Лекція 2. Визначення та принципи «зеленої» хімії

У «зеленій» хімії користуються принципово новими конструктами «ідеальний процес», «ідеальний продукт» та «ідеальний споживач». Під ідеальним процесом розуміють простий, одностадійний процес, екологічно безпечний, ефективний на молекулярному рівні, з використанням відновлюваної сировини, який забезпечує максимальний вихід продукції. Ідеальний продукт потребує мінімум енергії та упаковки, безпечний, на 100% розкладається мікроорганізмами, може перероблятися [1].

Зазвичай основна увага зосереджена на процесі виробництва та кінцевому продукті, а споживач відсутній у цій схемі. У «зеленій» хімії створений образ «ідеального споживача» – він користується мінімальною кількістю товарів, розуміє необхідність збереження довкілля.

У «зелену» хімію введені нові межі досліджень та нові терміни: «атомна ефективність», «вроджена безпека», «аналіз життєвого циклу продукту», «іонна рідина», «відновлювані енергоресурси», «екологічна ефективність», «інтенсифікація процесу та інтеграція» тощо.

У 1998 р. Пол Анастас та Джон Уорнер у книзі «Зелена хімія: теорія та практика» [2] сформулювали 12 принципів «зеленої» хімії, суть яких зводиться до рекомендацій науковцям, промисловцям та представникам державних органів щодо спрямування їхньої діяльності на зменшення або відмови від використання небезпечних матеріалів та хімічних процесів. Ці 12 принципів, завдяки своїй актуальності, користі та конкретності, зробили вагомий внесок у розширення та становлення нової філософії.

Положення цих принципів наступні:

- запобігання утворенню відходів (дизайн хімічного синтезу, який забезпечує запобігання утворенню відходів, не залишаючи їх для утилізації й поховання);
- максимальне збільшення складових частин – «атомна економіка» (проектування синтезу так, щоб кінцевий продукт містив максимальне співвідношення вихідних матеріалів, з найменшою кількістю відходів або без них);
- розробка менш небезпечних хімічних синтезів (з використанням і генеруванням речовин з мінімальною токсичністю або нетоксичних для людей чи навколишнього середовища);

- дизайн безпечних хімічних речовин і продуктів (дизайн хімічних продуктів, які повною мірою ефективні, але мають малу токсичність або взагалі нетоксичні);
- використання безпечних розчинників та умов реакцій (щонайменше використання розчинників або інших допоміжних хімічних речовин, а в разі потреби – найбезпечніших з них);
- підвищення енергоефективності (важливо визначити та мінімізувати екологічні та економічні наслідки, які пов’язані з використанням енергії в хімічному синтезі. Запуск хімічних реакцій за кімнатної температури й тиску, якщо це можливо);
- використання відновлювальної сировини (використовувати сировину та відновлювальні вихідні матеріали, а не ті, що виснажуються. Джерелом відновлювальної сировини є сільськогосподарські продукти або відходи; джерелами невідновлюваної – викопне паливо (нафта, природний газ, вугілля) чи гірничі розробки);
- уникнення хімічних похідних (за можливості використання блокувальних або захисних груп чи будь-яких тимчасових модифікацій);
- використання каталізаторів, але нестехіометричних реагентів (мінімізація відходів за допомогою каталітичних реакцій. Використання ефективних каталізаторів і в малих кількостях, що можуть здійснювати одну реакцію багаторазово. Вони кращі за стехіометричні реагенти, які використовують з надлишком та одноразово);
- дизайн хімікатів і продуктів, що погіршуються після використання (дизайн хімічних продуктів має розкладатися до безпечних речовин і не накопичуватися після використання);
- аналіз у режимі реального часу, щоб запобігти забрудненню (втручання в процес моніторингу та контролю під час синтезу, щоб мінімізувати або усунути утворення побічних продуктів);
- зведення до мінімуму можливості нещасних випадків (дизайн хімічних речовин та їхніх фізичних форм (твердих, рідких чи газоподібних), щоб мінімізувати потенціал для хімічних аварій, включно з вибухами, пожежами й викидами в навколишнє середовище).

У статті [3] 12 принципів «зеленої» хімії представлено за допомогою абревіатури «PRODUCTIVELY»:

P – prevent wastes (попередити відходи);

R – renewable materials (поновлювані матеріали та сировина);

O – omit derivatization steps (виключити побічні реакції);

D – degradable chemical products (хімічні продукти, що розкладаються у природі);

U – use safe synthetic methods (використовувати безпечні синтетичні методи);

C – catalytic reagents (використання каталізаторів);

T – temperature, pressure ambient (використання нормальних темпера–тури та тиску);

I – in process monitoring (моніторинг процесу);

V – very few auxiliary substances (мінімальна кількість допоміжних речовин та розчинників);

E – E-factor, maximize feed in product (максимальний вихід продукту);

L – low toxicity of chemical products (низька токсичність хімічних продуктів);

Y – yes, it is safe (так, процес безпечний).

