Zeleni reakcijski sistemi z malo ali nič odpadki

Preglov nagrajenec dr. Rok Prebil *Prednosti zelene kemije so trajnostno naravnani kemijski procesi brez nevarnih spojin ter topil*

Zelena kemija ali natančneje razvoj novih oksidativnih transformacij organskih spojin je vsebina doktorske naloge kemika dr. Roka Prebila, za katero je decembra prejel Preglovo nagrado, ki jo podeljuje Kemijski inštitut. V raziskovalnem delu je pri pripravi doktorata razvil nove, zelene reakcijske sisteme, ki kot oksidant izrabljajo poceni in lahko dostopen kisik iz zraka ob podpori popolnoma nekovinskih reakcijskih sistemov.

Lidija Pavlovčič

Dr. Rok Prebil Foto Jože Suhadolnik

Dr. **Rok Prebil**, 28-letni kemik, je nalogo pripravljal tri leta in pol v raziskovalni skupini na Odseku za fizikalno in organsko kemijo Instituta Jožef Stefan pod mentorstvom dr. **Stojana Stavberja**. Po končanem doktoratu aprila lani se je za štiri mesece zaposlil na Univerzi v Novi Gorici, kjer je delal kot asistent z doktoratom na projektu *DeFishGear*, v katerem sodelujejo še Kemijski inštitut ter Inštitut za vode. Sredi decembra, kmalu po prejetju Preglove nagrade, pa je našel novo zaposlitev v Leku, kjer je zaposlena še ena Preglova nagrajenka, farmacevtka dr. **Tina Trdan Lušin** (V prilogi *Znanost* smo jo predstavili 18. decembra 2014; op. ur.).

Dr. Prebil, v čem se zelena kemija razlikuje od običajne?

Prednosti zelene kemije pred običajno so vsekakor trajnostno naravnani kemijski procesi, pri katerih se raziskovalci izogibamo uporabi in proizvajanju nevarnih spojin ter topil, zaradi učinkovite izrabe uporabljenih surovin v kemijskih procesih pa po koncu reakcij ostane zelo malo ali celo nič odpadka. Ker so ti procesi povrhu običajno cenejši, se za razvoj sistemov na podlagi principov zelene kemije zanima tudi industrija.

Kakšno je bilo vaše izhodišče za doktorat? Kaj ste raziskovali?

Namen doktorske disertacije in z njo povezanih raziskav je bil razviti nove, inovativne zelene in trajnostne metodologije za pripravo končnih spojin, ki so ali komercialno zanimive za prodajo na trgu ali pa za pripravo prekurzorjev, ki so uporabni pri pripravi drugih farmacevtsko zanimivih in bioaktivnih učinkovin. Cilj je bil pripraviti kar najbolj učinkovite in selektivne reakcijske sisteme, ki za svoje delovanje izrabljajo do okolja prijazne reagente in se jih lahko po koncu reakcij enostavno obnovi in ponovno uporabi. Če nastane odpadek, pa naj bi bil takšen, da bi se ga dalo ponovno uporabiti oziroma regenerirati.

Kakšni so odpadki pri teh procesih?

Naj razložim opisno: ko pretvarjamo substanco A v substanco B, rabimo določene katalizatorje in reagente. Ko jih zmešamo in dodamo energijo v obliki toplote, po določenem času nastane reakcija, v kateri se substanca A spremeni v želeno substanco B. Med procesom se uporabljeni reagenti pretvorijo v neki odpadek, ki je ponavadi toksičen, zaradi česar se ga ne da ponovno uporabiti. Pojavi se problem, kam z njim. Zato smo se v raziskovalni skupini odločili, da bomo pripravili reakcijske sisteme, ki bodo zeleni, torej taki, da po načelih zelene kemije na koncu ne bo nič ali zelo malo odpadka, pa še ta naj bo do okolja prijazen. V mojem primeru je bila to voda.

Katere snovi ste uporabili?

