

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

# ЗЕЛЕНА ХІМІЯ ДЛЯ ЧИСТИХ ХІМІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

## Курс лекцій

Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського  
як навчальний посібник для здобувачів ступеня магістра  
за освітньою програмою «Хімічні технології та інженерія»  
спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія

Укладачі: О.Е.Чигиринець, Г.В.Сокольський, В.І.Воробйова,  
Т.С.Жук, О.С.Бережницька

Електронне мережеве навчальне видання

Київ  
КПІ ім. ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО  
2024

УДК 66.01/09: 661.7: 54-1.(022.532): 54.01/.08: 542.6: 543(075.8): 543.544: 544.526.5: 544.463: 544.6: 544.7: 544.47: 546: 547: 415.3: 504.064.4: 614.878: 615.4: 661.938:664.8(035) 628.35: 665.42: 620.193.4 (075.8)

**З-48**

Укладачі: *Чигиринець Олена Едуардівна*, д-р техн. наук, проф.  
*Сокольський Георгій Володимирович*, д-р хім. наук, проф.  
*Воробйова Вікторія Іванівна*, д-р техн. наук, доц.  
*Жук Тетяна Сергіївна*, канд. хім. наук, доц.  
*Бережницька Олександра Степанівна*, канд. хім. наук, старш. дослідник

Рецензент *Толстопалова Н.М.*, канд. хім. наук, доцент,  
ХТФ, каф. ТНР, В та ЗХТ

Відповідальний редактор *Чигиринець Олена Едуардівна*, д-р техн. наук, проф.

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського  
(протокол № 8 від 20.06.2024 р.)  
за поданням вченої ради хіміко-технологічного факультету  
(протокол № 5 від 03.06.2024 р.)*

**З-48** Зелена хімія для чистих хімічних технологій. [Електронний ресурс] : курс лекцій : навч. посіб. для здобувачів ступеня магістра за освіт. програмою «Хімічні технології та інженерія» спец. 161 Хімічні технології та інженерія / КПІ ім. Ігоря Сікорського ; уклад.: О.Е.Чигиринець, Г.В.Сокольський, В.І.Воробйова, Т.С.Жук, О.С.Бережницька. – Електрон. текст. дані (1 файл). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2024. – 306 с.

Навчальне видання призначене для опанування освітнього компонента «Зелена хімія для чистих хімічних технологій». У навчальному посібнику наведено розширений конспект лекцій з освітнього компонента, присвяченого сучасному напрямку розвитку хімічних зелених технологій. Студенти мають можливість ознайомитися з 12 принципами зелених технологій та їх використання в різних напрямках сучасної науки та технологій. Навчальний посібник призначений для студентів, які навчаються за освітньо-науковою програмою підготовки магістрів «Хімічні технології та інженерія» спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія». Матеріали навчального видання будуть також корисними для аспірантів та магістрантів інших спеціальностей, пов'язаних з хімічними технологіями.

УДК 66.01/09: 661.7: 54-1.(022.532): 54.01/.08: 542.6: 543(075.8): 543.544: 544.526.5: 544.463: 544.6: 544.7: 544.47: 546: 547: 415.3: 504.064.4: 614.878: 615.4: 661.938:664.8(035) 628.35: 665.42: 620.193.4 (075.8)

Реєстр. № НП /24-604. Обсяг 15,4 авт. арк.

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
проспект Берестейський, 37, м. Київ, 03056  
<https://kpi.ua>

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру видавців, виготовлювачів  
і розповсюджувачів видавничої продукції ДК № 5354 від 25.05.2017 р.

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2024

## ЗМІСТ

|                                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>ВСТУП</b> .....                                                                                               | 7  |
| <b>ТЕМА 1 ЗЕЛЕНА ХІМІЯ. 12 ПРИНЦИПІВ ЗЕЛЕНОЇ ХІМІЇ</b> .....                                                     | 9  |
| <b>Лекції 1-2</b> .....                                                                                          | 9  |
| Вступ. Загальні поняття зеленої хімії .....                                                                      | 9  |
| 1.1 Запобігання утворенню відходів.....                                                                          | 12 |
| 1.2 Атомна економіка .....                                                                                       | 14 |
| 1.3 Проведення менш небезпечних синтезів .....                                                                   | 16 |
| 1.4. Безпечні розчинники .....                                                                                   | 17 |
| 1.5 Розробка безпечніших хімікатів .....                                                                         | 18 |
| 1.6 Дизайн для енергоефективності.....                                                                           | 19 |
| 1.7 Зменшення похідних.....                                                                                      | 21 |
| 1.8 Каталіз .....                                                                                                | 21 |
| 1.9 Біодеградація .....                                                                                          | 22 |
| 1.10 Аналіз.....                                                                                                 | 23 |
| 1.11 Профілактика нещасних випадків .....                                                                        | 24 |
| 1.12 Використання відновлюваної сировини .....                                                                   | 24 |
| 1.13 Недоліки зеленої хімії .....                                                                                | 25 |
| Контрольні запитання .....                                                                                       | 26 |
| Література .....                                                                                                 | 26 |
| .....                                                                                                            | 28 |
| <b>Тема 2. ВІД ТРАДИЦІЙНОЇ ДО ЗЕЛЕНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ</b> .....                                                       | 29 |
| <b>Лекції 3-4</b> .....                                                                                          | 29 |
| 2.1. Стан нафтогазо- видобувної та переробної галузей та перспективи залучення нових<br>зелених технологій ..... | 35 |
| 2.1.1. Проблеми нафтогазо- розвідки та видобування.....                                                          | 36 |
| 2.1.2. Деякі проблеми світової переробної галузі .....                                                           | 43 |
| 2.1.3. Сучасний стан і перспективи нафтопереробного ринку .....                                                  | 49 |
| 2.1.4. Зелені хімічні технології нафтопереробки .....                                                            | 53 |
| 2.2. Сучасна енергетика та її основні принципи. Роль відновлюваних ресурсів .....                                | 56 |
| 2.2.1. Відновлювана енергія .....                                                                                | 59 |
| 2.2.2 Воднева енергетика .....                                                                                   | 61 |
| Контрольні запитання .....                                                                                       | 72 |
| Література .....                                                                                                 | 72 |
| <b>Тема 3 ЗЕЛЕНІ ЕКСТРАГЕНТИ</b> .....                                                                           | 75 |
| <b>Лекції 5-6</b> .....                                                                                          | 75 |

|                                                                                                                             |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Вступ .....                                                                                                                 | 75         |
| 3.1 Основи одержання низькотемпературних евтектичних розчинників .....                                                      | 75         |
| 3.2 Методи синтезу низькотемпературних евтектичних розчинників.....                                                         | 88         |
| 3.3 Області використання зелених розчинників.....                                                                           | 89         |
| 3.3.1 Застосування НЕР у хімічній технології одержання органічних речовин .....                                             | 91         |
| 3.3.2 Застосування НЕР для модифікації поверхні мембран у технологіях водопідготовки та водоочищенні.....                   | 93         |
| 3.3.3 Застосування НЕР при електрохімічному осадженні покриттів із неводних електролітів .....                              | 99         |
| 3.3.4 Низькотемпературні евтектичні розчинники у синтезі наночастинок металів .....                                         | 102        |
| 3.3.5 Низькотемпературні евтектичні розчинники для екстракції біологічно активних сполук із рослинної сировини.....         | 104        |
| Висновки .....                                                                                                              | 107        |
| Контрольні запитання.....                                                                                                   | 107        |
| Література .....                                                                                                            | 108        |
| <b>Тема 4 ПРИНЦИПИ ЗЕЛеної ХІМІЇ В НАНОТЕХНОЛОГІЯХ .....</b>                                                                | <b>112</b> |
| <b>Лекції 7-8 .....</b>                                                                                                     | <b>112</b> |
| Вступ .....                                                                                                                 | 112        |
| 4.1. 12 принципів зеленої хімії при синтезі наночастинок.....                                                               | 113        |
| 4.2. Зелені методи синтезу наночастинок .....                                                                               | 117        |
| 4.3. Методи ідентифікації наносистем .....                                                                                  | 129        |
| 4.4. Застосування «зелених» наночастинок синтезованих «зеленим методом» .....                                               | 138        |
| Висновки .....                                                                                                              | 141        |
| Контрольні запитання .....                                                                                                  | 142        |
| Література .....                                                                                                            | 143        |
| <b>Тема 5 ЗЕЛЕНІ ТЕХНОЛОГІЇ В ПРОТИКОРОЗІЙНОМУ ЗАХИСТІ.....</b>                                                             | <b>148</b> |
| <b>Лекція 9 .....</b>                                                                                                       | <b>148</b> |
| Вступ . Принципи зеленої хімії в протикорозійному захисті .....                                                             | 148        |
| 5.1 Інгібітори корозії рослинного походження .....                                                                          | 150        |
| 5.2 Компонентний склад рослинної сировини, як ключовий фактор ефективності їх використання у протикорозійному захисті ..... | 156        |
| Висновки .....                                                                                                              | 162        |
| Контрольні запитання .....                                                                                                  | 162        |
| Література .....                                                                                                            | 163        |
| <b>ТЕМА 6 ПРИНЦИПИ ЗЕЛеної ХІМІЇ В ОРГАНІЧНОМУ СИНТЕЗІ .....</b>                                                            | <b>166</b> |
| <b>Лекція 10 -11 .....</b>                                                                                                  | <b>166</b> |
| Вступ .....                                                                                                                 | 166        |



|                                                                                                 |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 6.1. Розвиток принципів зеленої хімії в органічному синтезі .....                               | 167        |
| 6.2. Зелена хімія: показники ефективності, що використовуються в зеленій хімії.....             | 169        |
| 6.3 Вибір розчинників при зеленому синтезі органічних сполук.....                               | 173        |
| 6.3.1 Органічні розчинники .....                                                                | 175        |
| 6.3.2 Зелені розчинники в органічному синтезі.....                                              | 176        |
| 6.3.3 Процеси без використання розчинників .....                                                | 176        |
| 6.3.4 Вода .....                                                                                | 177        |
| 6.3.5. Водне двофазне окислення.....                                                            | 180        |
| 6.4 Реалізація принципів зеленої хімії в органічному синтезі .....                              | 180        |
| 6.5 Багатокомпонентні реакції для зеленого органічного синтезу .....                            | 191        |
| 6.6 Зелений синтез фармацевтичних препаратів.....                                               | 192        |
| Контрольні запитання .....                                                                      | 197        |
| Література .....                                                                                | 198        |
| <b>ТЕМА 7 ЗЕЛЕНІ ТЕХНОЛОГІЇ В ФАРМАЦЕВТИЦІ .....</b>                                            | <b>201</b> |
| <b>Лекції 12-13 .....</b>                                                                       | <b>201</b> |
| Вступ .....                                                                                     | 201        |
| 7.1 Фосфоліпіди як основний зелений компонент сучасних наноносіїв.....                          | 201        |
| 7.2 Наноносії на основі ліпідів.....                                                            | 203        |
| 7.2.1 Ліпосоми .....                                                                            | 203        |
| 7.2.2 Кубосоми .....                                                                            | 207        |
| 7.2.3 Тверді ліпідні наночастки .....                                                           | 210        |
| 7.3. Наносії неліпідної природи .....                                                           | 211        |
| 7.3.1 Дендримери .....                                                                          | 211        |
| 7.3.2 Циклодекстрини.....                                                                       | 213        |
| 7.3.3. Наноемульсії Пікерінга.....                                                              | 220        |
| Висновки .....                                                                                  | 223        |
| Контрольні запитання .....                                                                      | 223        |
| Література .....                                                                                | 224        |
| <b>ТЕМА 8 ПРИНЦИПИ ЗЕЛеної ХІМІЇ У ВИРОБНИЦТВІ ПОЛІМЕРІВ.....</b>                               | <b>226</b> |
| <b>Лекції 14-15.....</b>                                                                        | <b>226</b> |
| 8.1 Запобігання утворенню відходів, не залишаючи відходів для обробки чи очищення .....         | 226        |
| 8.2 Дизайн безпечніших хімікатів і продуктів .....                                              | 228        |
| 8.3 Розробка та проектування синтезів не токсичних для людини та навколишнього середовища ..... | 230        |
| 8.4 Використання відновлюваної сировини .....                                                   | 232        |
| 8.5 Використання каталізаторів, а не стехіометричних реагентів.....                             | 234        |

|                                                                                                                     |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 8. 6 Уникнення хімічних похідних.....                                                                               | 236        |
| 8.7 Максимізація атомної економії .....                                                                             | 236        |
| 8.8 Використання безпечніших розчинників та умов реакції .....                                                      | 238        |
| 8.9 Підвищення енергоефективності .....                                                                             | 240        |
| 8.10 Розробка хімічних речовин та продуктів, що володіють здатністю розкладу з утворенням нешкідливих речовин ..... | 242        |
| 8.11 Запобігання забруднення побічними продуктами .....                                                             | 244        |
| 8.12 Мінімізація ймовірності хімічних аварій, вибухів, пожеж та викидів в навколишнє середовище .....               | 246        |
| Контрольні запитання .....                                                                                          | 247        |
| Література .....                                                                                                    | 248        |
| <b>ТЕМА 9. ЗЕЛЕНИЙ КАТАЛІЗ .....</b>                                                                                | <b>251</b> |
| <b>Лекції 16-17 .....</b>                                                                                           | <b>251</b> |
| 9.1. Як оцінювати ефективність «зеленого» каталізу.....                                                             | 251        |
| 9.2. Про механізми та важливість контролю над ним .....                                                             | 253        |
| 9.3. Сучасні тенденції розвитку принципів зеленої хімії у каталізі.....                                             | 258        |
| 9.4. Екологічний каталіз. Приклади.....                                                                             | 262        |
| 9.5. Фотокаталіз як зелена технологія.....                                                                          | 265        |
| 9.5.1. ФК деградація активних компонентів хімічної зброї, вибухових та інших продуктів ...                          | 267        |
| 9.5.2. Технології відмивання ґрунтів для ремедіації територій .....                                                 | 270        |
| 9.5.3. Фотокаталіз у боротьбі з пластиком та мікропластиком .....                                                   | 272        |
| 9.5.4. Знешкодження мікроорганізмів.....                                                                            | 273        |
| 9.5.5. Фотокаталіз для стійкого сільського господарства.....                                                        | 273        |
| 9.5.6. Промислове застосування та перспективи .....                                                                 | 274        |
| 9.6. Нанокаталіз .....                                                                                              | 275        |
| 9.7. Молекулярні сита у каталізі. Роль цеолітів .....                                                               | 278        |
| Контрольні запитання .....                                                                                          | 280        |
| Література .....                                                                                                    | 280        |
| <b>ТЕМА 10 МЕХАНОХІМІЯ .....</b>                                                                                    | <b>285</b> |
| <b>Лекція 18 .....</b>                                                                                              | <b>285</b> |
| Вступ .....                                                                                                         | 285        |
| 10.1 Історія механохімії. Загальні поняття .....                                                                    | 285        |
| 10.2 Переваги та недоліки механохімічного методу обробки .....                                                      | 293        |
| Висновки.....                                                                                                       | 305        |
| Контрольні запитання .....                                                                                          | 305        |
| Література .....                                                                                                    | 306        |

## ВСТУП

Сучасний розвиток біоекономіки в Європі відбувається згідно курсу, який було узгоджено багатьма документами Євросоюзу. Україна також доєдналася до цього курсу. Перші спроби визначення біоекономіки відносяться до кінця минулого сторіччя і на сьогодні є важливим орієнтиром у розвитку суспільства в цілому. Біоекономіка, як економічна діяльність, заснована на науковому дослідженні та впровадженні у технології, спрямована на розуміння механізмів і процесів на молекулярному рівні, з метою здійснення і використання його в промислових процесах. Це дозволяє спрямовувати практично всі галузі промисловості в напрямку, який базується на результатах сучасних наукових досліджень та використовує найважливіші досягнення людства з огляду на раціональне природокористування, використання щорічно відновлюваних ресурсів замість викопних копалин.

Однією із складових біоекономіки є важливий аспект, який керується принципами «зеленої хімії», формулювання якої є надзвичайно важливими при створенні нових хімічних технологій та процесів.

Дисципліна «Зелена хімія для чистих хімічних технологій» призначена ознайомити здобувачів вищої освіти рівня магістр із стратегією використання принципів зеленої хімії в різних областях промисловості та технологій.

Навчальний посібник являє собою розширений курс лекцій для відповідної дисципліни та дозволяє допомогти здобувачам у опануванні даного освітнього компоненту.

Здобувачі ознайомляться із 12 принципами зелених технологій та їх використанням при реалізації сучасних технологій у різних напрямках промисловості, а саме в енергетиці та фармацевтиці, в технологіях протикорозійного захисту металів і органічного синтезу, в тому числі новітніх полімерних матеріалів, в нанотехнологіях, в технологіях, які використовують каталітичні процеси та механохімічний синтез.

