



«ЗЕЛЕНАЯ» ХИМИЯ

Стратегия «Зеленой химии» — вдумчивый отбор исходных материалов и схем процессов, который вообще исключает использование вредных веществ.

Если **риск** = случай × экспозиция,

при **случай** = 0 и **риск** = 0,

следовательно, нет необходимости контролировать производство.

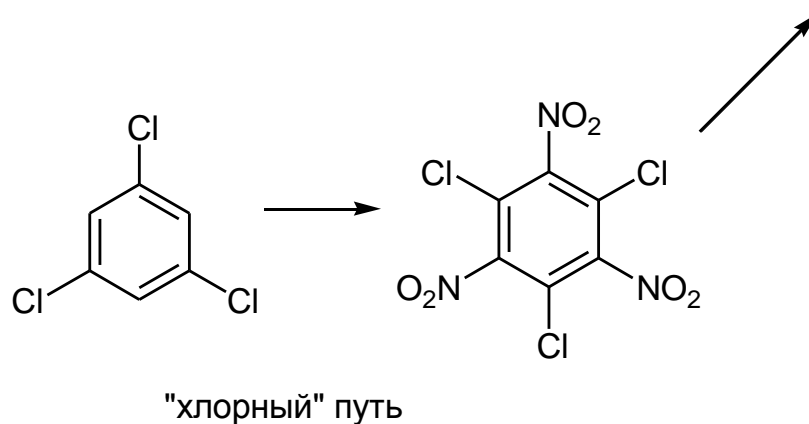
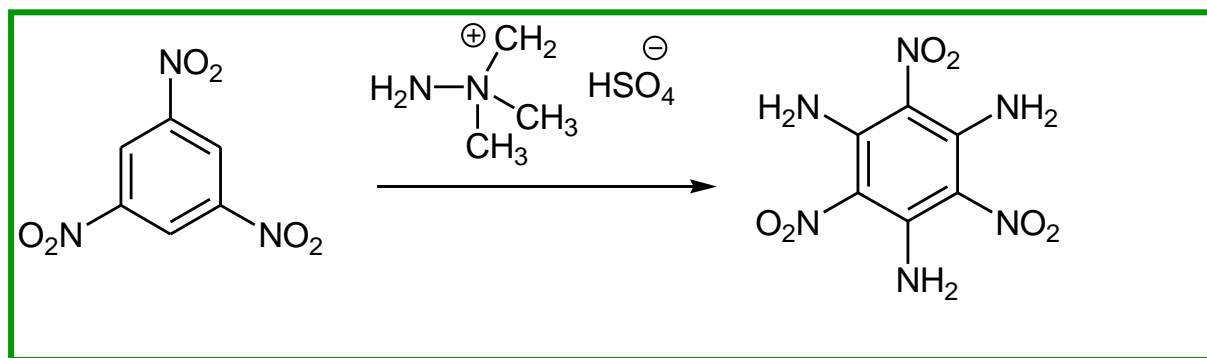
12 принципов создания идеального производства НЛП



1. Лучше предотвратить потери, чем перерабатывать и чистить остатки.
2. Методы синтеза надо выбирать таким образом, чтобы все материалы, использованные в процессе, были максимально переведены в конечный продукт.
3. Методы синтеза по возможности следует выбирать так, чтобы используемые и синтезируемые вещества были как можно менее вредными для человека и окружающей среды.
4. Создавая новые химические продукты, надо стараться сохранить эффективность работы, достигнутую ранее, при этом токсичность должна уменьшаться.
5. Вспомогательные вещества при производстве, такие, как растворители или разделяющие агенты, лучше не использовать совсем, а если это невозможно, их использование должно быть безвредным.
6. Обязательно следует учитывать энергетические затраты и их влияние на окружающую среду и стоимость продукта. Синтез по возможности надо проводить при температуре, близкой к температуре окружающей среды, и при атмосферном давлении.
7. Исходные и расходуемые материалы должны быть возобновляемыми во всех случаях, когда это технически и экономически выгодно.
8. Где возможно, надо избегать получения промежуточных продуктов (блокирующих групп, присоединение и снятие защиты и т. д.).
9. Всегда следует отдавать предпочтение каталитическим процессам (по возможности наиболее селективным).
10. Химический продукт должен быть таким, чтобы после его использования он не оставался в окружающей среде, а разлагался на безопасные продукты.
11. Нужно развивать аналитические методики, чтобы можно было следить в реальном времени за образованием опасных продуктов.
12. Вещества и формы веществ, используемые в химических процессах, нужно выбирать таким образом, чтобы риск химической опасности, включая утечки, взрыв и пожар, были минимальными.