V raziskavi sem uporabil enostavne, lahko dostopne in do okolja prijazne oksidante in reagente, kot so kisik iz zraka, amonijev nitrat v kombinaciji s klorovodikovo kislino ter nitroksilni katalizator. Naj omenim, da je amonijev nitrat čisto običajno gnojilo, ki se ga uporablja za gnojenje polj. Dodatno uporabljeni nitroksilni katalizator pa sem imobiliziral na različne nosilce, kar pomeni, da ga je mogoče po koncu reakcij enostavno iz reakcijske zmesi regenerirati in večkrat uporabiti.

S kakšnimi postopki in procesi ga je mogoče uporabiti?

Z razvitimi reakcijskimi sistemi sem učinkovito in selektivno oksidiral vrsto različnih alkoholov do pripadajočih karbonilnih derivatov oziroma aldehidov, ki so znani po prijetnih vonjavah in zato širše uporabni v industriji parfumov ali v dodatkih k prehrani. Rahlo modificiran reakcijski sistem sem nato uporabil še za pripravo halogeniranih organskih spojin, zanimivih tudi v farmacevtski industriji, saj so take spojine običajno zaradi spremenjenih fizikalno-kemijskih lastnosti lahko bioaktivne. Tradicionalno so se za pripravo oksidiranih in halogeniranih spojin v industriji uporabljali toksični in nevarni reagenti na osnovi prehodnih kovin, ki pa v farmacevtski in živilski industriji niso najbolj zaželeni, še posebno ne v zadnjih sintetskih stopnjah.

Kaj je v vaši raziskovalni nalogi inovativno?

Naš reakcijski sistem je inovativen z vidika uporabe kisika iz zraka kot oksidanta ob podpori popolnoma nekovinskega reakcijskega sistema, kar ni uspelo še nikomur. Vse reagente lahko obnovimo in ponovno uporabimo, edini stranski produkt po koncu reakcij pa je voda. Izredna prednost našega reakcijskega sistema je še to, da je učinkovit tudi pri odprtem sistemu, in to na večji skali. Običajno se te pretvorbe izvaja v zaprtih sistemih, avtoklavih, pod visokimi pritiski. Ker je v industriji pomembna enostavna izvedba, ima zato naš izdelek visoko dodano vrednost.

V kateri industriji se lahko uporablja ta postopek?

V kemični industriji, ki se ukvarja s pripravo lahko hlapnih spojin, uporabnih kot aditivi k prehrani in dišavam. Na primer cinamilni aldehid, dišavo cimeta, smo mi oksidirali učinkovitejše in selektivnejše kot drugi, uporablja pa se denimo v parfumih. Prav tako je rahlo modificiran postopek uporaben za pripravo halogeniranih prekurzorjev, ki se jih lahko nato uporabi v kombinatorialni sintezi za pripravo večjih, po možnosti tudi bioaktivnih molekul.

Boste postopek razvijali naprej?

Ker sem pravkar dobil zaposlitev v Leku, se ne bom več posvečal razvoju oksidativnih transformacij organskih spojin, nadaljevala pa ga bo raziskovalna skupina v laboratoriju za organsko in bioorgansko kemijo na Institutu Jožef Stefan, in sicer na Odseku za fizikalno in organsko kemijo, v kateri sem raziskoval.

Naj še dodam, da sem kot mladi raziskovalec med drugim štiri mesece gostoval na katedri za kemijo na Univerzi Severne Floride. V sodelovanju s prof. dr. Kennethom K. Laalijem, strokovnjakom za ionske tekočine, nam je uspelo v izredno kratkem času razviti postopke za pripravo popolnoma novih multifunkcijskih ionskih tekočin za halogeniranje aromatskih molekul na enostaven in zeleni način. O tem smo poročali v ugledni znanstveni reviji *Organic Letters*, ki je rezervirana za objavo najinovativnejših in najnaprednejših novih idej v organski kemiji.

Videti je, da bi lahko nadaljevali akademsko kariero, pa ste se odločili za prestop v industrijo. Zakaj?

