

BIOMASA Z ROŚLIN AKUMULUJĄCYCH METALE JAKO MATERIAŁ DO OTRZYMYWANIA KATALIZATORÓW POLIMETALICZNYCH I ICH ZASTOSOWANIE W REAKCJACH CHEMICZNYCH

BIOMASS FROM METAL-ACCUMULATING PLANTS AS A MATERIAL FOR THE PREPARATION OF POLYMETALLIC CATALYSTS AND THEIR APPLICATION IN CHEMICAL REACTIONS

Tomasz K. Olszewski^{1*}

*¹Katedra Chemii Fizycznej i Kwantowej. Wydział Chemiczny, Politechnika
Wrocławska, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego, 50-370 Wrocław*

**e-mail: tomasz.olszewski@pwr.edu.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Zastosowanie ekokatalizatorów polimetalicznych w reakcjach chemicznych

1.1. Reakcja Dielsa-Aldera katalizowana przez ekokatalizatory cynkowe (EcoZn)

1.2. Reakcja Garcia González katalizowana przez ekokatalizatory cynkowe (EcoZn)

1.3. Reakcja Ullmanna katalizowana przez ekokatalizatory miedziowe (EcoCu)

1.4. Reakcja Suzuki katalizowana przez ekokatalizatory palladowe (EcoPd)

1.5. Reakcja Michaela katalizowana przez tlenkowe ekokatalizatory cynkowe (EcoZnO)

1.6. Reakcja hydrofosfonylowania substratów karbonylowych przez tlenkowe ekokatalizatory cynkowe (EcoZnO)

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Prof. dr hab. inż. Tomasz K. Olszewski ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej (PWr) w 2002 r. Stopień doktora nauk chemicznych uzyskał w 2006 r. na PWr oraz na Uniwersytecie w Montpellier we Francji, a doktora habilitowanego w 2016 r. na macierzystym Wydziale PWr. Tytuł profesora uzyskał w 2026 roku. Prof. Olszewski jest zastępcą Kierownika Katedry Chemii Fizycznej i Kwantowej od 2019 roku, Zastępcą Przewodniczącego Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne w kadencji 2024-2028 oraz Przewodniczącym Oddziału Wrocławskiego Polskiego Towarzystwa Chemicznego (od 2020 roku, II kadencja).



Odbył szereg staży naukowych w ośrodkach badawczych w Danii, Grecji, Francji i Hiszpanii a także zdobył doświadczenie w pracy w przemyśle chemicznym. Z Politechniką Wrocławską związany jest na stałe od 2012 roku. W zespole prof. Olszewskiego stosowana w pracach eksperymentalnych metodologia wykorzystuje jako narzędzie badawcze klasyczną chemię organiczną z elementami syntezy asymetrycznej oraz katalizy. Aktualnie prowadzone badania koncentrują się na otrzymywaniu nowych związków fosforoorganicznych a ponadto, prowadzone są badania związane z katalizą a w szczególności katalityczną reakcją metatezy olefin oraz procesami z udziałem katalizatorów uzyskiwanych z biomasy pochodzącej z fitoremediacji terenów skażonych metalami.



<https://orcid.org/0000-0001-8243-9313>

ABSTRACT

Ekokataliza stanowi nowatorskie podejście integrujące fitoremediację terenów skażonych metalami z syntezą organiczną poprzez wykorzystanie biomasy roślin hiperakumulujących metale do wytwarzania polimetalicznych katalizatorów zwanych ekokatalizatorami. Powstające ekokatalizatory, zawierające naturalnie nagromadzone pierwiastki, takie jak Zn, Cu, Pd, Mn czy Mg, wykazują wysoką aktywność i selektywność w reakcjach organicznych, m.in. Dielsa–Aldera, sprzęgania Ullmanna i Suzuki oraz hydrofosfonylowania aldehydów i reakcji Michaela. Ich skuteczność wynika z naturalnej polimetaliczności biomasy, która umożliwia występowanie efektów synergicznych pomiędzy metalami. Dzięki temu ekokataliza wpisuje się w założenia zielonej chemii i gospodarki o obiegu zamkniętym, oferując bardziej zrównoważoną alternatywę dla konwencjonalnych procesów katalitycznych.

Ecocatalysis is a novel approach that integrates the phytoremediation of metal-contaminated areas with organic synthesis by using the biomass of metal-accumulating plants to produce catalysts. The resulting ecocatalysts, containing naturally accumulated elements such as Zn, Cu, Pd, Mn or Mg, show high activity and selectivity in organic reactions, including Diels–Alder, Ullmann and Suzuki coupling, and hydrophosphonylation of aldehydes. Their effectiveness is due to the natural polymetallicity of biomass, which allows synergistic effects between metals to occur. This makes ecocatalysis in line with the principles of green chemistry and the circular economy, offering a more sustainable alternative to conventional catalytic processes.

Keywords: ecocatalysis, catalysis, green chemistry, biomass, phytoremediation
Słowa kluczowe: ekokataliza, kataliza, zielona chemia, biomasa, fitoremediacja

WPROWADZENIE

Koncepcja nowoczesnej katalizy

Kataliza jest uznawana za dziewiątą z dwunastu zasad zielonej chemii i jest niekiedy określana mianem „fundamentalnego filaru” zielonej chemii, ponieważ jest jednym z najważniejszych narzędzi ograniczania negatywnego wpływu procesów chemicznych na środowisko. Zastosowanie katalizatorów pozwala zwiększyć wydajność i selektywność reakcji chemicznych, zmniejszając ilość produktów ubocznych oraz potrzebę stosowania dodatkowych etapów oczyszczania. Dzięki temu ogranicza się powstawanie odpadów i zużycie surowców.[1] Istotną zaletą katalizy jest również możliwość prowadzenia reakcji chemicznych w łagodniejszych warunkach, co przekłada się na niższe zużycie energii. Katalizatory często zastępują reagenty stosowane w ilościach stechiometrycznych, a w przypadku katalizy heterogenicznej mogą być łatwo oddzielane od produktów i ponownie wykorzystywane. Znaczenie katalizy potwierdza fakt, że ponad 90% procesów przemysłowych opiera się na procesach katalitycznych. Umożliwia ona jednocześnie osiąganie korzyści środowiskowych i ekonomicznych poprzez ograniczenie zużycia energii, surowców oraz ilości generowanych odpadów. Z tego względu kataliza jest uznawana za jeden z fundamentów zielonej chemii i kluczowe narzędzie wspierające rozwój bardziej zrównoważonych technologii chemicznych.[1]

Spśród wielu rodzajów katalizatorów szczególną rolę odgrywają kwasy Lewisa. W ostatnich latach, wraz ze wzrostem zainteresowania założeniami zielonej chemii, coraz większą uwagę poświęca się heterogenicznym układom katalitycznym wykorzystującym kwasy Lewisa osadzone na nośnikach stałych. Takie rozwiązanie pozwala na zabezpieczenie wrażliwych na wilgoć centrów kwasowych przed hydrolizą poprzez ich rozproszenie na powierzchni nośnika. Dodatkowo katalizatory te są łatwiejsze w użyciu i mniej podatne na dezaktywację spowodowaną działaniem wody. Zastosowanie osadzonych kwasów Lewisa umożliwia również poprawę chemo-, regio- i stereoselektywności prowadzonych reakcji. Istotną zaletą tych układów jest także uproszczenie procedury izolacji produktów reakcji, która często ogranicza się do prostej filtracji, co przyczynia się do zmniejszenia ilości generowanych odpadów. Ponadto katalizator może zostać odzyskany i ponownie wykorzystany, co zwiększa efektywność procesu i wpisuje się w założenia zrównoważonej chemii. Dzięki tym właściwościom osadzone kwasy Lewisa stanowią atrakcyjną alternatywę dla klasycznych, homogenicznych układów katalitycznych.[2]

