglica	115	6
ZrO ₂ /Pd	8	2 x Pd kuglica	99	31
PMMA/ZrO ₂	8	4,7 mol%Pd(0)	123	100
PMMA/Pd	14	2 x Pd kuglica	118	50

(SP = stupanj polimerizacije)



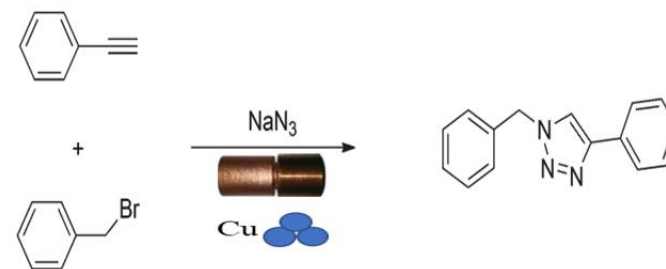
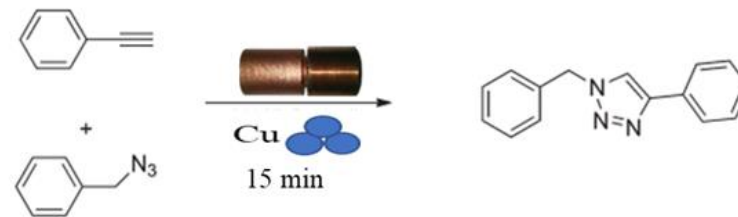
Azid-alkin cikloadicija

- Sharpless - „Klik“ reakcije



R ₁	Azid	KON	SEL
C ₆ H ₅	decilazid	99	95
p-Me-C ₆ H ₄	decilazid	91	93
o-Me-C ₆ H ₄	decilazid	96	93
p-OMe-C ₆ H ₄	decilazid	96	94
o-OMe-C ₆ H ₄	decilazid	95	95
n-C ₈ H ₁₇	decilazid	99	93
6-Metilhept-5-en-2-ol-1-il	decilazid	98	89
C ₆ H ₅	decilazid	99	95
C ₆ H ₅	mesilazid	98	92
C ₆ H ₅	benzilazid	99	94
C ₆ H ₅	Adamantil azid	98	97
C ₆ H ₅	*	98	96

* 1-etoksi-2,3,4,6-tetra-O-acetil-β-D-glukopiranozilazide
 KON = konverzija (%) SEL = selektivnost (%)

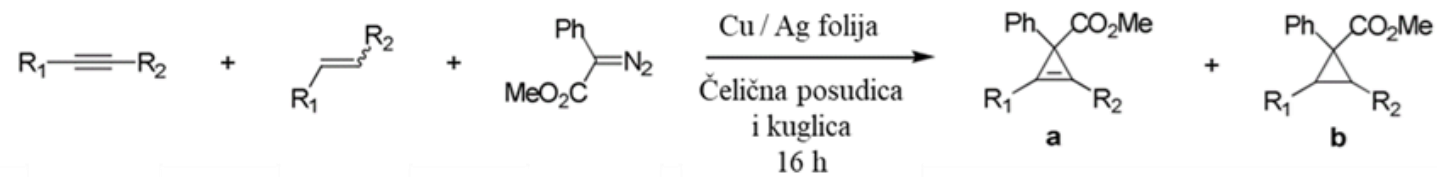


Alkin	Alkil bromid	Iskorištenje / %	Alkin	Alkil bromid	Iskorištenje / %
		>95			>95
		>95			>95
		33			88
TMS-C≡C-		>95			>95
TMS-C≡C-		>95			>95
TMS-C≡C-		74			>95

TMS = -(trimetilsilil)

Reakcija ciklopropenacije

- Korištenje Ag i Cu folija

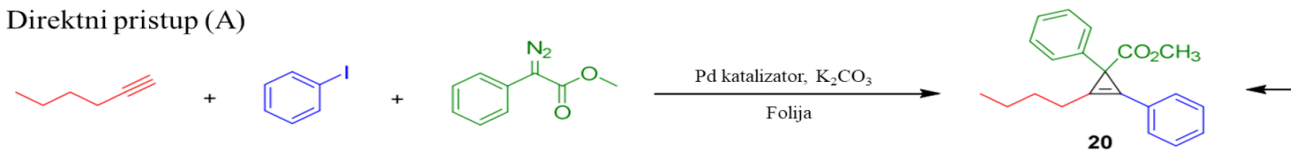


R ₁	R ₂	Ag folija		Cu folija	
		Iskorištenje (%)	Produkt (a : b)	Iskorištenje (%)	Produkt (a : b)
Ph	H	91	2 : 98	92	65 : 35
n-butil	n-butil (trans)	80	75 : 25	40	15 : 85
n-butil	n-butil (cis)	83	70 : 30	48	10 : 90
Ph	CH ₃ (trans)	90	55 : 45	86	15 : 85
Ph	CH ₃ (cis)	90	55 : 45	88	15 : 85
Ph	Ph (trans)	80	95 : 5	30	5 : 95
Ph	Ph (cis)	82	90 : 10	42	5 : 95

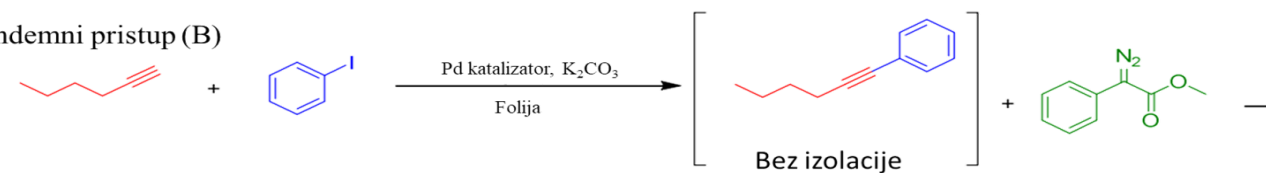


One-pot sintetske reakcije

Direktni pristup (A)



Tandemni pristup (B)



Pd	Posudica/folija	Tip reakcije	t / h	Iskorištenje / %
-	Čelik / -	(A)	16	0
PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	Čelik / -	(A)	16	0
PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	Ni / -	(A)	16	0
PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	Čelik / Ag	(A)	16	40
PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	Čelik / Cu	(A)	16	0
PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	Čelik / Ag	(B)	6+8	72
PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	Čelik / Cu	(B)	16+16	0

Zaključak

- Kataliza u čvrstom stanju
 - veoma uspješna
 - jednostavnija izvedba i izolacija produkata i međuprodukata
 - nepoznat mehanizam
- Direktna mehanokataliza
 - upotreba reakcijskog postava građenih od katalitički aktivnih materijala
 - usporediva iskorištenja s klasičnom sintezom
 - nepoznat mehanizam
 - visoka cijena izrade



Hvala na pozornosti!