Розглянемо більш детально кожен з 12 принципів [4,5].

2.1. Запобігання відходів / побічних продуктів

Перший принцип, який часто називають принципом запобігання, є найважливішим, а інші принципи – «як бути» для його досягнення.

Найвигідніше проводити синтез таким чином, щоб утворилися мінімальні відходи (побічні продукти) або вони були відсутні. Це особливо важливо, тому що у більшості випадків витрати, які пов’язані з обробкою та захороненням відходів, значно додають до загальної собівартості продукції. Навіть вихідні матеріали, які не прореагували, є частиною відходів. Отже, цей принцип важливий і його слід ретельно розглядати як «запобігти краще, ніж вилікувати». Іншими словами, утворення відходів (або побічних продуктів) слід уникати наскільки це можливо. Відходи (або побічні продукти), якщо вони скидаються (або утилізуються) в атмосферу, море або землю, не тільки спричиняють забруднення, але також вимагають витрат на прибирання [4].

Однією із важливих інновацій «зеленої» хімії став Е-фактор – співвідношення «побічні продукти/кінцевий продукт». Цей фактор, що був введений професором біокаталізу та органічної хімії Роджером Шелдоном

з Технологічного університету Делфта (Нідерланди), характеризує кількість втрат на 1 кг цільового продукту, дозволяє порівнювати між собою технології виробництва хімічних речовин, а також відіграє важливу роль у привернені уваги світової хімічної промисловості, зокрема фармацевтичної, до проблеми відходів [6].

2.2. Максимальне включення реагентів (вихідних матеріалів та реактивів) у кінцевий продукт

Хіміки в усьому світі вважають, що якщо вихід продукту становить близько 90 %, то реакція хороша. Іншими словами, якщо один моль вихідного матеріалу виробляє один моль продукту, то вихід 100 %. Такий синтез вважається цілком ефективним за цим розрахунком, ідеальним відповідно до відсотків. Однак, розрахунки виходу продукту можуть утворювати значну кількість відходів (або побічних продуктів). Такий синтез не є «зеленим» синтезом. Типові приклади, такі як реакція Віттіга та реакція Гріньяра, ілюструють вищезазначене твердження. Обидві ці реакції можуть протікати зі 100% виходом, але не враховують велику кількість отриманих побічних продуктів. Реакція або синтез вважаються «зеленими», якщо є максимальне включення вихідних матеріалів та реагентів у кінцевий продукт [4].

«Атомна економіка» була запропонована американським хіміком Баррі Тростом у 1973 році та стала основною концепцією серед усіх дослідників даної галузі хімії. Атомна економіка ставила за основну мету подолати обмеження традиційної «дохідності», кількості кінцевої продукції, що застосовувалась при розрахунку ефективності реакцій. Наприклад, для розрахунку врожаю, хіміки розглядали ефективність та суму тільки основного хімічного продукту, що вони вибирали («цільові молекули»), а не побічні речовини, що можуть нести в своєму складі небезпечні речовини. Атомна економіка враховує усі компоненти та реагенти реакцій, тим самим забезпечивши надійний показник того, чи утворюються в процесі реакції небезпечні речовини, тобто забруднювачі. «Зелена» хімія доказала, що зменшити кількість забруднення можливо при використанні атомної економіки, в основі якої покладені такі процеси, як гідрогенізація, метатезис та циклоприєднання [1].

2.3. Запобігання або мінімізація небезпечних продуктів

Найважливіший принцип «зеленої» хімії – запобігти або принаймні мінімізувати утворення небезпечних продуктів, які можуть бути токсичними або шкідливими для навколишнього середовища. Вплив небезпечних речовин, якщо вони утворюються, може бути мінімізованим для працівників шляхом використання захисного одягу, респіраторів тощо. Це, однак, збільшує вартість виробництва. Відомо, що іноді елементи керування можуть вийти з ладу, і тому існують набагато більші ризики. Фактично, «зелена» хімія пропонує науковий варіант боротьби з такими ситуаціями [4].