Dodatkowo współczesna chemia wymaga opracowywania procesów chemicznych zaprojektowanych w taki sposób, aby ograniczać powstawanie odpadów, ułatwiać ponowne wykorzystanie i recykling materiałów oraz wykorzystywać surowce

pochodzące ze źródeł odnawialnych lub z powszechnie dostępnych odpadów. Współczesne podejście do projektowania procesów chemicznych odchodzi od tradycyjnego skupienia wyłącznie na wydajności reakcji na rzecz całościowej oceny efektywności wykorzystania surowców, ilości generowanych odpadów oraz wpływu procesu na środowisko. Kluczowym celem zielonej chemii jest więc zapobieganie powstawaniu odpadów u źródła, a nie ich późniejsze usuwanie lub neutralizacja. [3], [4] Szczególne znaczenie ma maksymalne wykorzystanie reagentów w produkcji końcowym oraz zastępowanie procesów opartych na reagentach stechiometrycznych bardziej efektywnymi metodami katalitycznymi. Takie podejście pozwala ograniczyć zużycie surowców, zmniejszyć ilość odpadów oraz obniżyć koszty związane z ich zagospodarowaniem. Nadal wiele tradycyjnych procesów przemysłowych generuje znaczne ilości niepożądanych produktów ubocznych, głównie w postaci soli nieorganicznych, co stanowi istotne obciążenie środowiskowe. Istotnym elementem nowoczesnej chemii jest również przechodzenie od gospodarki opartej na surowcach kopalnych do bardziej zrównoważonego modelu wykorzystującego biomasę jako odnawialne źródło węgla dla przemysłu chemicznego. Biomasa obejmuje zarówno produkty rolnicze, jak i odpady rolnicze, leśne, komunalne czy przemysłowe, które mogą stanowić surowiec do wytwarzania paliw i chemikaliów. Wykorzystanie odnawialnych zasobów przy jednoczesnym wdrażaniu wydajnych procesów katalitycznych umożliwia zmniejszenie śladu środowiskowego produkcji chemicznej oraz ograniczenie zależności od nieodnawialnych paliw kopalnych. [3, 4]

Zgodnie z przedstawioną koncepcją, przyszłość zrównoważonej chemii opiera się na połączeniu efektywnego wykorzystania surowców, minimalizacji odpadów, szerokiego stosowania katalizy oraz wykorzystania odnawialnych źródeł surowców. Takie działania stanowią podstawę rozwoju procesów chemicznych zgodnych z zasadami zielonej chemii i zrównoważonego rozwoju. [3, 4] Potrzebne są więc nowe pomysły i koncepcje, aby zintensyfikować procesy katalityczne i zastosować alternatywne źródła metali. Takim nowym podejściem może być wykorzystanie roślin hiperakumulujących metale. Rośliny takie, określane również mianem metalofitów, pobierają metale śladowe z gleby i gromadzą je w swoich częściach nadziemnych. Badania nad wykorzystaniem tych roślin doprowadziły do rozwoju technik fitoekstrakcji, które stwarzają możliwość usuwania metali śladowych z gleb zanieczyszczonych, na przykład z terenów pogórnich, stanowiących istotny problem środowiskowy na całym świecie. Obecnie wykorzystanie roślin do oczyszczania środowiska jest rozwiązaniem opłacalnym ekonomicznie, możliwym do wdrożenia na dużą skalę oraz dobrze akceptowanym społecznie. Główną wadą tego podejścia pozostaje jednak brak rzeczywistych możliwości gospodarczego wykorzystania pozyskanej biomasy. [5-8] Metalofity, pobierają metale śladowe

z gleby i gromadzą je w swoich częściach nadziemnych, osiągając stężenia wielokrotnie wyższe niż większość gatunków roślin występujących w tych samych warunkach środowiskowych. Zjawisko to stało się podstawą rozwoju fitoekstrakcji – technologii należącej do szerokiej grupy fitotechnologii, wykorzystujących rośliny i związane z nimi mikroorganizmy do usuwania, immobilizacji lub transformacji zanieczyszczeń obecnych w środowisku. Fitoekstrakcja znajduje szczególne zastosowanie na terenach zdegradowanych przez działalność przemysłową, hutniczą i górnictwem, gdzie nagromadzenie metali śladowych w glebie stanowi istotne zagrożenie dla ekosystemów, jakości wód oraz bezpieczeństwa żywności. Proces fitoekstrakcji polega na pobieraniu metali przez system korzeniowy, ich translokacji do części nadziemnych oraz okresowym zbiorze biomasy zawierającej zgromadzone metale. W przeciwieństwie do konwencjonalnych metod remediacji, takich jak wymiana lub izolacja skażonej gleby, technika ta może być prowadzona *in situ*, bez konieczności prowadzenia kosztownych prac ziemnych i transportu dużych ilości odpadów. Dzięki temu ogranicza się degradację struktury gleby, zachowuje jej funkcje biologiczne oraz zmniejsza negatywny wpływ działań naprawczych na otaczający krajobraz. [8] Dodatkową zaletą jest możliwość prowadzenia procesu na rozległych obszarach przy stosunkowo niskich nakładach finansowych. W praktyce skuteczność fitoekstrakcji zależy od wielu czynników, w tym od właściwości chemicznych gleby, biodostępności metali, warunków klimatycznych oraz cech biologicznych wykorzystywanych gatunków roślin. Szczególnie pożądane są rośliny łączące wysoką zdolność akumulacji metali z dużą produkcją biomasy, ponieważ pozwala to zwiększyć całkowitą ilość zanieczyszczeń usuwanych z jednostki powierzchni w jednym cyklu wegetacyjnym. W celu poprawy efektywności procesu badane są również różne zabiegi agrotechniczne, takie jak stosowanie dodatków zwiększających biodostępność metali czy wykorzystanie mikroorganizmów ryzosferowych wspomagających pobieranie pierwiastków przez rośliny. Istotnym atutem fitoekstrakcji jest jej zgodność z założeniami zrównoważonego rozwoju. Technologia ta jest postrzegana jako rozwiązanie przyjazne środowisku, dobrze akceptowane społecznie oraz umożliwiające jednoczesne rekultywowanie terenów zdegradowanych i przywracanie im funkcji ekologicznych. Roślinność ogranicza erozję gleby, poprawia walory krajobrazowe i może sprzyjać odbudowie lokalnej bioróżnorodności. Z tego względu fitotechnologie są coraz częściej rozważane jako alternatywa dla bardziej inwazyjnych metod oczyszczania terenów zanieczyszczonych metalami śladowymi. Pomimo licznych zalet, jednym z głównych ograniczeń fitoekstrakcji pozostaje zagospodarowanie biomasy powstającej po zakończeniu procesu. Jeżeli rośliny skutecznie zgromadzą znaczne ilości metali, zebrana biomasa może być klasyfikowana jako odpad niebezpieczny i wymagać odpowiedniego postępowania. W literaturze wskazuje się różne możliwości jej wykorzystania, obejmujące spalanie połączone z odzyskiem metali,

produkcję biopaliw, gazów energetycznych lub ekstrakcję wybranych produktów roślinnych. Każde z tych rozwiązań wymaga jednak oceny ryzyka środowiskowego, opłacalności ekonomicznej oraz efektywności odzysku cennych pierwiastków. Właśnie brak powszechnie wdrożonych i ekonomicznie uzasadnionych metod wykorzystania zanieczyszczonej biomasy jest obecnie jednym z najważniejszych czynników ograniczających szersze zastosowanie fitoekstrakcji na skalę przemysłową. [5 -8]