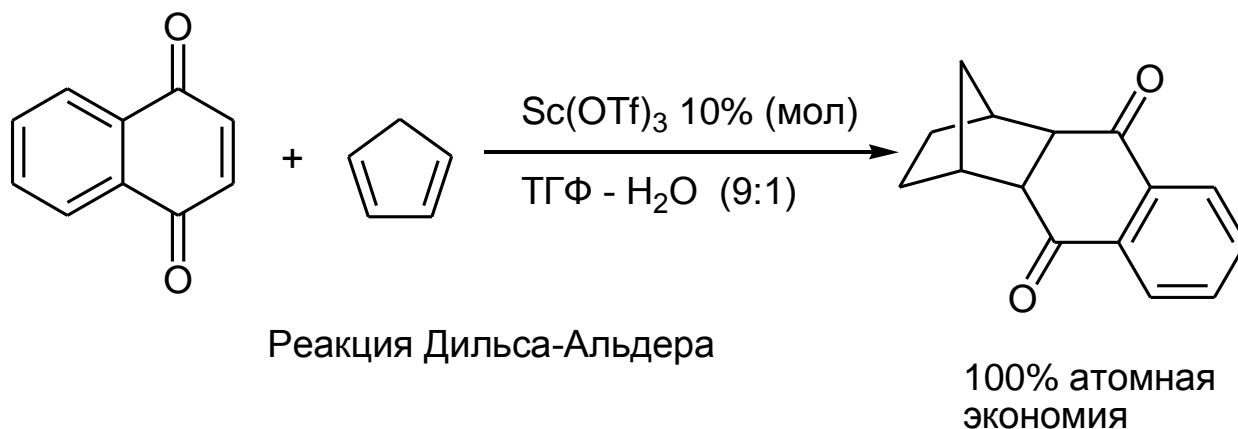
1. Лучше предотвратить потери, чем перерабатывать и чистить остатки

первый принцип наглядно иллюстрируется многочисленными примерами процессов и производств, особенно органического синтеза, в которых вредные реагенты заменяются в последнее время на менее вредные, более эффективные, дающие меньше побочных продуктов, либо такие побочные продукты, которые легче утилизируются.



2. Методы синтеза надо выбирать таким образом, чтобы все материалы, использованные в процессе, были максимально переведены в конечный продукт

Атомная экономия (АЭ) (Атомная эффективность) – доля от веса исходного соединения или реагента, входящая в конечный продукт