Такий різноплановий огляд сучасних підходів розвитку технологій з урахуванням принципів зеленої хімії дозволить здобувачам розширити свої уявлення про ефективні напрямки розвитку промисловості в цілому та поглибити знання із спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія, що зроблять їх конкурентоздатними на ринку праці.

# ТЕМА 1

## ЗЕЛЕНА ХІМІЯ

### 12 ПРИНЦИПІВ ЗЕЛЕНОЇ ХІМІЇ

#### Лекції 1-2



|                                          |    |
|------------------------------------------|----|
| Вступ. Загальні поняття зеленої хімії    | 9  |
| 1.1 Запобігання утворенню відходів       | 12 |
| 1.2 Атомна економіка                     | 14 |
| 1.3 Проведення менш небезпечних синтезів | 16 |
| 1.4 Безпечні розчинники                  | 17 |
| 1.5 Розробка безпечніших хімікатів       | 18 |
| 1.6 Дизайн для енергоефективності        | 19 |
| 1.7 Зменшення похідних                   | 21 |
| 1.8 Каталіз                              | 21 |
| 1.9 Біодеградація                        | 22 |
| 1.10 Аналіз                              | 23 |
| 1.11 Профілактика нещасних випадків      | 24 |
| 1.12 Використання відновлюваної сировини | 24 |
| 1.13 Недоліки зеленої хімії              | 25 |
| Контрольні запитання                     | 26 |
| Література                               | 27 |

# ТЕМА 1 ЗЕЛЕНА ХІМІЯ. 12 ПРИНЦИПІВ ЗЕЛЕНОЇ ХІМІЇ

## Лекції 1-2

### Вступ. Загальні поняття зеленої хімії

Прискорений прогрес науки і техніки другої половини ХХ століття призвела до значного економічного розвитку і підвищення рівня життя у розвинених частинах світу. Проте такий економічний розвиток також спричинив значні екологічні деградації, які проявляються більш вираженою зміною клімату, появою озонових дір та ін. накопиченням неруйнівних органічних забруднювачів у всіх частинах біосфери. Ця ситуація вимагає пошуку рішення, щоб збалансувати використання природних ресурсів, економічного зростання та екології збереження.

В результаті таких роздумів протягом останніх двох десятиліть, усвідомлення необхідності охорони навколишнього середовища має зростати, тому велика увага приділяється так званим «Зеленим і життєздатним технологіям». Нові закони та нормативні акти мають на меті захистити екосистему від шкідливих хімічних речовин, а хімічного співтовариства через процеси зеленої хімії спрямовати на розробку нових сполук і процесів, менш небезпечних для здоров'я людини та навколишнього середовища.

Україна протягом останніх десятиліть в своєму розвитку має Європейські орієнтири, тому керується документами, яким відповідає економіка Євросоюзу. Основною вимогою для економіки Євросоюзу є відповідність біоекономіці. В 2010 році Франц Фішлер зробив визначення біоекономіки: «Біоорієнтована економіка заснована на виробничих парадигмах, які базуються на біологічних процесах і, як і природні екосистеми, використовують природні матеріали, витрачають мінімальну кількість енергії, а відходи, котрі створюються в процесі виробництва, повторно використовуються в екосистемі».

Біоекономіку можна визначити як економіку, в якій головним компонентом виробництва - виробництво матеріалів, хімічної продукції та енергетика, базуються на біологічних та відновлюваних ресурсах (McCormick, Kautto 2013). Вона використовує біомасу, отриману з відтворюваних біологічних ресурсів рослин або тваринного походження, які переробляються в механічних, біохімічних і термохімічних способом.

Біоекономіка є новим напрямком економічного розвитку, передбачає:

- повторне використання і переробку вторинної сировини, у тому числі відходів,
- створює умови багаторазового, циклічного застосування ресурсів, забезпечуючи підвищення ВВП,
- а також покращуючи соціально-економічний розвиток країни.

Близьким за суттю є зелена хімія, яка є однією із складових біоекономіки.

**Зелена або стійка хімія** – це термін, пов'язаний із створення хімічних продуктів і процесів, що зменшують або виключають використання та виробництво шкідливих речовин. Як нова галузь хімії з екологічними підходами до неї передбачає зменшення або усунення використання шкідливих речовин у хімічних процесах, а також зменшення шкідливих і токсичних проміжних сполук та продуктів.

Щоб називатися «зеленою», кожна реакція повинна мати три зелені компоненти: розчинник, реагент / каталізатор і енергія споживання. Зелена хімія базується на дванадцяти принципах, які можуть використовуватися для створення або відтворення молекул, матеріалів, реакцій і процесів, безпечніших для здоров'я людини, навколишнього середовища. Розвинені процеси зеленої хімії до теперішнього часу включають в основному всі області хімії, в т.ч органічні, неорганічні, біохімічні, полімерні, токсикологічні, екологічні, фізичні, технологічні та ін.

Основні принципи зеленої хімії охоплюють широкий спектр синтетичного органічного синтезу: проектування процесів в органічний синтез для зменшення утворення побічних продуктів/відходів, зменшити використання небезпечних хімікатів/сировини та посилення використання більш безпечних або екологічно безпечних розчинників та (біо) каталізаторів, відновлюваної сировини та способів покращення енергоефективності. Крім того, зелену хімію цікавить найкраща форма утилізації відходів і проектування процесу розкладання хімічних продуктів після використання, що відповідає запобіганню забруднення та сталому розвитку суспільства.

Цілі зеленої хімії в охороні навколишнього середовища і економічний прибуток досягаються за рахунок кількох домінуючих напрямків, таких як каталіз, біокаталіз, використання альтернативна відновлювана сировина (біомаса), альтернатива реакційні середовища (вода, іонні рідини, надкритичні рідини), альтернативні умови реакції (мікрохвильова активація, механохімія та ультразвук), а також нові фотокаталітичні реакції [1, 2].

**Сфери зеленої хімії.** Економічні міркування та екологічні оцінки підштовхнули хімічну промисловість до прийняття нових екобезпечних технологій, щоб вижити на ринку, який щодня стає більш вимогливим.

Сферами розвитку зеленої хімії є:

- ✓ Використання альтернативної сировини.
- ✓ Використання нешкідливих реагентів.
- ✓ Використання природних процесів.
- ✓ Використання альтернативних розчинників.
- ✓ Розробка безпечніших хімікатів.
- ✓ Розробка альтернативних умов реакції.
- ✓ Мінімізація споживання енергії.

Основні завдання для хіміків полягають у розробці нових продуктів, процесів, процедур та послуг, які досягають суспільних, економічних та екологічних переваг. Це вимагає нових підходів, спрямованих на скорочення матеріалів і енергоємність хімічних процесів і продуктів, мінімізації або усунення розповсюдження шкідливих хімікатів у навколишньому середовищі, максимізації використання відновлюваних джерел ресурсів, а також подовження довговічності та можливості повторної переробки.

Процеси зеленої хімії включають майже всі розділи хімії, такі як неорганічну, органічну, біохімію, полімерну хімію, навколишнє середовище та токсикологію.

Цілі охорони навколишнього середовища та економічної вигоди можуть бути досягнутим за рахунок кількох переважаючих тенденцій зеленої програми, таких як каталіз, біокаталіз та використання безпечної альтернативи: відновлювана сировина (біомаса), реакційний розчин (наприклад, вода, іонні рідини та надкритичні рідини), умови реакції (мікрохвильове опромінення) та нові синтетичні шляхи (фотокаталітична реакція).

Посилення науково-технічного прогресу в другій половині ХХ ст. сприяло важливому економічному розвитку і зростанню рівня життя у світі. Проте це спричинило значну деградацію навколишнього середовища, про що свідчать більш виражені зміни клімату, розвиток озонових дір і зростання накопичення неруйнівних органічних забруднювачів в усіх частинах біосфери.

Новостворена ситуація вимагала пошуку рішення для збалансування використання природних ресурсів, економічного зростання та захисту навколишнього середовища. Завдяки рефлексіям в останніх двох десятиліттях усвідомлення вимог захисту навколишнього середовища надзвичайно зросло.

Нові закони та правила є метою захисту екосистеми від шкідливих хімічних речовин, тоді як хімічне співтовариство через процеси зеленої хімії спрямовані на розробку нових сполук і процесів, які безпечні для здоров'я людини та навколишнього середовища. Зелена або стійка хімія - це термін, пов'язаний з виробництвом хімічних продуктів і процесів, які зменшують або виключають використання та виробництво шкідливих матеріалів. Як нова галузь хімії з екологічними підходами до неї передбачає зменшення або усунення використання шкідливих речовин у хімічних процесах, а також скидання шкідливих і токсичних продуктів.

Зелена хімія встановила, що хіміки можуть синтезувати продукти та процес для наступного покоління, щоб вони були прибутковими і водночас безпечними як для здоров'я людини, так і для навколишнього середовища. А науковий ентузіазм «зелених хіміків», ініціативи, державне фінансування та створення Дослідницьких центрів зеленої хімії (CGRC) за останні два десятиліття збільшилися в рази. Тому 12 принципів зеленої хімії становлять загальну концепцію для розробки безпечніших хімічних речовин та хімічних перетворень.

Внутрішню небезпеку хімічної речовини або хімічного процесу можна спроектувати таким чином, щоб зменшити кожен рівень її процесу, будь то токсичність, фізичні небезпеки, такі як вибух, займистість або глобальні небезпеки, такі як руйнування озонового шару в стратосфері. Усунення внутрішніх небезпек у хімічних речовинах і процесах буде доступний із ретельним проектуванням, де дизайн, заснований на інтеграції дванадцяти принципів, як один згуртований набір [4].

**12 принципів зеленої хімії** були представлені Полом Анастасом і Джоном Уорнером у 1998 р. Вони є керівною основою для розробки нових хімічних продуктів і процесів, застосовуючи до всіх аспектів життєвого циклу процесу від сировини, що використовується, до ефективності та безпечності трансформації, токсичності і здатності до біологічного розкладу використовуваних продуктів і реагентів [5].

## 1.1 Запобігання утворенню відходів

Запобігання утворенню відходів вважається першим із принципів екологічної хімії. Це означає, що краще запобігати утворенню відходів, а не



прибирати їх постфактум. Виготовлення будь-яких матеріалів, які не мають реалізованої цінності або втрату невикористаної енергії, можна вважати відходами. Як згадувалося вище, відходи можуть мати різні форми та по-різному впливати на навколишнє середовище на його токсичність, природу, кількість або спосіб вивільнення. Наприклад, у 1992 році концепція про те, що зараз широко прийнято як Е-фактор або фактор впливу на навколишнє середовище, було представлено Роджером Шелдон [5]. Цей показник допомагає кількісно визначити кількість відходів, утворених на кілограм продукту. Це засіб для оцінки екологічної прийнятності процесу виробництва.

Виправданість запровадження цього принципу підтверджується тим, що близько 12 млрд тонн відходів або близько 300 мільйонів тонн небезпечних відходів для здоров'я людини та навколишнього середовища (так звані небезпечні відходи) щорічно виробляються тільки в одних Сполучених Штатах. Хімічна промисловість утворює 70% загальної кількості небезпечних відходів, причому найбільш токсичні органічні відходи (близько 150 тис. т) з переважанням метанолу та ксилолів. Відходи санітарії споживають 2,2% від валового продукту США, а витрати продовжують зростати, органічні відходи, шкідливі для людини, і навколишнього середовища, головним чином виробляється на певних стадіях синтезу. Загальновідомо, що ті «брудні реакції» через використання токсичних реагентів і розчинників виробляють велику кількість токсичних речовин. Це як правило основні реакції органічного синтезу (галогенування, окиснення, алкілування, нітрування, сульфування), які застосовуються в різних галузях промисловості [6].

Проте абсолютне запобігання утворенню відходів на практиці реально неможливо, оскільки жодна вхідна сировина не може бути повністю використана. Проте до цього потрібно прагнути. Наприклад, лакофарбова промисловість вже виробляє фарби та лаки без розчинників. Індустрія недоброзичливців уже має викинуті всі миючі засоби, які містять фосфор. Азбест більше не використовується на практиці.

Поряд із пошуком нових ліків, одним із найбільших завдань фармацевтичної промисловості полягає в розробці та застосовуванні процедури, які мають мінімальний вплив виробничого процесу на навколишнє середовище. Це в першу чергу означає скорочення кількості відходів, що утворюються у виробничих процесах. Оскільки майже 80% відходів у фармацевтичній промисловості пов'язані з розчинниками, тому важливим їх рішенням є зменшення використання розчинників.

Хорошим прикладом є новий «зелений» процес виробництва сертраліну (рис.1.1), за допомогою якого застосування етанолу як єдиного розчинника виключає необхідність використання, дистиляції та відновлення чотирьох інших розчинників (метиленхлориду, тетрагідрофурану, толуолу і гексану), що призводить до відновлення у споживанні розчинника від 250 до 25 літрів на кг сертраліну [7].

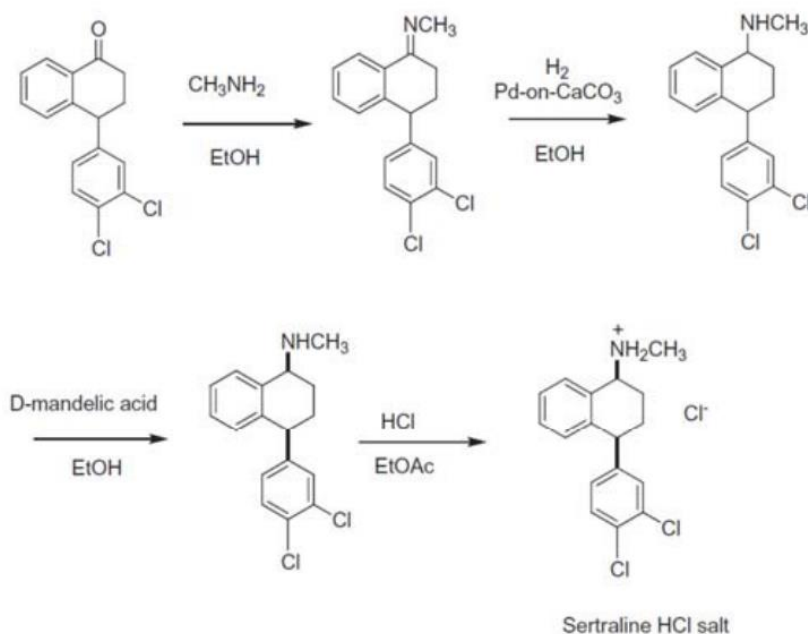


**Рисунок 1.1** «Зелений» синтез сертраліну [7]

Таким чином, будь-яке повернення матеріальних благ у круговий потік представляє чисту економічну вигоду. Тобто при створенні нової технології спочатку необхідно подумати чи можна запобігти утворенню відходів чи ні, а також придумати, як відходи, що утворюються у виробництві, можна корисним способом утилізувати [6].

## 1.2 Атомна економіка

У 1990 році Баррі Трост представив концепцію синтетичної ефективності: економія атомів (АЕ), відома як атомна ефективність [8], відноситься до концепції максимального використання сировини, тобто кінцевий продукт повинен містити максимальну кількість атомів реагентів.

Визначено принцип підвищення атомарної зручності використання у 1991 році Баррі Тростом зі Стенфордського університету. Трост вважає, що введення поняття економія атомів (АЕ) є по суті запобігання відходів на молекулярному

рівні. Концепція Баррі Троста поклала початок редизайну існуючих синтетичних реакцій, які до тих пір були встановлені за принципом «створення продукту незалежно від ціни». Ці модифікації корисні і тому, що вони загалом призводять до збільшення виходу кінцевого продукту.

В ідеалі реакція мала б включати усі атоми реагентів. АЕ вимірюється як відношення молекулярна маса шуканого продукту над молекулярною масою всіх реагентів, які використовуються в реакції (рис. 1.2). АЕ – це теоретичне значення, призначене для швидкої оцінки ефективності будь-якої реакції [8].

