

Прогресс науки и роль «зеленой химии» в современном мире

Лекция для учителей средней школы

Е.С.Локтева, В.В.Лунин

Не секрет, что в обществе существует отрицательное отношение к химии, как отрасли промышленности, дающей высокий вклад в загрязнение окружающей среды, и представляющей повышенную опасность. Недавние примеры – это, например, авария в Китае, которая привела к угрозе заражения Амура бензолом и нитробензолами; пожар на нефтехранилище в Великобритании. В то же время человечество уже не может отказаться от использования химических продуктов. Снизить или вовсе предотвратить угрозы, связанные с химическим производством, позволяет подход к химии с экологической точки зрения.

Приведенный пример с аварией в Китае показывает, что загрязнение окружающей страны не признает государственных границ. Можно добавить, что Норильский никелевый комбинат и металлургический комбинат на Кольском полуострове экспортируют свои выбросы в Европу. В то же время доминирующими ветрами в Россию переносятся оксиды азота и серы из Украины, Германии, Польши, Белоруссии, Чехии, Словакии, Финляндии и даже Великобритании.

Попытаемся выделить объект зеленой химии. Можно сказать, что **Химия окружающей среды** изучает источники, распространение, устойчивость и воздействие химических загрязнителей; **Химия для окружающей среды** обеспечивает химические решения для того, чтобы избавиться от загрязнений. При этом существует

Три возможных пути химических решений:

1. Уничтожать загрязнители, поступившие в окружающую среду
2. Ограничивать их распространение, если они локальные
3. **Прекратить их производство (путем замены существующих способов получения химических продуктов на новые).**

Третье направление и представляет собой ту область, которой занимается зеленая химия.

Что такое «Зеленая химия»? В известной книге Анастаса и Уорнера дается такое определение: это любое усовершенствование химических процессов, которое положительно влияет на окружающую среду. Другое определение дано профессором университета Королевы в Белфасте Кеном Седдоном: **«Зеленая химия – это разработка химических продуктов и процессов, которая снижает или исключает использование и/или производство опасных веществ»**. Можно сказать и так, как написал Пол Анастас: «Зеленая химия – это просто хорошая химия. Лучшие химики мира занимаются зеленой химией».

Один из выпускников Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова после распределения в научный институт рассказывал, что первое его самостоятельное задание было придумать и осуществить некий синтез органического вещества, требующий не менее 20 стадий; причем желательно, чтобы каждая происходила в воде при комнатной температуре и давлении, а нужное вещество получалось со 100%-ным выходом и выпадало в осадок. Вот это задание и есть образцовый пример зеленой химии.

В своей книге Анастас и Уорнер сформулировали 12 принципов зеленой химии. Вот эти принципы:

1. Лучше предотвратить выброс загрязнений, чем потом от них избавляться.
2. Синтез следует планировать так, чтобы максимальное количество использованных материалов вошли в конечный продукт.
3. Следует планировать методы синтеза так, чтобы реагентами и конечными продуктами служили вещества, которые малотоксичны или вовсе нетоксичны для человека и природы.
4. Среди целевых химических продуктов следует выбирать такие, которые наряду с требуемыми свойствами обладают максимально низкой токсичностью.
5. Необходимо по возможности избегать использования в синтезе вспомогательных веществ (растворителей, экстрагентов и др.) или выбирать безвредные.
6. При планировании синтеза нужно учитывать экономические и экологические последствия производства энергии, необходимой для проведения химического процесса, и стремиться к их минимизации. Следует стремиться проводить синтез при температуре окружающей среды и нормальном давлении.

7. Следует использовать возобновляемое сырье там, где это технически и экономически обосновано.
8. Необходимо сокращать число стадий процесса (для этого избегать при синтезе стадий блокирования групп, введения-снятия защиты, временной модификации физико-химических процессов).
9. Каталитические реагенты (по возможности максимально селективные) предпочтительны по сравнению со стехиометрическими.
10. Химические продукты желательно применять такие, чтобы по окончании нужды в них они не сохранялись в окружающей среде, а разлагались до безопасных веществ.
11. Аналитические методики следует развивать так, чтобы в режиме реального времени обеспечивать мониторинг образования продуктов реакции, среди которых могут оказаться опасные.
12. Вещества, используемые в химических процессах, следует выбирать так, чтобы свести к минимуму возможные аварии, включая разливы, взрывы и пожары.