Koncepcja ekokatalizy

Pomimo niewątpliwych korzyści związanych z oczyszczaniem zanieczyszczonych ekosystemów, rozwój fitoekstrakcji i rizofiltracji pozostaje ograniczony ze względu na brak możliwości ponownego wykorzystania skażonej biomasy. Wobec braku wiarygodnych sposobów jej zagospodarowania części nadziemne roślin hiperakumulujących oraz wzbogacone w pierwiastki śladowe korzenie roślin wodnych przez długi czas były traktowane jako odpady zanieczyszczone. Ponadto fitoekstrakcja pierwiastków śladowych przez rośliny hiperakumulujące powoduje przejście tych pierwiastków do form bardziej mobilnych w środowisku wodnym. Niewykorzystanie pędów wzbogaconych w metale może prowadzić do dalszego rozprzestrzeniania się pierwiastków śladowych w ekosystemach wodnych. Z tego względu rozwój technik fitoremediacyjnych powinien obejmować również opracowanie metod zagospodarowania biomasy powstającej podczas procesu oczyszczania. Obecnie wyróżnia się trzy główne strategie waloryzacji biomasy uzyskanej w procesie fitoekstrakcji:

– **spalanie biomasy w celu produkcji bioenergii**, w szczególności na potrzeby sektora energetyki wykorzystującej biomasę drzewną. Podejście to wiąże się jednak z dwoma istotnymi i nadal nierozwiązanymi problemami: losem pozostałości po spalaniu, w tym ich potencjalną toksycznością, oraz lotnością pierwiastków metalicznych podczas procesu spalania. [9]

– **procedury inspirowane technologiami przeróbki rud**, w których metody hydrometalurgiczne zostały zaadaptowane do odzysku pierwiastków śladowych z biomasy roślinnej, co określa się mianem fitogórnictwa. [10] W przypadku fitogórnictwa najczęściej podnoszoną kwestią pozostaje opłacalność ekonomiczna całego procesu. Adaptacja klasycznych technik hydrometalurgicznych do odzysku metali z biomasy pochodzącej z fitoekstrakcji stała się przedmiotem zaawansowanych badań. [10-12] Chociaż samo zjawisko fitoekstrakcji udało się znacząco udoskonalić, całkowity koszt procesu wzrasta wskutek konieczności dalszego przetwarzania biomasy, obejmującego m.in. otrzymywanie metali w

stopniu utlenienia zero z soli niklu, których cząstki muszą charakteryzować się ściśle określonym rozmiarem i morfologią. Przeniesienie metod hydrometalurgicznych do fitogórnictwa rodzi również pytania dotyczące wpływu tych procesów na środowisko oraz spójności pomiędzy ekologicznym oczyszczaniem gleb a późniejszym recyklingiem metali, który sam w sobie nie zawsze jest przyjazny środowisku.

– **ekokataliza**, opracowana w 2008 roku przez zespół profesor Claude Grison jako kompleksowa metoda wykorzystująca fitoekstrakcję, rizofiltrację i biosorpcję. W tym podejściu biomasa roślinna jest waloryzowana poprzez innowacyjną koncepcję recyklingu ekologicznego. Wykorzystując zdolność niektórych roślin do biokoncentracji pierwiastków śladowych w korzeniach lub częściach nadziemnych, ekokataliza stosuje pochodzące z roślin metale jako katalizatory reakcji w chemii organicznej. Umożliwia to otrzymywanie cząsteczek organicznych w sposób inspirowany procesami biologicznymi i bardziej przyjazny środowisku. Ekokataliza doprowadziła do zasadniczej zmiany sposobu postrzegania biomasy pochodzącej z fitotechnologii – przestała być ona traktowana jako odpad zanieczyszczony, a zaczęła być postrzegana jako element naturalnego systemu rekultywacji o wysokiej wartości dodanej. Biomasa taka stanowi bowiem naturalny rezerwuár cennych metali przejściowych niezbędnych w syntezie organicznej. Innymi słowy, odpady mogą zostać przekształcone w użyteczne, innowacyjne i inspirujące substancje chemiczne. [13-15]

Chemiczna waloryzacja biomasy rozwijana w ramach ekokatalizy umożliwia jednocześnie uwzględnienie aspektów ekologicznych, technologicznych i ekonomicznych. Korzyści ekonomiczne nie są w tym przypadku osiągane kosztem środowiska, lecz mogą wspierać procesy remediacji terenów zanieczyszczonych. Ekokataliza nie jest jedynie nową metodą katalizy, ale stanowi element szerszego, holistycznego podejścia uwzględniającego trwałe relacje pomiędzy działalnością człowieka a biosferą. Ekologia związana z zieloną i zrównoważoną chemią przestaje być wyłącznie koncepcją teoretyczną lub przedmiotem dyskusji naukowych, a staje się praktycznym narzędziem umożliwiającym przejście od tradycyjnego modelu przemysłowego do gospodarki opartej na zasadach zrównoważonego rozwoju. Podejście to może również inspirować instytucje publiczne do wspierania transformacji przemysłu w kierunku nowych, odnawialnych technologii zdolnych jednocześnie wspierać rekultywację środowiska oraz rozwój społeczno-gospodarczy. Wszystkie niezbędne elementy są obecnie dostępne, aby przyczynić się do oczekiwanej odnowy przemysłowej opartej na nowej wizji zielonej chemii. [9-15]

1. Zastosowanie ekokatalizatorów polimetalicznych w reakcjach chemicznych

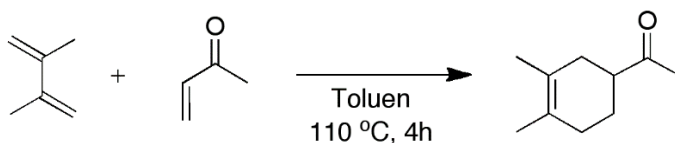
1.1. Reakcja Dielsa-Aldera katalizowana przez ekokatalizatory cynkowe (EcoZn)

Reakcja Dielsa–Aldera jest jedną z ważniejszych reakcji w chemii organicznej, ponieważ pozwala na szybką budowę złożonych struktur cząsteczkowych. Ta pericykliczna reakcja zachodząca pomiędzy sprzężonym dieniem i dienofilem, prowadzi do utworzenia wielocłonowych pierścieni często o skomplikowanej strukturze. Jej szczególne znaczenie wynika z możliwości otrzymywania produktów w sposób regio- i diastereoselektywny, a także z faktu, że w jednym etapie mogą powstawać cząsteczki zawierające kilka centrów stereogenicznych. [16,17] Jednak pomimo dużego potencjału do zastosowania w przemyśle, reakcja ta ma pewne wady takie jak: konieczność stosowania wysokiej temperatury oraz katalizatorów metalicznych, tak więc poszukiwania alternatywnych rozwiązań na usprawnienie reakcji Dielsa–Aldera i pokonanie tych przeszkód są ciągle aktualne.