Med stažem mladega raziskovalca sem ugotovil, da se ne vidim na akademski poti, saj sem po duši bolj praktik, ki si za svoje produkte želi, da ljudem služijo in ne ostanejo samo zapisani na papirju. Res je, dobil sem priložnost za zaposlitev v Leku. Trenutno je moje delovno področje regulativa farmacevtskih učinkovin, česar sem zelo vesel, saj je obenem moje prvo v gospodarstvu. Za to delovno mesto sem se odločil, ker mi omogoča tesnejše sodelovanje z različnimi raziskovalnimi področji znotraj Leka, pri čemer bom lahko pobliže spoznal sam ustroj podjetja in njegovo delovanje. Za prihodnost pa je moja srčna želja preizkusiti se tudi v podjetništvu.

Je bila Preglova nagrada referenca za službo v Leku?

Ne vem, mogoče. Tega mi niso povedali. Menim pa, da sem kot dobitnik Preglove nagrade zagotovo postal bolj opažen in zanimiv, med drugim tudi za podjetje, kot je Lek.

Zemeljsko površje je kot koža, ki varuje notranje organe

Altajski kras *Raziskovanje zakrasevanja na slikovitem sibirskem območju s skrajnimi temperaturami*

Sodelavci Inštituta za raziskovanje krasa ZRC SAZU v Postojni, ki so v zadnjih desetletjih uspešno razkrili nešteto posebnosti kraških kamnin, skrivnosti živega sveta v kraških jamah na vseh celinah – in pri tem vedno tudi opozarjali na ranljivost takih okolij ter na nujno celostno skrb zanje – so pred koncem preteklega leta organizirali terensko raziskovalno odpravo v Altajsko republiko v osrednji Sibiriji.

Dragica Bošnjak

Redko poseljeno, naravno slikovito in tudi s hidrološkega vidika izredno zanimivo območje se med drugim ponaša z narodnim parkom ter 70 kilometrov dolgim in zelo globokim jezerom Teletsko pod zaščito Unesca. Osupljivo lepo okolje ob vznožju dih jemajočih gora, kot so svoje vtise na spletu opisali nekateri obiskovalci, imenujejo tudi »ruska Švica«. Za večino od približno milijona obiskovalcev na leto verjetno predvsem poleti in le za najbolj vzdržljive tudi v dolgi zasneženi sibirski zimi, ko temperature zlezejo celo do 40 ali tja do 50 stopinj Celzija pod ledišče ...

A krasoslovci seveda na sleherno naravno okolje, ki ga skozi dolgo zgodovino oblikujejo tektonsko in seizmično delovanje in drugi vplivi, gledajo drugače in vidijo več. »Timsko in povezano proučevanje kraške geologije, oblik ter skalnega reliefa kraških pojavov razkrije njihov vsakokratni razvoj in poglablja znanje o oblikovanju različnih karbonatnih kamnin v raznovrstnih razmerah. To pa je tudi eden od temeljev za razumevanje in varovanje kraške dediščine. Še zlasti velik izziv za krasoslovce in predvsem speleobiologe so manj ali ponekod povsem neraziskana območja v geografsko izoliranih in posebnih klimatskih razmerah, kar vsekakor velja tudi za altajski kras«, pravi prof. dr. **Tadej Slabe**, predstojnik Inštituta za raziskovanje krasa, ki je vodil tudi tokratno odpravo. V njej sta bila še biologinja doc. dr. **Tanja Pipan** in izr. prof. dr. **Martin Knez**, direktor podiplomskega programa krasoslovja na Fakulteti za podiplomski študij Univerze v Novi Gorici. Naši trije sogovorniki so sicer že prej navezali stike z gostitelji iz Altajskega državnega naravnega biosfernega rezervata, ki ga vodi **Igor Kalmikov**, s **Tatjano Vdovino** in dr. **Ahiovo Altinaj Alesejevno** iz Osrednjega sibirskega botaničnega vrta, ki deluje pod okriljem Ruske akademije znanosti.