Сокращение числа стадий – эффективный путь повышения АЭ

Старый метод

6 стадий

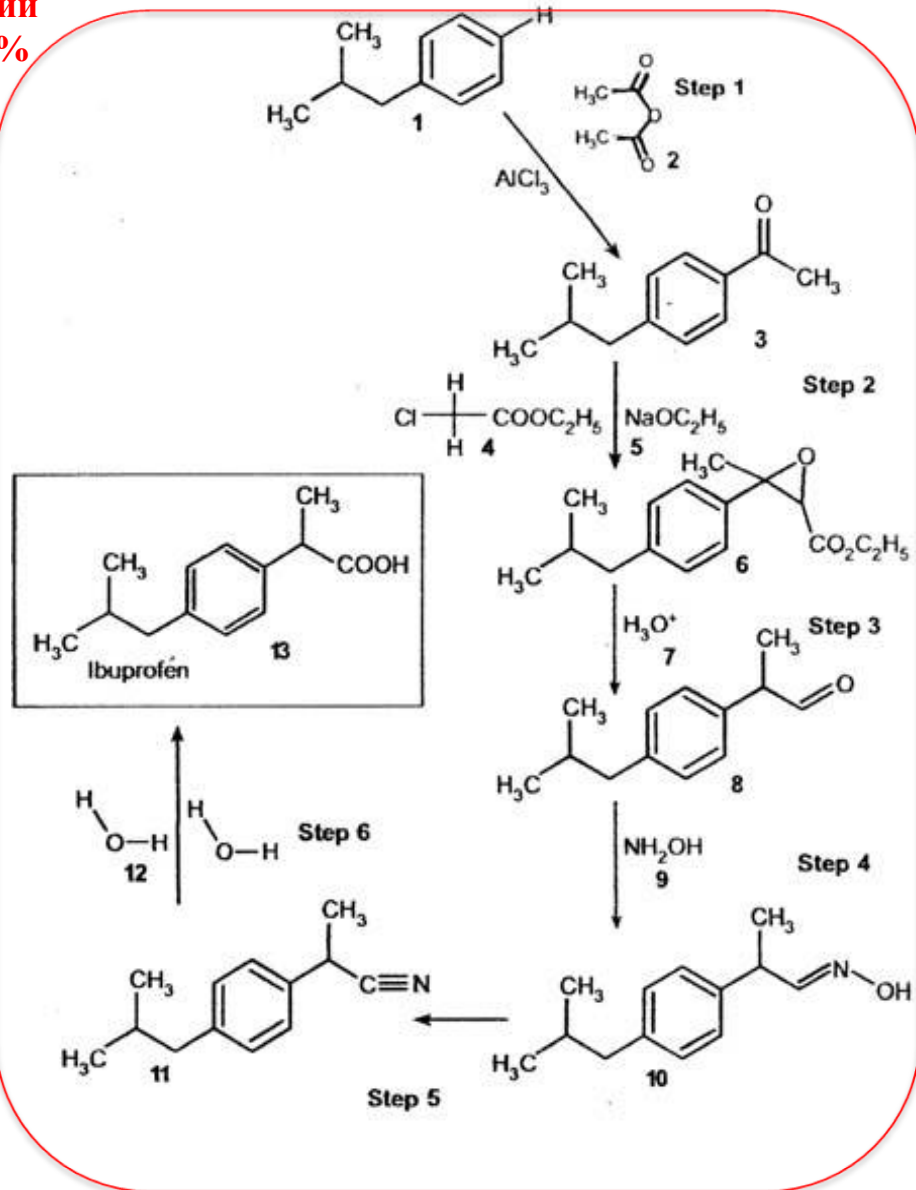
АЭ 40%

Green Chemistry in Action

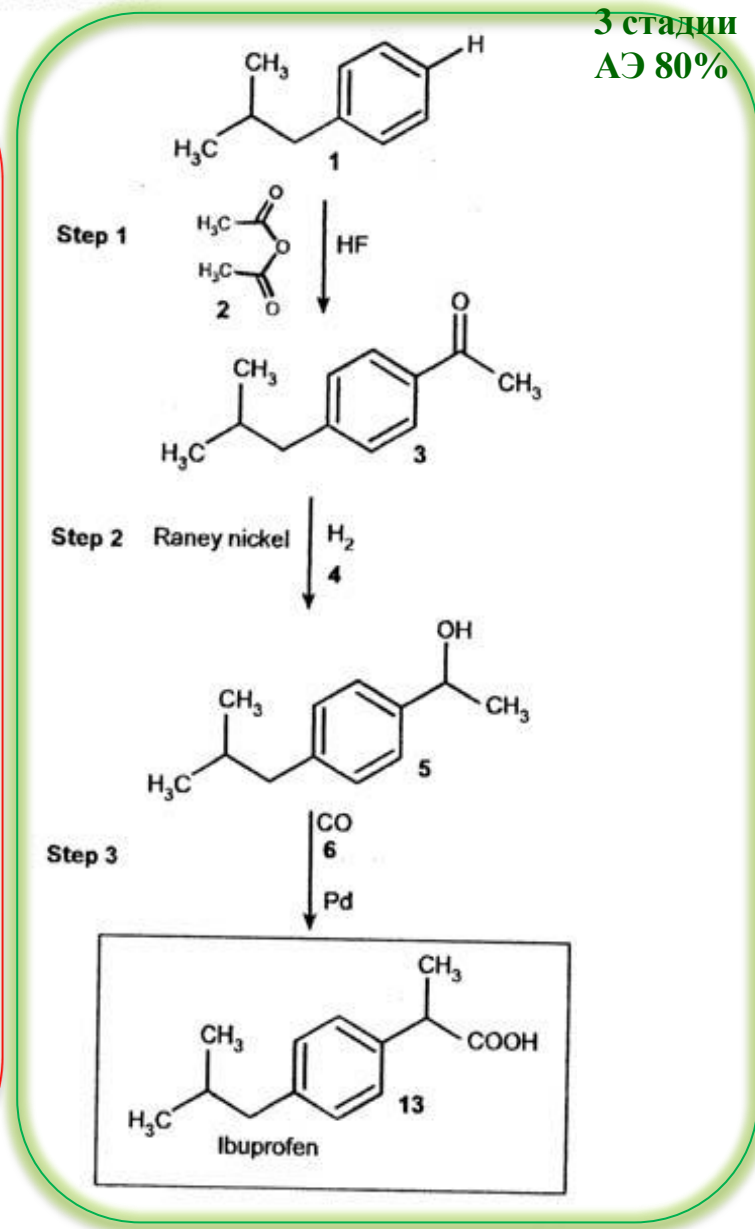
Новый метод

3 стадии

АЭ 80%

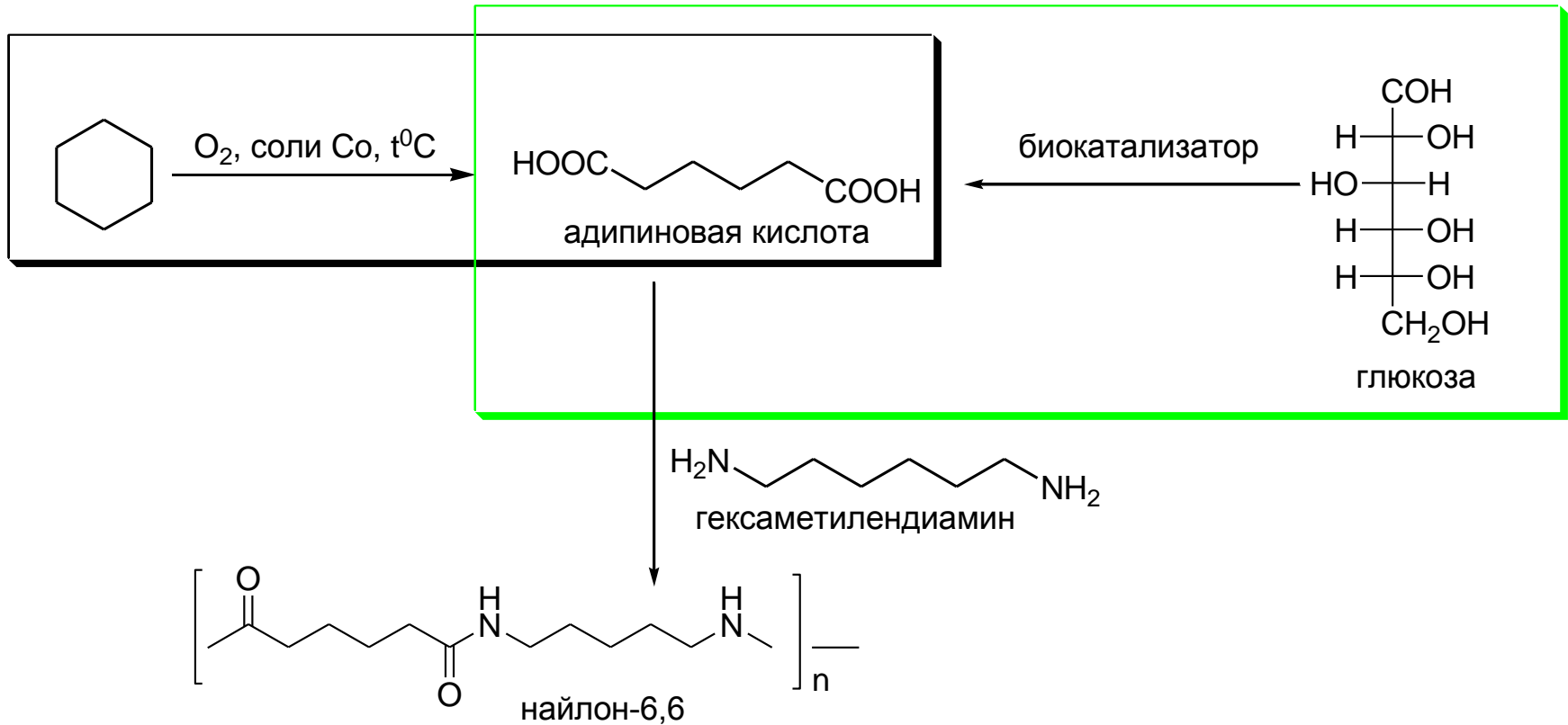


Old Traditional Synthetic Method
IBUPROFEN (1960s)



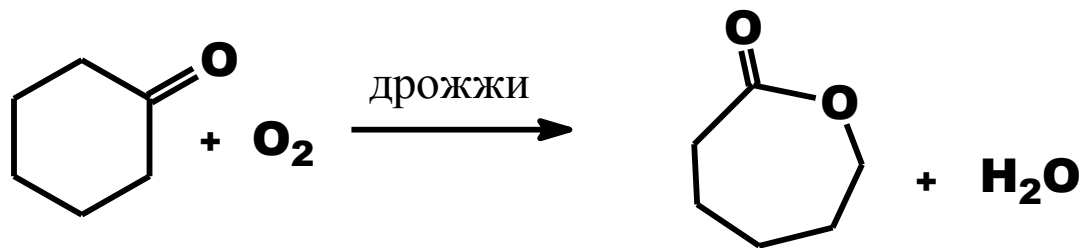
New Greener Synthetic Method
IBUPROFEN (1991)

3. Методы синтеза по возможности следует выбирать так, чтобы используемые синтезируемые вещества были как можно менее вредными для человека и окружающей среды



Конверсия кетона в лактон обычно протекает под действием м-хлор-пербензойной кислоты. Был предложен новый способ проведения этого процесса с использованием хлебопекарных дрожжей в качестве биокатализатора и кислорода воздуха в качестве окислителя. Этот пример содержит сразу два «зеленых» компонента — катализатор и воздух (вместо взрывоопасного и неэкономичного окислителя).

Следует отметить, что применение биокатализаторов — экологически более приемлемый подход в сравнении с обычными катализаторами, так как позволяет использовать возобновляемое природное сырье (дрожжи), как требует принцип 7.

