

Zastosowanie chromatografii gazowej sprzężonej z spektroskopią mas (GC-MS) do identyfikacji wysokowartościowych chemikaliów

Agnieszka FELICZAK-GUZIŁ, Katarzyna JAGODZIŃSKA, Izabela NOWAK - Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2011, 65, 7, 661-666

Wstęp

Kontrolowane, selektywne utlenianie produktów naturalnych, takich jak terpeny, jest jedną z najważniejszych technologii do otrzymywania składników kosmetycznych. Z punktu widzenia ekonomicznego, procesy te przebiegają głównie z użyciem molekularnego tlenu jako utleniacza. Sukces tych procesów zależy przede wszystkim od zastosowania katalizatora, zawierającego metale, w celu podniesienia zarówno szybkości jak i selektywności reakcji do produktów częściowego utleniania [1].

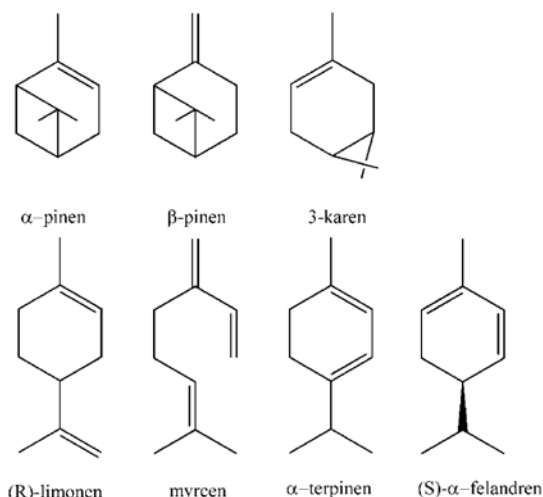
Kataliza homogeniczna, i heterogeniczna, odgrywają w ostatnich kilku dekadach znaczącą rolę w syntezach chemicznych [2].

Pozytywny wkład katalizy heterogenicznej do chemii wysokowartościowych produktów jest dostrzegalny dzięki odpowiedniej roli katalizatora [3], tj.:

- specyficznej aktywacji odpowiedniego kierunku działania, co powoduje dla danej reakcji chemicznej większą skuteczność, szybszą i dużą selektywność oraz pozwala obniżyć koszty surowców i/lub podnieść produktywność
- umożliwienia transformacji prowadzących do otrzymania nowych struktur molekularnych, które są rzadko albo wręcz niemożliwe do syntetyzowania w sposób klasyczny. Pozwala to często na stosowanie spektakularnego obniżenia liczby kroków na drodze syntezy
- wykazywania oczywistych korzyści środowiskowych, tj. unikania użycia stechiometrycznych ilości niebezpiecznych odczynników.

W tym kontekście, stopniowo wzrastające w produkcji dużych ilości chemikaliów, użycie katalizatorów heterogenicznych w reakcjach zachodzących w fazie ciekłej jest niewątpliwym sukcesem.

Szeroka różnorodność terpenów jako odnawialnych źródeł powoduje, że stały się one cennym nabytkiem dla wytworzenia produktów wysokowartościowych [4]. Związki te występują obficie w naturze. Zawierają je olejki przyprawowe, cytrynowe, sosnowe i inne naturalne produkty. Są ważnym źródłem składników oraz półproduktów do otrzymywania aromatów, zapachów oraz witamin, np. A i E [1]. Główne struktury terpenów stosowanych w przemyśle kosmetycznym pokazano na rysunku 1.



Rys. 1. Struktury terpenów stosowanych w przemyśle kosmetycznym

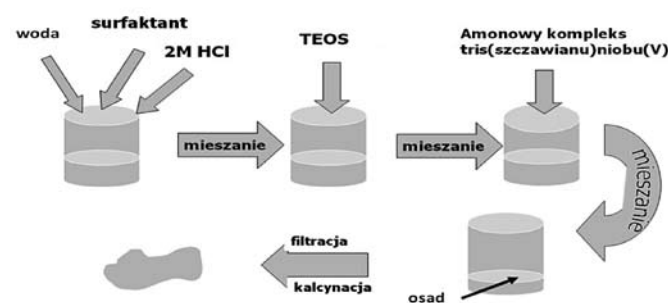
Katalityczne przekształcenie terpenów zostało udokumentowane w licznych publikacjach [4, 6, 7]; obejmują one różnorodne reakcje z wykorzystaniem terpenów: utlenianie, hydrogenację, odwodornienie, hydroformylowanie, uwodornienie, karbonylowanie itd. Terpeny mogą być także przekształcane do epoksydów w reakcjach z nadtlaniem wodoru w obecności różnych katalizatorów.