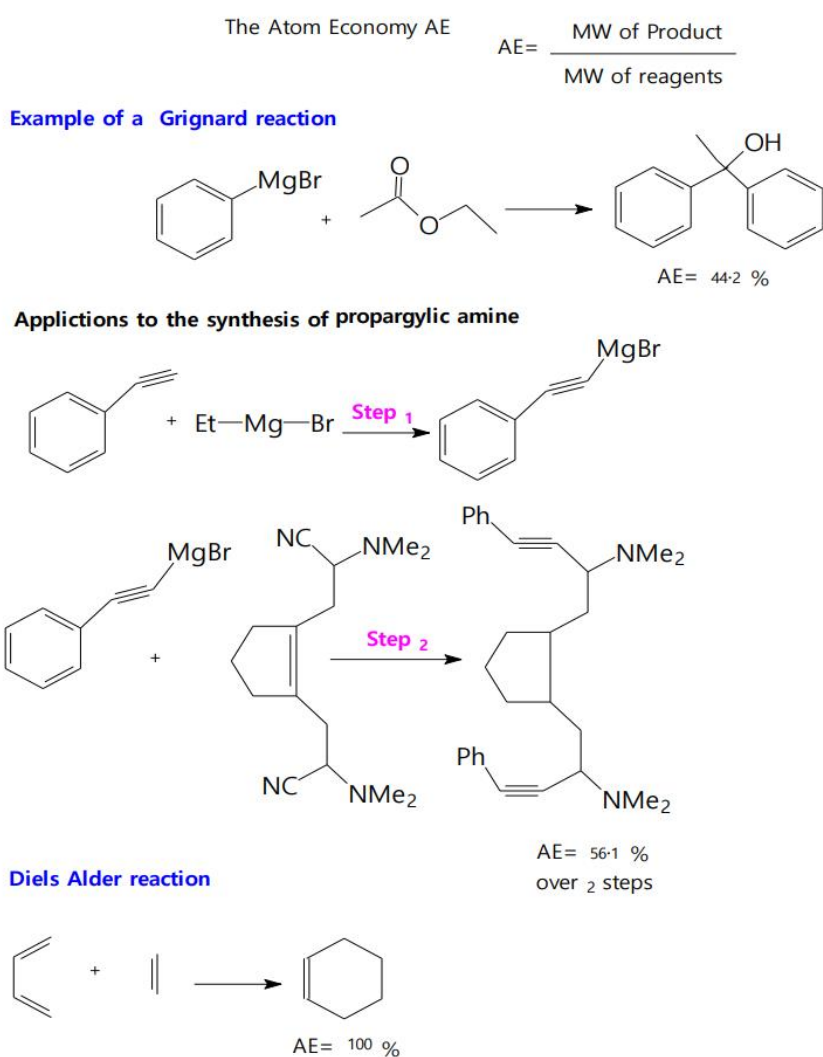


**Рисунок 1.2** Атомна економіка АЕ та кілька демонстрацій [4]

В якості прикладу можна навести факт, яким чином відбувалися зміни у синтезі ібупрофену [9]. Основною проблемою старого синтезу (процес завантаження) є низький рівень економіки, оскільки використання вхідної сировини становить лише близько 40%. У 1990-х роках був розроблений новий синтез ібупрофену «зеленим» методом в лише три кроки. При цьому майже всі

перехідні матеріали були перетворені на продукт (до 99%) або регенеровані і повернуті в цикл, що майже виключило утворення відходів. Цей процес є одним із процесів «зеленого синтезу».

### 1.3 Проведення менш небезпечних синтезів

Усюди, де це можливо, слід використовувати синтетичні методи, призначені для використання та генерування речовин, які мають незначну або відсутню токсичність для здоров'я людини і навколишнього середовища. Більшість реакцій хімічного синтезу, які зазвичай протікають в кілька етапів, використовують токсичні реагенти. Хоча кінцевий продукт може і не містити цих токсичних речовин, проте є ризик його забруднення, що вимагає відповідного перепланування цих реакцій у відповідності до завдань зеленої хімії.

Прихильники менш небезпечного хімічного синтезу, де це можливо, створюють синтетичні методи для використання та створення речовин, які мало або зовсім не токсичні для здоров'я людини та довкілля. Заміна шкідливих хімічних речовин з біологічними ферментами створює багато промислових процесів більш чистіших та дешевших. Як приклад, процес синтезу нового полікарбамату Asahi Kasei (PC) концептуально досить простий та заснований на заміщенні токсичного карбонілдихлориду ( $\text{COCl}_2$ ) на  $\text{CO}_2$ . Цей процес також призводить до видалення дихлорметану ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) як розчинника. Загальна реакція складається з етиленоксиду ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ),  $\text{CO}_2$  і бісфенолу-А ( $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ ), щоб отримати полікарбамат і етиленгліколь  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  [10].

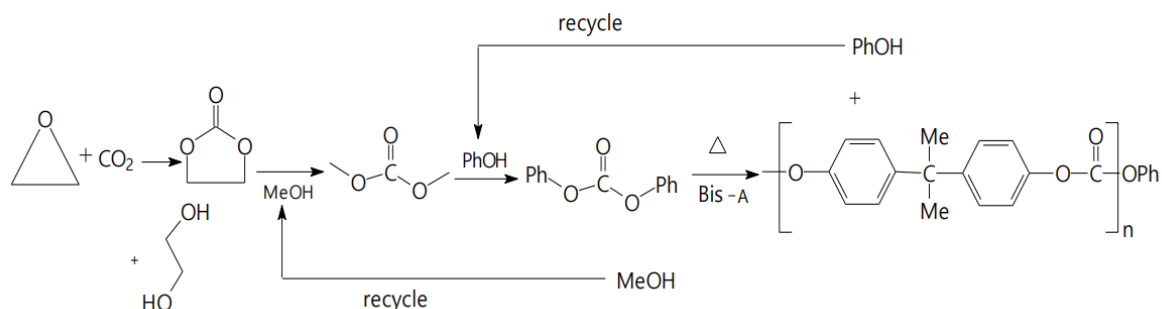


Рисунок 1.3 Синтез полікарбамату [11]

## 1.4. Безпечні розчинники

Більшість традиційних органічних розчинників токсичні, легкозаймисті та корозійно активні. Їх переробка пов'язана з енергоефективною дистиляцією, та вимагає значних витрат [3]. З цієї причини існує необхідність в розробці екологічно чистих розчинників.

Принцип використання безпечних розчинників передбачає максимально скорочення процесу синтезу а, за можливості, уникати використання допоміжних хімічних речовин. Якщо вони використовуються, то повинні бути нешкідливими. Відповідно до принципів зеленої хімії вибір відповідних замінників органічних розчинників базується на екологічності процесу, безпеці працівників, екологічній безпеці. Вимогами до розчинника є фізична та хімічна стабільність, низька леткість, бути простим у використанні та легко перероблятися [3, 12].

Розчинники, мабуть, є найактивнішою сферою досліджень екологічної хімії. Вони характеризують важливий виклик для зеленої хімії, оскільки на них часто припадає переважна більшість маси, що витрачається на синтез та інші процеси. Крім того, деякі звичайні розчинники є токсичними, легкозаймистими та корозійно активними. Їх розчинність і леткість сприяли забрудненню повітря, води та землі, що збільшило ризик отруєння працівників та призвело до серйозних нещасних випадків. Відновлення та повторне використання розчинників, коли це можливо, часто пов'язані з енергоємною дистиляцією та іноді перехресним забрудненням. Для вирішення тих недоліків, хіміками розпочато пошук безпечніших рішень. До цих рішень відносяться використання систем без розчинників, води, та надкритичних рідин (SCF). А нещодавно іонні рідини стали одним із прикладів цих нових «зелених» представників розчинників [4, 12].

Ідеальною ситуацією там, де це можливо, було б не використовувати будь-який розчинник, оскільки рішення включити допоміжну речовину завжди передбачає зусилля та додаткову енергію для того, щоб видалити його з визначеної системи. Саме тому розробці систем без розчинників присвячено велику кількість наукових досліджень Ця ідея була підкріплена тим фактом, що розчинники складають більшу частину промислових відходів. Крім того, виходячи з фізичних властивостей використовуваних реагентів або бажаного результату перетворення, підхід часто потребує нових хімічних процесів

переробки з тим, щоб дозволити реакції проходити без вихідного розчинника [4, 12].

Вода є найпоширенішою речовиною на планеті, а її називають універсальним розчинником. Таким чином, можливість проведення реакції у воді має важливі переваги. Вода, як відомо, безпечна і не становить жодної небезпеки, а отже може бути корисним розчинником для великомасштабних процесів та хімічних реакцій. Властивості води навіть призвели до покращення швидкості реакції через гідрофобний ефект та покращене розділення, оскільки багато органічних речовин не розчиняються у воді.

Випадок покращеної реакції Дільса–Альдера у воді є одним із корисних прикладів, що демонструє переваги води як розчинника [4, 13]. Один недолік, який може уповільнити застосування в промисловості і ще не розглянуто, це ризик забруднення води, яке може бути дуже енергоємним з тим, щоб провести очищення [4].

Порівняння розчинників для подальшого використання наведено в таблиці 1.1.

**Таблиця 1.1 Вибір зручного до використання розчинника [3]**

| <b>Придатний</b>  | <b>Придатний до використання</b> | <b>Небажаний</b>     |
|-------------------|----------------------------------|----------------------|
| метанол           | циклогексан                      | пентан               |
| етанол            | метилциклогексан                 | гексан               |
| пропан-1-ол       | гептан                           | диізопропіловий ефір |
| пропан-2-ол       | ізооктан                         | дихлорметан          |
| бутан-1-ол        | t-бутилметиловий ефір x          | хлороформ            |
| t-бутанол         | ацетонітрил                      | бензол               |
| етилацетат        | тетрагідрофуран                  | диметилацетат        |
| isopropyl acetate | acetic acid                      | carbon tetrachloride |
| ацетон            | ксилен                           | диметокисетан        |
| метил етил кетон  | толуен                           | пірідин              |

## 1.5 Розробка безпечніших хімікатів

Хімічні продукти повинні бути розроблені таким чином, щоб впливати на їх необхідні функції, одночасно зменшуючи їх токсичність. Зведення до мінімуму токсичності при збереженні функції та ефективності можна вважати одним із найбільш складних завдань проектування безпечніших матеріалів і процесів, а

досягнення цієї мети вимагає розуміння не тільки в хімії, але й принципів токсикології та науки про навколишнє середовище.

Крім того, метою виробництва безпечних хімічних речовин (які не є канцерогенними, мутагенними і нейротоксичними) є баланс між оптимальною продуктивністю та функцією хімічного продукту, що підтверджує токсичність, а небезпека знижена до найнижчого можливого рівня. Іншими словами, застосування отрутохімікатів повинно відповідати принципам, застосуванню згідно зеленої хімії: уникати та замінювати більш токсичні скрізь, де це можливо при одночасному врахуванні їхньої ефективності [4]. Цей принцип використовувався при розробці нових інсектицидів і пестицидів, які є специфічними і токсичними лише для шкідників полів та рослинних насаджень, але розкладаються на екологічно нешкідливі речовини. Іншим прикладом є використання високотоксичних речовин на основі органічних сполук олова (Sn), які раніше використовувалися в зовнішніх лакофарбових покриттях для запобігання обростанню морськими водоростями і планктоном в морській воді. Ці органічні сполуки були замінені нетоксичним продуктом під назвою Sea-Nine. Також прикладом є розробка окиснювача-активатора у виробництві паперу, де замість хлорних відбілювачів (препарати, що пошкоджують озоновий шар), використовується перекис водню [4].

Іншим прикладом є виробництво полімерів поліфеніленсульфону (PPSU), яке в наш час широко використовується для внутрішнього дизайну літаків, а також впроваджується в підземних поїздах метро, де до використання рекомендовані негорючі матеріали. Це новий інженерний пластик, який характеризується унікальним поєднанням корисних екологічних, механічних та вогнестійких властивостей [4].

## 1.6 Дизайн для енергоефективності

Посилення занепокоєння щодо виснаження нафтової сировини та зростання споживання енергії підштовхнуло до розробки додаткових енергоефективних процедур і для пошуку відновлюваних джерел енергії; невичерпних ресурсів відповідно людському масштабу [4].

Енергетичні потреби для здійснення хімічних процесів слід визнавати за їх економічним впливом та впливом на навколишнє середовище. У 1973 році нафтова криза поклала початок розвитку кількох процесів, які враховують

енергозбереження, щоб використовувати кожен кДж енергії в процесі виробництва [4]. Невикористана енергія також може вважатися марнотратством.

Тому необхідним є проектування тих хімічних реакцій, які не передбачають високо інтенсивне використання енергії. Подолання енергетичного бар'єру хімічної реакції або вибір відповідних реагентів повинно здійснюватися з огляду на те, щоб хімічне перетворення могло відбуватися за кімнатної температури. Тобто необхідно зменшити потреби в енергії з усіма прямими та непрямыми перевагами. Проте підвищення енергетичної ефективності хімічної системи є лише частиною рішення. Потрібні альтернативні джерела енергії. Деякі з цих відновлюваних джерел енергії були визнані у виробництві біопалива, включаючи сонячну енергію (теплову та фотоелектричну), енергію вітру, геотермальну енергію, гідроенергетику та водневі паливні елементи. Зелені хіміки відіграють значну роль у цьому новому виклику. Як відомо, вони можуть створювати як енергоефективні перетворення, так і хімічні системи, які можуть бути використані для збору деяких відновлюваних природних джерел енергії [14].

Сонячна енергія є основним стійким джерелом енергії на землі та вважається альтернативою для нафти. Значні зусилля були спрямовані на проектування хімічних систем, які перетворюють сонячне випромінювання в вольтову енергію. Крім того, органічні, неорганічні та гібридні сонячні елементи окупилися завдяки їх вищій ефективності.

Основний принцип роботи цих комірок залежить від здатності матеріалу, який використовується для поглинання фотонної енергії сонячного випромінювання. Поглинання викликає утворення збудженого стану, який можна ретранслювати та генерувати в електронний струм. Одним словом побудова хімічних елементів, які можуть ефективно перетворювати світло в струм, залишаються проблемою і є ключовими для досягнення цього підходу.

Прикладом дизайну енергоефективних технологій може бути наступна ситуація. В теплицях, які опалюються за рахунок використання відпрацьованої пари з сусіднього хімічного заводу для виробництва аміаку, вирощуються помідори. При вирощуванні помідорів достатньою концентрація  $\text{CO}_2$  в повітрі для зростання цих рослин є 50%, тому надлишковий вуглекислий газ, отриманий шляхом екструзії з парникових газів, використовується як біоактиватор росту насіння помідорів [3].



## 1.7 Зменшення похідних

Непотрібні процеси отримання похідних за рахунок блокуючих груп, тимчасової модифікації фізичних/хімічних процесів захисту/зняття захисту слід зменшити або на скільки можливо уникати, оскільки подібні рішення потребують додаткових реагентів, та призводять до утворення відходів. За можливості слід використовувати біологічний синтез [3].

Прикладом може бути наступне рішення. Розроблено нековалентну захисну групу у формі співкристалу між гідрокінонами та біс-(N,N-діалкіл)терефталамідом (рис. 1.4), де цей підхід був життєздатним та успішним в промисловому процесі. Це вирішило проблему без модифікації оригінальних структур гідрокінону і зменшити як кількість відходів, так і енергію [3].

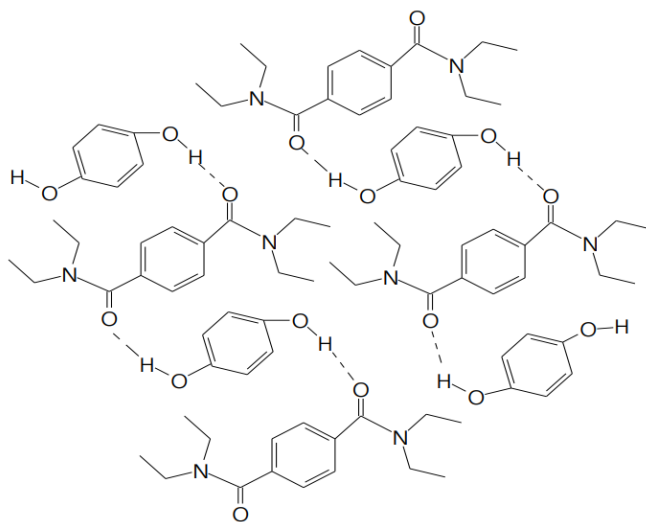


**Рисунок 1.4** Ілюструє 8 гідрокінонів, захищених нековалентними взаємодіями з біс-(N,N-діалкіл)терефталамідами [4]

## 1.8 Каталіз

Каталітичні реагенти значно ефективніші за стехіометричні реагенти. Як відомо, у багатьох випадках утворення відходів пов'язане саме з традиційним використанням стехіометричної кількості реагентів.

Для захисту навколишнього середовища принцип каталізу заохочує використання біорозкладних каталізаторів, які вказують на менше споживання енергії, уникнення використання хлорорганічних сполук і зменшення використання стічної води та енергії.

Крім того, біокаталіз є прикладом зеленої хімії, оскільки це біоміметичний підхід, заснований на використанні природних або модифікованих ферментів. Зазвичай це вказує як на пряме використання очищених ферментів, так і на їх перетворення, які здійснені живими організмами. Крім того, умови реакції при цьому досить м'які, оскільки перетворення може бути досягнуто у воді за атмосферного тиску та температури навколишнього середовища. До того ж, ферменти виявилися достатньо хімічно селективними.

Крім того, біокатализатори порівняно з каталізаторами небіологічного походження мають велику перевагу за рахунок високої швидкості реакції, меншої вартості, каталітичної вибіркості тощо, але при цьому вони є теплочутливими та низько стабільними [3].