Do testów na zastosowanie ekokatalizatorów cynkowych (EcoZn) w modelowej reakcji Dielsa–Aldera wykorzystaliśmy ekokatalizatory osadzone na montmorylonicie K10 inspirowane się wcześniejszymi doniesieniami dotyczącymi zastosowania glin i zeolitów jako katalizatorów tej reakcji. [18,19] Jako reakcję modelową wybraliśmy cykloadycję 3-buten-2-onu z 2,3-dimetylo-1,3-butadienem. Proces prowadziliśmy w toluenie w temperaturze 110°C przez 4 godziny. Zastosowanie katalizatora ekologicznego osadzonego na K10, użytego w ilości odpowiadającej 0,1 ekwiwalentu Zn, pozwoliło na otrzymanie oczekiwanego produktu z konwersją 92%. Dla porównania zastosowanie samego montmorylonitu K10 pozwoliło na otrzymanie produktu finalnego z konwersją 44%, a zastosowanie komercyjnego ZnCl_2 prowadziło do finalnego produktu z konwersją 67%, natomiast reakcja bez katalizatora dawała zaledwie 6% konwersji. Potwierdzając użyteczność ekokatalizatorów w modelowej reakcji Dielsa-Aldera przebadaliśmy także szerszy zakres dienów i dienofili pokazując, że reakcja ta działa znakomicie niezależnie od stosowanych substratów. [20]

Tabela 1. Reakcja Dielsa-Aldera katalizowana przez ekokatalizatory cynkowe (EcoZn)

Table 1. Diels-Alder reaction catalyzed by zinc ecocatalysts (EcoZn)



Lp.	Warunki reakcji	Konwersja (%)
1	bez katalizatora	6
2	ZnCl ₂ (0,1 ekw.)	67
3	EcoZn (0,1 ekw. Zn)	59
4	Montmorylonit K10 - EcoZn	92
5	Montmorylonit K10	44

Do przygotowania ekokatalizatorów wykorzystaliśmy dwa gatunki hiperakumulatorów cynku – *Noccaea caerulea* oraz *Anthyllis vulneraria*, które są zdolne do akumulowania około 120 000 ppm Zn(II) w spopielonych częściach nadziemnych. Proces otrzymywania ekokatalizatorów obejmował spopielenie biomasy, zadanie pozostałości kwasem solnym w podwyższonej temperaturze, a następnie odparowanie kwasu i osadzenie uzyskanego ciała stałego na montmorylonicie K10. Analizy XRF i ICP-MS wykazały obecność znacznych ilości Zn(II) i Fe(III), które mogą pełnić funkcję centrów kwasów Lewisa odpowiedzialnych za aktywność katalityczną otrzymanych materiałów. Istotną zaletą ekokatalizatorów jest możliwość ich odzyskania po reakcji i ponownego wykorzystania. Po reakcji katalizator oddziela się na drodze filtracji, przemywa toluenem i eterem dietylowym, suszy w 150°C przez 5 godzin, a następnie używano ponownie. Taki odzyskany ekokatalizator nie traci swojej aktywności i jego ponowne zastosowanie prowadzi do oczekiwanych produktów z konwersją powyżej 90%.[20]

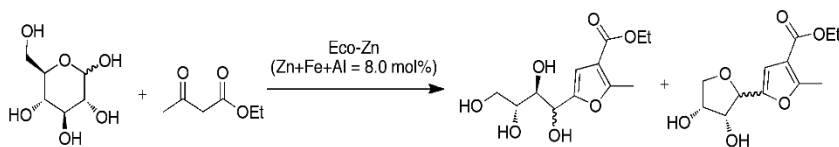
1.2. Reakcja Garcia González katalizowana przez ekokatalizatory cynkowe (EcoZn)

Kolejną reakcją, w której postanowiliśmy przetestować potencjał ekokatalizatorów była reakcja Garcii González. [21] Reakcja ta polega na kondensacji węglowodanów (heksóz i pentoz) ze związkami β -dikarbonyłowymi i prowadzi do powstania polihydroksyalkilowych furanów. [22] Związki te są interesującymi blokami budulcowymi z dużym potencjałem do wykorzystywania w dalszych transformacjach chemicznych, takich jak utlenianie, redukcja czy synteza oligomerów. [23,24] Reakcja Garcii González jest uznawana za proces zgodny z założeniami zielonej chemii ze względu na wysokie wydajności, stosunkowo łagodne warunki prowadzenia oraz możliwość wykorzystania biomasy jako źródła substratów [4]. W ramach optymalizacji warunków reakcji zauważyliśmy, że najlepsze wyniki otrzymuje się prowadząc ją w fazie stałej, wykorzystując SiO₂ jako materiał

wspomagający lepszy kontakt reagentów oraz proces mieszania a jednocześnie katalizator tej reakcji. [25]

Tabela 2. Reakcja Garcia González katalizowana przez ekokatalizatory cynkowe (EcoZn)

Table 2. Garcia González reaction catalyzed by zinc ecocatalysts (EcoZn)



Lp.	Warunki reakcji	Konwersja (%) niecyklicznych furanów	Konwersja (%) cyklicznych furanów
1	ZnCl ₂ (4.0 mol%), bez rozpuszczalnika, 50°C, 24h	10	15
2	Eco-Zn (Zn 4.0 mol%), bez rozpuszczalnika, 50°C, 24h	35	4
3	Eco-Zn (Zn 4.0 mol%), bez rozpuszczalnika, SiO ₂ , 50°C, 24h	65	2
4	ZnCl ₂ (4.0 mol%), bez rozpuszczalnika, SiO ₂ , 50°C, 24h	11	13
5	ZnCl ₂ +FeCl ₃ +AlCl ₃ , SiO ₂ , 50°C, 24h	0	49
6	EcoZn (Zn 4.0 mol%), bez rozpuszczalnika, SiO ₂ , 85°C, 24h	0	97

Dzięki zastosowanemu podejściu wykorzystującemu ekokatalizę w zależności od rodzaju zastosowanych substratów uzyskano produkty z wydajnościami od 38 do 98%. Szczególnie interesującą cechą opracowanego układu była możliwość kontroli przebiegu reakcji poprzez zmianę temperatury. W temperaturze 50°C dominowało tworzenie polihydroksyalkilowych niecyklicznych furanów, natomiast w temperaturze 85°C niemal selektywnie powstawały produkty cyklizacji. Takiej możliwości sterowania selektywnością nie obserwowano wcześniej dla klasycznych katalizatorów stosowanych w reakcji Garcii González. Ponadto, eksperymenty porównawcze wykazały, że sam nośnik SiO₂ charakteryzował się bardzo niską aktywnością katalityczną. Również komercyjny ZnCl₂, będący klasycznym katalizatorem tej reakcji, prowadził do niższych wydajności i gorszej selektywności niż ekokatalizator. Co więcej, mieszanina komercyjnych soli ZnCl₂, FeCl₃ i AlCl₃ nie odtwarzała właściwości katalitycznych materiału pochodzenia roślinnego. Wyniki te wskazały więc jasno, że o aktywności katalizatora decyduje nie tylko obecność poszczególnych metali, ale także ich specyficzna organizacja w polimetalicznych strukturach, które pochodzą z biomasy roślinnej. Co ciekawe zaobserwowaliśmy

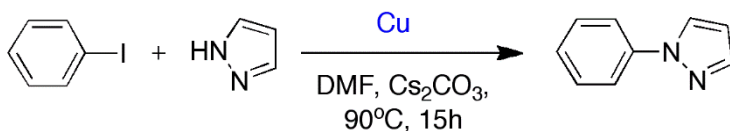
także możliwość wielokrotnego wykorzystania ekokatalizatora. Po zakończeniu reakcji materiał w postaci ciała stałego był oddzielany, przemycany octanem etylu w celu wyekstrahowania produktów reakcji i suszony, a następnie ponownie wykorzystywany. Po czterech kolejnych cyklach wydajność reakcji zmniejszyła się nieznacznie przy zachowaniu niemal niezmienionego składu katalizatora. Źródłem wykorzystanej biomasy były dwa gatunki roślin hiperakumulujących cynk: *Nocca caerulescens* (Brassicaceae) oraz *Anthyllis vulneraria* (Fabaceae), zebrane na terenie dawnej kopalni cynku w Saint-Laurent-Le-Minier we Francji. Rośliny te są zdolne do gromadzenia bardzo dużych ilości cynku w częściach nadziemnych (około 120 000 ppm Zn w spopielonej biomase). Biomasa została poddana kalcynacji w temperaturze 400°C, a następnie ekstrakcji kwasem solnym, co doprowadziło do otrzymania polimetalicznych katalizatorów zawierających głównie połączenia Zn, Fe i Al w postaci chlorków o charakterze kwasów Lewisa. [21]