W pracy tej jako katalizatory zastosowano materiały mezoporowate. W artykule opisano aktywność form niobu, tj. katalizatorów heterogenicznych, czyli materiałów mezoporowatych zawierających niob, w procesie epoksydacji niektórych terpenów, przy zastosowaniu przyjaznego dla środowiska utleniacza – nadtlenu wodoru. Ponieważ nietoksyczność jest warunkiem wymaganym, *a conditio sine qua non*, bezpośrednia synteza typu *one-pot* mezoporowatych materiałów zawierających niob była prowadzona przy użyciu tanich i biodegradowalnych surfaktantów, jako czynnika ukierunkowującego strukturę.

Synteza materiałów mezoporowatych jest związana głównie z „budowaniem mezoporów” [8]. Mezoporowate sita molekularne otrzymywane są na drodze organiczno-nieorganicznych organizacji spowodowanych użyciem miękkiej materii, takiej jak odpowiednie organiczne molekuly czy supramolekuly, np. surfaktanty. Niejonowe surfaktanty są dostępne pod postacią różnych struktur/organizacji chemicznych. Są one często stosowane w przemyśle, ponieważ są tanie, nietoksyczne i biodegradowalne [9]. Jeden z materiałów mezoporowatych, typu SBA-15, charakteryzuje się heksagonalną strukturą dwuwymiarową. Otwarta struktura oraz możliwość dostrojenia porowatości mezoporowatych materiałów sprzyja dostępności reagentów chemicznych do miejsc aktywnych. Te cechy są bardzo ważne w przypadku katalizy.

Część eksperymentalna

Została wykonana synteza mezoporowatego materiału SBA-15 zawierającego niob. Procedura syntezy materiałów NbSBA-15 była następująca: ortokrzemian tetraetylu (TEOS) oraz amonowy kompleks tris(szczawianu) niobu(V) dodawano do roztworu surfaktantu, którym był Pluronic P-123 (rys. 2). Stosunek molowy Si/Nb wyniósł 64.



Rys. 2. Synteza NbSBA-15

Reakcje epoksydacji były prowadzone w reaktorze szklanym w temperaturze 313K z zastosowaniem etanolu jako rozpuszczalnika (10 cm³), 2 mmoli terpenów (geraniolu bądź α-pineny), nadtlenu

wodoru jako utleniacza (stosunek molowy utleniacz:substrat = 1) oraz 40 mg stałego katalizatora. Próbkę były pobierane po 1, 2, 3, 4, 5 albo 24 godzinach reakcji oraz były analizowane na chromatografii gazowej Varian GC3800, z użyciem detektora płomieniowo-jonizacyjnego oraz kolumny VF-5MS. Identyfikacja produktu końcowego została dodatkowo przeprowadzona przy użyciu techniki GC-(EI)MS-MS. Analizę wykonywano na chromatografii gazowej Varian GC3800 w połączeniu ze spektrometrem mas typu pułapka jonowa Varian 4000.

Wyniki

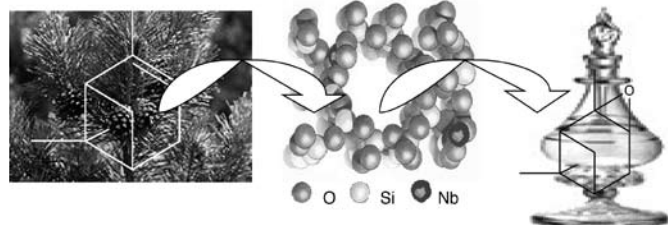
Zsyntetyzowany materiał został scharakteryzowany zgodnie z obowiązującymi metodami fizykochemicznymi dla materiałów mezoporowatych (niepokazywanych tutaj). Jednak należy podkreślić, iż dyfraktoqram dla materiału NbSBA-15 wykazywał pięć dobrze zdefiniowanych refleksów $hk0$, które mogły być zindeksowane jako $p6m$ hexagonalnie usieciowanych porów. Izotermi adsorpcji posiadały kształt izotermi adsorpcji typu IV, co jest typowe dla materiałów mezoporowatych. Dodatkowo wykazano, że sieciowe parametry struktury/tekstury, takie jak objętość i średnica mezoporów, powierzchnia właściwa są charakterystyczne dla materiału typu SBA-15, co zostało udokumentowane w tabeli 1. Dodatkowo materiał typu SBA-15 zawierający niob posiadał heksagonalnie uporządkowane kanały o rozmiarze ok. 8 nm widoczne na zdjęciach TEM.

