



Co-funded by
the European Union



GREEN CHEMISTRY: PRINCIPLES, METRICS, EUROPEAN DIMENSIONS, CHALLENGES FOR UKRAINE

ЗЕЛЕНА ХІМІЯ: ПРИНЦИПИ, РОЗРАХУНКИ, ЄВРОПЕЙСЬКІ ВИМІРИ, ВИКЛИКИ ДЛЯ УКРАЇНИ

Руслан Марійчук

The International Environmental School
"EUROPEAN GREEN DIMENSIONS: CHALLENGES FOR UKRAINE"
June, 8–10, 2023, Mykolaiv, Ukraine



- **Основи Зеленої хімії.**
- **Принципи Зеленої хімії.**
- **Показники в Зеленій хімії: атомна економія, приклади.**
- **Зелені рішення в хімічних синтезах.**
- **Зелений синтез наноматеріалів.**



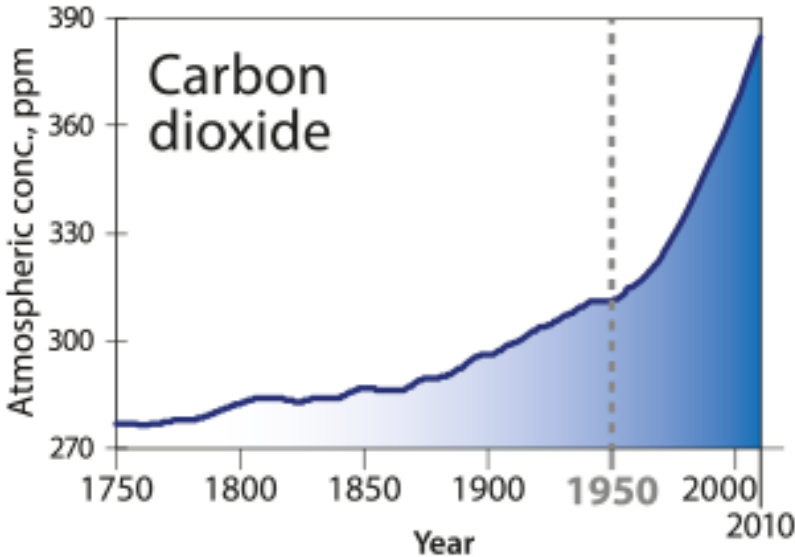
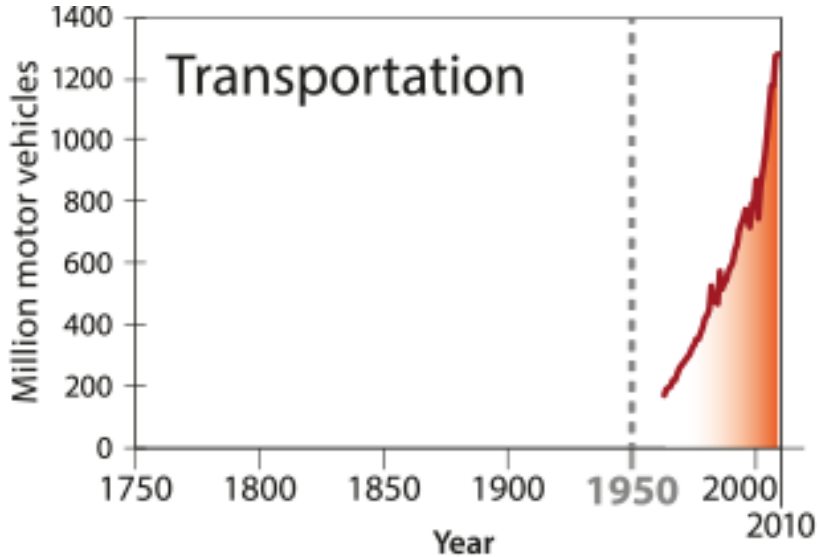
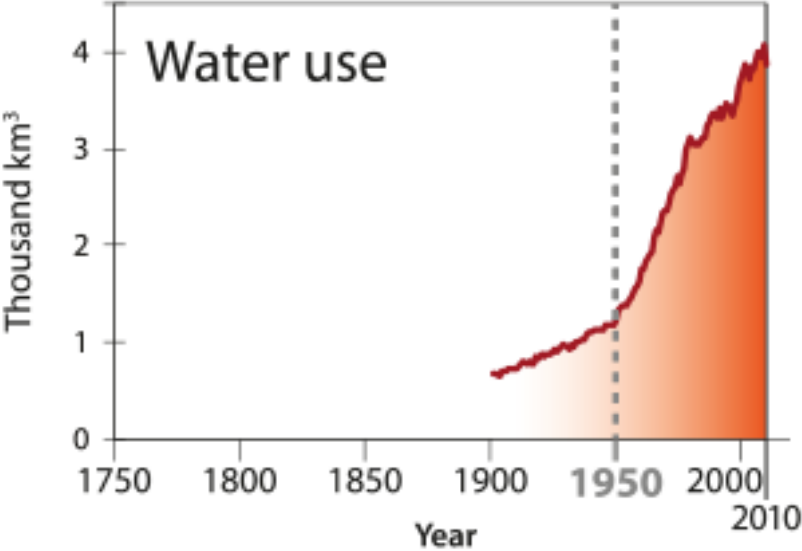
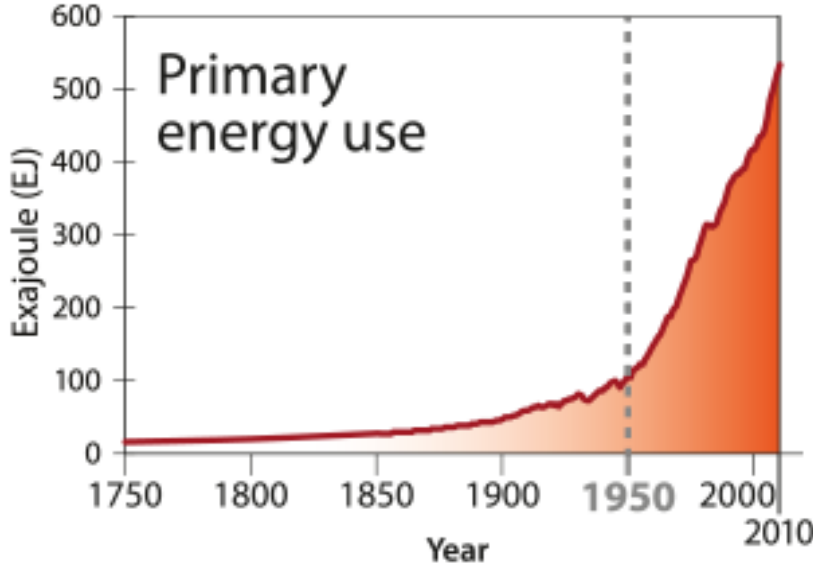
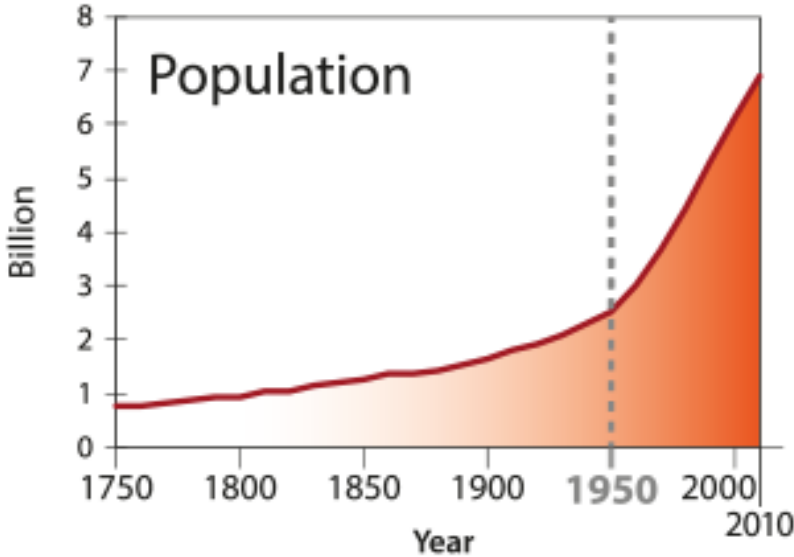
Зелена хімія – це розробка хімічних продуктів і процесів, які зменшують або усувають використання чи утворення небезпечних речовин. Зелена хімія розглядає на весь життєвий цикл хімічного продукту, включаючи його проектування, виробництво, використання та остаточну утилізацію.

- Запобігає забрудненню на молекулярному рівні.
- Це філософія, яка застосовується до всіх галузей хімії, а не до однієї хімічної дисципліни.
- Застосовує інноваційні наукові рішення до реальних екологічних проблем.
- Призводить до зменшення джерела, оскільки запобігає утворенню забруднення.
- Зменшує негативний вплив хімічних продуктів і процесів на здоров'я людей і навколишнє середовище.
- Зменшує, а іноді й усуває небезпеку від існуючих продуктів і процесів.
- Розробляє хімічні продукти та процеси для зменшення їх небезпечності.



Co-funded by the European Union

Потреба в Зеленій хімії



Із зростанням населення потреба в ресурсах стає ще більшою, що негативно впливає на навколишнє середовище.

Steffen *et al.* The trajectory of the Anthropocene: The Great Acceleration (*Anthropocene Review*) 16 January 2015. Design: Globaia



Перший етап (зародження).

З другої половини 20-го століття люди почали усвідомлювати погіршення стану навколишнього середовища, що було спричинено кількома факторами: промисловість, розвитку транспорту, збільшенням кількості відходів тощо. Це викликало сильний резонанс у громадян та експертів, які підтримали і пізніше заклали основи філософії та принципів Зеленої хімії. А в дев'яностих роках вперше згадується концепція Зеленої хімії і водночас її визнають окремим науковим напрямком.

Основні події:

- 1962 р.: Рейчел Карсон опублікувала книгу «Тиха весна» (Silent Spring), яка відреагувала на неналежне використання синтетичних добрив у сільському господарстві США [1].
- • 1970 р.: Створення Агентства з охорони навколишнього середовища (Environmental Protection Agency - EPA), яке забезпечувало взаємодію між науковими, промисловими та державними організаціями з метою використання стратегій Зеленої хімії в нових технологіях.
- • 1990 р.: Перший Закон про обмеження забруднення в Сполучених Штатах, який призвів до заміни контролю за забрудненням на запобігання їх утворення.
- • 1993 р.: Перший симпозіум у Чикаго на основі *Альтернативної програми дизайну синтезу для запобігання забрудненням* з основи прийнятого Закону про запобігання забрудненню та EPA.



Другий етап (1993-1998 рр.):

На наступному етапі виникли нові установи та організації, які служили для поширення концепцій Зеленої хімії в усіх сферах суспільства.

В цей час Зелена хімія набуває популярності в Європі, створюючи мережу спеціалістів, які займаються проблемами забруднення навколишнього середовища у більшому широкому масштабі. Важливим кроком на другому етапі є формулювання та публікація *принципів Зеленої хімії*, чим цей тренд отримує більшу вагу, ніж просто окрема область науки.

Основні події:

- 1995 р.: З'явилася політична підтримка з боку Президента США у формі президентської нагороди *Green Chemistry Challenge Awards*.
- 1997 р.: Створено некомерційну організацію під назвою *Інститут зеленої хімії* (Green Chemistry Institute - GCI) з метою розширення та надання можливості впровадження принципів Зеленої хімії хімічним компаніям у всьому світі.
- 1998 р.: Засновано *Центр зеленої хімії в Європейському університеті Йорка* (Green Chemistry Centre of Excellence – University of York), місія якого полягала в просуванні Зеленої хімії у всьому суспільстві - промислових підприємствах, освіті, суспільстві, а саме, за допомогою конференцій, лекцій, веб-сайтів або різноманітних заходів для промисловців, учителів та їхніх учнів.
- 1998 р.: Пол Анастас і Джон Ворнер опублікували 12 принципів Зеленої хімії в першій книзі про Зелену хімію «Зелена хімія: теорія та практика» (Green Chemistry: Theory and Practice).



Paul Anastas



John C. Warner



Третій етап (1999 рік - сьогодні):

З 2001 року Інститут зеленої хімії співпрацює з Американським хімічним товариством (ACS) і розширює дослідження та освітню діяльність на весь світ - США, Велика Британія, Італія, Німеччина, Іспанія, Японії, Австралії та інші країни.