Як приклад можна навести реакцію отримання катехолу. Класичний синтез катехолу відбувається з бензолу (невідновлювана сировина), на кількох стадіях реакції потребує складних реакцій, при яких самочинно утворюються побічні продукти. Якщо синтез провести біокаталітиком, то синтез D-глюкози (відновлювана сировина) за наявності генетично модифікованої кишкової палички виконується в одну стадію (рис. 1.5), без побічних продуктів, а виробництво є економічно вигідним [4].

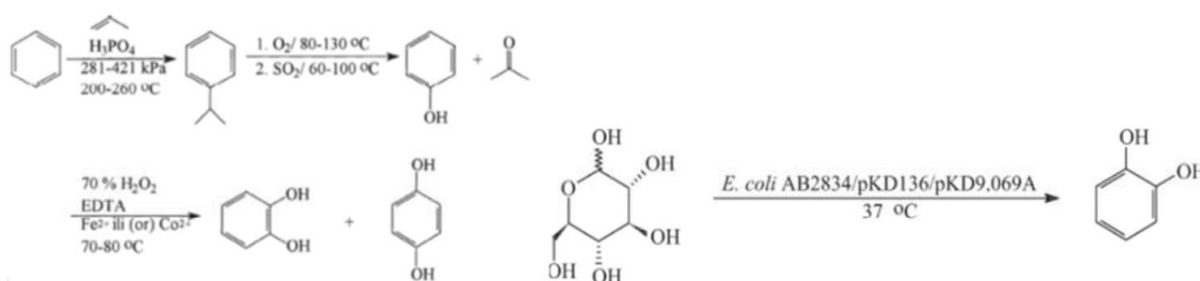


Рисунок 1.5 Синтез катехолу - класичний (ліворуч) і біокаталітичний (праворуч) [3].

## 1.9 Біодеградація

Хімічні продукти повинні бути розроблені таким чином, щоб розпадатися на нешкідливі продукти розпаду, не спричиняючи будь-яку небезпеку для навколишнього середовища. Метою є створення розкладаних хімікатів і продуктів, які після припинення своєї діяльності повинні бути здатні перетворюватися на нешкідливі продукти для навколишнього середовища [4, 15].

Наприклад, у 1950-х роках тетрапропілен-алкілбензол сульфонат (TPPS) використовувався як поверхнево-активна речовина для пральних порошків, де він в результаті незавершеної деградації накопичувався в системах водопостачання. Ситуація була настільки критичною, що призвела до того, що вода під час виходу з-під крана утворювала піну. Тому було знайдено негайне рішення замінити метильний розгалужений ланцюг TPPS лінійним вуглецевим ланцюгом.

Розробка біологічно розкладаних матеріалів і хімікатів не є легким завданням, яку постає для вирішення проблеми забруднення навколишнього середовища.

Після десятиліть наукових досліджень та збору відповідних даних було встановлено наступні закономірності. Деякі хімічні структури, такі як розгалужені ланцюги, галогеновані фрагменти, четвертинний карбон, третинні аміни та певні гетероцикли можуть мати підвищену стабільність, тому такі структури, як правило, уникають. З іншого боку, інтегруючи функціональні групи, такі як складні етери або аміді, які загально визнані ферментами, можна сприяти розробці продуктів, що розкладаються навколишнім середовищем [15].

## 1.10 Аналіз

Зелену аналітичну хімію можна визначити як використання аналітичних процедур, які надають менше відходів і є більш безпечними для навколишнього середовища та здоров'я людини [4]. Це визначення включає обидві частини реального моніторингу хімічної трансформації та екологічних недоліків в супроводі традиційного аналізу.

Метою «зеленої» аналітичної хімії є вимірювання концентрації хімічних речовин без утворення відходів. Екологічні проблеми, пов'язані з аналітичною хімією, зазвичай пов'язані з безпосередньо аналітичним процесом. Слід брати до уваги продукти, які використовуються у виробництві аналітичного обладнання.

І екологічні інженери, і екологічні хіміки, які створюють нові датчики, повинні знати про токсичність і будь-які потенційні екологічні труднощі, пов'язані з матеріалом, який вони обробляють. Наприклад, ртутні електроди часто використовують для електрохімії. Ефективним рішенням може бути заміна їх електродами на основі вуглецю, такими як нанотрубки або нановолокна [4, 16].

## 1.11 Профілактика нещасних випадків

Речовини, які використовуються в хімічному процесі, слід вибирати таким чином, щоб мінімізувати ймовірність хімічної аварії, включаючи викиди, вибухи та пожежі. Наприклад, збільшення використання надкритичного CO<sub>2</sub>, який замінює органічні розчинники (не токсичний і не вибухонебезпечний, екологічно чистий) передбачає збільшення уваги до можливих аварійних ситуацій.

Безпека визначається як контроль відомих небезпек шляхом досягнення прийняттого рівня ризику та досягається на деяких найменших рівнях використання засобів індивідуального захисту.

Відповідно до поправок до Закону про запобігання хімічним аваріям та чисте повітря 1990 року, уникнення нещасних випадків починаються з визначення небезпек [3,4]. Всілякі небезпеки, будь то токсичність, фізичні небезпеки, такі як вибухонебезпечність або займистість, і глобальні небезпеки повинні бути розглянуті в розробці технології хімічних речовин і процесів для запобігання нещасним випадкам.

Нещасний випадок має бути першим нагадуванням для наукової спільноти, оскільки багато хімікатів, що використовуються та створюють серйозні небезпеки, все ще існують, а їх слід замінити безпечнішими альтернативами, щоб запобігти аварії.

## 1.12 Використання відновлюваної сировини

Один із принципів екологічної хімії передбачає використання відновлюваної сировини там, де вона є економічно і технічно прийнятною. Наприклад, доцільно використовувати відновлювану сировину замість різних пластикових матеріалів, і в цей момент витратити відходи.

З цієї причини виробництво біорозкладаних пластикових матеріалів є актуальною тенденцією. Біорозкладана упаковка має майбутнє в харчовій промисловості. Багато факторів, включаючи політику та зміни в законодавстві, крім глобального попиту на продовольство та енергетичні ресурси, безумовно, впливає на розробку біорозкладаної упаковки [3]. За останні десять років досягнуто значного прогресу, було зроблено в процесі розробки палива, хімікатів і матеріалів з відновлюваної сировини. Для наприклад, у випадку біопластику, використання відновлюваної сировини у виробництві є позитивним та впливає

на споживання енергії та викиди CO<sub>2</sub>. Coca-Cola, на той час будучи компанією світового масштабу, виготовляє пляшки з 30% суміші поліетилену (ПЕ), проте природа американської компанії роботи використовує пляшки, виготовлені з полімерів молочної кислоти (PLA), виготовлених з молочної кислоти, отриманої шляхом ферментація декстрози, отриманої з крохмалю, найчастіше кукурудзяного [17].

### 1.13 Недоліки зеленої хімії

Основним завданням зеленої хімії є конструювання таких хімічних продуктів та процесів, які зменшують або повністю виключають використання або створення шкідливих і небезпечних речовин. Проте за відсутності суттєвого впливу «зеленої хімії» та глибокої інформації на першому місці на запити виробників продукції стоять питання часу впровадження, витрат на виробництво та ін., що негативно впливає на подальший розвиток технологій в зеленому напрямку. Точніше, перехід від старого, звичайного продукту/процесу до нового «зеленого» продукту/процесу вимагає багато часу, проектування або перепроєктування нового продукту/процесу часто досить складні та дорогі. Крім того, в деяких питаннях є відсутність єдності щодо того, що саме вважати безпечним.

На сьогодні для деяких технологій/процесів відсутні альтернативні зелені технології, часто бракує людських ресурсів і навичок. Існують також ризики переходу на екологічні продукти/процеси, які не розділені в ланцюжку постачання.

Є і інші невирішені питання. Наприклад, іонні рідини вважаються майбутнім зеленої хімії, проте все частіше піднімається питання чи повністю вони відповідають очікуванням, які на них покладають. При застосуванні 12 принципів, які описують зелені хімічні речовини, іонні рідини не виглядають як ті, що повністю відповідають властивостям чисто зелених. Хоча, як відомо, іонні рідини мало леткі через низький тиск пари, але це лише один із багатьох показників, які роблять речовину дійсно зеленою. Наприклад, це рідини на основі іонів, імідазолу та фтор-аніонів можуть бути отруйними, але не можуть потрапити в навколишнє середовище випаровування. Проблема полягає в тому, що більшість іонних рідин є розчинними у воді і через це легко потрапляють у

біосферу [18]. Існує думка, що на даному етапі широке застосування іонних рідин не очікується.

## Контрольні запитання

1. Що розуміють під поняттям біоекономіка?
2. Якими основними ідеями керуються при організації виробництва згідно напрямкам біоекономіки
3. 12 принципів зеленої хімії. Мета їх формулювання.
4. В чому полягає принципи запобігання утворенню відходів? Дайте приклади.
5. Поясніть принцип зеленої хімії – атомна економіка. В чому перспективність цього принципу?
6. В чому переваги безпечних розчинників ? Наведіть приклади екологічно безпечних розчинників.
7. Що розуміють під принципом зеленої хімії – дизайн для енергоефективності?
8. Чому для виконання принципів зеленої хімії потрібно проводити синтез зі зменшеною кількістю похідних. Які небезпеки вони несуть?
9. Що таке каталіз? Яким чином каталіз допомагає виконувати принцип зеленої хімії ?
10. Поясніть термін «біодеградація» та його зв'язок з принципами зеленої хімії.
11. В чому переваги використання відновлюваної сировини?
12. Які недоліки виникають при впровадженні принципів зеленої хімії.

## Література

1. Abdussalam-Mohammeda W. Green Chemistry: Principles, Applications, and Disadvantages. / W. Abdussalam-Mohammeda, A. A. Qasem., O. A. Errayesb // Chemical Methodologies. – 2020. – Vol. 4. – no. 4. – P.P. 408 – 423. URL: <https://doi.org/10.33945/sami/chemm.2020.4.4> (date of access: 11.05.2024).
2. Zimmerman J.B. Designing for a green chemistry future / J.B. Zimmerman / Science // 2020. – Vol. 367. – Issue 6476. – PP. 397-400. <https://doi.org/10.1126/science.aay3060> (date of access: 24.01.2020).
3. Ivanković A., Dronjić A., Bevanda A.M., Talić S. Review of 12 Principles of Green Chemistry in Practice/ A. Ivanković, A. Dronjić, A.M. Bevanda, S. Talić // Int. J. Sustain. Green Ene.– 2017. – Vol. 6.–3.– P.P. 39 – 48. doi: 10.11648/j.ijrse.20170603.12 (date of access: 04.07.2017).
4. Anastas P., Eghbali N. Green chemistry: Principles and practice / P. Anastas, N. Eghbali // Chem. Soc. Rev.– 2010.–Vol. 39.– P.P. 301–312 doi: 10.1039/B918763B (date of access: 20.11.2009).
5. Tang S.Y. The 24 Principles of Green Engineering and Green Chemistry: “IMPROVEMENTS PRODUCTIVELY” / S.Y. Tang et.al. // Green Chem. – 2008.– Vol.10. – P.P. 268-269. <https://doi.org/10.1039/B719469M> (date of access: 31.01.2008).
6. Tang S.L. Principles of green chemistry: PRODUCTIVELY / S.L. Tang, R.L. Smith, M. Poliakoff // Green Chem.. – 2005. – Vol. 7. – P.P. 761-7621. <https://doi.org/10.1039/B513020B> (date of access: 27.09.2005).
7. Sheldon R. A. Utilisation of biomass for sustainable fuels and chemicals: Molecules, methods and metrics. / R. A. Sheldon // Catal Today.– 2011.– Vol.167.– no.1. P.P. 3-13 <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.10.100> (date of access: 24.12.2011).

8. Gupta M. General aspects of 12 basic principles of green chemistry with applications / M. Gupta, S. Paul and R. Gupta // *Current Science*. – 2010. – Vol. 99. – No. 10. – PP.1341-1360 <https://www.jstor.org/stable/24069140> (date of access: 25.11. 2010)
9. Anastas, P. T. *Green Chemistry Theory and Practice*. / P. T. Anastas, J. C. Warner, //New York: Oxford University Press, 199810-55. <https://doi.org/10.1093/oso/9780198506980.001.0001> (date of access: 25.05. 2000)
10. Welton T. Solvents and sustainable chemistry / T. Welton// *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 2015 November 11, 2015, <https://doi.org/10.1098/rspa.2015.0502> (date of access: 11.11. 2015)
11. Anastas P. T. Catalysis as a foundational pillar of green chemistry.P. T./ Anastas, M. M. Kirchhoff, T. C. Williamson // *Appl Catal A: General*. – 2001. – Vol.– 221. – no.1-2. – P.P.3-13. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00793-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00793-1) (date of access: 10.12. 2001).
12. Hessel V. Sustainability of green solvents – review and perspective / V. Hessel et.al. // *Green Chemistry*. – 2022. – Vol. 24. –no 2. – P.P. 410-437 <https://doi.org/10.1039/D1GC03662A> (date of access: 03.12. 2021).
13. Herrerias C.I. Reactions of C–H Bonds in Water / Herrerias C.I. et.al. // *Chem. Rev.*. – 2007. – Vol.107. – no 6. P.P.2546–2562 <https://doi.org/10.1021/cr050980b> (date of access: 17.04. 2007).
14. Kreuder A.D. A Method for Assessing Greener Alternatives between Chemical Products Following the 12 Principles of Green Chemistry / A.D. Kreuder et.al. // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2017. – Vol. 5. – P.P. 2927–2935 <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02399> (date of access: 13.03. 2017).
15. Boethling R.S. Designing Small Molecules for Biodegradability / R.S. Boethling, E. Sommer, D. DiFiore // *Chem. Rev.*. – 2007. – Vol.107. – no 6. – P.P. 2207–2227. <https://doi.org/10.1021/cr050952t> (date of access: 27.05. 2007).
16. Keith L.H. Green Analytical Methodologies / L.H. Keith, L.U. Gron, J.L. Young // *Chem. Rev.*. –2007. – Vol.107.– no 6. –2695 –2708 <https://doi.org/10.1021/cr068359e> (date of access: 24.05. 2007).
17. Nampoothiri K. M. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research / K. M. Nampoothiri, N. R. Nair, R. P. John // *Bioresour. Technol.*. – 2010. – Vol.101. – no 22. – P.P. 8493-8501. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.092> (date of access: 10.07. 2010)
18. Schuur B. Green Solvents for Sustainable Separation Processes / B. Schuur et. al. // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. – 2019.– Vol.18. –P.P. 57-65. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.12.009> (date of access: 107.02. 2019).



## Тема 2.

# ВІД ТРАДИЦІЙНОЇ ДО ЗЕЛЕНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ



|                                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1. Стан нафтогазо-<br>видобувної та переробної<br>галузей та перспективи<br>залучення нових зелених технологій | 35 |
| 2.1.1. Проблеми нафтогазо- розвідки та видобування                                                               | 36 |
| 2.1.2. Деякі проблеми світової переробної галузі                                                                 | 43 |
| 2.1.3. Сучасний стан і перспективи нафтопереробного<br>ринку                                                     | 49 |
| 2.1.4. Зелені хімічні технології нафтопереробки                                                                  | 53 |
| 2.2. Сучасна енергетика та її основні принципи                                                                   |    |
| Роль відновлюваних ресурсів                                                                                      | 56 |
| 2.2.1. Відновлювана енергія                                                                                      | 59 |
| 2.2.2 Воднева енергетика                                                                                         | 61 |
| Контрольні запитання                                                                                             | 72 |
| Література                                                                                                       | 72 |



## Тема 2. ВІД ТРАДИЦІЙНОЇ ДО ЗЕЛЕНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ

### Лекції 3-4

#### Вступ

Необхідність практичного впровадження принципів концепції сталого (збалансованого) розвитку була проголошена на Конференції ООН з навколишнього середовища і розвитку (Ріо – 92), яка ухвалила «Порядок денний на ХХІ століття», рис. 2.1. Розділ 8. «Порядку денного...» містить звернення до країн: прийняти національні стратегії сталого розвитку (НССР), які повинні розроблятися на основі різних секторальних економічних, соціальних і екологічних програм і планів, які реалізуються в країні, та забезпечувати їх узгодженість.