Tablica I

Właściwości teksturalne materiału NbSBA-15

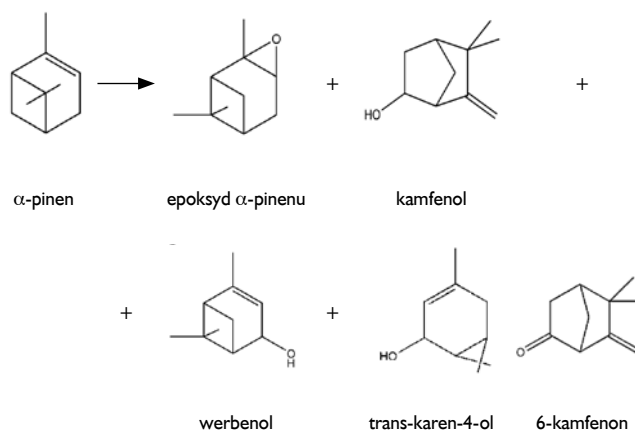
Powierzchnia właściwa, m^2g^{-1}	Objętość porów, cm^3g^{-1}			Rozmiar porów, nm	Grubość ścian, nm
	całkowita	mezo	mikro		
900	0,88	0,80	0,08	8,40	3,12

Reakcje utleniania odgrywają znaczącą rolę w syntezie zapachów. W szczególności reakcja epoksydacji, odkryta w 1980 r. przez Sharpless i Kazuki [10], jest bardzo dobrym przykładem strategii stosowania odczynnika w taki sposób, aby osiągnąć kontrolę stereochemiczną. Kiedy achiralne alilowe alkohole są zaangażowane w reakcję typu Sharpless, to uzyskuje się wyjątkową selektywność, a tym samym możliwy jest dogodny dostęp do różnorodnych, syntetycznie epoksydowanych alkoholi. Próbkę NbSBA-15 zostały z powodzeniem wykorzystane do katalitycznego utleniania w fazie ciekłej geraniolu oraz α -pinenu z użyciem nadtlenu wodoru. Materiał NbMSU-X wykazywał wysoką aktywność oraz wysoką selektywność w utlenianiu mieszanin terpenowych (rys. 3).



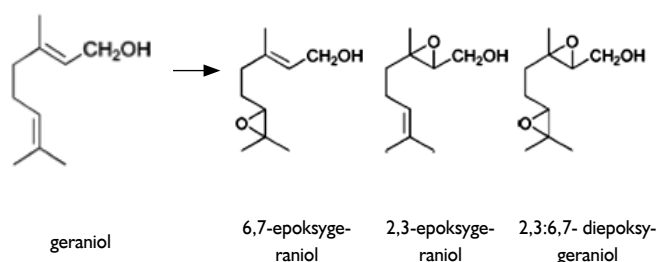
Rys. 3. Zastosowanie mezoporowatych sit molekularnych dla syntezy składników zapachowych

Katalityczne epoksydowanie α -pinenu było jednym z procesów wybranych do badań. W wyniku zastosowania 35% nadtlenu wodoru dla katalizatorów zawierających niob, otrzymano 65% wydajność do epoksydu α -pinenu. Innymi produktami otrzymanymi w tej reakcji były: werbenon (~20%), kamfenol (~10%) czy trans-karen-4-ol (5%). Możliwe produkty utleniania pokazano na schemacie 1.