- 1999 р.: Опублікована перша стаття в науковому журналі *Green Chemistry*.
- 2001 р.: Відбулися *Міжнародний симпозіум екологічної хімії* в Делі та *XIV конференція IUPAC CHEMRAWN екологічної хімії* в Колорадо, що вплинуло на зростання інтересу до Зеленої хімії у 2000-2001 роках у всьому світі.
- Нобелівська премія 2005 року за відкриття методу реакції обміну та методу органічного синтезу (*Роберт Говард Граббс, Річард Ройс Шрок та Ів Шовен*), що сприяло прогресу в галузі Зеленої хімії.
- 2007 р.: *Джон Уорнер* і *Джим Бебкок* заснували Інститут екологічної хімії Уорнера Бебкока, метою якого є створення функціональних, економічно ефективних, невимогливих і екологічно безпечних технологій для споживачів, суспільства та навколишнього середовища.
- У 2007 році створено організацію *Beyond Benign*, яка діє у напрямку екологічної хімічної освіти.



12 принципів Зеленої хімії:

1. Запобігання утворенню відходів.

Запобігати утворенню відходів краще і легше, ніж переробка відходів – це перший і найважливіший принцип.

2. Економіка атомів.

Максимальне введення вихідних матеріалів (атомів) у кінцевий продукт є фундаментальним принципом проектування та розробки методів синтезу речовин.

3. Більш безпечний синтез.

Основним пріоритетом є розробка хімічних методів з утилізацією та отриманням малотоксичних або нетоксичних речовин для людини та навколишнього середовища.

4. Пошук безпечніших матеріалів.

Цільові хімічні продукти та побічні продукти повинні володіти потрібними властивостями і мінімальною токсичністю.

5. Більш безпечні розчинники та допоміжні речовини.

Використання допоміжних речовин, таких як розчинники та агенти для розділення продуктів, потрібно звести до мінімуму або зовсім його виключити, коли це можливо, і зробити їх нешкідливими під час використання.

6. Енергоефективність.

Мінімізація економічного та екологічного впливу, пов'язаного з використанням енергії в хімічному синтезі, є важливою. Розробка методів, що здійснюються при звичайній температурі та тиску у навколишньому середовищі, якщо це можливо.



12 принципів Зеленої хімії:

7. Використання сировини з відновлюваних джерел.

Слід використовувати вихідні матеріали з відновлюваних джерел, коли це економічно та технічно доцільно.

8. Мінімізація похідних.

Використання засобів захисту/зняття захисту, блокування хімічних груп, тимчасової модифікації фізичних/хімічних процесів слід виключити з технологічного процесу, або принаймні звести до мінімуму з метою зменшення відходів.

9. Каталізатори.

Пошук каталітичних реагентів з високою селективністю та ефективністю для зниження кількості відходів.

10. Розробка продуктів, що розкладаються в довкіллі.

Важливо розробити хімічні продукти, які після завершення їх експлуатації швидко розкладаються у навколишньому середовищі, тобто стануть нешкідливими для довкілля.

11. Експресний моніторинг технологічного процесу.

Пріоритетом є розробка та впровадження аналітичних методів в режимі реального часу, що забезпечують безперервний моніторинг процесу та контроль утворення небезпечних сполук.

12. Запобігання нещасним випадкам у хімічному виробництві.

Потенціал хімічних аварій, таких як викиди, вибухи та пожежі, слід мінімізувати шляхом вибору безпечніших за своєю суттю речовин.



1. Економія Атомів.

У хімічній промисловості є багато прикладів вискоефективних реакцій, які створюють відходи, які за масою та об'ємом значно перевищують бажаний продукт.

Тому були розроблені альтернативні критерії оцінки відповідності принципам Зеленої хімії. Одним із них є економія атомів, яка визначає кількість атомів із вихідного матеріалу, які присутні в кінцевому продукті в кінці хімічного процесу.

$$\% \text{ Атомна економія} = \frac{\sum(\text{М цільвих продуктів})}{\sum(\text{М всіх реагентів})} \times 100\%.$$

Число з високим відсотком означає, що більшість атомів реагентів включені в цільові продукти. Утворюється лише невелика кількість відходів, отже, менша проблема утилізації відходів.

Приклад 1. $2\text{Mg} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{MgO}$

Реагенти кількісно перетворюються на цільовий продукт.

$$\begin{aligned} \% \text{ Atom economy} &= \frac{2 \times \text{FW}(\text{MgO})}{2 \times \text{FW}(\text{Mg}) + \text{FW}(\text{O}_2)} \times 100\% \\ &= \frac{80}{80} \times 100\% = 100\%. \end{aligned}$$

Приклад 2. Ферментація цукру (глюкози) в етанолу:

$$\begin{aligned} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 &\rightarrow 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2 \text{CO}_2 \\ \% \text{ Atom economy} &= \frac{2 \times \text{FW}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{\text{FW}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)} \times 100\% \\ &= \frac{2 \times 46}{180} \times 100\% = 51.1\%. \end{aligned}$$

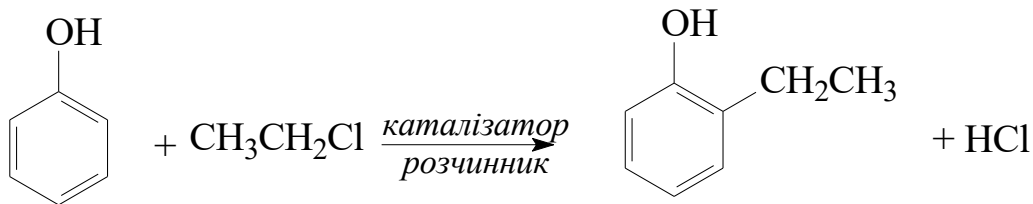


E-фактор (екологічний фактор) - це наступний показник в Зеленій хімії. Він розраховується як відношення загальної маси утворених відходів до загальної ваги цільового продукту.

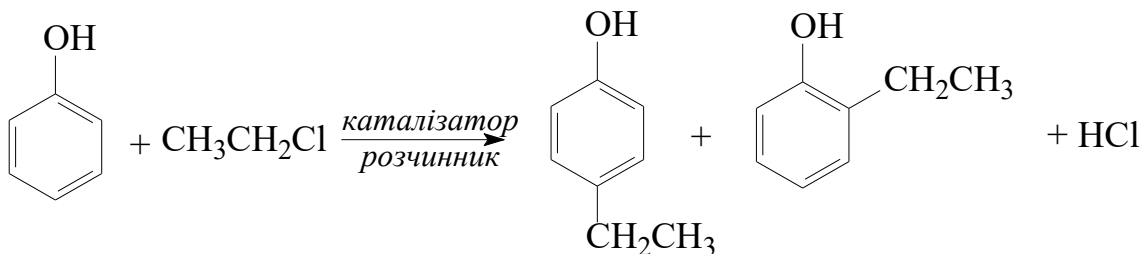
$$E - \text{фактор} = \frac{\sum m(\text{відходів})}{\sum m(\text{цільових продуктів})}$$

Цей показник дає змогу швидко порівнювати багато різних методів одержання одного або кількох продуктів.

Приклад. Виробництво 2-етилфенолу (реакція алкілування Фріделя-Крафта)



$$E - \text{фактор} = \frac{m(\text{HCl})}{m(\text{2-етилфенол})} = \frac{36.5 \text{ г/моль}}{123 \text{ г/моль}} = 0.3.$$



$$E - \text{фактор} = \frac{m(\text{каталізатор}) + m(\text{розчинник}) + m(\text{4-етилфенол}) + m(\text{HCl})}{m(\text{2-етилфенол})} = \frac{2 \text{ г} + 400 \text{ г} + 63 \text{ г} + 18.25 \text{ г}}{60 \text{ г}} = 8.05.$$

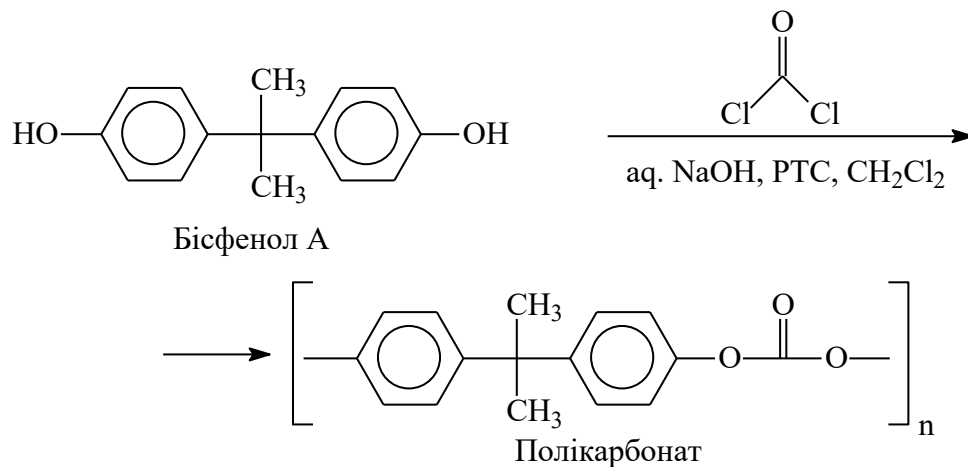


3. Безпечніший синтез.

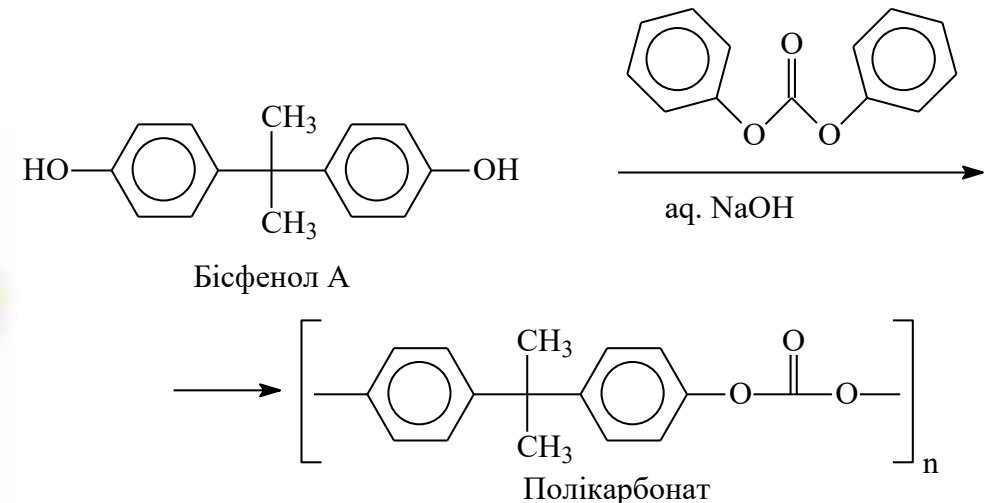
Синтетичні методи повинні використовувати та виробляти речовини, які мають невелику токсичність або взагалі не є токсичними для здоров'я людини та навколишнього середовища.

Наприклад, **синтез полікарбонату**.

Традиційний шлях передбачає використання токсичного реагенту (фосгену) і великої кількості токсичного розчинника (дихлорметану). Вироблений полікарбонат також забруднений домішками хлору.



Альтернативний спосіб передбачає використання дифенілкарбонату замість фосгену, виключає використання дихлорметану та утворюється високоякісний полікарбонат.



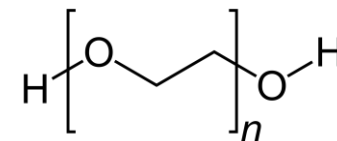


4. Розчинники.

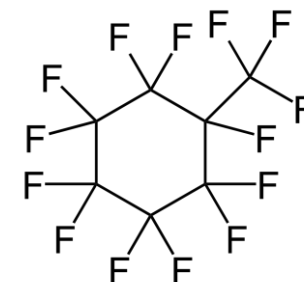
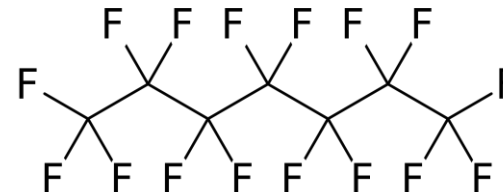
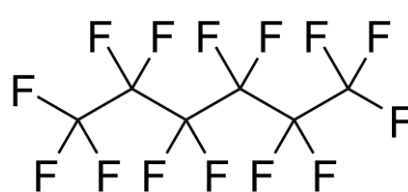
➤ **Реакції без розчинника.** Дизайн реакції без розчинника можна використовувати, коли всі реагенти та продукти є рідинами, які можуть реагувати без розчинника.

➤ **Вода** є одним із «зелених» розчинників. Він легко доступний, не дорогий, безпечний і нешкідливий для навколишнього середовища. Вода також є «універсальним розчинником» у природі. Живі клітини являють собою найскладніші хімічні реакції (називаються біохімічними реакціями), і всі такі реакції відбуваються в середовищі з >90% води. Як неорганічні, так і органічні реакції також здійснюються з використанням води як розчинника.

➤ **Поліетиленгліколь** - це лінійний полімер, утворений полімеризацією етиленоксиду. Він доступний у різних молекулярних вагах.