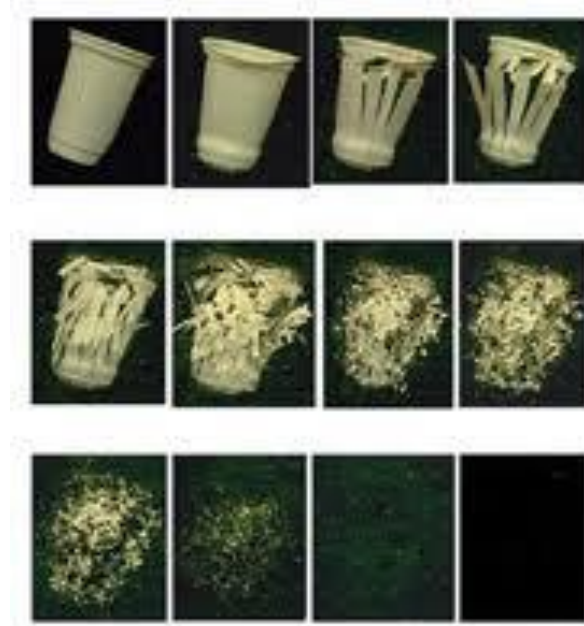


Справка:

Лактоны - биологически активные вещества, используются в [органическом синтезе](#), в производстве [лекарственных](#) и душистых веществ. Некоторые лактоны, например β -пропиолактон (стерилизующий агент).

4. Создавая новые химические продукты, надо стараться сохранить эффективность работы, достигнутую ранее, при этом токсичность должна уменьшаться.

Разработка разрушающихся пластмасс (биополимеров и синтетических пластиков)



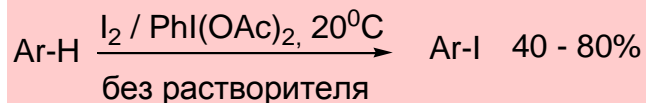
компания Дау Кемикал разработала несколько лет назад полимер NatureWorks на основе молочной кислоты



5. Вспомогательные вещества при производстве, такие, как растворители или экстрагенты, лучше не использовать совсем, а если это невозможно, их использование должно быть безвредным.

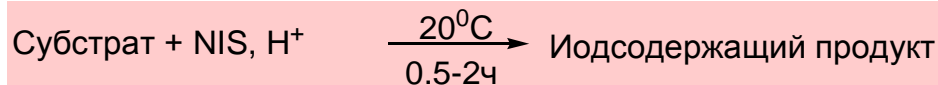
В качестве «зеленых» растворителей используют воду, сверхкритические среды, ионные жидкости

Реакции в отсутствие растворителя «solvent-free»

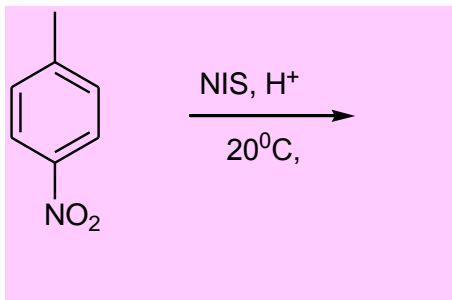


Активность I₂/ФИА в отсутствие растворителя выше, чем в растворах

Краснокутская Е.А., М.Е. Трусова, В.Д. Филимонов. *ЖОрХ.*, 2005, 41, 1788.



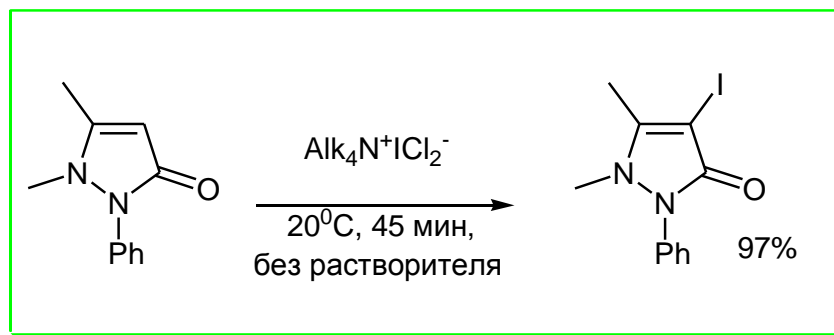
в отсутствие растворителя наивысшая иодирующая активность NIS так же, как и в растворах, проявляется в присутствии сильных кислот



для иодирования электронодонорных аренов использование NIS/H⁺ в отсутствие растворителя видится более приемлемым синтетическим приемом

Краснокутская Е.А., Филимонов В.Д., Лесина Ю.А., Горлушко Д.А. *ЖОрХ.*, 2005, 41,876.

Синтез медицинского препарата «Йодантипирин» в отсутствие растворителя



Е.А. Краснокутская, М.Е. Трусова, Н.С. Гиберт, В.Д. Филимонов. *Хим.-Фарм. журн.*, 2007, 41, 112.