1.3. Reakcja Ullmanna katalizowana przez ekokatalizatory miedziowe (EcoCu)

Bardzo interesującym aspektem ekokatalizy jest możliwość wykorzystania biomasy pochodzącej nie tylko z roślin lądowych, ale także z roślin wodnych, które wykazują właściwości hiperakumulujące metale. Taką właśnie koncepcję wykorzystaliśmy tworząc nową generację ekokatalizatorów miedziowych (Eco-Cu) otrzymywanych z biomasy roślin wykorzystywanych w procesach fitoekstrakcji i rizofiltracji. Celem badań było połączenie remediacji środowiska wodnego z wykorzystaniem pozyskanej biomasy jako źródła metali do produkcji katalizatorów do reakcji sprzęgania Ullmanna. [26] Jest to jedna z najważniejszych metod tworzenia wiązań C–N i C–O. Reakcje tego typu są szeroko wykorzystywane w syntezie farmaceutyków, agrochemikaliów oraz materiałów funkcjonalnych. Klasycznie reakcja Ullmanna wymaga wysokich temperatur, dużych ilości miedzi oraz obecności specjalnych ligandów poprawiających aktywność katalityczną. [27–29] Jako modelową reakcję Ullmanna katalizowaną ekokatalizatorem miedziowym wybraliśmy arylowanie pirazolu jodobenzenem. Reakcję prowadzono w DMF w obecności Cs_2CO_3 jako zasady i w obecności jedynie 1 mol% miedzi zawartej w katalizatorze. [26]

Tabela 3. Reakcja Ullmanna katalizowana przez ekokatalizatory miedziowe (EcoCu)

Table 3. Ullmann reaction catalyzed by copper ecocatalysts (EcoCu)



Lp.	Warunki reakcji	Konwersja (%)
1	CuCl ₂	48
2	CuCl	76
3	CuO	9
4	EcoCu8	85

Badania porównawcze wykazały, że katalizatory poddane aktywacji HCl były znacznie bardziej aktywne od materiałów poddanych tylko kalcynacji. Najlepsze wyniki uzyskano dla katalizatora Eco-Cu8, którego zastosowanie zapewniało wydajność testowej reakcji syntezy 1-fenylpirazolu przy zawartości jedynie 1 mol% Cu na poziomie 85%. Dla porównania zastosowanie komercyjnego CuCl₂ skutkowało wydajnością 48% przy takim samym stężeniu miedzi, a CuO jedynie 9%. Nawet CuCl, uznawany za jeden z najaktywniejszych katalizatorów reakcji Ullmanna, zapewniał niższą wydajność, bo tylko 76% niż Eco-Cu8. Rozszerzenie zakresu substratowego o inne heterocykliczne związki azotowe, wykazało, że szczególnie dobrze reagują pyrazol i imidazol. Natomiast, badania różnych halogenków arylowych wykazały wysoką skuteczność reakcji dla jodków, bromków, a nawet chlorków arylowych. Ponadto, najlepszy katalizator Eco-Cu8 zastosowaliśmy także w syntezie eterów arylo-alkilowych. Reakcje sprzęgania fenoli z halogenkami aryłowymi przebiegały z bardzo wysokimi wydajnościami, często przekraczającymi 98%, przy zastosowaniu zaledwie 1 mol% miedzi i bez dodatku dodatkowych ligandów. Produkty zawierające grupy nitrowe, ketonowe, cyjanowe czy metoksyłowe otrzymywano z dobrymi i bardzo dobrymi wydajnościami. Wykorzystana biomasa do przygotowania katalizatorów Eco-Cu pochodziła z dwóch rodzajów fitotechnologii. W przypadku fitoekstrakcji zastosowano *Anisopappus chinensis*, roślinę tolerującą wysokie stężenia miedzi występującą na terenach pogórnich w Katandze (Demokratyczna Republika Konga), gdzie średnie stężenie Cu w częściach nadziemnych wynosiło około 230 mg g⁻¹ suchej masy. W przypadku ryzofiltracji wykorzystano gatunki *Bacopa monnieri*, *Lolium multiflorum* oraz *Eichhornia crassipes*, które akumulowały jony Cu(II) z roztworów wodnych. Najwyższą zdolność akumulacji miedzi wykazała *Eichhornia crassipes*, której korzenie zawierały do 2,55% Cu w suchej masie. [26] Do otrzymania katalizatorów zastosowano standardową procedurę. Po zbiorze biomasa została wysuszona, spopielona w temperaturze 550 °C, a następnie poddana aktywacji kwasem solnym. W wyniku tego procesu otrzymano katalizatory Eco-Cu, zawierające polimetaliczne układy miedzi, żelaza, wapnia, potasu i innych pierwiastków obecnych naturalnie w biomase roślinnej. Analizy ICP-MS, XPS, TEM i XRD wykazały, że katalizatory Eco-Cu różnią się znacząco od klasycznych

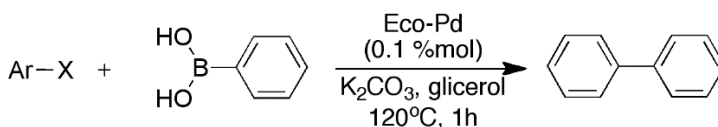
soli miedzi. W najbardziej aktywnym katalizatorze (Eco-Cu₈, otrzymanym z korzeni *E. crassipes*) zawartość miedzi wynosiła około 10% masowych. Badania XPS potwierdziły obecność głównie Cu(II), natomiast obserwacje TEM wykazały obecność dobrze rozproszonych nanocząstek miedzi o rozmiarach 4–8 nm osadzonych w matrycy mineralnej.

1.4. Reakcja Suzuki katalizowana przez ekokatalizatory palladowe (EcoPd)

Kolejnym zastosowaniem ekokatalizatorów otrzymanych z biomasy roślin wodnych uzyskanych w procesie fitoremediacji wody skażonej metalami jest kataliza reakcji sprzęgania związków heteroarylowych Suzuki. [30] Jest to jedna z najważniejszych metod tworzenia wiązań C–C prowadzących do związków biarylowych wykorzystywanych w syntezie farmaceutyków, materiałów funkcjonalnych i związków biologicznie aktywnych. [31] Szczególnym wyzwaniem pozostają reakcje z udziałem substratów heterocyklicznych, ponieważ obecność atomów azotu lub siarki może prowadzić do dezaktywacji katalizatora palladowego poprzez tworzenie trwałych kompleksów metalu. [32, 33] Reakcję modelową stanowiło sprzęganie 2-bromotiofenu z kwasem fenyloboronowym. W przeciwieństwie do wielu klasycznych procedur reakcji Suzuki wymagających stosowania ligandów fosfinowych lub dodatków stabilizujących, [34] reakcję prowadzono bez ligandów i bez dodatków katalitycznych. Jako zasadę zastosowano jedynie K₂CO₃, uznawany za tani, łatwo dostępny i przyjazny środowisku reagent, [35] natomiast jako rozpuszczalnik wykorzystano glicerynę, będącą odnawialnym i biodegradowalnym rozpuszczalnikiem pochodzenia biologicznego. [36]

Rysunek 1. Reakcja Suzuki katalizowana przez ekokatalizatory palladowe (EcoPd)

Figure 1. Suzuki reaction catalyzed by palladium ecocatalysts (EcoPd)