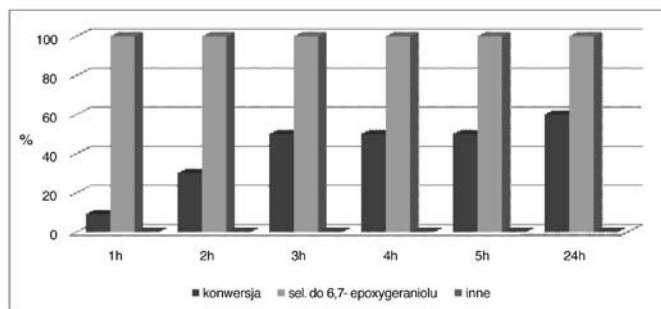
Schemat 1. Droga utleniania α -pinenu

Geraniol jest kolejnym interesującym substratem, który może być epoksydowany do epoksy- czy diepoksygeraniolu (schemat 2).



Schemat 2. Droga utleniania geraniolu

Na rysunku 4 przedstawiono katalityczną aktywność materiałów NbSBA-15 w ciągu 24 h reakcji.



Rys. 4. Konwersja oraz selektywność geraniolu do monoepoksydu na katalizatorach NbSBA-15 po od pierwszej do piątej oraz 24 h reakcji

Wyniki utleniania monoterpenu pokazują, że głównym produktem utleniania jest 6,7-epoksygeraniol, a następnie – w bardzo małych ilościach – 2,3-epoksygeraniol oraz 2,3:6,7-diepoksygeraniol. Taka reaktywność została dostrzeżona w przypadku wysoko aktywnego NbSBA-15. W przypadku niobu, epoksydowanie ma miejsce wyłącznie przy bardziej nukleofilowym wiązaniu podwójnym. Jest to typowe zachowanie centrów utleniających (zlokalizowanych na atomie niobu), które reagują szybciej z bardziej bogatymi w elektrony olefinami. W reakcjach tych otrzymano nowe związki – terpenoidy, które mogą być używane w przemyśle kosmetycznym.

Wnioski

Otrzymane wyniki pokazują, że materiały NbSBA-15 mogą być stosowane w reakcji epoksydacji „przestrzennych” cząsteczek terpenowych olefin, przy użyciu nadtlenu wodoru jako czynnika utleniającego.

Podziękowania

Podziękowania dla Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego za finansowe wsparcie w ramach projektu badawczego nr N N204 505039.

Literatura

1. Koenig W.A., Hochmuth D.H.: J. Chromatogr. Sci. 2004, **42**, 423–439.
2. Bicchi C., Cordero C., Rubiolo P.: J. Chromatogr. Sci. 2004, **42**, 402–409.
3. Marriott P.J., Shellie R., Cornwell C.: J. Chromatogr. A 2004, **936**, 1–22.
4. Ravasio N., Zaccheria F., Guidotti M., Psaro R.: Top. Catal. 2004, **27**, 157–168.
5. Bergfeld W., R. Tung, A. Vidimos, L. Vellanki, B. Remzi and U. Stanton-Hicks, J.: Am. Acad. Dermatol. 1997, **36**, 1011–13.
6. Swift K.A.D.: Top. Catal. 2004, **27**, 143–155.
7. Monteiro J.L.F., Veloso C.O.: Top. Catal. 2004, **27**, 169–180.
8. Wan Y., Zhao D.: Chem. Rev. 2007, **107**, 2821–60.
9. Bagshaw S.A., Prouzet E., Pinnavaia T.J.L.: Science 1995, **269**, 1242–44.
10. Katsuki T. and Sharpless K.B.: J. Am. Chem. Soc. 1980, **102**, 5974–76.

Mgr Agnieszka FELICZAK-GUZIŁ jest doktorantką Wydziału Chemii, Uniwersytetu Adama Mickiewicza (UAM) w Poznaniu. Stopień magistra UAM otrzymała w 2008 r. Jej zainteresowania naukowe skupiają się na syntezie, modyfikacji i charakterystyce mezoporowatych sit molekularnych modyfikowanych różnymi heteroatomami oraz ich potencjalnego zastosowania. Jest współautorką 5. prac w czasopismach z listy filadelfijskiej, 8. prac opublikowanych w innych recenzowanych materiałach, 5. rozdziałów w monografiach oraz 48. prezentacji na konferencjach krajowych i zagranicznych.

Mgr Katarzyna JAGODZIŃSKA jest doktorantką Wydziału Chemii, Uniwersytetu Adama Mickiewicza (UAM) w Poznaniu. Stopień magistra UAM otrzymała w 2007 r. Jest współautorką 2 prac w czasopismach z listy filadelfijskiej, 4 prac opublikowanych w innych recenzowanych materiałach, 2 rozdziałów w monografiach oraz 13 prezentacji na konferencjach krajowych i zagranicznych.