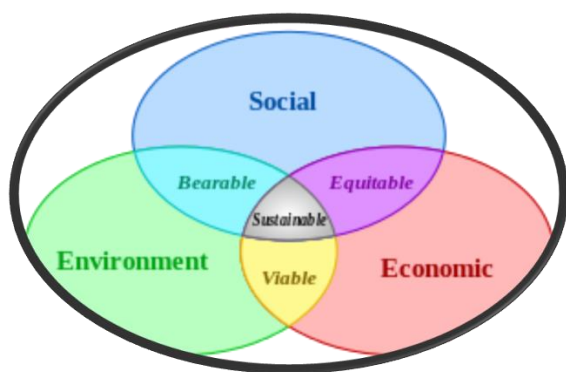
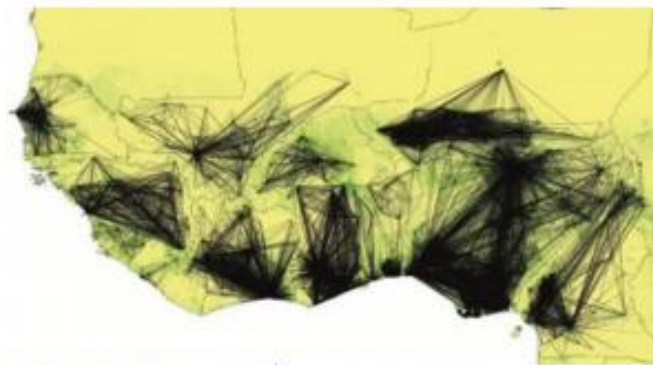


Рисунок 2.1. Схема парадигми сталого розвитку як балансу суспільних, економічних та чинників оточуючого середовища

Учасники Всесвітньої зустрічі на вищому рівні зі сталого розвитку (4 вересня 2002 р. Йоганнесбург, Південна Африка) прийняли план виконання рішень. Всі зусилля передбачалось направити на інтеграцію трьох складових сталого розвитку: економічного зростання, соціального розвитку і охорони та збереження навколишнього середовища. Учасники саміту в Йоганнесбурзі сформулювали завдання для усіх країн світу не тільки розробити національні стратегії сталого розвитку, але також розпочати їх здійснення до 2005 року. Враховуючі недоліки зазначеного підходу на наступному саміті ООН (Rio de Janeiro, Brazil 2022 June 2012) було зроблено ряд важливих кроків. Наведемо Резолюцію, прийняту Генеральною Асамблеєю ООН 27 липня 2012 року. У частині IV. Інституціональні рамки сталого розвитку, підрозділ В. Технології п. 269 вказано на важливість передачі технологій фінансування, доступу до інформації та прав інтелектуальної власності країнам, що розвиваються. В першу чергу в ньому міститься заклик розширювати, полегшувати і фінансувати доступ

до екологічно безпечних технологій й відповідним технічним ноухау, а також їх розробку, поширення і передачу, особливо країнам, що розвиваються, на сприятливих умовах.

У пункті 271 наголошується на важливості доступу всіх країн до екологічно безпечних технологій, нових знань, ноухау і досвіду, а також співпраці в області нових технологій, досліджень та розробок: необхідності вивчити шляхи надання країнам, що розвиваються, розширеного доступу до екологічно безпечних технологій. Як у власних країнах, так і в рамках міжнародного співробітництва *необхідно заохочувати інвестиції в науку, інноваційну діяльність і технології в інтересах сталого розвитку*, рис. 2.2.



Source: Wesolowski et al. (2014).<sup>1</sup>

Рисунок 2.2. Приклад використання інновацій для проведення досліджень у важкодоступних регіонах Африки щодо мобільності населення на основі даних провайдерів стільникового зв'язку.

За результатами форуму зі сталого розвитку у 2015 році було прийнято багато важливих рішень. Хоча людство вступило в епоху турбулентності протягом останнього десятиліття, виконання завдань сталого розвитку розвиненими країнами продовжується.

**Парадигма «зеленої економіки».** Сьогодні багато країн, враховуючи недоліки глобалізаційних процесів, активно шукають нові моделі подальшого розвитку. Запропонована концепція «зеленої економіки», тобто економічна система, яка спрямована на зростання добробуту суспільства і соціальних гарантій та одночасно на зменшення екологічних ризиків і дефіцитів.

На думку М. Кеннет[1], тільки «зелена» економіка здатна стабілізувати економічні системи і збалансувати інтереси людини, природи і ефективного використання ресурсів.

Напрямок зеленої економіки сформований за останні два десятиліття, згідно з яким економіка є залежним компонентом природного середовища, в якому вона існує і є його частиною.

*Теорія зеленої економіки базується на 3 аксіомах:*

неможливо нескінченно розширювати сферу впливу в обмеженому просторі;

неможливо вимагати задоволення нескінченно зростаючих потреб в умовах обмеженості ресурсів;

все на поверхні Землі є взаємопов'язаним.

«Зелена економіка» виходить з теорії Р. Голдсмита (2005) про обмеження асиміляційної здатності навколишнього середовища і необхідності перегляду поглядів на економіку в цілому. Таким чином, новий підхід до моделювання в економіці полягає в її синхронізації з природними процесами.

*Зелені економісти вважають економічне зростання непорозумінням, тому що воно суперечить першій аксіомі. «Ростизм» (Growthism), вважають прихильники зеленої економіки, порушує діяльність екосистеми. Вони пропонують встановити податок Тобіна у розмірі 1% від усіх міжнародних торгових угод, для того, щоб направляти зібрані кошти бідним країнам з метою гальмування диференціації між розвиненими і не дуже розвиненими країнами, котра посилюється.*

*Крім цього, пропонують використовувати категорію «природний капітал» (Natural capital) замість категорії «природні ресурси», котра свідчить про пасивну роль природи в економіці.*

*Після світової кризи 2009 року світова економіка знаходиться в зоні невизначеності щодо подальшого вектора розвитку. Крім того, невизначеність посилює: зміна клімату; зростання цін на базові продовольчі товари; погіршення біорізноманіття і поставок екосистемних послуг; падіння доступності водних ресурсів; зростання кількості техногенних аварій тощо*

*Незважаючи на успіхи і досягнення світової економіки, потребується все більш значна кількість ресурсів, що виходить за межі можливостей нашої планети. Якщо потреби людства до планети продовжуватиме зростати такими темпами, то до 2030 року знадобиться еквівалент двох планет для підтримки сучасної життєдіяльності, а до 2050 року – 2,8 планети [2].*

Концепція «зеленої економіки» не може замінити концепцію сталого розвитку, однак ця оперативна політична програма сприятиме появі нових джерел економічного зростання, сумісних з екосистемами, що мають здатність

до відновлювання через створення необхідних умов для інновацій, інвестицій і конкуренції.

Вона містить ряд заходів, які включають економічні й неекономічні методи, а саме:

- вартісна оцінка природних ресурсів, ціноутворення, які відповідають принципам сталого розвитку;
- державна інвестиційна політика, що спрямована на підтримку розвитку «зелених» технологій, інфраструктури, природного капіталу для відновлювання і збільшення його обсягів;
- відмова від екологічних неефективних субсидій, які необхідні для нестійкої економічної діяльності (сільське господарство, енергетика, риболовство, лісне \*і водне господарства);
- державні закупки, які заохочують виробництво екологічної продукції, і застосування відповідних принципам сталого розвитку методів виробництва;
- реформування систем «екологічного» оподаткування, що передбачає зміщення акценту з податку на робочу силу в бік податків із забруднення;
- усунення торговельних бар'єрів на шляху екологічних товарів і послуг;
- цільова державна підтримка НІОКР, пов'язана із створенням екологічно чистих технологій.

Є небезпека від застосування екологічних стандартів, які можуть призвести до нової форми протекціонізму. Прикладом може слугувати коректуючий прикордонний вуглеводний податок, який вводиться для товарів, що імпортуються з країн з менш жорсткими законодавчими вимогами до викидів парникових газів. Основними ініціаторами впровадження цього податку виступають США і країни ЄС. Крім того з 2007 року у Великій Британії, а в останні роки і в країнах Європи, США, Японії *застосовується практика вуглеводного маркування* продовольчих та інших товарів з позначкою кількості (у грамах) викидів парникових газів при виробництві й транспортуванні одиниці таких товарів.

Масштаби реалізації продукції з вуглеводним маркуванням у Великій Британії в 2010 році перевищили обсяги реалізації продукції з органічним маркуванням (2 млрд. фунтів стерлінгів проти 1,5 млрд. відповідно).

Сьогодні масштаби світового виробництва «зеленої продукції» незначні. Вартість виробленої продукції і послуг цієї галузі виробництва у 2010 році оцінювалися в 2 трлн. дол. США, або 2,7% світового ВВП, прибуток – в 530 млрд. дол. США, зайнятість – в межах 10 мільйонів чоловік. Однак, у США

«зелена економіка» виробляє продукції і послуг понад 600 млрд. дол. США (4,2% ВВП), зайнятість оцінюється в 3 млн. чоловік; у Японії – 3,4% ВВП і майже 1,5 млн. чоловік відповідно; в країнах ЄС – 2,5% сукупного ВВП і понад 3,4 млн. чоловік.

При цьому в окремих країнах ЄС наведені показники у цілому вище: у Німеччині – близько 4,8% і світове лідерство з експорту екологічних чистих товарів і послуг, зокрема, понад 12% світової торгівлі обладнанням із збереження клімату; у Великої Британії, яка є світовим лідером у частці «зеленої» галузі у ВВП – 8,8% або 240 млрд. дол. США, частка в експорті складає 5%, зайнятість – 3%.

**Обмеженість доступу до енергоресурсів та уроки минулих екологічних проблем.** Важлива частка проблем сучасного суспільства на шляху до сталого розвитку та зеленої, циркулярної економік пов'язана із обмеженим доступом до енергетичних ресурсів у світі. Це здається неможливим, однак третина населення світу не має доступу до електроенергії, тоді як 20% населення розвинутих країн використовують 80% світового виробництва енергії[3].

Наступною тенденцією останніх років є домінування викопних палив у енергетиці країн, що розвиваються порівняно із країнами глобальної півночі. Останні приклали багато зусиль, щоб знизити викиди парникових газів. Дуже швидке зростання попиту в країнах, що розвиваються, підкреслює необхідність розвитку відновлюваних джерел енергії. В Україні повільно відбувається трансформація енергетичної галузі радянської системи у сучасну енергетику з розвиненою відновлюваною енергією.

Історично, нафтопереробна галузь вже має досвід роботи в умовах запровадження суворих обмежень. Причиною є прямі причинно-наслідкові залежності, виявлені, наприклад, стосовно антидетонаційної присадки для моторних палив — тетраетилсвинцю. Знадобилося понад пів сторіччя, щоб у 1972 році Американське агентство із запобігання забруднення навколишнього середовища ввело заборону на її використання.

Київський протокол, прийнятий у 1997 році як перший додаток до Рамкової Конвенції Об'єднаних Націй з Зміни Клімату, передбачав впровадження національних програм із зменшення викидів парникових газів. Нафтогазопереробна та нафтогазовидобувна галузі є одними з найбільших джерел викидів парникових газів. *Нафтопереробна галузь є відповідальною за приблизно 5,5% від загальної штучної емісії діоксиду вуглецю*, однак рух до більш чистого палива буде скоріше збільшувати(!), ніж зменшувати емісію CO<sub>2</sub>.

Як це пояснити? Відомо, що ЄС та США продовжують розвивати підходи і програми щодо виробництва все більш чистого палива, в тому числі зі зменшеним вмістом сірки та ароматики у транспортних паливах. В Європі нові специфікації суворо обмежують вміст сірки до 0,5 %. При досягненні цього рівня збільшується вартість і зменшується попит на палива з високим вмістом сірки.

Один з небагатьох доступних варіантів підтримки паливного балансу, наприклад, для Європи — це трансформувати такі важкі палива в більш легкі компоненти за допомогою процесів крекінгу та гідрокрекінгу. Ці процеси є дуже енерго- та капіталоемними. В той же час, Європейські нафтопереробники вимушені обмежувати емісію CO<sub>2</sub>, як результат прийнятого країнами Європи “*Протоколу Кіото*”. Отже, виробництво чистішого палива, що потребує більших енергетичних затрат і має результатом більшу емісію CO<sub>2</sub>, знаходиться в прямому конфлікті з очікуванням и обмеженнями на викиди CO<sub>2</sub>.

Зазначені вище зміни, а також «Поправки до закону про чисте повітря» 1990 року у США, введення нових специфікацій на моторні палива — етапи одного процесу на шляху до екологічно чистих на нешкідливих «зелених» палив що \*триває у всьому світі і він визначає основні тенденції розвитку технологій нафтопереробки на найближчу перспективу.

Внесок вуглеводневих палив у сучасній енергетичній галузі світу залишається дуже значним. Вуглеводні як сировина зберігають своє значення для нафто- та вугле- хімії при виробництві полімерів та інших цінних продуктів. Отже, розвиток цієї галузі відбувається і буде відбуватися багатовекторно. Проілюструємо одну із тенденцій цитатою:

*Прагнення світової громадськості до екологічно нешкідливих палив змушує нафтопереробників інвестувати в технології перетворення нафти все гіршої якості у високоякісні моторні палива*

*T.E. Свеймі, Shaw Stone & Webster*

Цитата відображає загальні світові тенденції до виснаження вичерпних ресурсів нафти та газу високої якості. Треба розуміти, що заміна викопних палив — тривалий процес, тому неправильним буде не враховувати та не розглядати проблеми та відомі шляхи їх розв’язку у даній сфері, в тому числі ті, що враховують принципи сталого розвитку та зелених технологій.

## 2.1. Стан нафтогазо- видобувної та переробної галузей та перспективи залучення нових зелених технологій

Викопне паливо та ядерна енергія є провідними джерелами енергії в багатьох країнах. Використання викопного палива зросло майже вдвічі з 630000 до 121000 ТВт·год, а споживання вугілля та природного газу також зросло в 1973–2010 роках. Слід відзначити, що використання ядерної енергії є значно нижчим, ніж використання викопного палива (приблизно 84 000 ТВт·год у 2010 році).

Ситуація дуже поступово змінюється на краще сьогодні. За даними Адміністрації Енергетичної Інформації США загальний видобуток нафти та інших рідких енергоносіїв у світі стабільно тримається на рівні приблизно 100 млн. барелів/день останні 5 років [4]. Стабільність не означає відсутність проблем. Наприклад, офіційні дані свідчать про поступове збільшення викидів CO<sub>2</sub> у світі внаслідок використання нафти. Проте, зменшення споживання вугілля є достатньо суттєвим з 2023 року та загальний світовий баланс з 2023 року є позитивним (Табл. 2.1). Відбувається повільний перехід на електротранспорт, однак і сьогодні значний внесок дають викиди двигунів внутрішнього згоряння від автотранспорту.

Спочивати на лаврах ще рано. Паливно-енергетичний комплекс здійснює один з найбільш потужних впливів на оточуюче середовище. Його модернізація та трансформація є вкрай важливою для забезпеченого майбутнього наступних поколінь.

Принципи зеленої, циркулярної економіки, сталого розвитку мають змінити екстенсивні підходи використання природних ресурсів для розвитку суспільства. Сьогодні колосальні зусилля вкладаються у розвиток енерготехнологій на основі відновлюваних ресурсів. Як відомо, розвинені країни мають чіткі стратегії по заміні вугілля, нафти та газу на відновлювані ресурси сонячної енергії, вітра, води тощо у найближчі 50 років. ЄС є одним із світових лідерів у даному напрямку.

**Таблиця 2.1.** Річна емісія CO<sub>2</sub> в результаті згоряння палив (млн. тон)

|                            | 2022  | 2023  | 2024F |
|----------------------------|-------|-------|-------|
| Нафта та інші рідкі палива | 2,249 | 2,259 | 2,270 |
| Природний газ              | 1,742 | 1,759 | 1,773 |
| Вугілля                    | 939   | 780   | 736   |
| Загальна енергія           | 4,941 | 4,810 | 4,789 |

Сьогодні провідне місце у економіці більшості країн займають вичерпні ресурси, що створили проблему обмеженості наявних запасів та кризових явищ, з цим пов'язаних. Для сучасного суспільства є характерною постійна експансія для залучення нових ресурсів та територій. З цієї точки зору, людство як «конкістадори» сучасності не без підстав з надією дивиться у майбутнє, коли стане можливим освоєння мінеральних ресурсів планет та інших об'єктів Сонячної системи. Екстенсивний характер експлуатації видобування нафти та газу проявляється також в тому, що необхідно постійно забезпечувати випередження результатів геологічної розвідки по введенню у розробку нових родовищ порівняно із завершенням експлуатації вже існуючих.

### 2.1.1. Проблеми нафтогазо- розвідки та видобування

Ситуація з запасами вугілля глобально є більш обнадійливою, однак нафта та газ неоднорідно розповсюджені у світі, коли декілька країн володіють переважною більшістю світових запасів. Відомі декілька інших типових проблем в цій сфері. Наприклад, геологам доводиться направляти свої пошуки у все більш важкодоступні місця, що залягають на більшій глибині земних надр, потребують залучення все більш складних та інтелектуальних технологій. Побоювання глобальної кризи на фоні невтішних прогнозів розвіданих запасів енергоресурсів тривожать людство останні 100 років.