Патент РФ № 2289577, 2007. Краснокутская Е.А., Филимонов В.Д.

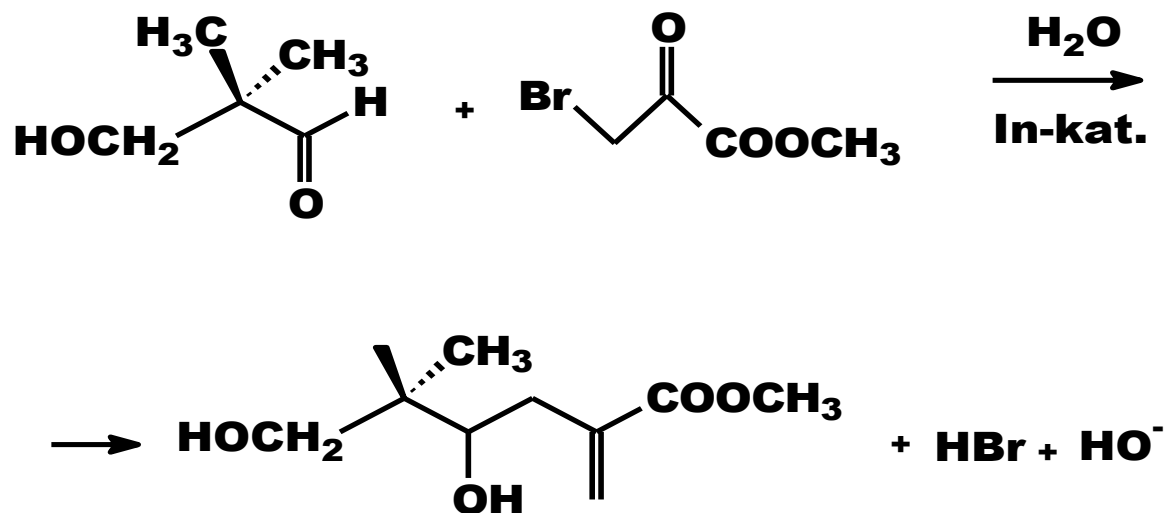
Особую актуальность имеют исследования процессов в условиях микроволновой активации, которая обеспечивает селективный нагрев полярных фрагментов молекул и способствует проведению процессов в мягких условиях и их ускорению.

Так вторичные спирты с высокой селективностью могут быть конвертированы в кетоны в присутствии железосодержащего катализатора на глине:



Процессы органического синтеза в воде, как экологически наиболее чистом растворителе, постепенно завоевывают свои позиции.

В качестве примера можно привести реакцию конденсации в присутствии индийсодержащего катализатора в водной среде:





препараты в биоразрушаемых микрокапсулах



Метод инкапсулирования лекарств - позволяет заключать лекарственные вещества в пластиковые микрокапсулы, которые после инъекции постепенно разрушаются и высвобождают препарат в течение контролируемого промежутка времени

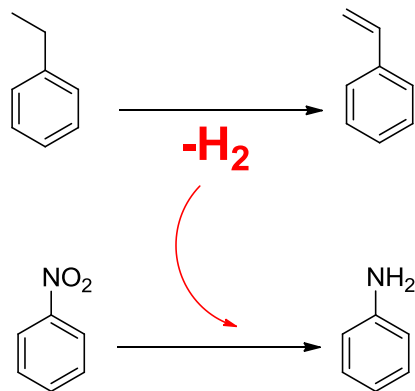
Предложенный способ позволяют инкапсулировать биологически активные вещества, не снижая их эффективности, за счет использования в качестве органического растворителя двуокиси углерода (CO_2) в сверхкритическом состоянии и проведения процесса пластификации почти при комнатной температуре.



6. Обязательно следует учитывать энергетические затраты и их влияние на окружающую среду и стоимость продукта. Синтез по возможности надо проводить при температуре, близкой к температуре окружающей среды, и при атмосферном давлении.

Использование

- катализаторов,
- СВЧ (микроволнового облучения) для нагрева,
- параллельных схем, в которых тепло экзотермической реакции поглощается в параллельно протекающей эндотермической реакции