Работа по принципам зеленой химии требует от ученого определенных усилий и большой ответственности. Многое приходится делать не совсем так, как это привычно. Приходится задумываться о вещах, которые раньше в голову не приходили. Однако другого пути нет. Здесь можно сформулировать 13-й принцип Зеленой химии: Если вы делаете все так, как привыкли, то и получите то, что обычно получаете.

Чтобы глубже познакомиться с предметом зеленой химии и основными направлениями исследований, можно проанализировать некоторые принципы зеленой химии.

Согласно принципу 3, нетоксичными должны быть как исходные вещества, так и продукты, получаемые по химическим реакциям, пригодным для промышленности. Встает вопрос, а какие вещества считать нетоксичными. В бытовом смысле опасность предмета определяется обычно его функцией. Нож острый, потому что его используют, чтобы резать, и существует опасность порезать палец. Печь горячая, поскольку ее используют для приготовления пищи, но существует опасность обжечься. Совсем не так обстоит дело в химии. Допустим, нам нужно получить

красный краситель. Для химика-органика задача не особенно трудная. Нужно синтезировать плоскую ароматическую структуру с системой сопряженных кратных связей, которая бы содержала электронодонорную группу на одном конце молекулы, и электроноакцепторную группу на другом. Тогда такая молекула станет поглощать свет длиной волны 500-600 нм, поэтому вещество будет красным. Синтезируем вещество, внедряем в промышленное производство, начинаем применять – и обнаруживаем, что оно, например, канцерогенно. Причем канцерогенность никак не связана с красным цветом данного вещества. Это частая ошибка традиционной химии, когда вещество, которое довольно легко получить, быстро получало промышленное применение, а его токсичность выяснялась позже. Примеры всем известны. Лекарство от головной боли талидамид, которое в начале 60-х годов прошлого века широко использовали в медицине, как выяснилось позже, вызывает серьезные пороки внутриутробного развития детей. Активно применявшийся для борьбы с комарами препарат ДДТ, который действительно помог ликвидировать огромные очаги малярии в мире, оказался не только опасным для здоровья, но и крайне устойчивым к биоразложению. Наконец, наркотик героин также появился в начале 20 века как патентованное лекарство от кашля.

Можно разделить опасные вещества и загрязнители. Первые безусловно опасны, поскольку имеют определенные химические – они едкие, раздражающие, ядовитые. Загрязнители опасны в более отдаленном плане. Эта опасность обнаруживается уже после того, как вещество всюду используется.

Внедрение нового подхода к химии – принципов зеленой химии – требует, чтобы химик заранее, до синтеза в лаборатории, уже предвидел не только требуемые химические свойства вещества (красный цвет), но и его потенциал как опасного вещества или загрязнителя. Конечно, требуется изменение системы обучения химиков: например, практически нигде обычных химиков не учат токсикологии, экотоксикологии. А ведь без таких знаний невозможно предвидеть, какие наборы структурных элементов потенциально опасны.

Кроме того, одним из направлений является использование выделенных из природных объектов химических веществ. Некоторые из них могут быть опасными, но никакие не являются загрязнителями, поскольку они уже существуют в природе.

Обратимся ко 2 принципу зеленой химии – атомная эффективность. Безусловно, чтобы оценить степень экологичности той или иной реакции, требуются численные критерии. Как оценить влияние данного процесса на экологию? Известный ученый Роджер Шелдон придумал два критерия оценки. Первый называется Е-фактор, второй – атомная эффективность. Здесь следует заметить, что, например, в Великобритании атомная эффективность и Е-фактор признаны, в числе прочего, на государственном уровне для оценки новых промышленных процессов.

Таблица. Величины Е-фактора для различных типов химических процессов.