Optymalizacja warunków wykazała, że zastosowanie glicerolu jako rozpuszczalnika zapewnia najwyższe konwersje spośród badanych rozpuszczalników. Przy zawartości jedynie 0,1 mol% Pd uzyskano całkowitą konwersję substratów po 4 godzinach reakcji. Zwiększenie stężenia katalizatora do 1 mol% pozwalało na zakończenie reakcji w ciągu jednej godziny. Co szczególnie istotne, nawet przy niezwykle niskim stężeniu katalizatora wynoszącym 0,001 mol% Pd możliwe było osiągnięcie 92% konwersji po 40 godzinach (TON = 92 000). Zakres substratowy obejmował liczne heterocykliczne halogenki aryłowe. Sprzęganie 2-bromotiofenu

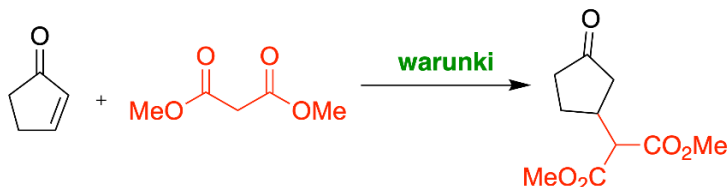
z kwasem fenyloboronowym przebiegało z wydajnością przekraczającą 99%, natomiast reakcja 3-bromopirydyny prowadziła do produktu z wydajnością izolowaną 85%. Dobre rezultaty uzyskano również dla pochodnych indolu oraz innych heterocykli zawierających siarkę i azot. Szczególnie ważne było wykazanie skuteczności katalizatora wobec substratów pirydynowych, które należą do najbardziej problematycznych reagentów w reakcjach Suzuki z uwagi na zdolność koordynacji do centrów palladowych. Ponadto, należy wspomnieć także o opracowaniu biologicznej metody odzysku palladu po zakończeniu reakcji. W trakcie procesu katalitycznego pallad przechodził do formy tzw. pallad czarny (Pd black), który można łatwo oddzielić przez filtrację. Następnie metal rozpuszczano i ponownie poddawano procesowi rizofiltracji z wykorzystaniem *E. crassipes*. Uzyskany w ten sposób katalizator EcoPd₂ zawierał około 11,1% Pd i wykazywał identyczną aktywność jak katalizator pierwotny. Proces odzysku i ponownego wykorzystania przeprowadzono czterokrotnie bez obserwowanego spadku aktywności katalitycznej. Co więcej, nie stwierdzono obecności palladu w produktach reakcji ani w warstwach organicznych po zakończeniu procesu, co świadczy o bardzo ograniczonym wymywaniu metalu z układu katalitycznego. W badaniach zastosowano roślinę wodną *Eichhornia crassipes* (hiacynt wodny), charakteryzującą się wyjątkowo wysoką zdolnością akumulacji metali z grupy platynowców w systemie korzeniowym. Podczas procesu rizofiltracji korzenie roślin eksponowano na roztwór zawierający jony Pd(II). Pallad był praktycznie całkowicie zatrzymywany w korzeniach, a jego transport do części nadwodnych był znikomy. Zawartość palladu w korzeniach osiągała około 0,9% suchej masy. Biomasa korzeniowa była następnie suszona, spalana w temperaturze 550°C, a otrzymany popiół poddawano aktywacji stężonym HCl, uzyskując ekokatalizator EcoPd zawierający około 11,7% palladu oraz naturalnie występujące w biomasie pierwiastki, takie jak Ca, K, Mg, Fe i Al. Badania TEM wykazały obecność nanocząstek palladu o rozmiarach 5–10 nm tworzących skupiska o wielkości 20–100 nm rozproszone w mineralnej matrycy pochodzenia biologicznego. Analizy XPS potwierdziły obecność palladu głównie w formie Pd(II), prawdopodobnie jako K₂PdCl₄. Specyficzna polimetaliczna struktura katalizatora odpowiada za jego wysoką aktywność i stabilność katalityczną. [30]

1.5. Reakcja Michaela katalizowana przez tlenkowe ekokatalizatory cynkowe (EcoZnO)

Kolejnym ciekawym zastosowaniem ekokatalizatorów jest ich wykorzystanie w reakcji Michaela. [37] Dodatkowo, ta aplikacja posiada jeszcze jedną istotną nowość a mianowicie uproszczony sposób przygotowania ekokatalizatora bez aktywacji HCl, czyli odejście od klasycznej procedury stosowanej wcześniej dla katalizatorów EcoZn, EcoPd i EcoCu, gdzie popioły

roślinne poddawano obróbce stężonym HCl w celu przekształcenia tlenków metali w chlorki metali. W nowym podejściu biomasa roślinna po suszeniu i spalaniu jako popiół (materiał mineralny) wykorzystywana jest bezpośrednio do katalizowania reakcji, co znacząco poprawia ekologiczny profil procesu i jednocześnie znacząco ułatwia jego przeprowadzenie. Przygotowując tlenkowe ekokatalizatory cynkowe (EcoZnO) wykorzystaliśmy biomasę pozyskaną z fitotechnologii środowiskowych, przede wszystkim z gatunków roślin bogatych w potas. Źródłem biomasy były liście hiperakumulatorów cynku: *Anthyllis vulneraria*, *Nocca caerulea* oraz *Arabidopsis halleri*, a także biomasa inwazyjnego gatunku *Fallopia japonica* oraz pospolitej wierzby *Salix alba*. Szczególnie interesującym surowcem okazała się *Fallopia japonica*, której duża dostępność oraz wysokie stężenia potasu i magnezu sprzyjały otrzymaniu aktywnych materiałów katalitycznych. Biomasa była suszona, a następnie poddawana obróbce termicznej w temperaturze 550°C, co prowadziło do usunięcia materii organicznej i otrzymania tzw. tlenkowych ekokatalizatorów cynkowych (EcoZnO) bez konieczności dalszej aktywacji chemicznej. W przeciwieństwie do wcześniejszych ekokatalizatorów palladowych, miedziowych i cynkowych (EcoPd oraz EcoCu i EcoZn), do przygotowania, których stosowaliśmy stężony HCl do wytwarzania aktywnych chlorków metali tutaj aktywność katalityczna wynikała bezpośrednio z mineralnego składu popiołów roślinnych. Analizy strukturalne wykazały wysoką zawartość potasu oraz obecność struktur takich jak $K_2Ca(CO_3)_2$, które odpowiadają za właściwości zasadowe materiału. [37] Tak otrzymane tlenkowe ekokatalizatory cynkowe (EcoZnO) stosowaliśmy w reakcji addycji Michaela, jednej z częściej stosowanych metod tworzenia wiązań C–C wykorzystywanej w syntezie farmaceutyków, substancji zapachowych, agrochemikaliów czy materiałów funkcjonalnych. [38, 39] Reakcję prowadzono pomiędzy aktywowanymi związkami metylenowymi (np. dimetylomalonianem) a α,β -nienasyconymi ketonami. Szczególną cechą opracowanej metody było zastosowanie mechanochemii, czyli prowadzenie reakcji w młynie kulowym bez użycia rozpuszczalników.