Одним з фронтів боротьби за нові запаси нафти та газу є так званий континентальний шельф — зона підвищеного осадконакопичення на межі континентальної та океанічної земної кори. Потужність накопичених осадових порід в цій зоні сягає 10 кілометрів та більше. Не дивно, що морський видобуток нафти відомий вже близько 150 років, тобто з самого початку активної



експлуатації нафтогазових родовищ по всьому світу. Перші технології підводного буріння свердловин були впроваджені для розробки морських глибин до десяти метрів на території сучасного Азербайджану. З того часу економічне зростання галузі досягалося екстенсивно за рахунок залучення до розробки родовищ з аналогічними параметрами залягання по всьому світі, однак розвиток технологій морського буріння надав можливості якісно нових рішень, коли в експлуатацію поступово залучалися розвідані родовища на глибині спочатку до сотні метрів, а потім і більше. В кінці 70х беруть початок технології інтелектуальних свердловин та морських платформ, коли глибини морського дна від 300 метрів до 1000 метрів поступово ставали технологічно доступними. Технології розгалужених, кущових свердловин та горизонтальних свердловин також забезпечили економічну доцільність експлуатації родовищ глибокого залягання.

Наразі науково-технічний прогрес розвивається випереджальними темпами в галузі разом із активним залученням альтернативних природних енергоносіїв. Це дозволяє зберігати рівень видобутку вищим за потреби споживачів у світі. Однак така ситуація не є вічною тому майбутнє за відновлюваною енергетикою.

**Газові гідрати.** Прикладом подальших напрямків експансії щодо видобування вичерпних ресурсів є залучення принципово нових джерел вуглеводнів у експлуатацію. Так, використання газових гідратів (клатратів) становить значний інтерес. Ці сполуки включення молекул метану, етану, пропану тощо у порожнинах елементарної комірки структури льоду є дуже зручними контейнерами для зберігання молекул вуглеводнів у конденсованому стані (Рис. 2.3) Однак важкодоступність природних джерел залягання цих ресурсів суттєво обмежує можливості видобутку. Такими зонами накопичення є ділянки дна Світового океану на глибині від 800 метрів, а також важкодоступні території за Полярним колом. Газові гідрати Чорного моря активно досліджуються в Україні. Відомі випадки експлуатації родовищ у світі (за полярним колом — Месояхське родовище, 50і XX сторіччя, СРСР, аналогічно на Алясці (США), більш сучасні спроби експлуатації родовищ на глибині близько 1000 м в Японії). Однак всі відомі нам випадки



Рисунок 2.3. Горіння льодової брили газового гідрату

видобутку газових гідратів носять епізодичний та експериментальний характер.

Підтверджена гідратоносність лише двох родовищ природних гідратів, що представляють найбільший інтерес з погляду промислового освоєння: Маллік — в дельті річки Макензі на північному заході Канади, і Нанкай — на шельфі Японії

**Бітуми та горючі сланці.** Більш доступними альтернативними ресурсами вуглеводнів є бітумінозні піски та горючі сланці. Однак велика кількість небезпечних домішок (асфальтени, важкі метали) роблять такі проєкти дуже проблемними з екологічної точки зору. Тим не менш, у світі відомі технології та проводиться інтенсивний видобуток з бітумінозних пісків у Канадських провінціях Атабаска та Альберти, озеро Оріноко (Венесуела). Переваги поверхневого залягання частково компенсують ризики та затрати на підтримку безпеки виробництва для оточуючого середовища в умовах практично повного циклу від експлуатації до переробки так званих важких нафтових залишків у Канаді. Залежно від кон'юнктури світового ринку нафти НПЗ США і сьогодні експлуатує альтернативні проєкти щодо розчинення природних бітумів на зрідженому вуглеводневому розчиннику та направлення їх трубопроводами до найбільш потужної у США агломерації нафтопереробних заводів Мексиканської затоки.

Розробки горючих сланців також становлять небезпеку в силу зазначених вище причин. Найбільші родовища зосереджені і США. Активне використання технологій гідравлічного розриву пластів, а також термічних методів впливу дозволило США знову захопити лідерство у видобутку нафти (Рис. 2.4) [5]. Зазначимо, Українські родовища є потенційно цікавими та перспективними. Декілька світових нафтогазових гігантів виявили інтерес та залучалися до розробки цих ресурсів в Україні.

**Проблеми підвищення нафтовіддачі.** Ще одною проблемою, в тому числі на теренах України, є виснаження основних запасів нафти і



Рисунок 2.4. Історія видобутку нафти в США. Без сланцевої нафти видобуток нафти в США склав би близько 4000 барелів нафти на добу. Видобуток сланцевої нафти досяг майже 9000 барелів нафти на добу. Він знову становить майже 8000 барелів на добу після уповільнення через COVID-19.

газу внаслідок тривалої експлуатації родовищ. В даному випадку викачування нафти та газу стає можливим тільки за рахунок використання методів підвищення нафтовіддачі (МПН). У зв'язку з тим, що нафта або газ утримуються капілярними силами у порах гірських порід, таких як вапняки та пісковики, видобуток не більше 10, іноді 30% нафти/газу стає можливим тільки за рахунок різниці між пластовим та атмосферним тиском. Сьогодні коефіцієнт видобування нафти (КВН) складає в середньому в світі близько 35 %, зокрема, в Ірані — 10–35 %, Саудівській Аравії — подекуди 60 %, Норвегії — 50 %. В окремих випадках при вдалому поєднанні декількох факторів він може досягти 70%.

Наступним після самочинного фонтанування нафти, виділення газу з свердловини етапом експлуатації родовища є заводнення родовищ або газліфт (закачування води, газів). У сітці свердловин родовища обирають певну кількість свердловин, що працюють у режимі закачування води/газу, підтримуючи високий пластовий тиск всередині. Однак на певному етапі розробки родовища закачування води вже не є дієвим засобом. Тоді залучення так званих третинних МПН дозволяє в подальшому підтримувати видобуток. До таких технологій, зазвичай, не відносять гідравлічний розрив пласта, використання інтелектуальних свердловин. Однак, залежно від геологічних умов можуть використовуватися хімічні технології лужної/кислотної обробки присвердловинної зони, розчинів полімерів та ПАР тощо. Актуальним та привабливим з точки зору зменшення промислових викидів CO<sub>2</sub> є закачування в пласт цього газу, що має і свої недоліки. Важливою проблемою є те, що видобування більше 50% від доведених запасів залишається дуже складним завданням на сучасному етапі розвитку технологій. Для України виснаженість означає, що багато свердловин знаходяться в законсервованому стані, щоб за сприятливих умов на ринку, відкриття нових МПН, економічній кон'юнктурі здійснити спроби подальшого видобутку (Рис. 2.5) **[Помилка! Закладку не визначено.]**.

**Закачування CO<sub>2</sub> як МПН з екологічними перевагами.** Роботи щодо закачування CO<sub>2</sub> для підвищення нафтовіддачі пластів носять довготерміновий характер, і більшість проектів реалізується протягом 10 років. Очікуваний додатковий об'єм видобутку нафти від їх впровадження складає 71,7% від первісних геологічних запасів

Створенню інфраструктури із закачування CO<sub>2</sub> в деяких регіонах США сприяло прийняття урядом США у 1980 р “Закону про податок на надприбутки на нафту”. Згідно з цим законом при видобутку нафти за звичайною технологією

податок на прибуток був визначений у розмірі 70 %, однак при видобутку нафти із застосуванням деяких МПН, в том числі закачування  $\text{CO}_2$ , податок складав 30 %. Цей закон надав поштовх створенню відповідної інфраструктури в цих штатах.

Очікуваний приріст КВН в результаті закачування  $\text{CO}_2$  може коливатися в межах 52,5% вихідних запасів нафти в пласті в залежності від об'єму закачування діоксиду вуглецю, характеристик пласта і методів закачування. В 1992 р. лише в США активно реалізувалося 45 проєктів змішаного витіснення за рахунок закачування  $\text{CO}_2$ .

Процеси його закачування в однаковій мірі досліджувались як у піщаних, так і в карбонатних колекторах. Додатковий видобуток нафти в 1992 р. склав 22,6 тис.  $\text{м}^3/\text{добу}$  при середніх затратах  $\text{CO}_2$ , що дорівнювали  $3000 \text{ м}^3/\text{м}^3$  додатково видобутої нафти. На більшості родовищ, де реалізується закачування  $\text{CO}_2$ , ефект перевищив очікуваний. Закачування може бути ефективним, якщо недорогий  $\text{CO}_2$  доступний в необхідних об'ємах для нагнітання.

Для багатьох піщаних колекторів в Північному морі з пластовими тисками 2022 МПа закачування  $\text{CO}_2$  забезпечує необхідну змішуваність з пластовою нафтою. Умови змішуваності в процесах витіснення нафти іншими газами, такими як азот чи димові (топкові гази), створюються лише при пластових тисках не більше 2629 МПа. Густина  $\text{CO}_2$  в пластових умовах складає  $400700 \text{ кг}/\text{м}^3$ , що набагато вище густини метану чи азоту. При тиску 0,1 МПа густина  $\text{CO}_2$  така, що він виявляє властивості газу, а при пластових тисках – властивості рідини.

Ефективність процесів незмішаного чи нового підходу: змішаного витіснення нафти  $\text{CO}_2$  пояснюється дією і багатьох інших сприятливих факторів:

- здатністю  $\text{CO}_2$  випарювати вуглеводневі компоненти в збагачену діоксидом вуглецю рухливу фазу;
- зменшенням густини нафти в результаті розчинення в ній  $\text{CO}_2$ ;
- “розбуханням” нафти в результаті розчинення в ній  $\text{CO}_2$ ;

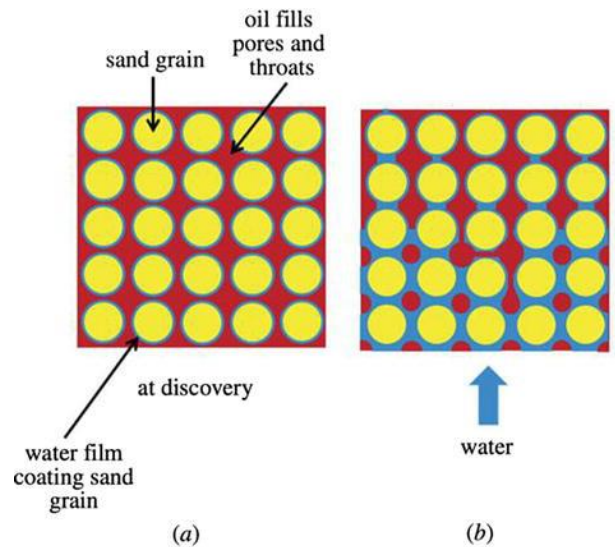


Рисунок 2.5. Збільшений вигляд продуктивного горизонту з породою колектором (зерна пісковику), плівкою води на їх поверхні та нафтою, що заповнює порожнини до проведення заводнення (а), після проведення заводнення (b).

- зменшенням міжфазного натягу на контакті нафта – вода при наявності  $\text{CO}_2$  у фазах;

- збільшенням проникності гірських порід, що містять карбонати, внаслідок хімічних реакцій їх з  $\text{CO}_2$ ; при цьому проникність піщаників може збільшитись на 515%, карбонатів і доломітів – на 675%.

Звісно, проблематика енергетичної галузі не обмежена зазначеними вище питаннями. Маємо суттєві проблеми щодо сировини для атомної енергетики тощо. Основна риса цих проблем — це їх велика капітало та ресурсоемність внаслідок гігантських масштабів видобутку, а також високий рівень залучення інновацій, де вони дуже часто проходять «обкатку» перед тим, як увійти у інші сфери діяльності людства. Відповідно, ускладненість доступу до енергоресурсів з часом окрім інших чинників збільшує вартість традиційних викопних палив та енергоресурсів. Окрім того, стимулює науковотехнічний розвиток, бо технології видобутку нафти та газу, що нещодавно стали нормою на глибині 3 км та більше, є можливими завдяки значному технологічному стрибку в цій галузі за останні 50 років.

Важливо відзначити існуючий простір для інновацій. Збільшення ефективності видобутку загалом економічно та екологічно доцільно. Однак відомо, що незважаючи на десятиліття зусиль та розробок, сьогодні КВН більше залежний від геологічних параметрів продуктивного горизонту, ніж від залучених технологій покращення видобутку, а внесок МПН у загальному видобутку не перевищує 4%[Помилка! Закладку не визначено.].

**Приклади зелених технологій, сталого розвитку та іновацій.** Серед зелених хімічних технологій в цій сфері можна виділити використання ресурсів виснажених пластів родовищ, нафтогазових басейнів як ємності для завантаження відходів, в тому числі хімічних виробництв, викидів  $\text{CO}_2$ , що утворюються внаслідок згоряння палива тощо. Зменшення тиску на оточуюче середовище може бути досить значним. Однак невирішеною до цього часу є проблема віддаленості основної індустріальної бази від природних нафтогазових басейнів. Тому досягнуті успіхи є досить обмеженими.

Серед МПН можна знайти інші приклади зелених технологій. Значне розповсюдження отримали мікробні біотехнології як метод МПН на основі відновлюваних ресурсів. Показано, що закачування у пласт поживного середовища для анаеробних мікроорганізмів разом з їх культурами є повноцінним інструментом підвищення нафтовіддачі за рахунок газових

продуктів метаболізму. Використовувати побутові відходи як поживне середовище для мікроорганізмів має ряд беззаперечних переваг.

Заходи для сталого видобутку та експлуатації нафтогазових родовищ добре описані в довіднику «The petroleum engineering handbook: sustainable operations» [6]. Вплив на екосистеми від них є дуже значним. Негативний характер має вплив сейсмічних методів нафтогазорозвідки, особливо на дику природу на суші, морського шельфу. Наведений перелік складається з таких груп заходів: публічні слухання(а); ресурси рослинні/деревини (б); дика природа на суші (в); рибні ресурси (г); менеджмент операцій з сейсмічними методами (д); ризики (е).

На підставі вивчення даних багатьох досліджень на World Future energy Summit (Дубай, квітень 2024 р.) сформульовано заходи для сталого розвитку нафтогазовидобувної галузі в світі. Більшість з них концентровано на підвищенні ефективності операцій в галузі. Наприклад, McKinsey в 2023 р. оцінила розрив у продуктивності нафтогазової галузі в 200 мільярдів доларів: в середньому морські платформи працюють лише на 77% від максимального виробничого потенціалу. Правильно реалізовані системи й інструменти аналізу даних можуть подолати операційну складність нафтогазових операцій, швидко окупити початкові інвестиції в 30-50 разів і зменшити вплив на навколишнє середовище шляхом зменшення відходів, аварій і вузьких місць.

Які заходи запропоновано? Ось які:

1. Зменшення використання прісної води. Сотні мільйонів барелів води використовуються щодня, і в той час як глобальній нафтогазовій промисловості наразі вдається переробити переважну більшість цієї води (між 80-95%), компанії переглядають процес видобутку, щоб скоротити кількість прісної води.

2. Роботи з рециркуляції води. Компанії все частіше прагнуть використовувати 100% непитну воду шляхом вдосконалення методів фільтраційного окиснення, а також передових рішень для обробки води без хімічних речовин для нейтралізації бактеріальних забруднювачів, таких як сульфатвідновлювальні та залізоокислювальні бактерії.

3. Зменшення витоків метану. Пошук способів зменшення витоків метану є економічно ефективною можливістю для галузі.

4. Переробка відпрацьованого масла. Більше компаній використовують невеликі установки мікрорафінації відпрацьованого масла, які перетворюють відпрацьоване масло на дизельне паливо. Цей підхід не тільки забезпечує паливо для поточних операцій, але й є відносно недорогою альтернативою більш традиційним методам утилізації нафти.



5. Оптимізація/вдосконалення процесів. Навіть інновації, які спеціально не роблять переробку нафти та газу екологічнішою та чистішою, все одно можуть допомогти підвищити загальну стійкість галузі, забезпечуючи більш економічні процеси. Наприклад, нова ультразвукова технологія дозволяє компаніям створювати 3D-зображення внутрішньої частини нафтових свердловин, що дозволяє їм приймати більш обґрунтовані та економічно ефективні рішення щодо виробництва.

6. Створення цифрових нафтових родовищ. Прискорені темпи цифровізації нафтогазової промисловості дозволили створити «цифрове родовище нафти», процес, який починає набувати все більшого значення.

7. Більше отримання та використання відновлюваної енергії. Хоча багато нафтогазових компаній прагнуть знизити викиди, стільки ж також прагнуть диверсифікуватися на ринок відновлюваних джерел енергії. На початку 2018 року BP заявила, що 0,5 мільярда доларів свого фонду капітальних інвестицій буде спрямовано на чисту енергію, а нещодавно компанія придбала частку в найбільшому в Європі виробнику сонячної енергії на суму 200 мільйонів доларів.

Отже, потужність паливно-енергетичної галузі в світі — це тонкий баланс між попитом, видобутком, наявними та розвіданими резервами основних природних енергоносіїв. Ми не враховуємо зараз використання природних енергоносіїв (нафти, газу, вугілля) як цінної сировини для нафтохімічної промисловості, продукти виробництва якої більшістю не мають стосунок до енергетики. Принципи використання продуктів нафтохімії залишимо поза увагою внаслідок обмеженості курсу.