Е-фактор	Химическая продукция
0,1	Нефтехимические продукты
1-5	Производство основного органического и неорганического синтеза
5-50	Производство тонкого органического синтеза (парфюмерия и др.)
25-100 и более	Лекарства

Е фактор – это отношение массы всех получившихся в реакции побочных продуктов к массе целевого продукта. Естественно, что чем больше Е-фактор, тем менее «зеленой» является реакция или процесс. В таблице приведены средние показатели Е-фактора для нефтехимических процессов, процессов основной химии и в производстве лекарств. Как вы видите, особенно грязными являются процессы тонкого органического синтеза. Это неудивительно. Вспомните пример с 20-стадийным синтезом. Как правило, большинство стадий процессов тонкого органического синтеза все же проводится в органических растворителях, а выходы не так высоки, как хотелось бы. Современные лекарства – это не просто сложные химические вещества, часто это особо чистые изомеры (структурные, оптические и

др.), в их синтезе и выделении используется огромное количество дополнительных химических веществ, таких как растворители, экстрагенты, и др. К тому же, в тонком органическом синтезе редко используют каталитические реакции. Кстати, сам Шелдон, за которым укрепилось прозвище «Мистер Е-фактор» последние 20 лет ведет активные исследования по применению катализа в тонком органическом синтезе.

Атомная эффективность – это другой количественный показатель, введенный Шелдоном. Ее рассчитывают как отношение молярной массы целевого продукта к сумме молярных масс всех остальных продуктов в стехиометрическом уравнении. Чем ближе атомная эффективность к 100%, тем более зеленой является данная реакция. Понятно, что атомная эффективность будет невысокой в тех реакциях, где используют кислоты, щелочи, растворенные металлы, поскольку во всех этих случаях необходима нейтрализация. Это приводит к образованию солей в качестве побочных продуктов. Этим недостатком лишены каталитические процессы. Катализаторы позволяют проводить реакции с высокими селективностями.

Катализ является одним из ключевых направлений зеленой химии, поскольку связан с некоторыми другими принципами зеленой химии. Действительно, опасные вещества, как правило, высоко реакционно-способны. Это делает их удобными реагентами при создании новых химических продуктов. Действительно, ведь для реакций таких веществ не требуется больших температур, давлений, а значит, энергия экономится. А если мы отказываемся от реакционно-способных веществ, а берем за основу менее реакционно-способные, мы увеличиваем энергозатраты, а это противоречит 6-му принципу энергетической эффективности.

Тут можно пойти двумя путями. Наиболее распространенный – использование катализатора, который снижает энергетический барьер реакции. Другое направление – использование локальных источников энергии для активации молекул (фотохимия, микроволновое излучение). Эти способы позволяют снизить затраты энергии.

Разработанные в последнее время каталитические процессы обладают очень высокой атомной эффективностью. Например, окисление метанола до уксусной кислоты на родиевом катализаторе (100%).



Можно провести сравнение атомной эффективности получения трет-бутиламина из изобутилена традиционным путем и каталитическим. В классическом методе сначала получают $(\text{CH}_3)_3\text{CNHCNO}$ обработкой изобутилена цианистым водородом, на второй стадии отщеплением муравьиной кислоты получают целевой продукт. Кроме крайне низкой атомной эффективности, традиционный процесс характеризуется использованием очень ядовитой синильной кислоты. Количество отходов возрастает, поскольку процесс идет в две стадии. В то же время в разработанном фирмой BASF одностадийном процессе целевой продукт получают в одну стадию обработкой изобутилена аммиаком в присутствии цеолитного катализатора. Атомная эффективность в этом случае составляет 100%.