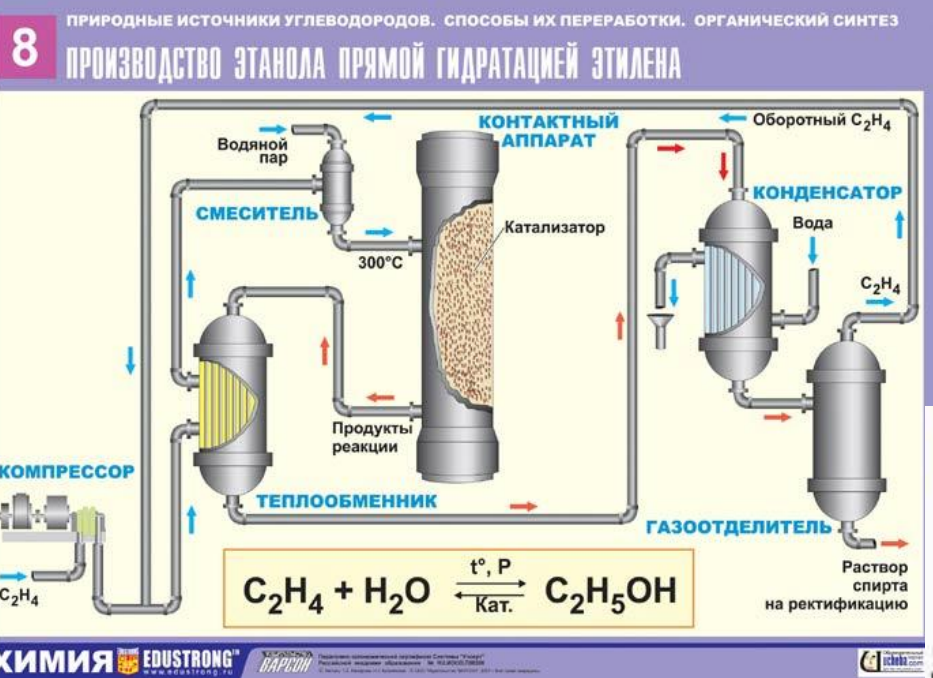


эффективное использование перечисленных методов и рекуперация— все эти подходы должны быть реализованы для превращения многих экологически малопривлекательных процессов в **«зеленую»** химию.

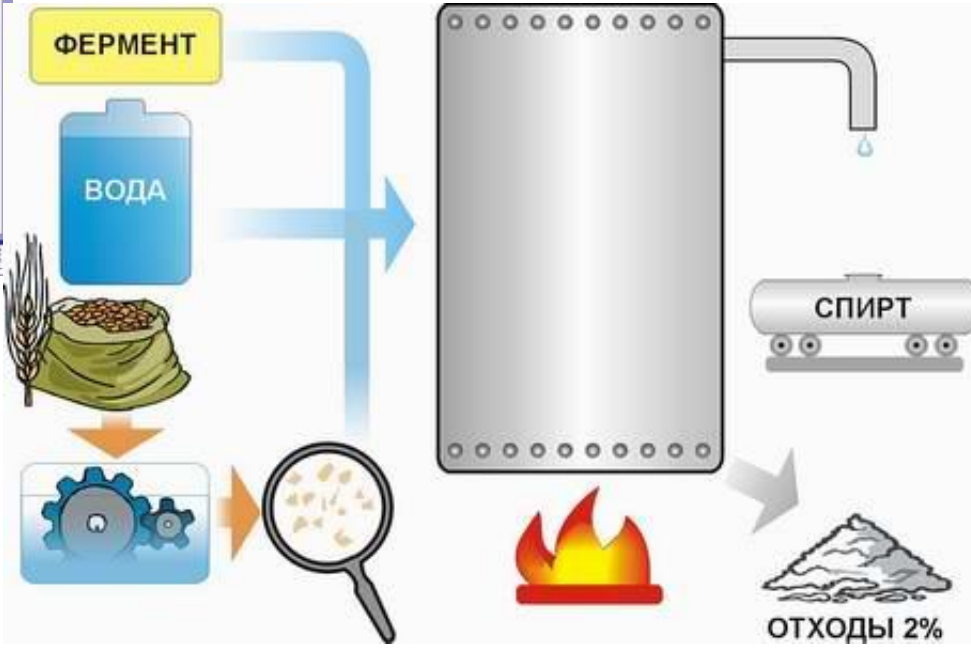
Рекуперация тепла – возвращение части материала ил энергии, расходуемых при проведении того или иного технологического процесса, для повторного использования



7. Исходные и расходуемые материалы должны быть возобновляемыми во всех случаях, когда это технически и экономически выгодно.



600\$ за тонну



300\$ за тонну

8. Где возможно, надо избегать получения промежуточных продуктов (блокирующих групп, присоединение и снятие защиты и т. д.).