Tabela 4. Reakcja Michaela katalizowana przez tlenkowe ekokatalizatory cynkowe (EcoZnO)
Table 4. Michael reaction catalyzed by zinc oxide ecocatalysts (EcoZnO)



Lp.	Warunki reakcji	Konwersja (%) / Wydajność [%]
1	bez katalizatora, bez rozpuszczalnika, młyn kulowy (500rpm, 2h)	2
2	EcoZnO, bez rozpuszczalnika, malonian (10 ekw.), w kolbie, 2h	(99) / [83]
3	EcoZnO, bez rozpuszczalnika, malonian (1 ekw.), młyn kulowy (500rpm, 2h)	(99) / [85]
4	zawrót EcoZnO, bez rozpuszczalnika, malonian (1 ekw.), młyn kulowy (500rpm, 2h); 1 cykl, 2 cykl, 3 cykl, 4 cykl	(99) / (99) / (97) / (96)

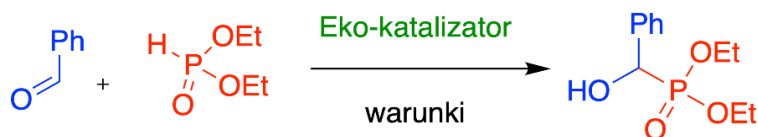
Wykazaliśmy, że klasyczne słabe zasady, zwłaszcza K_2CO_3 , skutecznie katalizują reakcję Michaela w warunkach mechanochemicznych. Zastąpienie klasycznych słabych zasad ekokatalizatorami otrzymanymi z biomasy roślinnej pozwoliło na przeprowadzenie badanych reakcji z równie dobrymi a czasami nawet lepszymi wynikami. Najlepsze wyniki otrzymaliśmy dla ekokatalizatora przygotowanego z biomasy pochodzącej z rośliny *Fallopia japonica*. Katalizator ten umożliwiał prowadzenie reakcji Michaela z dobrymi i bardzo dobrymi wydajnościami, porównywalnymi z wynikami uzyskiwanymi dla komercyjnego K_2CO_3 . Wydajności produktów wynosiły zazwyczaj od około 80 do ponad 95%, w zależności od zastosowanych donorów i akceptorów Michaela. Reakcje przebiegały szybko, zwykle w ciągu 2–6 godzin, bez stosowania rozpuszczalników i przy niewielkiej ilości katalizatora. Istotnym osiągnięciem było wykazanie możliwości czterokrotnego recyklingu takiego ekokatalizatora bez utraty jego aktywności katalitycznej, co potwierdziło wysoką stabilność i praktyczną użyteczność tych katalizatorów. [37]

1.6. Reakcja hydrofosfonylowania substratów karbonylowych przez tlenkowe ekokatalizatory cynkowe (EcoZnO)

Kolejną reakcją, w której zastosowaliśmy tlenkowe ekokatalizatory cynkowe (EcoZnO) była reakcja hydrofosfonylowania substratów karbonylowych prowadząca do α -hydroksyfosfonianów. [40] α -Hydroksyfosfoniany stanowią ważną grupę związków fosforoorganicznych wykorzystywanych jako biologicznie aktywne substancje (m.in. inhibitory enzymów, środki przeciwpasożytnicze i insektycydy) oraz cenne syntony w syntezie organicznej. [41, 42] Najczęściej otrzymuje się je poprzez addycję dialkilowych fosfonianów zawierających wiązanie P–H do grupy karbonylowej aldehydów lub ketonów (reakcja Pudovika). [41, 42] Jako reakcję modelową wybrano addycję fosfonianu dietylu do benzaldehydu prowadzącą do dietylowego estru α -hydroksybenzylowego kwasu fosfonowego. W zoptymalizowanych warunkach reakcję prowadzono bez rozpuszczalnika przez 3 h w temperaturze 50°C.

Tabela 5. Reakcja hydrofosfonylowania substratów karbonylowych katalizowana przez tlenkowe ekokatalizatory cynkowe (EcoZnO)

Table 5. Hydrophosphonylation reaction of carbonyl substrates catalyzed by zinc oxide ecocatalysts (EcoZnO)



Lp.	Warunki reakcji	Konwersja (%) / Wydajność [%]
1	bez katalizatora, bez rozpuszczalnika, 3h, 50°C	0
2	EcoZnO. (5% mol Zn), bez rozpuszczalnika, 3h, 50°C	(97) / [95]
3	FeO+MgO+ZnO, bez rozpuszczalnika, 3h, 50°C	(78)
4	zawrót EcoZnO. bez rozpuszczalnika, 3h, 50°C; 1 cykl, 2 cykl, 3 cykl,	(97) / (96) / (94)

Metodę przetestowano dla szerokiej gamy aldehydów aromatycznych, alifatycznych i heteroaromatycznych a także różnych fosfonianów. W większości przypadków uzyskiwaliśmy bardzo wysokie konwersje (82–99%) oraz dobre do bardzo dobrych wydajności izolowanych produktów (72–90%). Reakcja okazała się natomiast mało skuteczna dla ketonów. Dla acetofenonu uzyskano jedynie 35–37% konwersji nawet po 20 godzinach ogrzewania w 70°C. Do przygotowania katalizatorów wykorzystano biomasę rośliny *Arabidopsis halleri*, znanego hiperakumulatora cynku. Materiał roślinny pochodził z dwóch silnie zanieczyszczonych metalami obszarów: okolic Olkusza w Polsce oraz Aubry we Francji. Ekokatalizatory przygotowano analogicznie do tych stosowanych w reakcji addycji Michaela to znaczy bez etapu aktywowania kwasem mineralnym. Analizy MP-AES, XRPD, HRTEM oraz STEM-EDX wykazały, że katalizatory stanowią złożone układy polimetaliczne zawierające głównie Ca, K, Zn i Mg. Szczególnie interesujące było wykrycie mieszanych tlenków magnezu i cynku o składzie zbliżonym do $\text{Mg}_{0.88}\text{Zn}_{0.12}\text{O}$ oraz obecność niewielkich ilości układów MgO-FeO . Ekokatalizatory można było odzyskać i ponownie wykorzystać po odsączeniu po reakcji, przemyciu octanem etylu i wysuszeniu w piecu. Odzyskane katalizatory zachowywały wysoką aktywność przez pięć kolejnych cykli reakcyjnych. Konwersja spadła niewiele jedynie z 97% do 88% po piątym cyklu w przypadku ekokatalizatora uzyskanego z biomasy zebranej w Polsce. Natomiast w przypadku ekokatalizatora uzyskanego z biomasy zebranej we Francji aktywność spadała znacznie szybciej, co można było powiązać ze zmniejszającą się zawartością magnezu w tym materiale po każdym zawrocie.

UWAGI KOŃCOWE

Ekokataliza stanowi innowacyjne podejście łączące fitoremediację z syntezą organiczną, w którym biomasa roślin hiperakumulujących metale jest wykorzystywana jako źródło katalizatorów. Zamiast traktować biomasę powstającą podczas oczyszczania gleb i wód jako odpad, przekształca się ją w wysokoaktywne materiały katalityczne zawierające m.in. Zn, Cu, Pd, Mn czy Mg. Ekokatalizatory z powodzeniem zastosowano w reakcjach Dielsa–Aldera, sprzęgania Ullmanna i Suzuki, reakcji Garcii Gonzáleza, reakcjach addycji Michaela oraz hydrofosfonylowaniu aldehydów. Za każdym razem katalizatory te charakteryzowały się wysoką aktywnością i selektywnością, często przewyższając komercyjne katalizatory oparte na pojedynczych metalach. Skuteczność ekokatalizatorów wynika z naturalnej polimetaliczności użytej biomasy, prowadzącej do efektów synergicznych pomiędzy poszczególnymi centrami aktywnymi. Szczególnie istotnym usprawnieniem w procesie przygotowania ekokatalizatorów było opracowanie nowej generacji ekokatalizatorów przygotowywanych wyłącznie poprzez obróbkę termiczną biomasy, bez konieczności jej aktywacji kwasem solnym. Podejście to dodatkowo zwiększa zgodność technologii z zasadami zielonej chemii. Najważniejsze zalety ekokatalizy obejmują wykorzystanie odnawialnych zasobów, zagospodarowanie biomasy pochodzącej z fitoremediacji, ograniczenie zużycia surowców mineralnych, możliwość recyklingu ekokatalizatorów oraz prowadzenie wydajnych procesów chemicznych zgodnych z założeniami zrównoważonego rozwoju i gospodarki obiegu zamkniętego.[43] Należy jednak podkreślić, że pomimo bardzo obiecujących wyników, ekokataliza pozostaje technologią wymagającą dalszych badań. Jednym z głównych wyzwań jest naturalna zmienność składu chemicznego biomasy, wynikająca z różnic gatunkowych roślin, właściwości gleby, warunków klimatycznych oraz stopnia zanieczyszczenia środowiska. Czynniki te mogą wpływać zarówno na całkowitą zawartość metali, jak i ich wzajemne proporcje w otrzymywanych ekokatalizatorach, co utrudnia pełną standaryzację materiałów. Dodatkowym wyzwaniem pozostaje ograniczona kontrola nad rozmieszczeniem i specjacją metali w strukturze katalizatora oraz pełnym zrozumieniem mechanizmów odpowiedzialnych za obserwowane efekty synergiczne. W przyszłości rozwój zaawansowanych metod charakteryzacji materiałów oraz standaryzacja procedur przygotowania biomasy i ekokatalizatorów powinny umożliwić lepszą kontrolę ich właściwości oraz ułatwić wdrażanie tej koncepcji na większą skalę. Ograniczenia te nie zmieniają jednak faktu, że dotychczasowe wyniki wskazują na znaczny potencjał ekokatalizy jako nowego kierunku rozwoju zrównoważonej katalizy i gospodarki o obiegu zamkniętym. [43]