Катализ развивается бурными темпами, и об этом можно рассказывать много. В этой статье можно только упомянуть основные направления развития каталитической науки:

1. Катализ наночастицами
2. Цеолиты и мезопористые катализаторы
3. Закрепление гомогенных катализаторов на носителе
4. Предотвращение потерь катализатора
5. Катализ энзимами (ферментами), в том числе закрепленными (гетерогенизированными)

Так, чрезвычайно разнообразны использования биокатализаторов – ферментов. Это и кормовые добавки, и процессы пищевой промышленности (гидролиз некрахмальных полисахаридов, уменьшение вязкости растворов, увеличение выхода целевого продукта), в том числе производство пива, спирта, белковых гидролизатов: бета-глюканазы, целлюлазы, протеазы, амилазы, кератиназы; процессы текстильной (изменение свойств поверхности текстильных изделий), в том числе изготовление джинсовых изделий (удаление индиго), биополировка, удаление ворса, предотвращение пиллинга, облагораживание шерсти; процессы целлюлозно-бумажной промышленности (биоотбеливание пульпы, удаление тонеров и чернил при вторичной переработке бумаги/макулатуры; Производство моющих средств (разрушение загрязнений, придание свежести тканям, предотвращение пиллинга).

Среди пока нерешенных проблем в катализе – проблема активации атмосферного азота и кислорода. Как известно, растения способны усваивать азот из

атмосферы. Если бы это удалось сделать доступным каталитическим путем, многие химические проблемы были бы решены. Например, процесс получения азотной кислоты протекает в четыре стадии. Атомная эффективность этого ключевого для химической промышленности процесса очень низкая. И как эффективно бы он протекал с участием атмосферного азота при наличии подходящего катализатора.

Нобелевская премия 2007 года в области химии была присуждена ученому из Германии, почетному профессору Факультета Физической Химии Института Фрица-Габера (Берлин) Герхарду Эртлу (Gerhard Ertl) «за новаторские исследования в области химии поверхности» (рис. 2). Подходы, разработанные Эртлом, базируются на результатах, полученных им при изучении процесса Боша-Габера, используемого при фиксации атмосферного азота: $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$. Эртл также изучал процесс окисления монооксида углерода на поверхности платины, реакции, используемой для каталитической очистки автомобильных выхлопов. Разработанные Эртлом подходы к анализу поверхности широко используются в катализе.

Еще одно ключевое направление развития зеленой химии – это использование возобновляемого сырья в качестве источника углерода в химической промышленности. Сейчас основным источником являются ископаемые топлива – нефть, газ, уголь. При этом мы истощаем ресурсы Земли. Это уже привело к тому, что стоимость углеводородов очень сильно выросла. Добыча все больше смещается в труднодоступные районы – север, арктический шельф, море и др. Но вторая опасность – возрастающий парниковый эффект, изменения климата Земли. Мы достаем из хранилищ углерод и превращаем его в CO_2 , и таким образом усиливаем парниковый эффект.

Обоих недостатков лишено производство химических продуктов из растительного сырья. Это возобновляемый ресурс, или даже отходы (сельского хозяйства, бытовой мусор). И, кроме того, сколько CO_2 усвоено растениями, образующими биомассу, столько его и может выделиться при использовании соответствующих химических продуктов, то есть дополнительного поступления CO_2 в атмосферу не происходит.

На основе растительного сырья можно получить богатую гамму продуктов.

Самый простой и всем знакомый пример – это спирт из зерна. Этот процесс дешевле, чем производство этилового спирта окислением этилена, последний процесс практически нигде в мире не используется. Стоимость зернового спирта примерно 300 долларов за тонну. Если он благодаря усовершенствованию процесса подешевеет в два раза, он станет выгодным сырьем для производства этилена и полиэтиленов. Такая схема позволяет совершенно отказаться от использования нефти в качестве основного сырья для химической промышленности и перейти к возобновляемым источникам сырья.

Важным возобновляемым сырьем являются лигноцеллюлоза и крахмал, получаемые из биомассы растений. Превращение их в сахара открывает путь к ферментативной переработке сахара в органические кислоты (молочную, щавелевую, лимонную и др.), а это путь к огромному числу химических продуктов. Например, дегидратацией молочной кислоты можно получить акриловую, из нее ацетальдегид, этиленгликоль, тетрагидрофуран, пропандиол. Но и сами органические кислоты являются важными продуктами. Например, полилактат – полимер, получаемый на основе молочной кислоты, – это превосходная упаковка для пищевых продуктов, которая за несколько недель разлагается в природе.