2.4. Розробка більш безпечних хімічних речовин

Важливим першочерговим завданням є те, що синтезовані чи розроблені хімічні речовини (наприклад, барвники, фарби, клеї, косметика, фармацевтичні засоби тощо) повинні бути безпечними для використання. Типовим прикладом небезпечного препарату є талідомід (введений в 1961 р.) для зменшення наслідків нудоти та блювоти під час вагітності. Діти, які були народжені жінками, що приймали цей препарат, мали вроджені вади (включаючи відсутні або деформовані кінцівки). Згодом використання талідоміду заборонили і прийняли суворі правила тестування нових препаратів. З розвитком технологій стало можливим розроблення та виробництво більш безпечних хімічних речовин. На даний час хіміки можуть маніпулювати молекулярною структурою речовин для досягнення цієї мети [4].

2.5. Енергетичні вимоги до синтезу

У будь-якому хімічному синтезі слід дотримуватися мінімальної потреби в енергії. Наприклад, якщо вихідний матеріал і реагенти розчиняються в конкретному розчиннику, то реакційну суміш потрібно нагрівати до кипіння протягом певного часу або до завершення реакції. У такому випадку необхідний час для завершення реакції повинен бути мінімальним з мінімальною кількістю необхідної енергії. Для зниження енергетичних потреб реакції велику перевагу має використання каталізатора. У випадку екзотермічної реакції іноді потрібне велике охолодження. Це додає до загальної вартості. Якщо кінцевий продукт нечистий, то його потрібно очистити шляхом дистиляції, перекристалізації

або ультрафільтрації. Всі ці кроки передбачають використання енергії. Кінцеві потреби в енергії можуть бути мінімальними, якщо планувати процес таким, щоб не було потреби в розділенні або очищенні [4].

2.6. Вибір відповідного розчинника

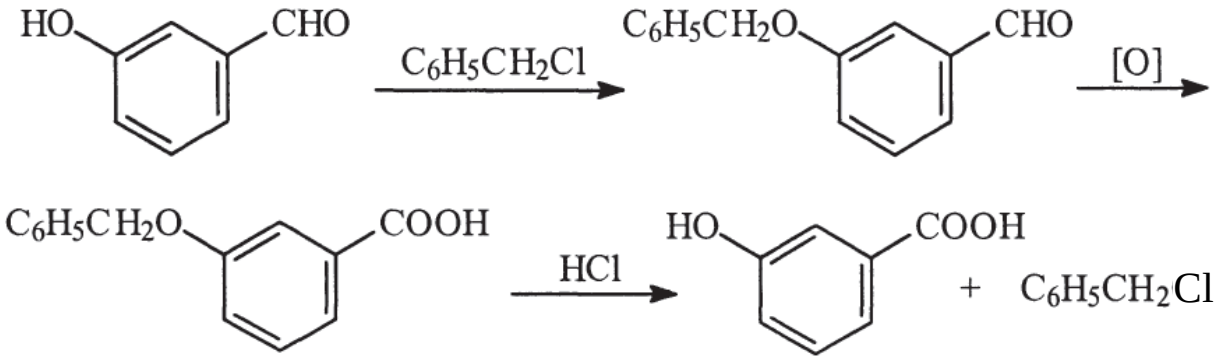
Обраний розчинник для певної реакції не повинен спричиняти будь-якого забруднення навколишнього середовища та небезпеки для здоров'я. Потрібно дослідити використання рідкого або надкритичного рідкого CO_2. Якщо це можливо, то реакцію слід проводити у водній фазі або без використання розчинника. Кращий метод – це проведення реакції в твердій фазі. Одна з головних проблем багатьох розчинників – їх летючість, яка може зашкодити здоров'ю людини та навколишньому середовищу. Щоб цього уникнути багато роботи здійснюють із застосуванням іммобілізованих розчинників. Іммобілізований розчинник підтримує розчинну здатність матеріалу, він нелеткий і не наражає людей чи навколишнє середовище на небезпеку. Це можна здійснювати шляхом прив'язування твердої молекули до твердої опори або зв'язування молекули розчинника безпосередньо на основу полімеру. Виявлено, що декілька нових полімерних речовин, що мають властивості розчинника, не є небезпечними [4].