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] P.T. Anastas, M.M. Kirchhoff, T.C. Williamson, *Applied Catalysis A*, 2001, **221**, 3.
- [2] A. Corma, H. Garcia, *Chemical Reviews* 2003, **103**, 4307.
- [3] N. Winterton, *Green Chemistry* 2001, **3**, G73.
- [4] R.A. Sheldon, *Chemical Society Reviews* 2012, **41**, 1437.
- [5] D.J. Glass, w: B.D. Ensley, I. Raskin (red.), *Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean Up the Environment*, John Wiley & Sons, New York, 1999, s. 15.
- [6] R.L. Chaney, Y.-M. Li, S.L. Brown, F.A. Homer, M. Malik, J.S. Angle, A.J.M. Baker, R.D. Reeves, M. Chin, w: N. Terry (red.), *Phytoremediation of Contaminated Soil and Water*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2000, s. 408.
- [7] Y.M. Li, R. Chaney, E. Brewer, R. Roseberg, J.S. Angle, A. Baker, R. Reeves, J. Nelkin, *Plant and Soil* 2003, **249**, 107.
- [8] M. Mench, N. Lepp, V. Bert, J.P. Schwitzguébel, S. Gawronski, P. Schröder, J. Vangronsveld, *Journal of Soils and Sediments*, 2010, **10**, 1039.
- [9] M. Delplanque, S. Collet, F. Del Gratta, B. Schnuriger, R. Gaucher, B. Robinson and V. Bert, *Biomass Bioenergy*, 2013, **49**, 160.
- [10] R. R. Brooks, M. F. Chambers, L. J. Nicks and B. H. Robinson, *Trends Plant Sci.*, 1998, **3**, 359.
- [11] Y.-M. Li, R. Chaney, E. Brewer, R. Roseberg, J. S. Angle, A. Baker, R. Reeves and J. Nelkin, *Plant Soil*, 2003, **249**, 107.
- [12] G. Echevarria, A. J. Baker and J.-L. Morel, *Agromining: Farming for Metals: Extracting Unconventional Resources Using Plants*, Springer International Publishing, 2018.
- [13] C. Grison, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2015, **22**, 5589.
- [14] P.-A. Deyris and C. Grison, *Curr. Opin. Green Sustainable Chem.*, 2018, **10**, 6.
- [15] C. Grison and Y. Lock Toy Ki, *Curr. Opin. Green Sustainable Chem.*, 2021, **29**, 100461.
- [16] O. Diels, K. Alder, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 1928, **460**, 98.
- [17] M. Juhl, D. Tanner, *Chemical Society Reviews* 2009, **38**, 2983.
- [18] Y.V.S. Narayana Murthy, C.N. Pillai, *Synthetic Communications* 1991, **21**, 783.
- [19] C. Cativiela, J. M. Fraile, J. I. Garcia, J. A. Mayoral, F. Figueras, L. C. De Menorval, P. J. Alonso, *Journal of Catalysis* 1992, **137**, 394.
- [20] V. Escande, T. K. Olszewski, C. Grison *Comptes Rendus Chimie* 2014, **17**, 731.
- [21] V. Escande, T. K. Olszewski, E. Petit, C. Grison *ChemSusChem* 2014, **7**, 1915.
- [22] F. G. Gonzalez, *Adv. Carbohydr. Chem.* 1956, **11**, 97.
- [23] A. K. Misra, G. Agnihotri, *Carbohydr. Res.* 2004, **339**, 1381.
- [24] A. J. Moreno-Vargas, J. Jimenez-Barbero, I. Robina, *J. Org. Chem.* 2003, **68**, 4138.
- [25] G. Bartoli, J. G. Fernandez-Bolanos, G. Di Antonio, G. Foglia, S. Giuli, R. Gunnella, M. Mancinelli, E. Marcantoni, M. Paoletti, *J. Org. Chem.* 2007, **72**, 6029.
- [26] G. Clave, C. Garel, C. Poullain, B.-L. Renard, T. K. Olszewski, B. Lange, M. Shutcha, M.-P. Faucon, C. Grison *RSC Adv.*, 2016, **6**, 59550.
- [27] F. Ullmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1903, **36**, 2382;
- [28] F. Ullmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1904, **37**, 853
- [29] A. Klapars, X. Huang and S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 7421.
- [30] G. Clavé, F. Pelissier, S. Campidelli, C. Grison *Green Chem.*, 2017, **19**, 4093.
- [31] P. Ruiz-Castillo, S. L. Buchwald, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 12564.
- [32] G. K. Rao, A. Kumar, J. Ahmed, A. K. Singh, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 5954.
- [33] Y. Kitamura, S. Sako, A. Tsutsui, Y. Monguchi, T. Maegawa, Y. Kitade and H. Sajiki, *Adv. Synth. Catal.*, 2010, 352, 718.

- [34] A. Fihri, M. Bouhrara, B. Nekoueishahraki, J. M. Basset, V. Polshettiwar, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 5181.
- [35] A. J. Lennox, G. C. Lloyd-Jones, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 7362.
- [36] C. Vidal and J. Garcia-Alvarez, *Green Chem.*, 2014, **16**, 3515.
- [37] Y. Lock Toy Ki, Y.-M. Legrand, A. Garcia, F. Pelissier, T. K. Olszewski, C. Grison *Molecules* 2022, **27**, 3306.
- [38] B.D. Mather, K. Viswanathan, K.M. Miller, T. E. Long, *Prog. Polym. Sci.* 2006, **31**, 487.
- [39] M. Vasiloiu, P. Gaertner, K. Bica *Sci. China Chem.* 2012, **55**, 1614.
- [40] P. Cybulska, Y.-M. Legrand, A. Babst-Kostecka, S. Diliberto, A. Lesniewicz, E. Oliviero, V. Bert, C. Boulanger, C. Grison, T. K. Olszewski *Molecules* 2022, **27**, 3075.
- [41] Z. Radai, Z., G. Keglevich, *Molecules* 2018, **23**, 1493.
- [42] T.K. Olszewski, *Synthesis* 2014, **46**, 403.
- [43] *Ecocatalysis: a unique combination of global ecology and green and sustainable chemistry*. Ed. Claude Grison, Claire M. Grison. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, **2025**.

Praca wpłynęła do Redakcji 2 czerwca 2026 r.