Kraške jame z arheološkimi ostanki

Začetek sodelovanja je vezan na povabilo ruskih partnerjev za skupno prijavo raziskovalnega projekta v evropskih programih z željo, da bi skupaj raziskovali kras v Altaju, kjer so številne kraške jame s pomembnimi arheološkimi ostanki, ki pa so si jih večino ogledali samo jamarji in zbirali le osnovne podatke o legi, dimenzijah in obliki. Podatkov o bolj celovitih krasoslovnih raziskavah, ki bi vključevale proučevanje razvoja jam, geološke, hidrološke značilnosti, biološko raznovrstnost in ekologijo, je zelo malo.

Prve stike so navezali že leta 2010. Slovenski krasoslovci so pred tem enkrat na kratko študijsko že obiskali severni del Altajskega gorstva, tokrat pa so se v okviru bilateralnega projekta s tematiko raziskovanja krasa in razvoja krasoslovja ter promocije znanosti ob podpori agencije za raziskovalno dejavnost posvetili predvsem trem kraškim pojavom: kraškemu višavju, jamam in kraški biologiji. Med prednostne naloge v skupnem raziskovalnem projektu so zapisali še osredotočenje na endemske rastline na krasu, njihovo varovanje ter trajnostno upravljanje naravne dediščine ter nadzemeljske in podzemeljske favne.

Za raziskovalce je izziv, da pretežni del območja altajskega krasa z biološkega in ekološkega vidika skoraj ni raziskan – razen poznavanja velikih sesalcev, kot je sibirski tiger. Izjema iz rastlinskega sveta je še dragoceni sibirski macesen; njegov les je namreč zelo odporen proti ekstremnim vremenskim spremembam, zato ga s pridom uporabljajo v gradbeništvu.

Seveda pa tudi krasoslovci z dolgoletnimi izkušnjami, ki v različnih okoljih po svetu poglobljeno raziskujejo raznovrstne naravne procese v preteklosti, da bi razumeli, kaj vse je sodelovalo pri oblikovanju tega, kar vidimo danes, lahko le z majhnimi koraki odstirajo koprene z neznanega. In v takšnem ritmu potem dodajajo nova poglavja v znanstveno literaturo oziroma učbenike o krasoslovju. Rezultat je tudi to, da imamo v Sloveniji za zdaj edini na svetu podiplomski študij krasoslovja, istoimensko akademijo ter že več kot dve desetletji mednarodne poletne šole krasoslovja.

Turistična zanimivost v Altajski republiki, katere glavno mesto je Gorno Altajsk s približno 60.000 prebivalci, je 70 kilometrov dolgo in 350 metrov globoko jezero Teletsko.

Ekstremne temperature

Tokratni raziskovalni skupini, ki se je posvetila raziskavam v izrazito celinskem okolju z visokimi poletnimi in nizkimi zimskimi temperaturami ter starimi kamninami, je uspelo razbrati razvoj, nastanek in značilnosti kamnitih stolpov na pobočju in grebenu nad dolino. Kot pojasnjujejo, so bili pri povezovanju geoloških elementov in makrooblik ter skalnega reliefa na skali pozorni na vpliv mineralne zgradbe kamnine, na primer na razmerje kalcita, dolomita, drugih nekarbonatnih mineralov, na vpliv strukture kamnine, se pravi, ali gre za drobnozrnate ali debelozrnate kamnine, prisotnost na primer kalcitnih žil in drugo. Pri procesu zakrasevanja se namreč posamezna zrna kamnine tako rekoč nikoli ne odzivajo enako – razen pri marmorjih.

Zanimal jih je vpliv sekundarnih struktur na zakrasevanje. To so tako imenovane lezike in drugi stiki v kamnini, ki povečajo površino zakrasevanja in omogočajo vpliv različnih dejavnikov, to je vode, toplote ali mraza, rastlin ali živali. Iz vzorcev kamnine, ki so jih prinesli iz Sibirije, bodo pripravili mikroskopske preparate in jih v laboratoriju še podrobno analizirali.

Fotografiji Inštitut za raziskovanje krasa ZRC SAZU

Doc. dr. Tanja Pipan med jemanjem vzorcev v jami Jebulinska

Kaj skriva jama Jebulinska?