### 2.1.2. Деякі проблеми світової переробної галузі

Зміна ринкового попиту та посилення екологічних норм змушують нафтопереробну промисловість перейти на сировину гіршої якості та змінити конфігурацію виробничих процесів, одночасно зменшуючи викиди. Проте продавці та покупці не знають про вуглецевий слід окремих ринків, і кожна сира нафта має різні специфікації та переробляється на різних ринках призначення. Показано, що глобальна інтенсивність викидів вуглецю в нафтопереробці на рівні країни та на рівні нафти становить 13,9–62,1 кг CO<sub>2</sub>-еквіваленту (CO<sub>2</sub>e) на барель і 10,1–72,1 кг CO<sub>2</sub>e на барель, відповідно, із середньозваженим за обсягом 40,7 кг

CO<sub>2</sub>e на барель (еквівалент 7,3 g CO<sub>2</sub>e МДж<sup>-1</sup>) і споживання енергії 606 МДж на барель. При використанні висхідного інженерного моделювання нафтопереробного заводу для сирової нафти, яка становить 93% світового обсягу переробки 2015 року. На основі прогнозованого споживання нафти за сценаріїв 2 °C галузь може заощадити 56–79 Gt CO<sub>2</sub>e до 2100, орієнтуючись на первинні джерела викидів. Наведені результати дозволяють надати рекомендації щодо вибору схеми нафтопереробки з урахуванням клімату та майбутніх інвестицій у технології зменшення викидів [7].

Зазначимо, що визначення складності схеми переробки на конкретному НПЗ у порівнянні з іншими становило складну проблему. Загальновизнаним її розв'язком є розроблена В. Нельсоном *шкала коефіцієнтів складності нафтопереробних процесів*. У рамках схеми Нельсона капіталовкладення на будівництво кожної великої одиниці устаткування були віднесені до відповідної величини установки перегонки сирової нафти, складність якої приймалася за одиницю. Всім іншим установкам привласнювалися коефіцієнти, у залежності від їхньої складності і вартості. Наприклад, НПЗ з установкою каталітичного крекінгу мала коефіцієнт, рівний 4,0, тобто вона була в чотири рази складніше, ніж установка для перегонки сирової нафти при тій же продуктивності (**Рис. 2.6**).

Для перегонки сирової нафти величина складності дорівнює 1,0. Щоб обчислити додаткову складність для інших процесів, відносну продуктивність кожної установки необхідно помножити на відповідний коефіцієнт складності.

Наприклад, установка каталітичного риформінгу забирає 15% продукту з установки перегонки, а її коефіцієнт складності (розрахований Нельсоном) дорівнює 4,0. Аналогічні дії для інших установок, що входять у схему гідрооблагороджування легких фракцій, приводять до загальної величини складності 2,5 (табл. 2.2).

Аналіз складності за Нельсоном технологічних схем НПЗ основних гравців ринку нафтопереробки за країнами показує багато цікавих деталей щодо лідерства у гнучкості та складності (США), щодо прогнозованого та очікуваного «лідерства» Китаю та технологічного відставання Росії тощо (Рис. 2.6).



**Таблиця 2.2.** Складність схеми гідрооблагороджування легких фракцій

| Процеси                  | Коефіцієнт складності | Частка потоку переробки | Складність |
|--------------------------|-----------------------|-------------------------|------------|
| Перегонка сирової нафти  | 1,0                   | 1,0                     | 1,000      |
| ГФУ                      | 0,5                   | 0,5                     | 0,250      |
| Розділення               | 0,3                   | 0,30                    | 0,090      |
| Гідроочищення нафти      | 2,0                   | 0,15                    | 0,300      |
| Каталітичний риформінг   | 4,0                   | 0,15                    | 0,600      |
| Прямоточний бензин       | 0,5                   | 0,15                    | 0,075      |
| Гідроочищення гасу       | 0,5                   | 0,15                    | 0,075      |
| Гідроочищення дистилляту | 0,5                   | 0,20                    | 0,100      |
| Разом                    |                       |                         | 2,49       |

Нафтопереробна галузь залишається третім за величиною стаціонарним викидом парникових газів у світі, приносячи 4% загальних глобальних викидів у 2018 році. Постійне розширення енергетичної інфраструктури на основі викопного палива перешкоджатиме досягненню цілей Паризької угоди щодо обмеження глобальних масштабів потепління до рівня нижче 1,5°C до 2100 року. Наше дослідження вивчає поточні моделі викидів глобальних нафтопереробних заводів і їхній потенціал скорочення викидів шляхом розробки часових рядів, технічних конкретних інвентаризацій глобальних викидів CO<sub>2</sub> нафтопереробних заводів (Carbon Emission Accounts and Datasets-Global Кадастр викидів нафтопереробного заводу) з 2000 по 2018 рр. Ми виявили, що підвищення ефективності нафтопереробного заводу та модернізація технології переробки важкої нафти допоможе скоротити до 10% CO<sub>2</sub> у нафтопереробному секторі з 2020 по 2030 рр. Різним регіонам потрібні різні стратегії адаптації до низьких викидів вуглецю на основі характеристик своїх нафтопереробних заводів.



Рисунок 2.6. Індекс Нельсона — індикатор вартості та оснащеності НПЗ [8].

На зміну кон'юнктури енергетичного ринку впливають багато факторів. Баланс пропозиції/попиту на нафтовому ринку, що склався останнім часом, дуже вплинув на ріст цін на нафту. Ріст пропозиції нафти дуже часто пояснюється підвищенням економічної активності, особливо в США та Китаї. Розподіл споживання нафтопродуктів у світі різко відрізняється від розподільної мережі у США — енергетичного ринку, заснованого на бензині. На **Рисунку 2.7** показана загальна картина розподілу нафтопродуктів у США. НПЗ США мають у своїх схемах велику частку каталітичного крекінгу для збільшення постачання бензину на внутрішній ринок. За межами США великим попитом користується дизпаливо (газойль).

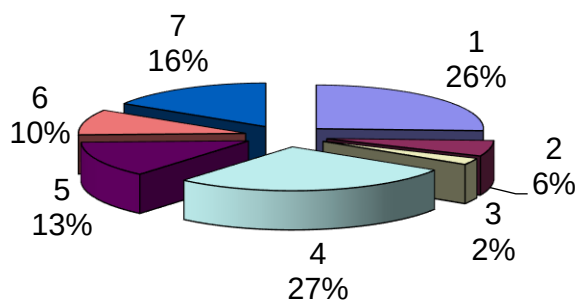


Рисунок 2.7.  
Структура нафтопродуктів ринку США: 1 — бензин; 2 — реактивне паливо; 3 — керосин; 4 — дистилятне паливо; 5 — котельне паливо; 6 — зріджені нафтові гази 7 — інші нафтопродукти

Конфігурація світової нафтопереробки визначається також попитом на нафтопродукти. Якщо ріст попиту на нафтопродукти (~1,75 %) буде продовжувати випереджати ріст потужності нафтопереробки (~0,7 %), то може

утворитися дефіцит. Вже тепер потрібні додаткові потужності нафтопереробки, тому що виробництво може бути обмежено. Для проектування і будівництва нового НПЗ звичайно потрібні 24-36 місяця. Нові специфікації на продукти також майже не залишають місця для маневру.

Однак у Європі ситуація інша: на грані закриття знаходяться деякі НПЗ. Низька прибутковість і вимушені витрати капіталу на задоволення екологічних вимог змусили багато європейських нафтопереробних компаній відмовитися від розширення потужностей і зміни конфігурації, необхідних для задоволення вимог ринку.

За прогнозами з 1990 по 2025 р. велика частина приросту ВВП буде приходиться на азійські країни, що розвиваються. До 2025 р. ВВП цього регіону удвічі перевершить ВВП іншого світу в реальному вираженні.

*Наприклад, за період 2001—2004 відзначався приріст потужностей гідроочищення і гідрокрекінгу, збільшувалися потужності каталітичного крекінгу, хоча й уповільнених темпах (табл. 2.3).*

*Знешкодження сірки залишків атмосферної перегонки у сполученні з каталітичним крекінгом залишкової сировини також стає усе більш популярним як вигідний спосіб зниження викидів CO<sub>2</sub> і зведення до мінімуму виробництва котельних палив. Що стосується вмісту металів і зв'язаного вуглецю, то коксування і гідроочищення є кращим варіантом. Розбивка по потужностях установок гідроочищення (hydrotreating — HTU) і гідрокрекінгу (hydrocracking — HSK) залишкової сировини показана нижче (табл. 2.4).*

Рейтинг країн виробників нафтопродуктів представлено на рис. 2.8. Країни -лідери (США, Китай, Індія) мають більше 70% внеску глибокої конверсії (процесів коксування). Процеси глибокої переробки гідрокрекінгу за участю водню не є типовими для них за виключенням Японії та Південної Кореї, Італії.

Таблиця 2.3. Світові потужності з переробки нафти

| Технологічний<br>Процес              | Роки  |       |       |       |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                                      | 2001  | 2002  | 2003  | 2004  |
| Атмосферна перегонка, млн. брл./доба | 81,25 | 81,17 | 81,88 | 82,05 |
| Вакуумна перегонка, млн. брл./доба   | 26,56 | 26,58 | 26,68 | 26,68 |
| Коксування, млн. брл./доба           | 3,83  | 3,88  | 4,5   | 4,21  |
| ККФ, млн. брл./доба                  | 13,70 | 13,87 | 14,20 | 14,33 |
| Реформінг, млн. брл./доба            | 11,01 | 11,00 | 11,19 | 11,28 |
| Гідрокрекінг, млн. брл./доба         | 4,48  | 4,56  | 4,70  | 5,36  |
| Гідроочистка, млн. брл./доба         | 36,87 | 37,30 | 38,56 | 41,99 |

Таблиця 2.4. Потужності установок гідрокрекінгу та гідроочищення

| Технологічний процес                                                         | Роки |      |      |      |
|------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|
|                                                                              | 2001 | 2002 | 2003 | 2004 |
| Установки гідроочищення сировини гідроочистки залишкової сировини, млн. брл/ | 1,37 | 1,36 | 1,35 | 1,40 |
| Установки гідрокрекінгу залишкової сировини, млн. брл/доба                   | 0,57 | 0,61 | 0,69 | 0,61 |

Основні проблеми нафтопереробників на сьогодні такі:

- створення маловитратного виробництва;
- виробництво продуктів, що мають високу додану вартість.

Постає необхідність переробляти дешеву нафту з високим вмістом сірки, металів, залишкових фракцій і коксівності за Конрадсоном, для отримання максимальної кількості рідких палив з концентрацією домішок у невеликій кількості побічних продуктів. Для зниження коксівності використовують деасфальтизацію розчинниками, уповільнене коксування або каталітичний крекінг залишкової сировини в псевдозрідженому шарі (RFCC).

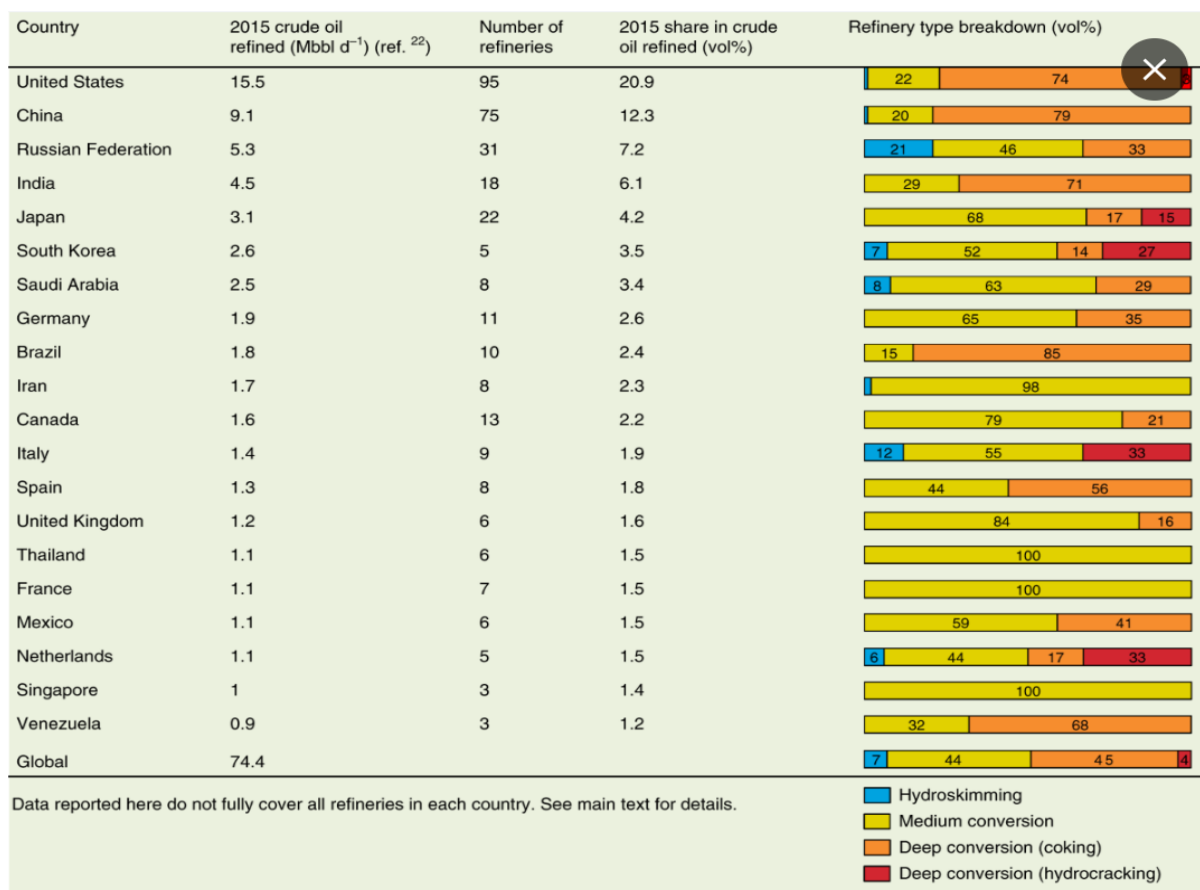


Рисунок 2.8. Потужність та внески основних процесів у загальну схему нафтопереробки світових НПЗ [7].

### 2.1.3. Сучасний стан і перспективи нафтопереробного ринку

З викладеної вище аналізу можна сформулювати кілька висновків для ринку і наслідків, що впливають з них в нафтопереробній промисловості:

- Розвиток потужностей по переробці нафти буде продовжуватися.
- Якість нафти, що переробляється на нових НПЗ, буде погіршуватися.
- Автомобільні палива будуть і надалі усе більше і більше зрушуватися у бік дистилатів.

• Виробництво сировини для нафтохімічної промисловості і нафтохімічних продуктів стає прибутковою справою для нафтопереробників.

• Прибутковість нафтопереробки збережеться на нинішньому рівні доти, поки виробничі потужності і світове споживання нафтопродуктів будуть збалансовані.

• Усе більше звертається уваги на області, що можуть негативно відбитися на нафтопереробній промисловості.

Існуючі потужності по переробці нафти цілком достатні для покриття світового попиту на автомобільні палива, але ці потужності не завжди розміщені там, де це необхідно. Основними ринками для нафтопродуктів є Китай, США і Південно-Східна Азія. Надлишкові потужності маютьсЯ в Західній Європі і Японії.

*В загальному нафтовому балансі усе більше місце будуть займати так звані синтетичні нафти, одержувані з бітумінозних пісків, або дуже важкі нафти типу венесуельських. У цих нафтах містяться великі кількості компонентів, одержуваних у процесі коксування нафт з високим вмістом асфальтенів, що приводить до низької якості дистилятів, особливо цетанових характеристик. Це означає, що для перетворення цієї нафти в товарні продукти буде потрібно її додаткова обробка.*

*Пропорції на ринку автомобільних палив будуть усе більш зміщатися у бік дистилятів. У Західній Європі фактично виробляють занадто багато бензину для свого ринку, тому значні обсяги бензину експортують у США. Специфікації на дизпаливо для дорожніх автотранспортних засобів у більшості країн Західної Європи ефективно обмежують кількість легкого рециклового газойля в товарних паливах через низьке цетанове число, високий вміст ароматики і високу густини.*

*Вплив каталітичного крекінгу може широко поширитися на нафтохімічне виробництво. Деякі процеси нафтопереробки, спрямовані на одержання легких олефінів, сприяють виходу нафтопереробників на ринки нафтохімічної продукції. Зокрема, пропилен виявився настільки цінним продуктом для нафтопереробників США, що велика частина виробленого в країні пропилену поглинається хімічним ринком. Це відбувається у всіх регіонах світу через нездатність виробників нафтохімічної продукції адекватно постачати пропилен на ринок.*

Існуючий рівень прибутковості нафтопереробки, очевидно, буде вище історично сформованого доти, поки виробничі потужності будуть задовольняти ринковий попит. Швидкий ріст і падіння цін на нафту відбиваються на ціноутворенні нафтопродуктів, від чого несе збитки нафтопереробна промисловість.