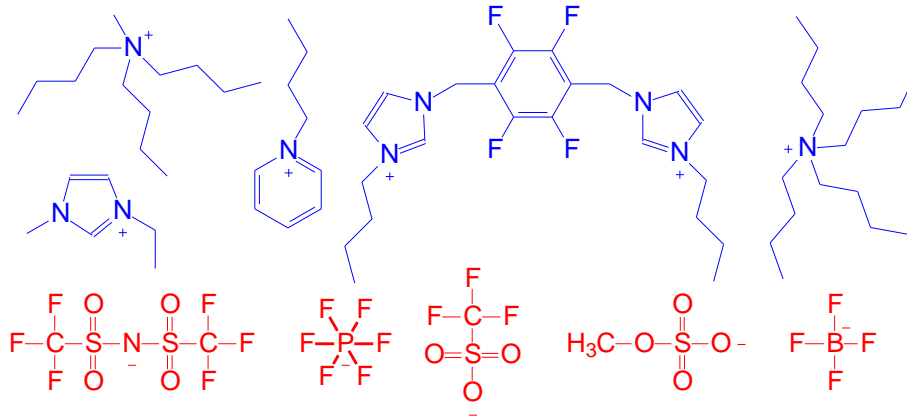
➤ **Перфторовані розчинники.** Перфлюоровані розчинники є високофлюорованими вуглеводнями на основі sp^3 -гібридизованого вуглецю (перфлюоргексан C_6F_{14} , перфлюоргептан C_7F_{16}).





4. Розчинники.

➤ **Іонні рідини.** Виник новий клас розчинників, які є рідинами в широкому діапазоні температур. Складаються з двох компонентів: **катионів** та **аніонів**, які змінюються залежно від різних типів груп. Деякі приклади найпоширеніших катионів (синій) та аніонів (червоний). Природа катионів та аніонів має значний вплив на властивості цих іонних рідин.



Іонні рідини легко розкладаються у довікллі, а продукти біодеградації нетоксичні для водних тестових організмів.

➤ **Надкритичні рідини.** Іншою екологічною альтернативою розчинників є надкритичні рідини. Надкритична рідина — це речовина з температурою та тиском, вищими за критичну точку, де не існує окремих фаз рідини та газу. Вона може протікати через тверді речовини, як газ, і розчиняти речовини, як рідина. Крім того, поблизу критичної точки невеликі зміни тиску або температури призводять до великих змін щільності, що дозволяє “точніше налаштувати” багато властивостей надкритичної рідини.

❑ **Субкритична вода**

❑ **Надкритичний вуглекислий газ**



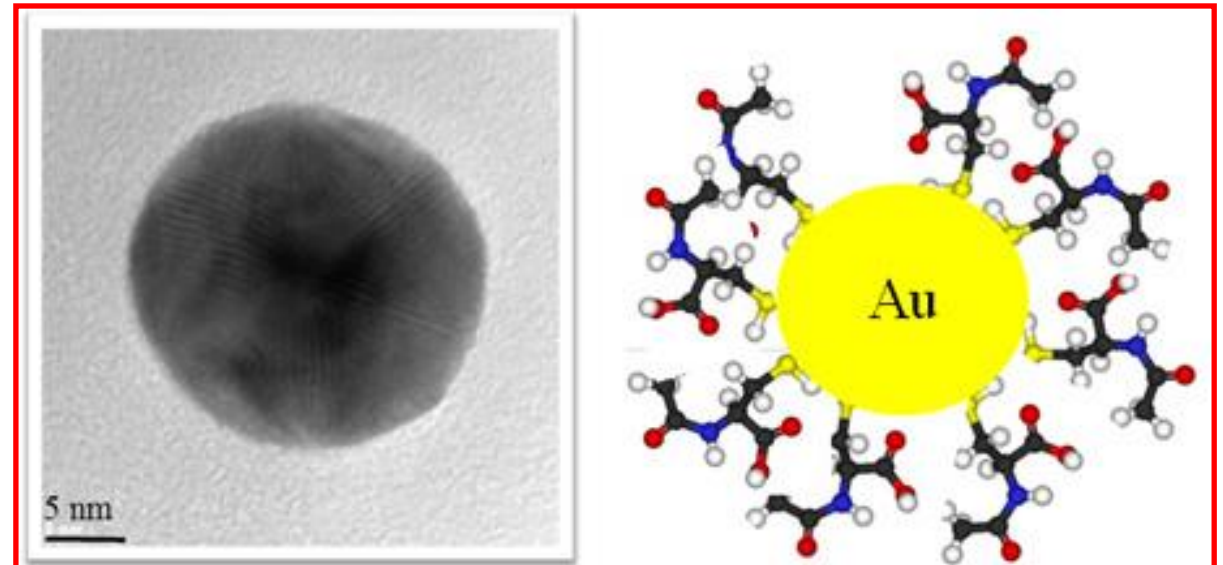
Наночастинка — це невелика частинка розміром від 1 до 100 нанометрів.

Невидимі людське око, наночастинки можуть представляти суттєво відмінні фізичні та хімічні властивості від своїх більших матеріальних аналогів.

Визначення, надане *Європейською комісією*, стверджує, що розмір частинок принаймні половини частинок у числовому розподілі розмірів має становити 100 нм або менше. Більшість наночастинок складається лише з кількох сотень атомів.

Розмір наночастинок порівняно з іншими структурами:

- Атоми і малі молекули - 0,1 нм
- Наночастинки - від 1 до 100 нм
- Дрібні частинки - від 100 до 2500 нм
- Грубі частинки (пил) - від 2500 до 10 000 нм
- Товщина паперу - 100 000 нм

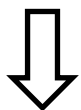




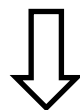
Co-funded by
the European Union

Наноматеріали

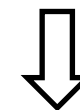
Колоїдні Ag
наночастинки



Колоїдні Au
наночастинки



Колоїдні Se
наночастинки





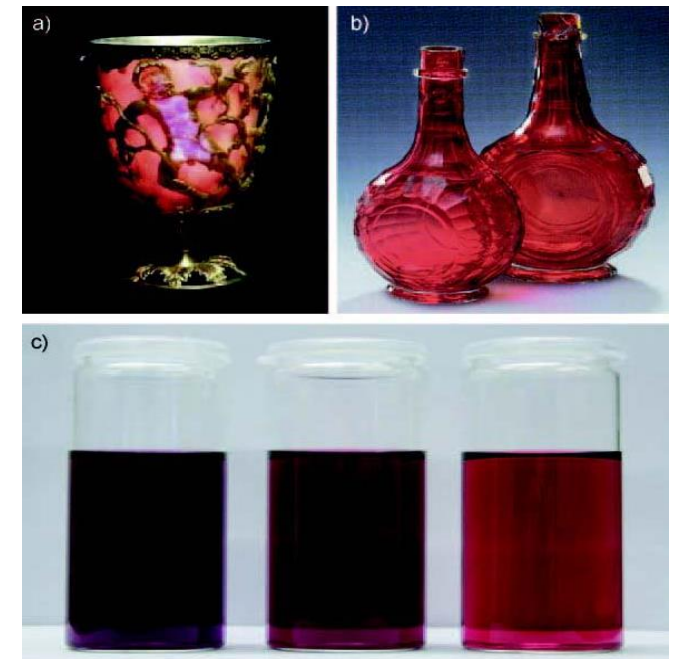
Перші повідомлення про **наносрібло**?

- Понад 120 років тому, в 1889 році, М. С. Леа повідомив про синтез цитратно-стабілізованого колоїду срібла (7 і 9 нм).
- Крім того, стабілізація наносрібла за допомогою білків була описана ще в 1902 році.
- Під назвою «Колларгол» таке наносрібло (10 нм) комерційно виробляється з 1897 року та використовується для медичних цілей.
- Стабілізовані желатином наночастинки срібла, запатентовані Moudry в 1953 році з діаметром 2-20 нм.
- На початку 20-го століття почався комерційний продаж медичних нанорозмірних колоїдів срібла, відомих під різними торговими назвами, такими як Collargol, Argyrol і Protargol, і протягом 50-річного періоду їх використання набуло значного поширення.



Наночастинки золота:

- а) Пізньоримська чаша Лікурга,
- б) Рубінове скло часів бароко,
- в) колоїдні наночастинки Au

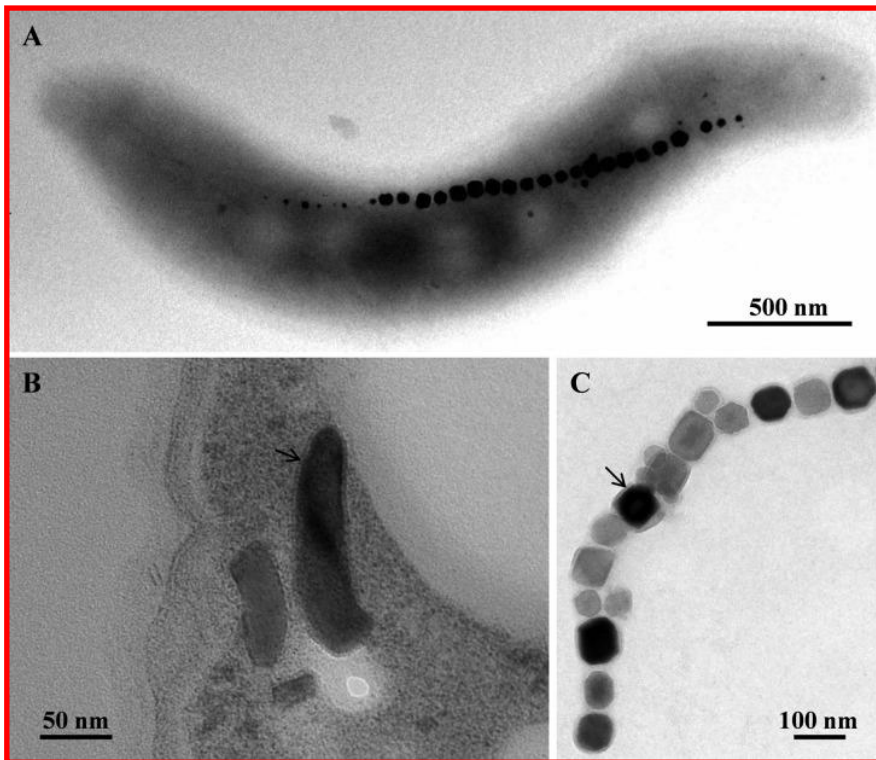




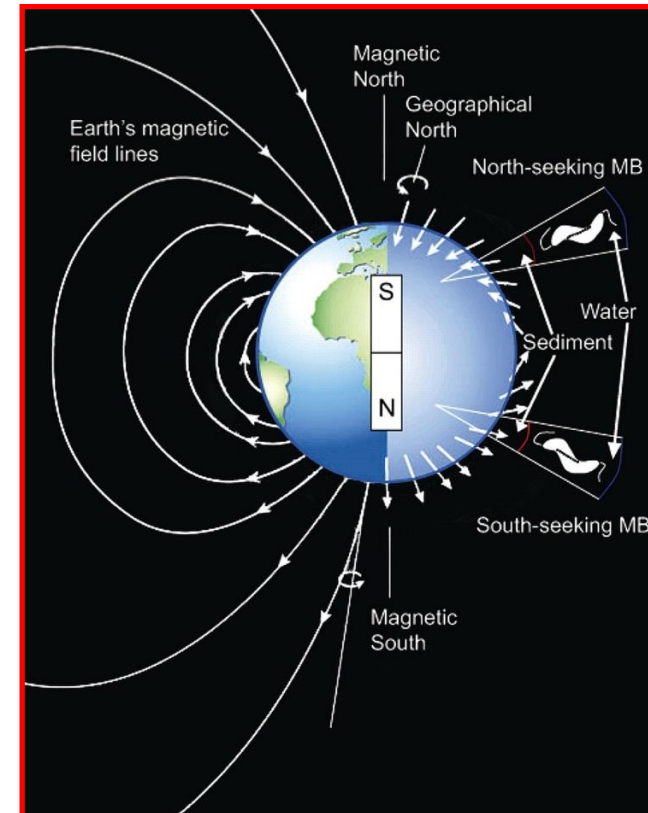
Магнітотактичні бактерії — поліфілетична група бактерій, які орієнтуються вздовж силових ліній магнітного поля Землі.

Відкриті у 1963 році Сальваторе Белліні та повторно відкриті у 1975 році Річардом Блекморомю.

Вважається, що перенос магнітним полем допомагає цим організмам досягати областей оптимальної концентрації кисню.