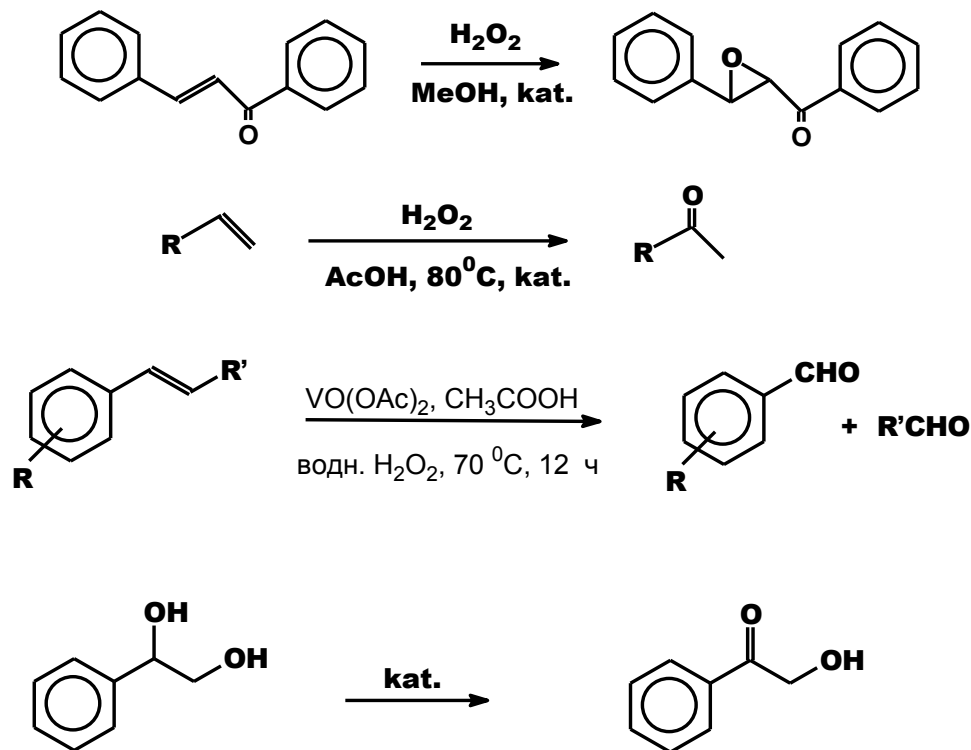
Многие процессы органического синтеза, особенно в фармацевтической, парфюмерной и пищевой промышленности, включают большое число стадий введения защитных и блокирующих групп, которые затем удаляются и не входят в состав конечного продукта (очень низкая атомная эффективность). Разработка мягких и высокоселективных, в том числе регио-, стерео- и энантиоселективных процессов и катализаторов — прямая дорога к устранению необходимости в таких неэффективных стадиях. Особенно впечатляют недавние достижения ферментативного катализа.

Задание на дом:

Пример по принципу 8

9. Всегда следует отдавать предпочтение каталитическим процессам (по возможности наиболее селективным).

В последнее время было разработано интересные каталитические системы для селективного окисления различных органических субстратов с использованием перекиси водорода в качестве мягкого, относительно дешевого (в сравнении со стоимостью получаемого продукта) и экологически безопасного окислителя. Во многих случаях достигнута исключительно высокая селективность по целевым продуктам, причем даже в тех случаях, когда в исходной молекуле субстрата имеется несколько возможностей для окисления.



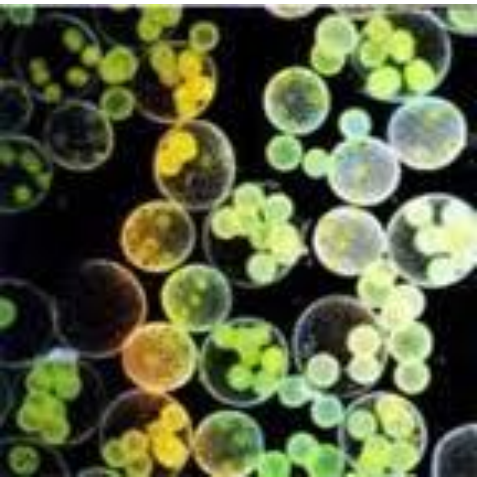
10. Химический продукт должен быть таким, чтобы после его использования он не оставался в окружающей среде, а разлагался на безопасные продукты

11. Вещества и формы веществ, используемые в химических процессах, нужно выбирать таким образом, чтобы риск химической опасности, включая утечки, взрыв и пожар, были минимальными.

Этот принцип имеет исключительную важность, так как химия — это многовариантная наука и многие синтезы и технологии допускают использование различных реагентов для получения одного и того же продукта.

В 2005 г. на заводе компании Union Carbide произошел выброс метилизоцианата, производство которого основано на использовании фосгена, привел к гибели тысяч людей. Позже одной из американских компаний был разработан новый экологически более приемлемый метод получения метилизоцианата (без фосгена).

Особый интерес представляют также процессы, основанные на биокаталитических технологиях, осуществляемые в мягких условиях и с высокой селективностью.



12. Нужно развивать аналитические методики, чтобы можно было следить в реальном времени за образованием опасных продуктов.

Достаточно очевидна необходимость он-лайн-мониторинга процессов и всех входящих и исходящих потоков, в том числе выбросов в атмосферу, почву и воду. В последние годы разработано много новых и очень чувствительных экспресс-методов анализа для этих целей.