Развитые в промышленном отношении страны уделяют большое внимание переработке возобновляемого сырья. Например, в США поставлена задача – через 25 лет перевести на растительное сырье до 25% химической промышленности. Для этих разработок выделяется более 500 млн. долларов в год. У нас в стране сосредоточено около 7% мировых запасов нефти – не так много. В США берегут свою нефть, она является стратегическим запасом. Мы свою нефть тратим и проедаем.

Еще одно ключевое направление зеленой химии связано с принципом 5 – отказом от использования вредных для природы органических растворителей. Сейчас интенсивно разрабатываются процессы использования в качестве растворителей сверхкритических флюидов, ионных жидкостей, и проведение механохимической активации веществ.

Что такое сверхкритический флюид? Вблизи критической точки на фазовой диаграмме свойства многих веществ кардинально меняются. Например, вода может легко растворять многие неполярные органические вещества. Наиболее известные из сверхкритических жидкостей – это вода, углекислый газ, аммиак, пропан, азот. CO₂

уже сейчас активно используют в качестве растворителя (у него довольно низкая критическая точка). С его помощью экстрагируют кофеин из кофейных зерен. В Японии он довольно широко используется в прачечных-химчистках вместо хлорсодержащих растворителей. В сверхкритическом CO_2 можно проводить полимеризацию (он хорошо растворяет, например, фторированные углеводороды); синтез комплексов металлов. В Великобритании уже запущен промышленный процесс селективного гидрирования изофорона в триметилциклогексанон на палладиевом катализаторе производительностью до 1000 тонн в год; в качестве растворителя используется сверхкритический CO_2 . Недавно описано использование сверхкритических углеводородов для проведения важных нефтехимических процессов. Например, каталитическая изомеризация н-бутана в изо-бутан эффективно протекает в сверхкритическом н-бутане; при этом стабильность работы катализатора и срок службы существенно возрастает, потому что сверхкритический растворитель эффективно очищает поверхность катализатора от образующейся сажи.

Реакции в сверхкритическом CO_2 можно проводить в автоклавах простого устройства, загружая туда сухой лед и реагенты. CO_2 сам при испарении создаст нужные условия.

Ионные жидкости - это жидкие при нормальных температуре и давлении соли неорганических и органических кислот с объемными органическими основаниями. Обычно они нелетучи, негорючи, стабильны, обладают хорошими растворяющими свойствами и способны к регенерации. Подбором подходящих катионов и анионов можно регулировать селективность и глубину протекания целевой реакции. В ионных жидкостях проводят алкилирование, дехлорирование, получение биологически активных веществ.

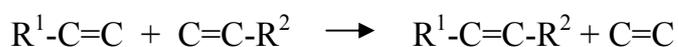
Механохимические способы применяются во многих областях. Приведем пример, связанный также с использованием возобновляемого сырья. В Красноярске с использованием механохимии активируют растительное сырье (кора березы, древесина лиственницы), что позволяет повысить эффективность получения ценных химических продуктов.

Еще одно важнейшее направление зеленой химии связано с разработкой новых промышленных процессов, позволяющих снизить экологические риски при производстве важных химических продуктов. Например, вы знаете, что введение

функциональных групп в органические соединения часто проводят в две стадии: сначала замещают водород на хлор или другой галоген, а затем уже галоген замещают на другую функциональную группу. В соответствии с принципом 8, введения галогена следует избегать; все хлорсодержащие отходы вредны для окружающей среды. Альтернативный путь – это так называемые реакции нуклеофильного ароматического замещения водорода. Для того, чтобы облегчить уход гидрид-иона, можно использовать, например, кислород воздуха; или происходит спонтанная ароматизация самого исходного арена. Эти работы проводятся под руководством академиков В.Н.Чарушина и О.Н.Чупахина в Екатеринбурге.

Нобелевская премия по химии в 2005 году была присуждена за работу в области зеленой химии – разработку реакции метатезиса олефинов. Кстати, эту реакцию разрабатывали, начиная с 70-х годов прошлого века, когда самого термина Зеленая химия еще не существовало.