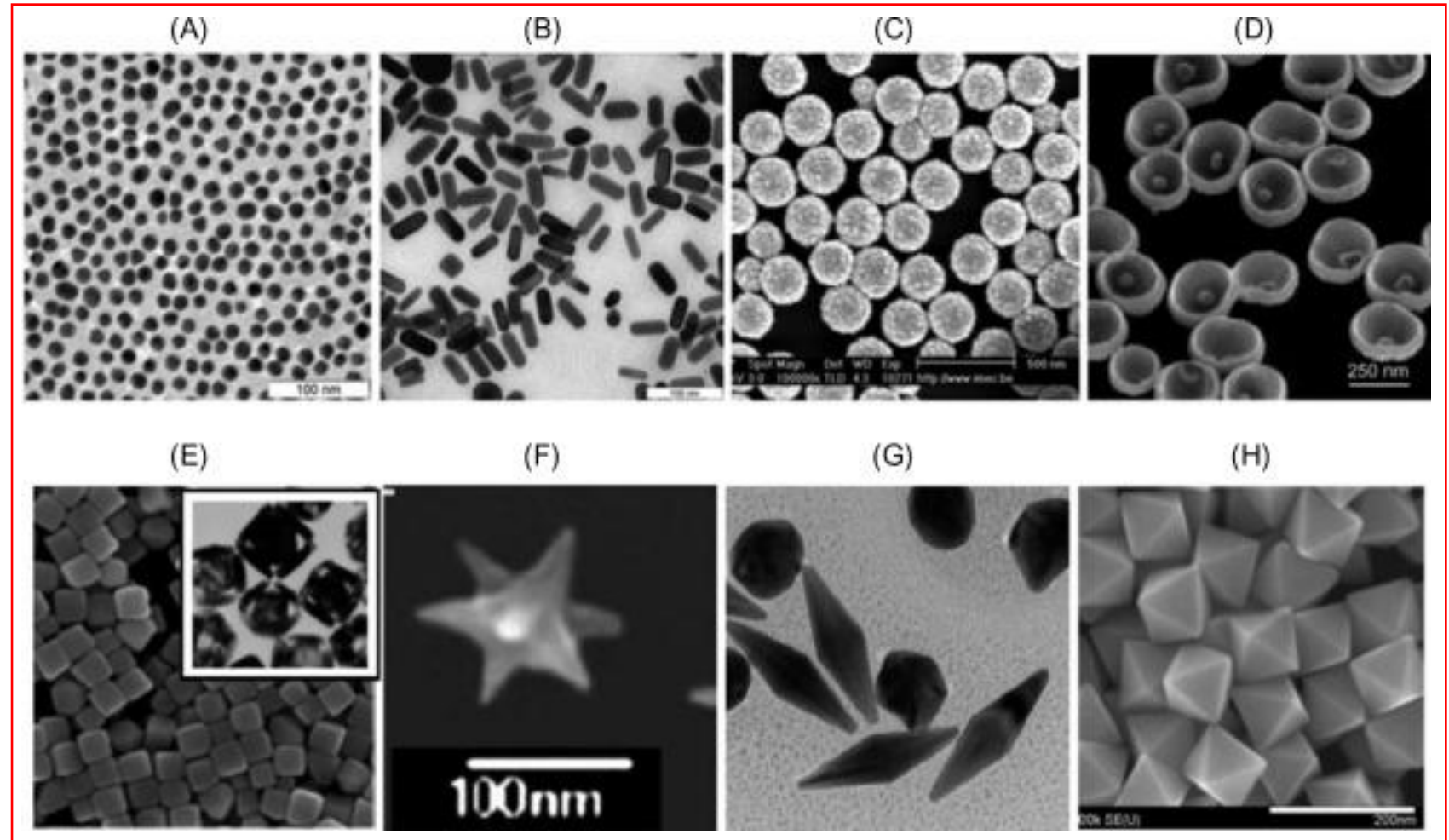


Magnetite
(Fe_3O_4)





- Електроніка
- Інженерія
- Сенсори
- Сільське господарство
- Харчова промисловість
- Косметика
- Наномедицина
 - нагрів інфрачервоним випромінюванням
 - системи цільової доставки ліків



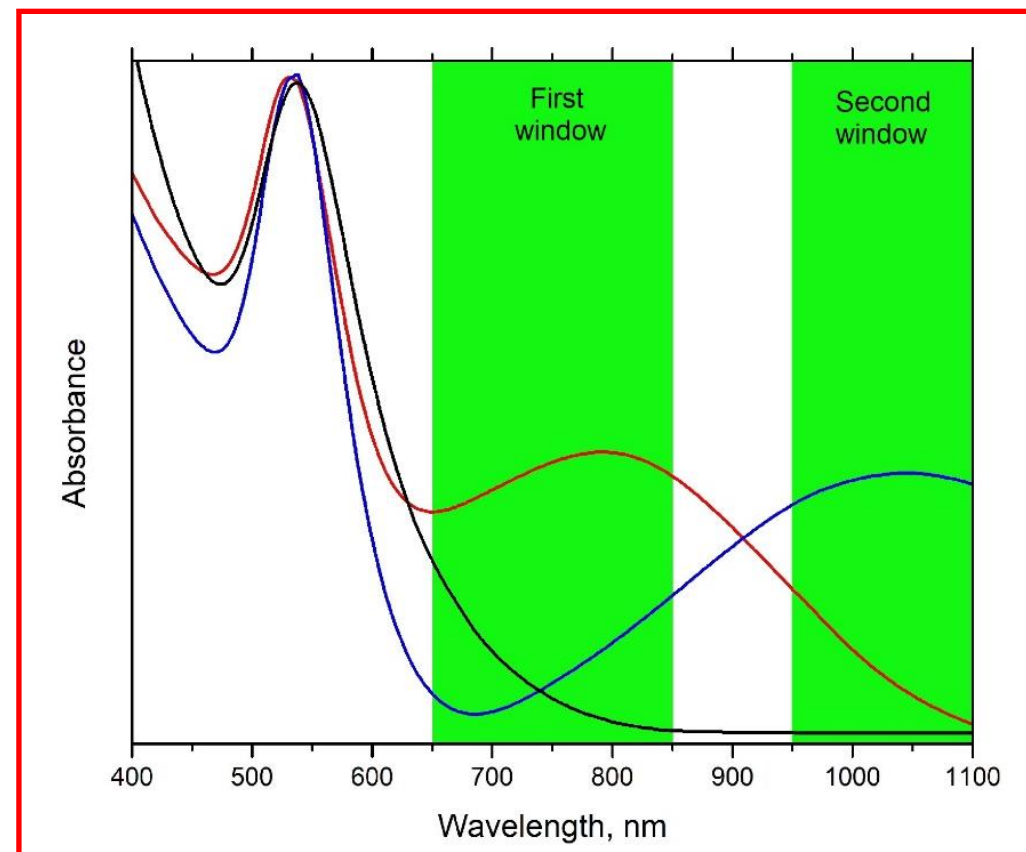


Останні досягнення в області багатфункціонального дизайні наночастинок золота дозволяють генерувати локалізоване тепло поблизу та всередині ракових тканин і, крім того, дозволяють доставляти кілька бажаних ліків контрольованим і цілеспрямованим способом.

Наночастинки золота мають багато переваг, які роблять їх придатними для фототермічного лікування пухлин:

- їх можна вводити локально в область пухлини, мінімізуючи неспецифічний розподіл,
- їх можна активувати за допомогою ближнього інфрачервоного лазерного випромінювання (NIR), яке здатне проникати глибоко в біологічні тканини,
- їх можна застосовувати для **фототермічного нагріву** всередині або в околі інфікованих пухлинами клітин чи **систем доставки ліків**.

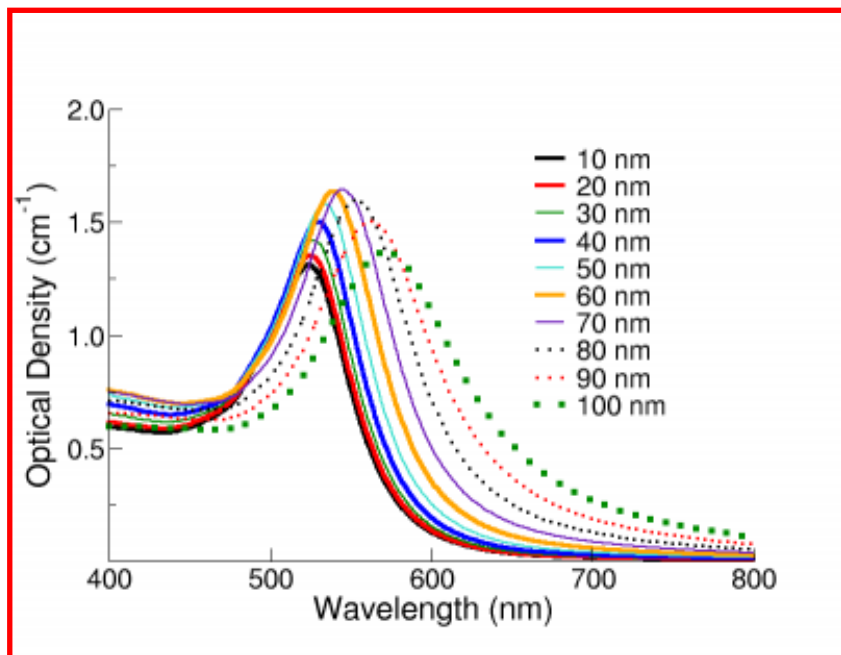
1. Біосумісність.
2. Можливість модифікація поверхні.
3. Оптичні властивості (терапевтичні вікна)