2.7. Вибір відповідних вихідних матеріалів

Вихідними є матеріали, які отримані з поновлюваних або невідновлюваних матеріалів. Нафтохімічні речовини отримують здебільшого з нафти, яка не є поновлюваним джерелом в тому сенсі, що її формування з овочів і тваринних решток забирає мільйони років. Вихідні матеріали, які можна отримати з сільськогосподарських або біологічних продуктів, називають поновлюваними вихідними матеріалами. Основна проблема, що стосується біологічної або сільськогосподарської продукції, полягає в тому, що їх не можна отримати при постійному постачанні через такі фактори як неврожай тощо. Такі речовини як вуглекислий газ (утворений з природних джерел або синтетичним шляхом) та метан (отриманий із природних джерел, таких як болотний газ) є в достатній кількості. Вони розглядаються як поновлювані вихідні матеріали [4].

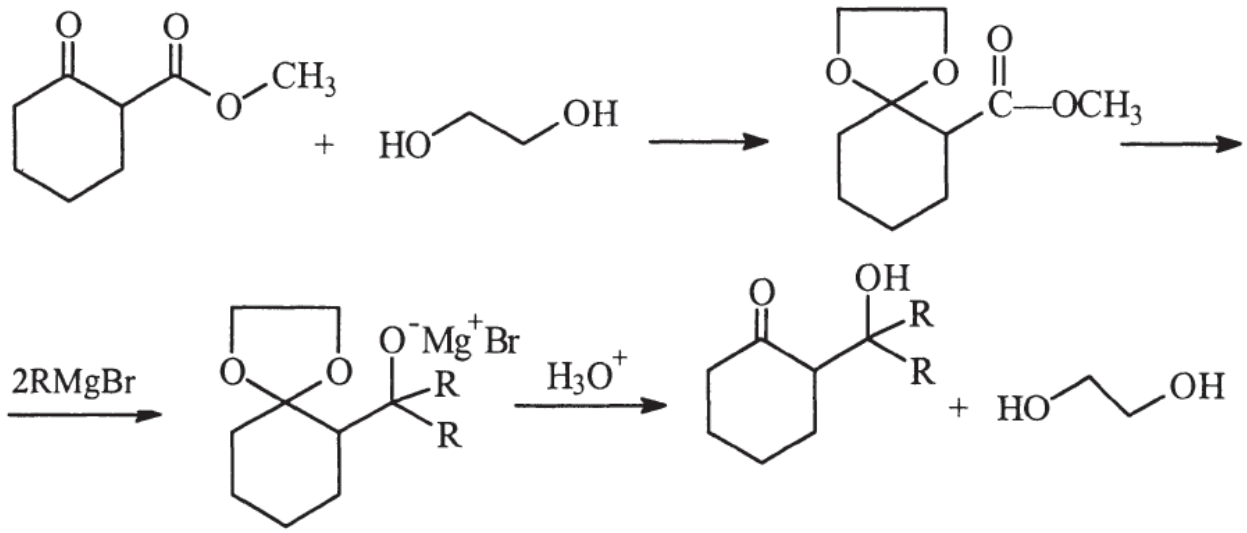
2.8. Використання захисних груп

Якщо органічна молекула містить дві реакційноздатні групи, але потрібно використовувати лише одну з цих груп, то інша група повинна бути захищена. Бажану реакцію завершують і захисну групу видаляють. Наприклад:



Реакції такого типу поширені в синтезі тонких хімічних речовин, фармацевтичних засобів, пестицидів тощо. У вищезазначеному захисті з бензилхлоридом (як відомо небезпечний) та з відходами, що утворюються після зняття захисту, слід поводитись обережно.

Ще одна реакція, що включає захист кето-функції за допомогою 1,2-етандіолу, наступна:



Таким чином, ми бачимо, що захисні групи, які необхідні для вирішення проблем хемоселективності, слід додавати до реакції тільки в стехіометричній кількості та вилучати після завершення реакції. Оскільки ці захисні групи не включаються у кінцевий продукт, то їх використання викликає меншу атомно-економічну реакцію. Іншими словами, використання захисної групи слід уникати, коли це можливо. Хоча атомна економіка є цінним критерієм оцінювання певного синтезу як «зеленого», також необхідно враховувати й інші аспекти ефективності [4].

2.9. Використання каталізаторів

Добре відомо, що використання каталізатора сприяє перетворенню без витрати каталізатора в реакції і без включення його в кінцевий продукт. Тому потрібно використовувати каталізатори, коли це можливо. Деякі з переваг каталізаторів: а) кращий вихід продукту; б) реакція стає можливою в тих випадках, коли нормально не відбувається; в) підвищення селективності. Окрім цього, використання каталізаторів має суттєві переваги в енергетичній потребі. З досягненнями у вибірковості каталізаторів, певні реакції в «зеленому» синтезі стали дуже зручними. Особливою перевагою використання каталізаторів є краща утилізація вихідних матеріалів та мінімальне утворення відходів [4].