Jame ter drugi podzemeljski vodni in kopenski habitati so bili z nenavadnimi organizmi že od nekdaj za mnoge privlačni in zanimivi, predmet dogem in raziskovanj. Vprašanji, kako so se podzemeljski organizmi razvili ter kakšno vlogo sta pri tem imela naravna selekcija in pretok genov, sta vodili speleobiologe pri njihovem neutrudnem raziskovanju, začenši z Darwinom v 19. stoletju, pojasnjuje biologinja Tanja Pipan. In kot še dodaja, se danes raziskovanje znanstvenega polja biologije podzemlja ne omejuje zgolj na evolucijsko biologijo. Pristop je veliko širši in celosten, to je biogeografija, ki proučuje razširjenost ter starost podzemeljskih vrst in njihovih prednikov.

»Neizprosne sile narave se kažejo tudi v podzemeljskem svetu. Te so še posebej intenzivne v kamninski plasti tik pod površjem, kjer zaradi agresivnosti vode, tektonskih procesov in temperaturnih razlik prepredejo običajno apnenčasto kamnino v mrežo neštetih špranj in razpok. Nekatere od njih so zapolnjene s prstjo iz vrhnjega sloja, druge pa napolnjene s padavinsko vodo in, neverjetno, a dokazano, dajejo ugodno bivališče številnim organizmom. Morda celo bolj ugodno, kot je spodaj ležeči globoki podzemeljski svet,« poudarja sogovornica.

Kot še pojasnjuje, so tokrat njihove speleobiološke raziskave v jamah altajskega krasa usmerili prav v proučevanje podzemeljskih živali, ki so si našle svoje bivališče v razpokah tik pod plastjo prsti, ki se strokovno imenuje epikras.

Med najpogostejšimi organizmi, ki jih kapljajoča voda prinese v podzemlje, so ceponožni rakci. To so približno milimeter dolgi rakci, mnogi med njimi imajo razvite čudovite prilagoditve, ki pa jih lahko zaznamo le pod mikroskopom. Po razlagi dr. Pipanove gre za prilagoditve, ki se strokovno imenujejo troglomorfoze. Zanje so značilni odsotnost pigmenta in oči, podaljšanje okončin, zoženje telesa, kar so sicer opazne najbolj splošne lastnosti, ki jih ima večina podzemeljskih živali in po katerih se ločijo od svojih površinskih sorodnikov.

Poleg bioloških parametrov so raziskovalci v jami Jebulinska analizirali tudi fizikalne in kemijske značilnosti vode.

Površje in podzemlje sta celota

Kot še dodaja sogovornica, je študija epikraške favne v jamah altajskega krasa ena prvih tovrstnih na tem območju in bo osnova pri nadaljnjem proučevanju biološke raznovrstnosti podzemeljske favne, prav tako pri ugotavljanju njenega bogastva ali ogroženosti in ranljivosti. Gre za učinkovito metodo biološkega monitoringa, kar je pomembno z vidika proučevanja »zdravja« podzemeljskega ekosistema, saj se kakovost upravljanja na površju kraškega sveta neposredno kaže prav v pestrosti in številu na podzemlje prilagojenih živalskih vrst. In dokler je njihovo število še primerno, je tako tudi njihovo bivališče, kar se razume kot kakovost podzemeljskih voda – ali v nasprotnem primeru ogroženost.

»Površje in podzemlje delujeta kot samostojna organa v organizmu kraškega ekosistema, kljub vsemu pa sta neločljivo povezana. In tako kot koža varuje vse organe v telesu, površje varuje podzemeljski svet. Če ga z onesnaženjem in grobimi posegi ranimo, mu preprečimo, da bi svojo vsestransko funkcijo varovanja in ohranjanja podzemeljskega okolja opravljal še naprej.«

Sodelavci Inštituta za raziskovanje krasa, ki so z vodstvom Altajskega državnega biosfernega rezervata podpisali sporazum o sodelovanju pri proučevanju altajskega krasa, poučevanju o njem, njegovem razvoju in varovanju ter promociji, bodo nadaljevali proučevanje krasa še na drugih zanimivih območjih, kot so predeli krasa v dolini reke Katun in drugi še neraziskani kraji.