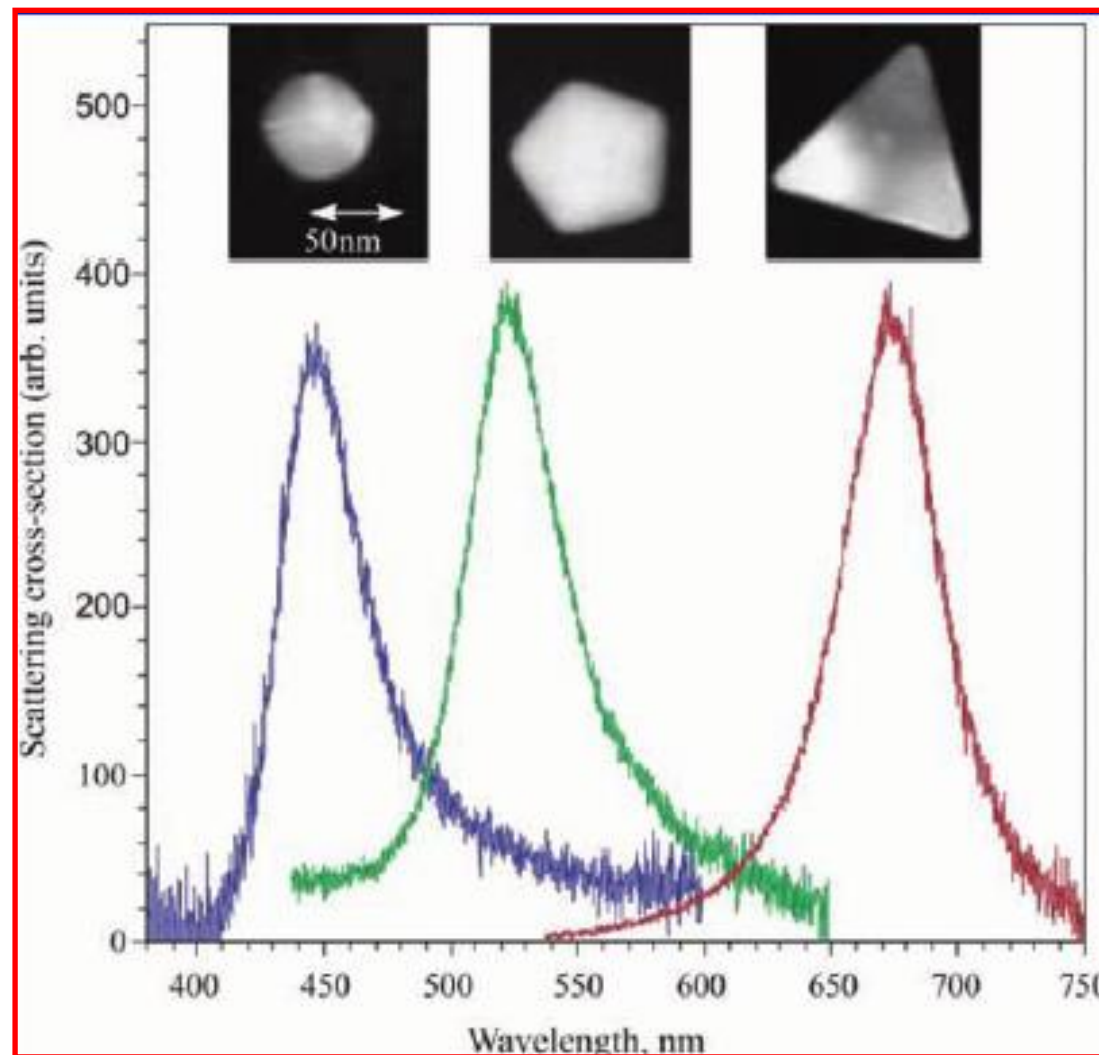
Co-funded by
the European Union

Розмір



Властивості наночастинок

Форма



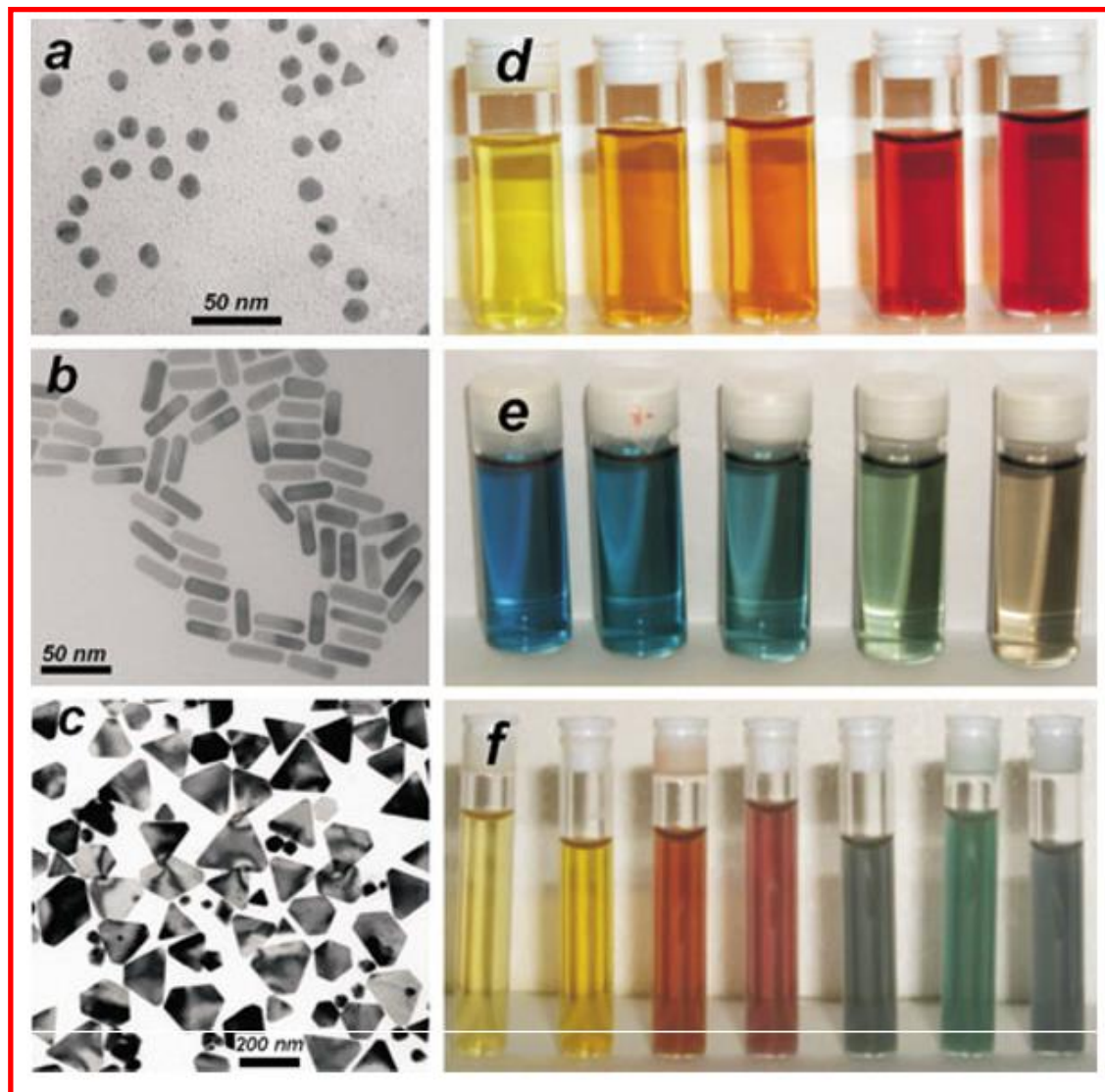


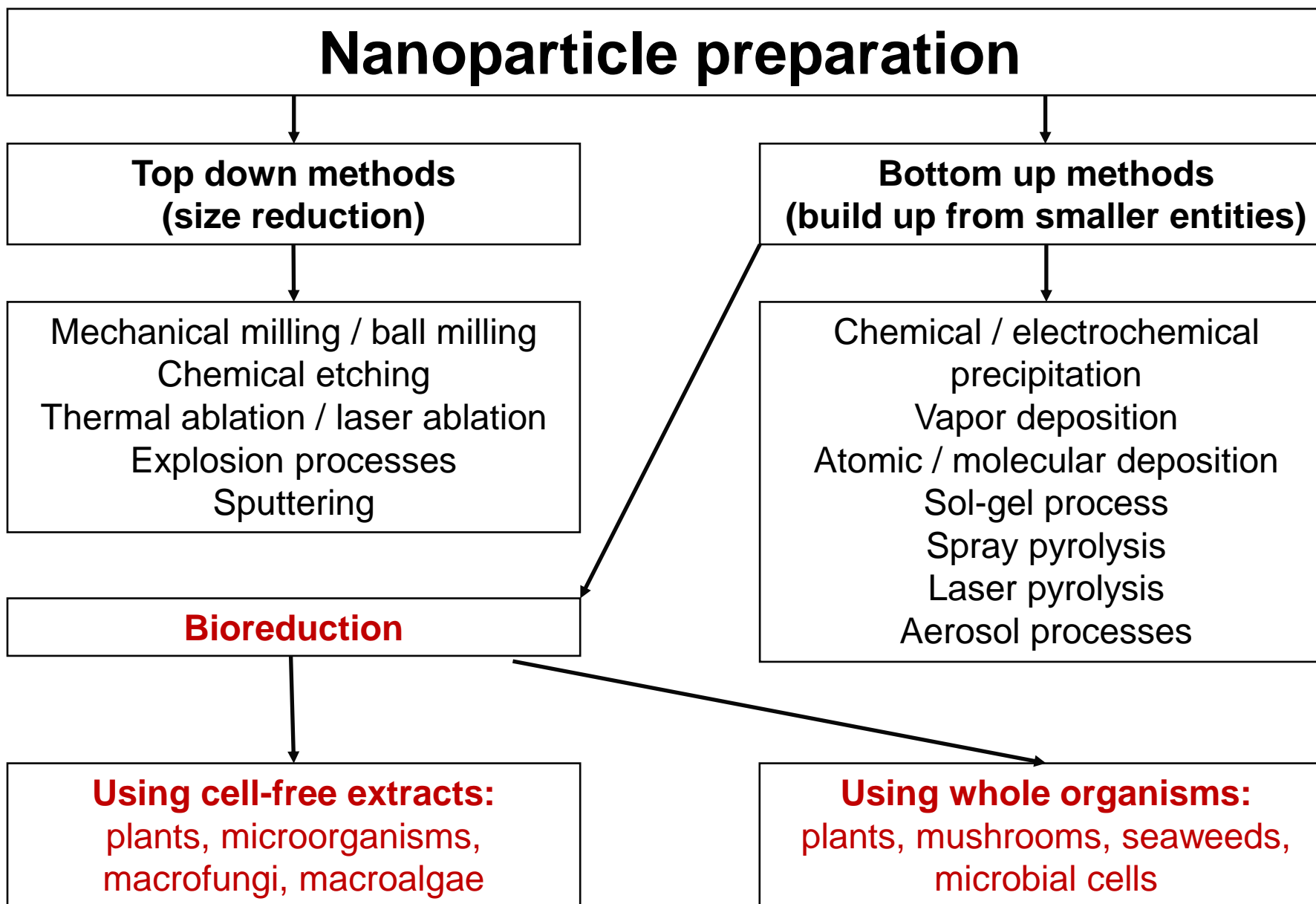
Co-funded by
the European Union

Властивості наночастинок

Розмір

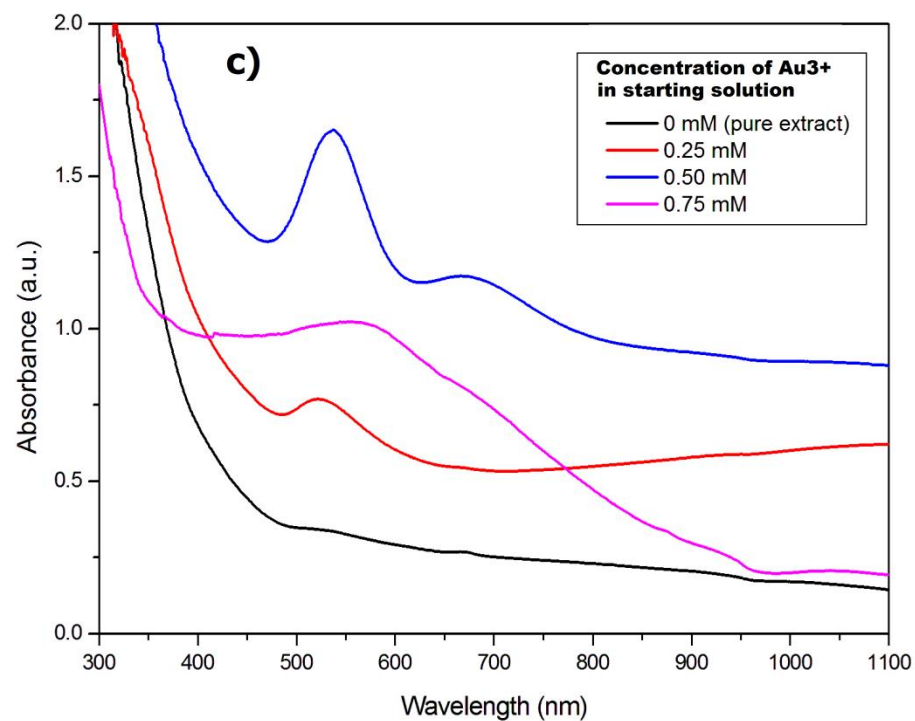
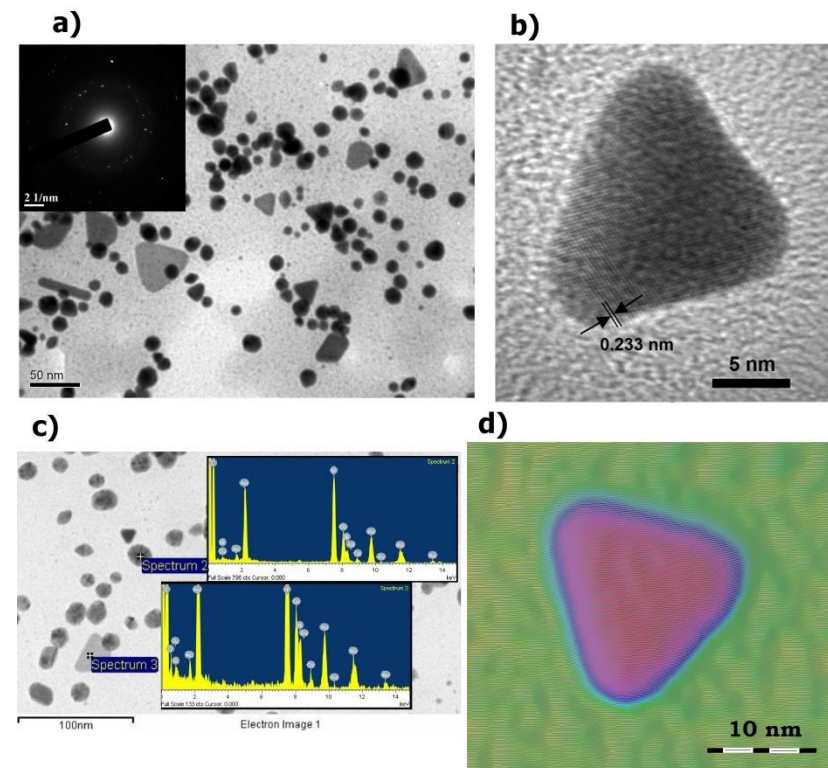
Форма







Juniperus communis L. (ялівець)



Mariychuk, R., Fejer, J., Porubska, J. *et al.* Green synthesis and characterization of gold triangular nanoprisms using extract of *Juniperus communis* L. *Appl Nanosci* **10**, 2835–2841 (2020). <https://doi.org/10.1007/s13204-019-00990-x>