2.10. Біологічна розкладність отриманих продуктів

Проблема продуктів, що не піддаються біологічному розкладу, зустрічається особливо в інсектицидах та полімерах. Добре відомо, що фермери використовують різні види інсектицидів для захисту посівів від комах. Більш широко використовуваними інсектицидами є органофосфати, карбамати та органохлориди. З них, органофосфати та карбамати менш стійкі в навколишньому середовищі, порівняно з органохлоридами. Хоча останні безумовно ефективні, але вони, як правило, біоакумулюються у багатьох рослинних і тваринних видах і включаються в ланцюг харчування. Деякі з інсектицидів також є причиною зменшення популяції корисних комах та тварин (медоносні бджоли, метелики, кліщі тощо). Враховуючи викладене, надзвичайно важливим є те, щоби будь-який синтезований продукт біологічно розкладався. Також не менш важливо, щоб під час деградації самі продукти не повинні мати жодного токсичного впливу або бути шкідливими для здоров’я людини [4].

2.11. Посилення аналітичних методик для контролю небезпечних сполук

Аналітичні методи повинні бути розроблені таким чином, щоб вони вимагали мінімального використання хімічних речовин, наприклад, переробка деяких реагентів, що не прореагували (хімічних речовин), для завершення певної реакції. Також корисне розміщення точних датчиків для контролю утворення небезпечних побічних продуктів під час хімічної реакції [4].

2.12. Розробка виробничих установок

Важливість запобігання нещасних випадків у виробничих підрозділах не може бути перебільшеною. Було виявлено низку аварій, що трапилися в промисловості. Газова трагедія в Бхопалі (грудень 1984 р.) та в інших місцях призвели не тільки до втрати тисяч людських життів, але й до жертв, які стали інвалідами на все життя. Небезпеки, які викликані токсичністю, вибухами, пожежами тощо слід вивчати, а виробничі установки повинні бути розроблені таким чином, щоб виключити можливість аварій під час експлуатації [4].

Багато з промислових підприємств у розвинених країнах позитивно сприйняли запропоновані 12 принципів і невдовзі досягли певних успіхів у підвищенні безпеки своїх хімічних виробництв. Не дивно, що серед таких підприємств були й фармацевтичні, адже, по суті, вони теж є типовими хімічними заводами, де для одержання кінцевого продукту в більшості випадків використовують багатоступеневі хімічні реакції. Так, наприклад, всесвітньо відома фірма Pfizer розробила нову технологію виробництва силденафілцитрату. Якщо стара технологія одержання цього цільового продукту потребувала 1300 л розчинника, що містив хлор, то нова – всього 6,5 л безпечного розчинника. У результаті зазначений вище Е-фактор такого виробництва понизився зі 105 до 6, а сам фармацевтичний велетень отримав премію із «зеленої» хімії від уряду Великобританії [3].

У світі існують й інші премії з «зеленої» хімії, що безумовно свідчить про неабияку увагу до цього напряму. Зокрема, премію президента США вже кілька років поспіль присуджують за інноваційні вирішення, які враховують інтереси довкілля. З’явилися також нові журнали із солідним імпакт-фактором («Green Chemistry», «ChemSusChem», «Green Chemistry Letters&Reviews»), регулярно проводяться науково-практичні конференції, які присвячені впровадженню принципів «зеленої» хімії у найрізноманітніші сфери діяльності людини.

Література

[1] Ф.А. Тихомірова, Зелена хімія: нова хімічна філософія, Вісник ОНУ. Хімія. 2 (2015) 93–100. doi:10.18524/2304-0947.2015.2(54).50636.

[2] P.T. Anastas, J.C. Warner, Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press, New York, 1998.

[3] R.A. Bourne, M. Poliakoff, Green chemistry: what is the way forward?, Mendeleev Commun. 21 (2011) 235–238. doi:10.1016/J.MENCOM.2011.09.001.

[4] V.K. Ahluwalia, M. Kidwai, New Trends in GREEN CHEMISTRY, Kluwer Academic Publishers with Anamaya Publishers, New Delhi, India, 2004. doi:10.1007/978-1-4020-3175-5.

[5] J.C. Warner, A.S. Cannon, K.M. Dye, Green chemistry, Environ. Impact Assess. Rev. 24 (2004) 775–799. doi:10.1016/j.eiar.2004.06.006.

[6] R.A. Sheldon, I.W.C.E. Arends, U. Hanefeld, Green Chemistry and Catalysis, 2007. doi:10.1002/9783527611003.