Что такое метатезис? Это реакция, в которой происходит разрыв связи между атомами углерода и некоторая группа атомов занимает другое место в молекуле. В своем пресс-релизе Шведская академия наук уподобляет этот процесс танцу, в котором танцующая пара меняет своих партнеров (рис. 3). Как и в танце, это требует вмешательства третьих лиц, которыми в данном случае являются катализаторы - ускорители реакций. Ив Шовен предложил механизм протекания некоторых реакций метатезиса, Ричард Шрок в те же и последующие годы разработал молибденовые и вольфрамовые катализаторы для этой реакции, а Роберт Граббс - промышленные рутениевые катализаторы.



В настоящее время метатезис широко используется при производстве фармацевтических препаратов и полимеров. Благодаря исследованиям лауреатов Нобелевской премии эти процессы становятся более эффективными, уменьшается количество вредных отходов, не требуется использования высоких температур, давления и опасных для окружающей среды реагентов.

Хотелось бы подчеркнуть, что особенно важным в Зеленом подходе к химии является следующее: зеленая химия тесно связана с химической технологией. То есть при планировании усовершенствований нужно рассматривать не химическую

реакцию, а промышленный процесс. Вот пример. Для окисления органических соединений в промышленности используют оксид хрома и перманганат калия. При этом образуются ядовитые отходы – оксиды хрома и марганца. Кажется очевидным, что использование вместо соединений переходных металлов таких окислителей, как перекись водорода, кислород или озон, имеет очевидные преимущества, ведь побочными продуктами в этом случае будут вода и кислород. Однако следует учесть, что производство перекиси водорода и озона – это чрезвычайно затратные по энергии процессы. Например, синтез озона требует постоянной работы в барьерном разряде, причем по термодинамическим причинам выход озона не может превышать 30%. И если учесть энергетические затраты (см. принцип 6 из приведенного выше списка) и связанные с производством энергии экологические риски, вовсе не обязательно этот процесс окажется более экологически выгодным.

Кроме энергетических затрат, важно оценивать атомную эффективность, то есть эффективность использования атомов, входящих в исходные материалы, для получения конечных продуктов. Например, побочным продуктом производства оксида пропилен является трет-бутанол. В настоящее время его используют в производстве метилтретбутилового эфира. Если допустить, что потребность в МТБЭ исчезла, встает вопрос, что делать с избыточным трет-бутанолом. Для окисления циклогексана до адипиновой кислоты используют азотную кислоту, побочно образующуюся закись азота выбрасывают в атмосферу. При этом не только теряются для производства атомы азота, но и происходит выброс парниковых газов. А ведь в работах Г.И.Панова из Новосибирска разработаны методы каталитического окисления, например, бензола в фенол, с использованием в качестве окислителя закиси азота. Сочетание этих двух процессов могло бы привести к улучшению их экологической приемлемости.

В заключение хочу сказать, что зеленая химия по своей природе и сути является более выгодной, чем традиционная. Поэтому компания, которая достаточно умна, чтобы развивать новые процессы и продукты, оказывающие минимальное воздействие на природу, будет иметь лидирующие позиции на рынке. Когда мы руководствуемся подходом в рамках зеленой химии, мы рассматриваем затраты энергии на альтернативные процессы, включая все стадии: подготовку сырья, проведение процесса, очистку, выделение, рецикл продуктов, очистку стоков.

Учитывая энергетическую и атомную эффективность, ликвидацию потерь, такой подход дает максимально выгодные не только экологически, но и экономически процессы.

Для развития международного сотрудничества по зеленой химии делается многое. Проводятся школы, конференции. Создана Международная Зеленая ассоциация. Идеи зеленой химии должны стать основными при подготовке молодых химиков. В МГУ имени М.В.Ломоносова создан Научно-образовательный центр «Химия в интересах устойчивого развития – зеленая химия», который уже подготовил программу подготовки магистров по данному направлению. В 2008 году в России пройдет 2-я Международная конференция ИЮПАК по зеленой химии. Перспективы у зеленой химии хорошие, а значит, есть возможность сохранить нашу планету процветающей.