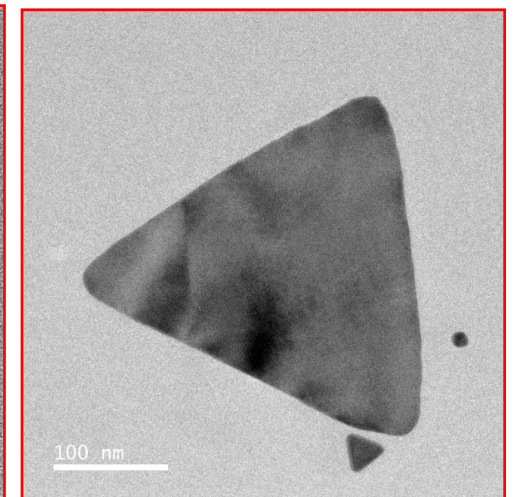
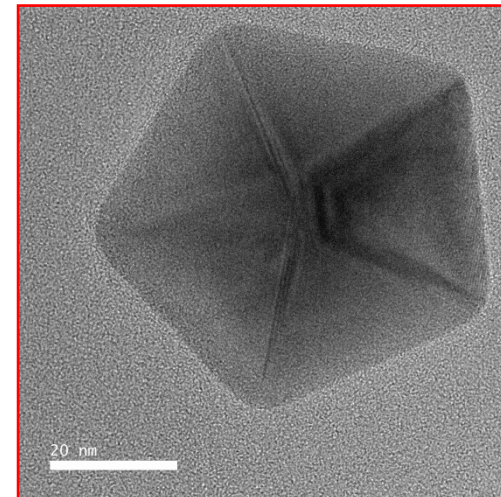
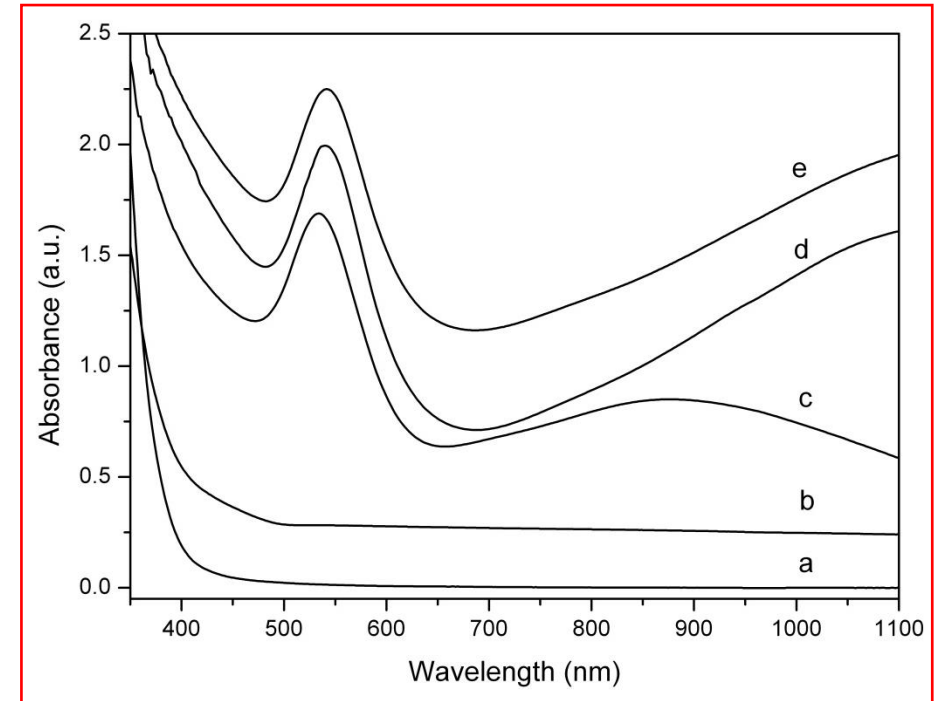


Co-funded by
the European Union

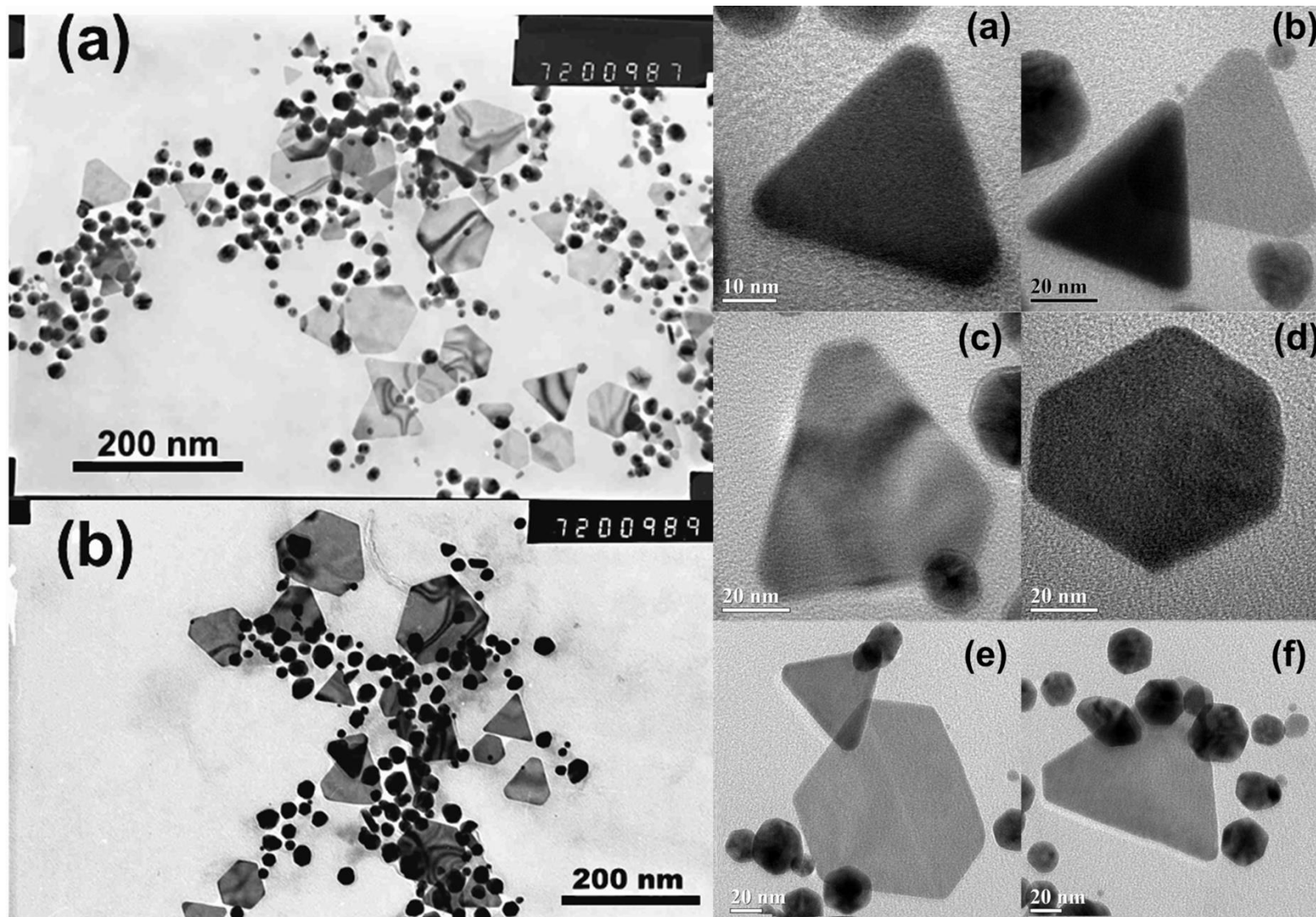
Зелені методи одержання наночастинок

Solidago canadensis

Золотушник канадський



Mariychuk, R., Grulova, D., Grishchenko, L.M. *et al.*
Green synthesis of non-spherical gold nanoparticles
using *Solidago canadensis* L. extract.
Appl Nanosci (2020).
<https://doi.org/10.1007/s13204-020-01406-x>

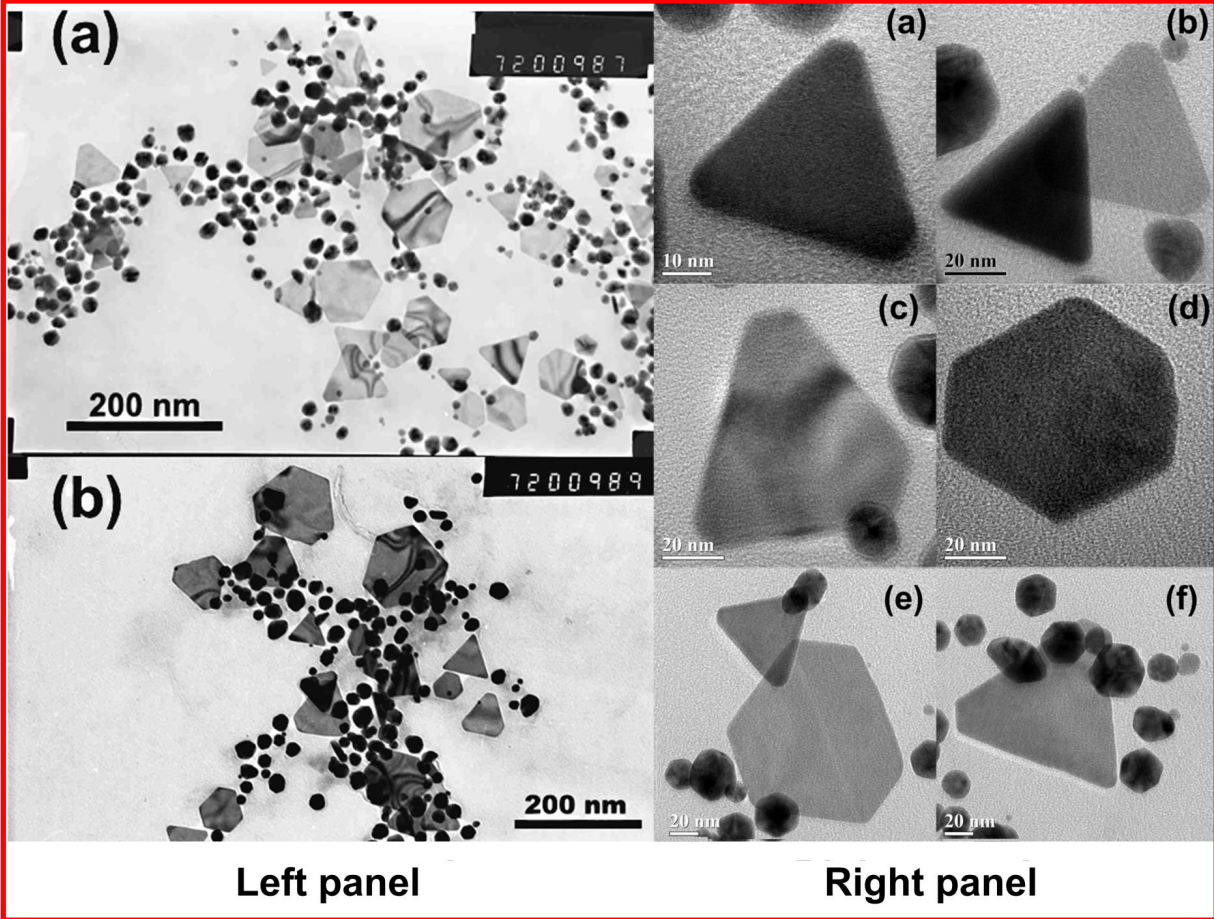
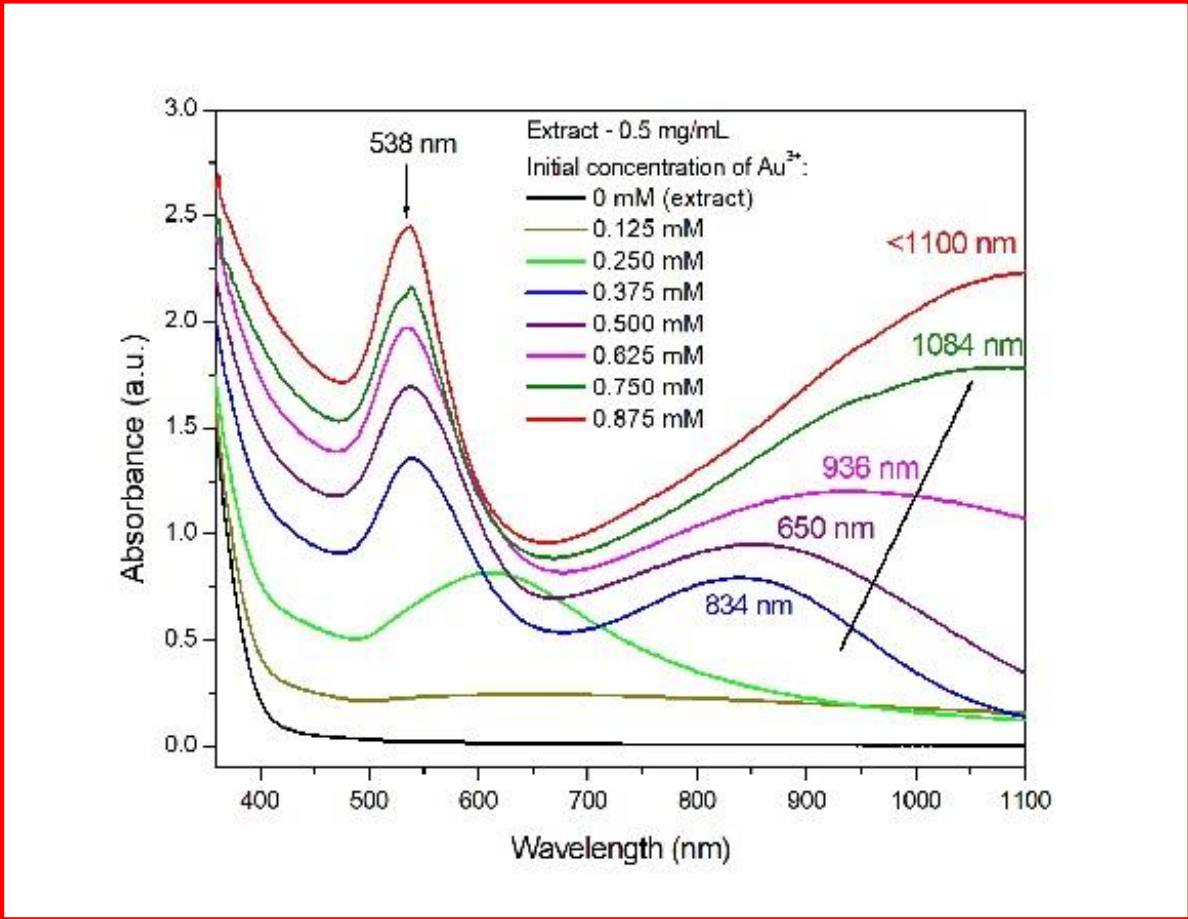