Prof. UAM dr hab. Izabela NOWAK jest profesorem nadzwyczajnym i kierownikiem Pracowni Chemii Stosowanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza (UAM) w Poznaniu. W ramach stypendium TEMPUS przebywała (1992–1993) na Uniwersytecie w Reading, UK, gdzie napisała pracę magisterską. W 1993 r. otrzymała tytuł magistra chemii, zaś w 1997 r. stopień naukowy doktora w zakresie chemii. Odbyła także staż podoktorski w Leverhulme Centre for Catalysis w Liverpool. W 2006 r. otrzymała stopień naukowy doktora habilitowanego za badania nad syntezą, charakterystyką i katalitycznymi właściwościami nanoporowatych materiałów w procesach utleniania w fazie ciekłej. Jej obecne zainteresowania naukowe koncentrują się wokół syntezy i modyfikacji uporządkowanych materiałów, ich właściwościach teksturalnych/strukturalnych/powierzchniowych/kwasowo-zasadowych/redoks, heterogenicznie katalizowanych syntezach wysokowartościowych chemikaliów oraz nowoczesnych strategiach syntez dla celów kosmetycznych. Jest współautorem ponad 80 prac naukowych, 3 patentów; przedstawiła ponad 140 prezentacji na sympozjach i konferencjach naukowych

Polska prezydencja: 7 konferencji naukowych

7 międzynarodowych konferencji naukowych w ramach 7. Programu Ramowego Badań, Rozwoju Technologicznego i Wdrożeń zostało wpisanych w oficjalny kalendarz polskiego przewodnictwa w Radzie UE. Szczegóły dotyczące konferencji oraz wszystkie przydatne informacje można znaleźć na stronie: presidency.kpk.gov.pl.

Do korzystania z serwisu eksperci KPK zachęcają środowiska akademickie i pracowników instytutów badawczych, ale również dziennikarzy. Na wszelkie pytania - odpowiedzą eksperci, którzy już 12 lat wspierają polską sferę B+R w aktywnym uczestnictwie w Programach Europejskich.

Między 5 a 8 września br. w Gdańsku odbędzie się sympozjum związane z **(bio)technologiami dla ochrony środowiska**, na którą zaprasza prof. dr hab. Korneliusz Miksch z Katedry Biotechnologii Środowiskowej Politechniki Śląskiej.

Na 20 i 21 września br. w Warszawie zaplanowano największą europejską konferencję dotyczącą badań na rzecz bezpieczeństwa, **Security Research Conference 2011**, organizowaną przez Przemysłowy Instytut Automatyki i Pomiarów PIAP. Podczas sesji tematycznych zostaną zaprezentowane innowacyjne rozwiązania wypracowane w ramach międzynarodowych i krajowych projektów, takich jak na przykład systemy „Proteus” i „TALOS”. Konferencji będzie towarzyszyć wystawa naukowo-przemysłowa.

22 i 23 września br., również w Warszawie, zorganizowana zostanie konferencja poświęcona materiałom przyszłości, które mają sprostać „wyzwaniom naszych czasów”. Sympozjum **Fumat 2011** organizują m.in. Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN i Politechnika Warszawska.

Maria Skłodowska-Curie stała się inspiracją do zorganizowania sympozjum **„Nauka - pasja, misja, odpowiedzialność”**, które będzie miało miejsce 26 i 27 września br. w Warszawie w 15. rocznicę utworzenia programu wspierającego badaczy europejskich. Spotkanie organizuje Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Kolejna konferencja - 19 i 20 października br. - będzie dotyczyć procesu integracji europejskiej. Projekt **EUINTEGRATIO** prowadzi prof. Ewa Latoszek ze Szkoły Głównej Handlowej w Warszawie.

Osiągnięcia Europejskich Inicjatyw Przemysłowych oraz efekty wprowadzonych przez nich planów z zakresu wytwarzania energii zostaną zaprezentowane 28 i 29 listopada br. w Warszawie na konferencji poświęconej europejskiemu strategicznemu planowi w dziedzinie technologii energetycznych **SET-Plan**. Więcej na jej temat w serwisie Nauka w Polsce.

Od 1 lipca 2011 r. oficjalną stroną prezydencji polskiej jest:
<http://www.pl2011.eu/>