Left panel

Right panel



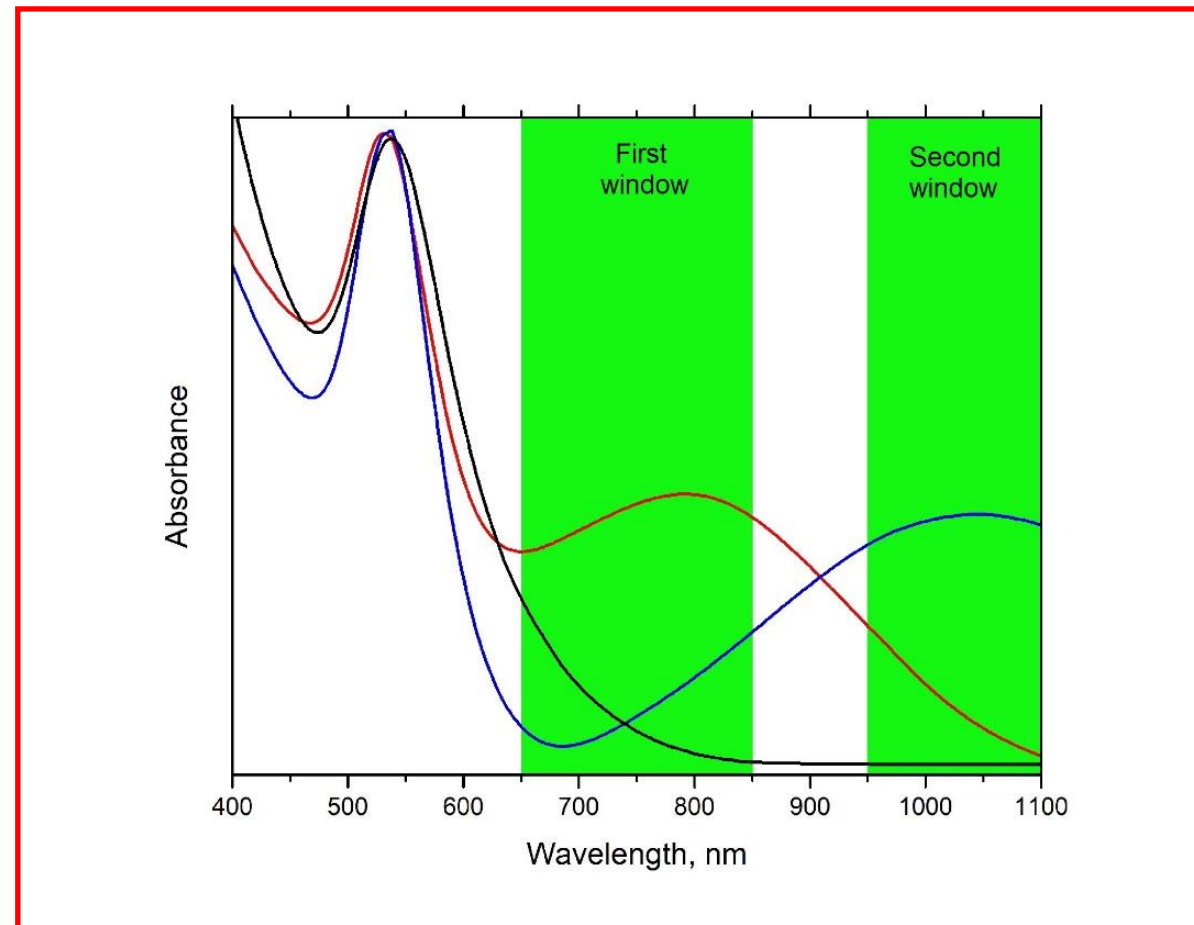
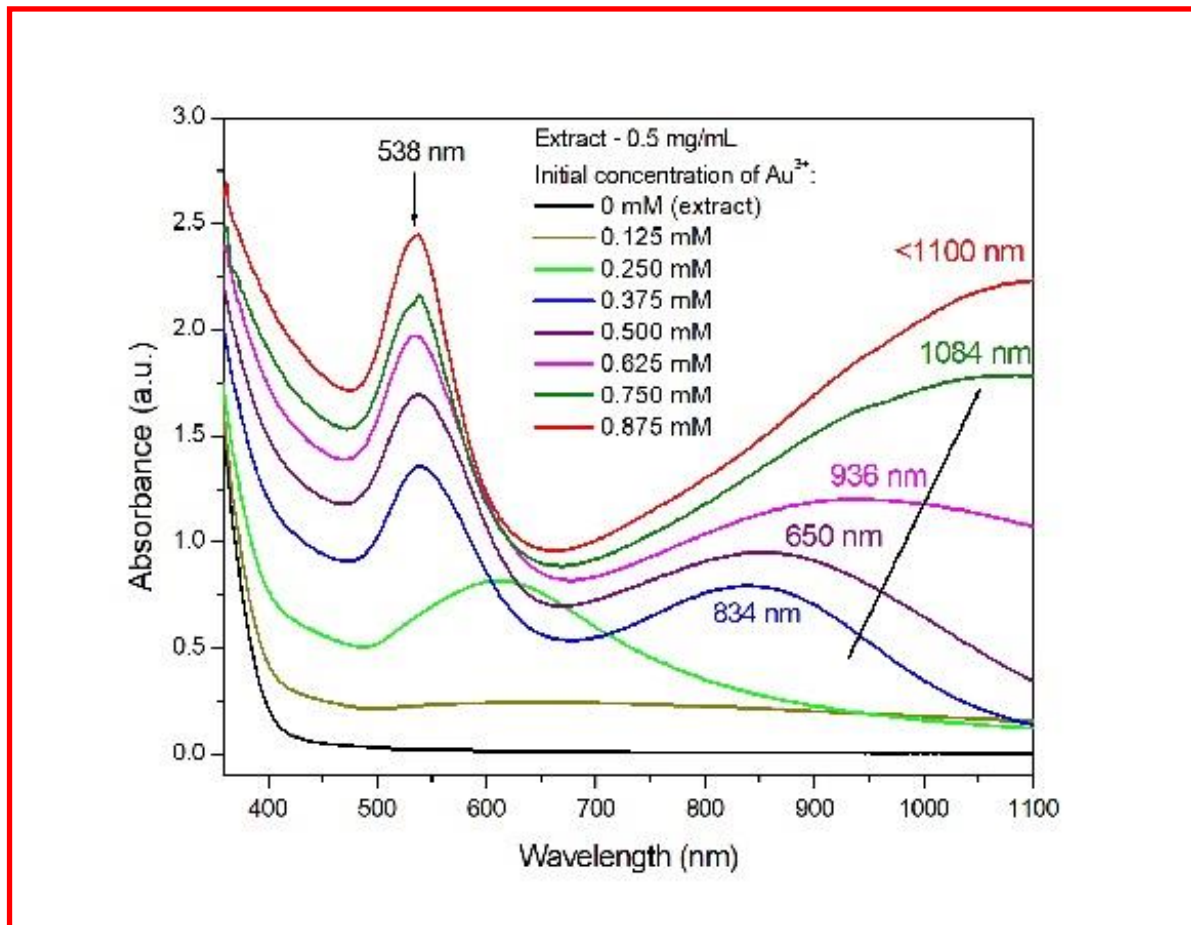
Mentha piperita L.
М'ята перцева





Mentha piperita L.

М'ята перцева

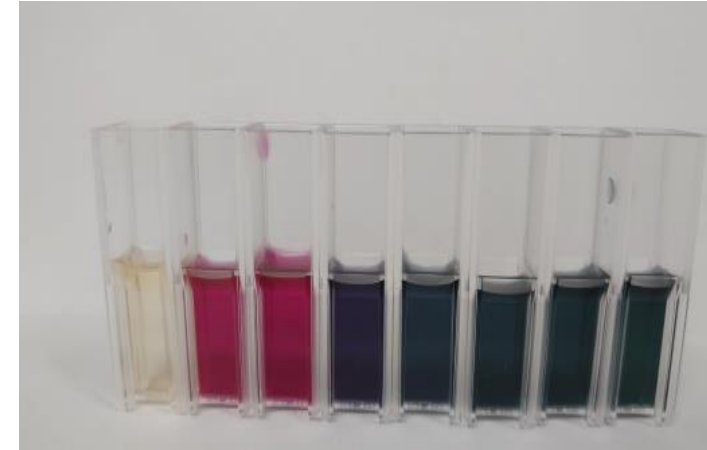
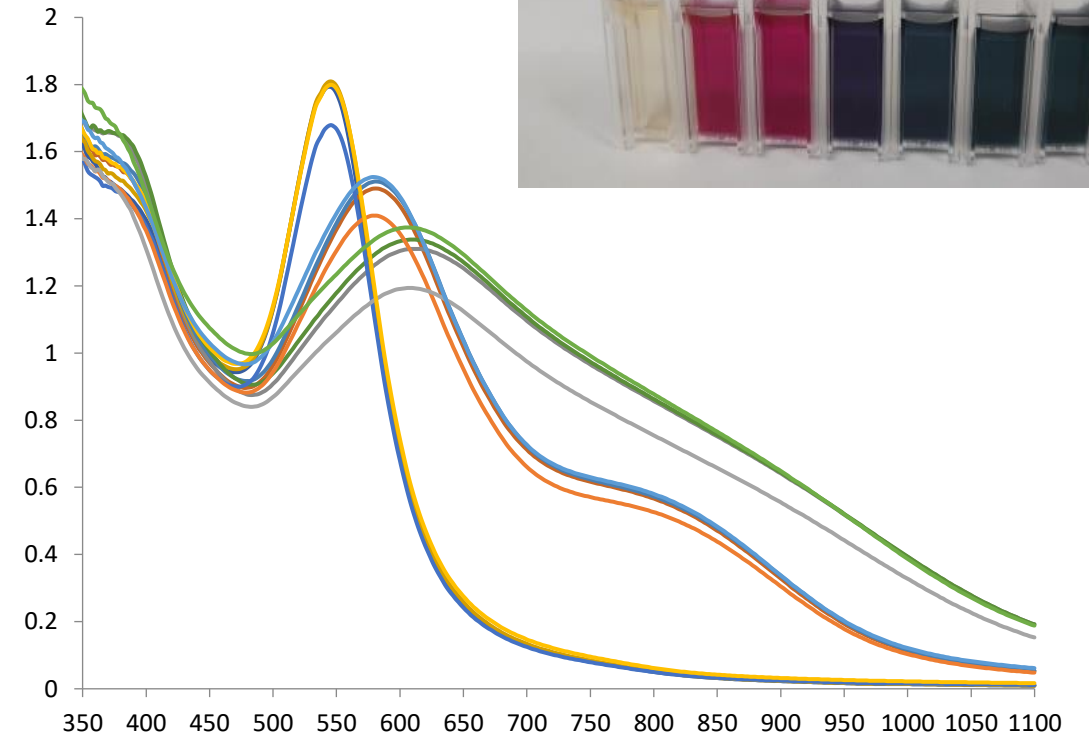
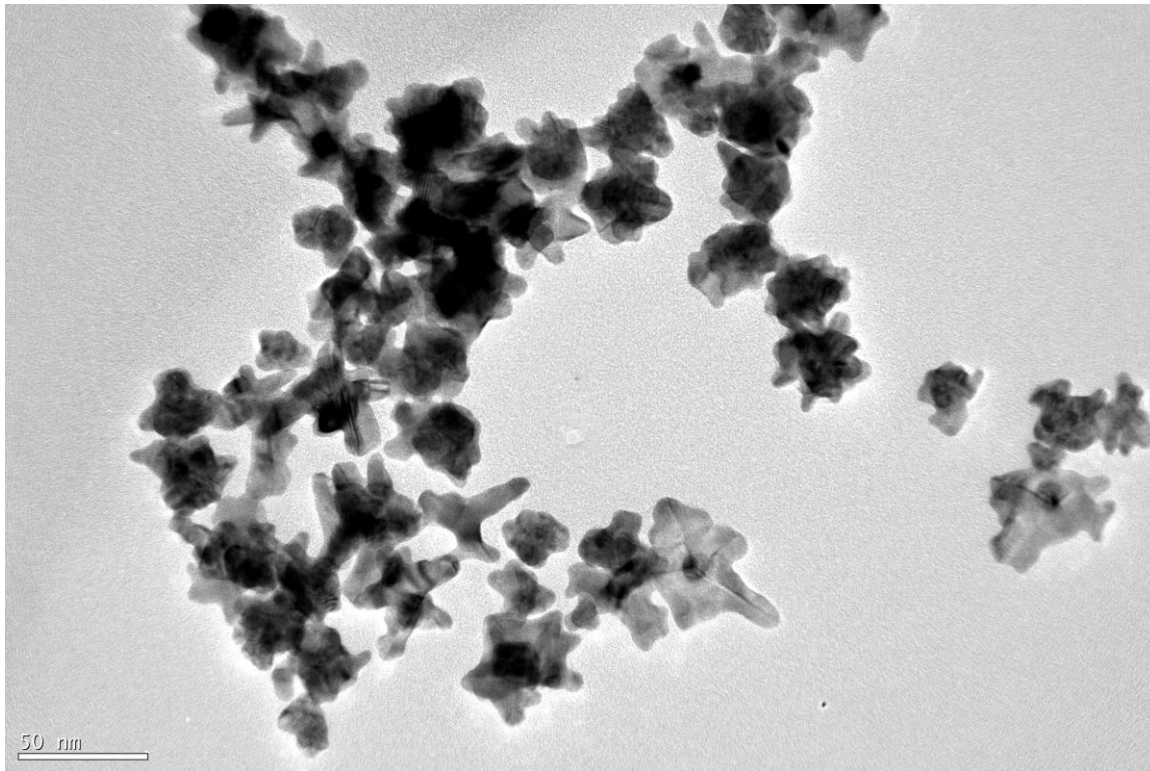




Co-funded by
the European Union

Зелені методи одержання наночастинок

Одержання наночастинок золота з окремими компонентами рослинних екстрактів.





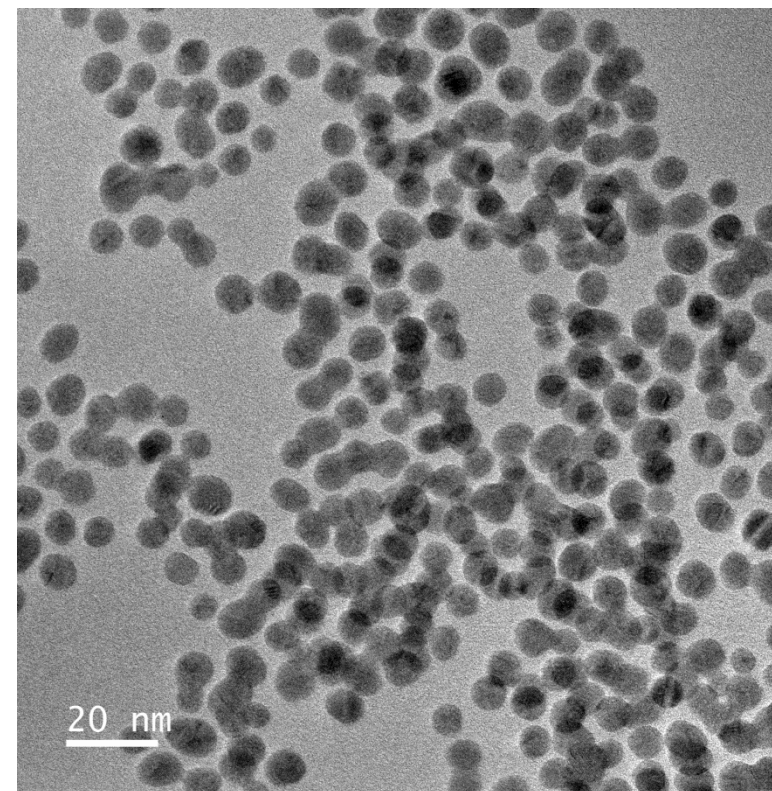
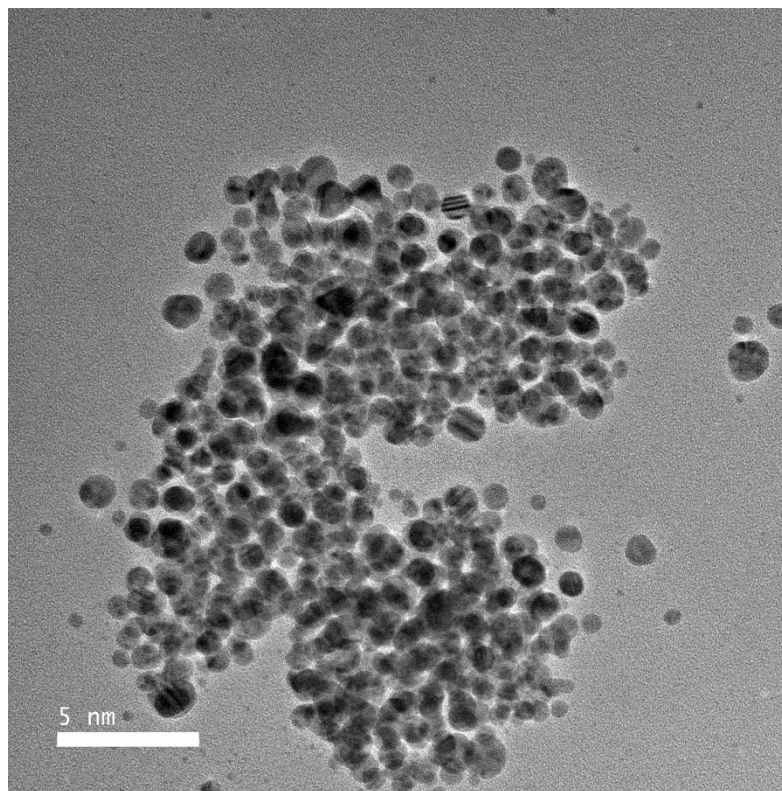
Co-funded by
the European Union

Зелені методи одержання наночастинок

Blackcurrant (*Ribes nigrum*)
Чорна смородина



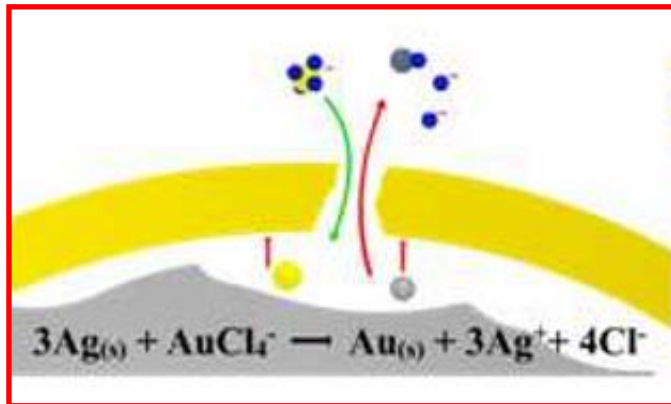
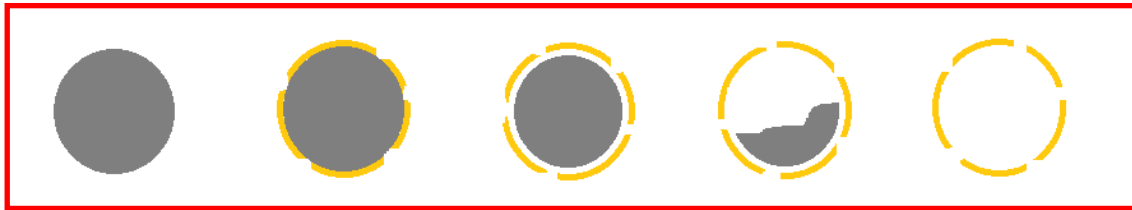
Elderberry (*Sambucus nigra*)
Бузина



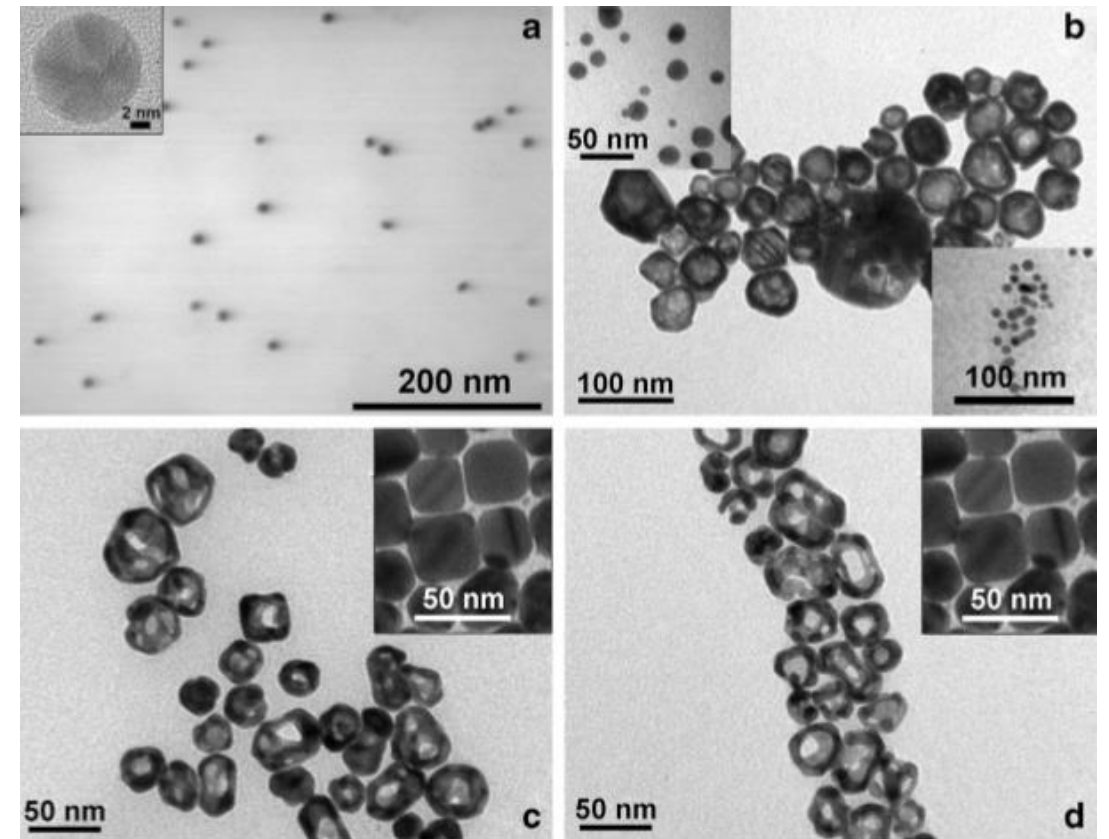


Co-funded by
the European Union

Гальванічний обмін
 $3 \text{Ag}^0 + \text{Au}^{3+} = 3 \text{Ag}^+ + \text{Au}^0$



Зелені методи одержання наночастинок



Lopatynskyi A.M. et al. Solid and Hollow Gold Nanostructures for Nanomedicine: Comparison of Photothermal Properties Plasmonics (2018) 13:1659–1669



Co-funded by
the European Union

ДЯКУЮ ЗА УВАГУ!