Існують два фактори, що повинні враховуватися нафтопереробною і, отже, нафтохімічною промисловістю при плануванні своєї ділової активності:

- інфляція.
- Протокол Кіото.

Протокол Кіото буде працювати як податок на вуглеводневі палива в залежності від вмісту вуглецю. Тому вуглеводні — вугілля і нафтовий кокс є менш привабливими порівняно з більш дорогими паливами.

**Вдосконалення для сталого розвитку галузі у майбутньому.** Основні напрямки розвитку нафтогазопереробних технологій активно обговорюються в літературі. Прикладом сучасних рішень є технологія мілісекундного крекінгу від компанії UOP (Рис. 2.9). Значною технологічною проблемою в процесі каталітичного процесу деструкції вуглеводнів та інших компонентів нафти на більш дрібні молекули є закоксування каталізатору. Технологія MSCC пропонує такий спосіб подолання даної проблеми: дизайн MSCC реактору передбачає інжекцію сировини перпендикулярно до направленої вниз потоку каталізатору. Реакційні продукти рухаються через зону реакції і швидко розділяються у первинному сепараторі. Каталізатор, що пройшов первинний сепаратор відділяється в одностадійних зовнішніх циклонах. Пара з реактору направляються в головну колону секції MSCC комплексу. Комбінація швидкого розділення каталізаторпара і реакційної зони невеликого об'єму дозволяє в процесі MSCC максимізувати каталітичні і мінімізувати термічні реакції, що покращує селективність процесу.

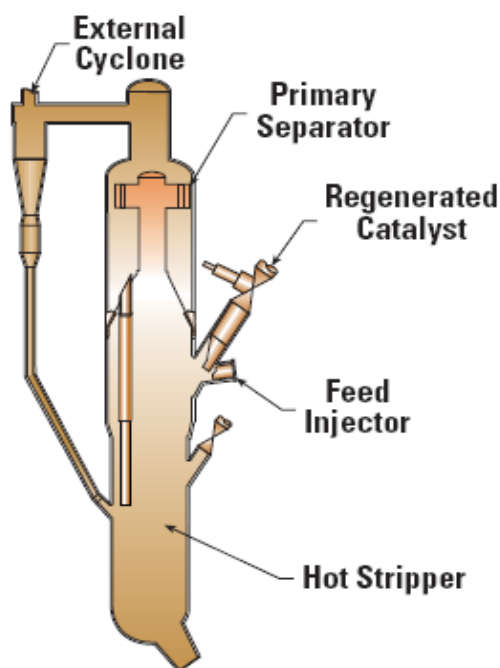


Рис. 2.9. MSCC реактор за технологією компанії UOP.

Особливий інтерес викликають технології, що прогнозуються на заміну традиційним у недалекому майбутньому (табл. 2.4).

**Таблиця 2.4.** Основні перспективні технології нафтогазопереробки

| Галузь технології                | Приклади технології                                                                 |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Керування процесом               | нейромережі, штучний інтелект                                                       |
| Оптимізація і інтеграція процесу | Аналітичні засоби, інтеграція позиції                                               |
| Відновлення енергії              | Відновлення водню і інтеграції, відновлення супутнього газу                         |
| Каталізатори                     | Вища селективність, збільшений час функціонування                                   |
| Дизайн реактору                  | Інтенсифікація процесу, мембрани, реактивна дистиляція, колона з розділеною стінкою |
| Біотехнологія                    | Біодесульфурізація, біосировина                                                     |
| Технологія згоряння              | Пальники з низьким вмістом NOx, високоефективні пальники                            |
| Обладнання та матеріали          | Мембрани, низьковитратні насоси                                                     |
| Генерація енергії                | Покращена когенерація, газифікація, відновлення енергії                             |

Контрольні системи на основі нейронних мереж (*Neural network-based control systems*). Контрольні системи на основі нейронних мереж успішно використані в цементній (процес відпалення), харчовій (випікання), паперовій (інвентаризація паперу) промисловостях, кольоровій металургії (alumina, zinc), НПЗ (process, site), виробництві сталі (EAFs, rolling mills). Нові системи керування що використовують штучний інтелект, невизначену логіку fuzzy logic (нейронних мереж) є перспективними.

Мембранні технології можуть бути альтернативними первинній переробці у майбутньому. Вони працюють при температурі оточуючого середовища не вимагають підвищеної температури. Мембрани вже використовуються на НПЗ для відновлення водню, і також розробляються технології їх застосування для інших процесів сепарації. Є розробки і фінансовані проекти сконцентровані на мембранах для різних процесів сепарації (gas/gas, fluid/fluid) і досліджено сучасне і перспективне застосування на НПЗ. Потенціально, мембрани вже готові для застосування в нафтопереробних процесах, однак подальші дослідження необхідні для розробки більш стійких до впливів оточуючого середовища мембран.



Мембранні технології слід розглядати як інтегровану складову спеціальних процесів, застосування яких виправдано з точки зору значного потенціалу заощадження енергії.

#### 2.1.4. Зелені хімічні технології нафтопереробки

Враховуючи контроль викидів парникових газів та в майбутньому і над використанням біопалива, активно проводиться пошук альтернативної сировини. Крім того, для виробництва біопалива другого покоління рослинна олія може перероблятися на різних нафтопереробних установках і також може призвести до виробництва екологічно чистого дизельного палива, що є перспективною можливістю. Це виклик для нафтової промисловості. Green Oil або Diesel Green можна виробляти шляхом переробки дизельного палива на поточній установці гідрообробки. Проводяться дослідження з оптимізації традиційного процесу переробки нафти шляхом додаткового введення для одночасної переробки певної кількості олії та тваринних жирів [9].

Синтетичні палива одержують різними методами. Активно використовують синтез Фішера-Тропша. Переваги залучення метану та  $\text{CO}_2$  до процесу демонструє сухий риформінг метану. Запропонований процес включає чотири основні блоки: виробництво синтез-газу з сухого та парового риформінгу метану, синтез Фішера-Тропша, гідрокрекінг продуктів синтезу Фішера-Тропша, модернізацію продукту та відновлення водню. Головною перевагою запропонованого процесу є його дуже сприятливий баланс вуглецю.

В світі розширюється споживання таких відновлюваних джерел енергії як біопалива для ефективного зниження або виключення викидів парникових газів (green house gases – GHG). Одним із прикладів новітніх хімічних технологій, призначених для врахування екологічних вимог, є виробництво біодизеля. Розглянемо технологію виробництва біодизеля компанії Lurgi (**Рис. 2.9**).

Процес заснований на переестерифікації різної сировини в метиловий естер за допомогою метанолу у присутності каталізатора. Більшість харчових олій та жирів як рослинного, так і тваринного походження можуть піддаватися переестерифікації за умов підготовки. Переестерифікація заснована на хімічній реакції тригліцеридів з метанолом з утворенням метилового естеру та гліцерину в присутності лужного каталізатора. Реакція перебігає у двох змішувачах відстійниках (1,2). Фактичне перетворення відбувається в змішувачах. Розділення метилового естеру як легкої фази і гліцеринвмісної води як важкої

фази, відбувається у відстійниках внаслідок нерозчинності обох продуктів у воді і відмінностей у густині. Побічні продукти видаляють на наступному етапі промивки в протитоковому режимі в промивній колоні (3). Після заключного етапу осушки під вакуумом біодизель готовий до застосування.

Залишковий метанол видаляють з гліцеринвмісної води в ректифікаційній колоні (4). Чистота метанолу в цій колоні достатня для його повернення в процес. Для наступної доочистки гліцеринвмісної води застосовують також такі способи як хімічна очистка, випарювання в колоні для випарювання гліцерину (5), перегонка і відбілювання для одержання або сирого гліцерину приблизно 80%ної концентрації, або гліцерину фармацевтичної чистоти (більше 99,7%).

*Економічні показники.* Наведені нижче приблизні витратні показники (без перегонки і відбілювання гліцерину) дійсні для одержання 1 т метилового естеру з ріпакової олії в безперервному процесі та номінальній продуктивності установки.

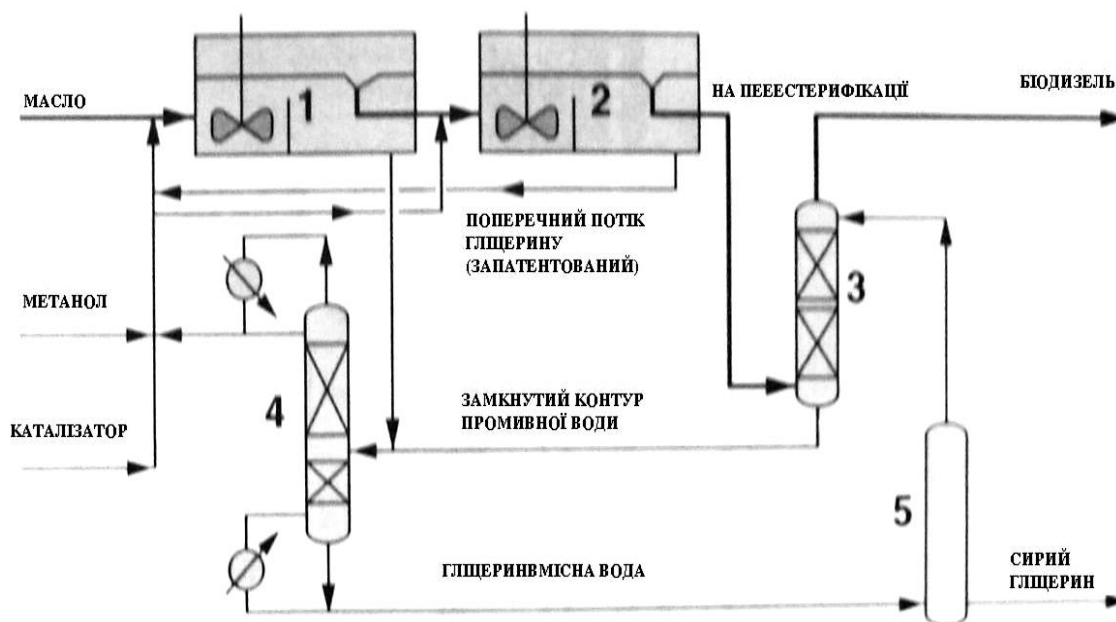


Рисунок 2.10. Процес виробництва біодизелю від компанії Lurgi.

|                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------|-----|
| пара, кг.....                                                            | 320 |
| охолоджуюча вода ( $\Delta t = 10^{\circ}\text{C}$ ), $\text{м}^3$ ..... | 25  |
| електроенергія, кВт·год.....                                             | 12  |

|                                            |     |
|--------------------------------------------|-----|
| метанол, кг.....                           | 96  |
| каталізатор (метилат натрію 100%), кг..... | 5   |
| хлорна кислота (37%), кг.....              | 10  |
| каустична сода (50%), кг.....              | 1,5 |
| азот, м <sup>3</sup> .....                 | 1   |

*Промислові установки.* Lurgi вже 20 років будує установки для виробництва біодизеля. Тільки за останні 5 років Lurgi за контрактами побудувала 40 установок для виробництва біодизеля потужністю в межах від 30 тис. до 250 тис. т/рік.

Іншим прикладом є новітня технологія «зеленого» дізелю **Ecofining** від компаній UOP/Eni. Процес Ecofining, розроблений UOP/Eni для виробництва екологічно чистого дизельного палива, призначений задовільнити зростаючий попит на високоякісні дизельні палива з відновлюваних джерел з застосуванням технології гідрообробки.

Процес Ecofining полягає у відновленні та наступному гідруванні тригліцеридів та/або сировини, що містить жирні кислоти, наприклад, рослинних олій і тваринних жирів. Отримані парафіни потім піддають ізомеризації для одержання так званого зеленого дізелю. Процес Ecofining дозволяє одержувати екологічно чисте («зелене») дизельне паливо, яке за своїми характеристиками не відрізняється від традиційного дизельного палива. Розрахований на гнучкість за сировиною, процес Ecofining працює з широким діапазоном попередньо очищеної біосировини – від рослинної олії та тваринних жирів до сировини другого покоління нехарчового призначення.

Система складається з реактора (1), сепаратора (2), скрубера для видалення кислих газів (3); колони для відбору «зеленого» пропану і легких фракцій (4), колони для відбору «зеленого» дізелю (5) (рис. 2.10).

Вихід дизельного палива і витрата водню можуть значно змінюватися в залежності від джерела сировини. Витрата водню може також змінюватися в залежності від виду сировини. UOP вперше запровадила Ecofining на початку 2007 р. Процес Ecofining розширяє портфель UOP, що є провідною в технологіях гідропереробки та ізомеризації.

*Промислова установка.* Eni оголосило про введення в експлуатацію першої установки Ecofining з 2010 році. Ліцензія на другу установку була надана на початку 2008 року в умовах значної зацікавленості ринку.

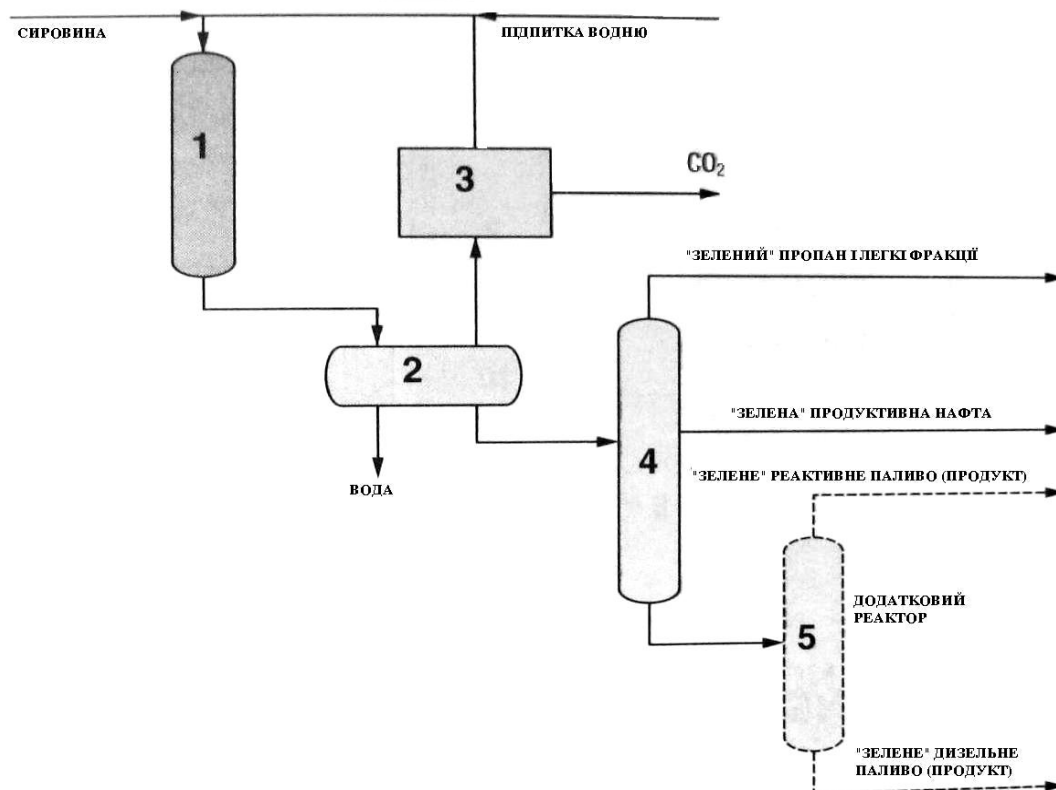


Рисунок 2.11. Новітня технологія «зеленого» дізелю **Ecofining** від компаній UOP/Eni.

Останнім часом тривають дискусії щодо ефективності технологій біопалива та наслідків її активного впровадження з причини виснаження земельного фонду та низки інших негативних чинників насамперед на теренах України. Однак альтернативна енергетика сьогодні є необхідним захисним інструментом енергонезалежності, що є беззаперечним фактом.

## 2.2. Сучасна енергетика та її основні принципи. Роль відновлюваних ресурсів

Розуміння вичерпаності енергетичних ресурсів логічним чином призводить до впровадження альтернативних підходів. Як саме ідеї сталого розвитку та зелених хімічних технологій змінюють паливно-енергетичний комплекс? Як замінити традиційне паливо у потужностях енергогенерації?

Світовий досвід дуже індивідуальний. Нам найближчий є вітчизняний. Розглянемо для прикладу енергетичну галузь України, щоб зрозуміти які

проблеми потребують розв'язку. За даними сайту ТЕК<sup>1</sup>, структура генерації електроенергії в Україні є наступною:

- Атомні електростанції (АЕС) — 51%;
- Теплоелектростанції (ТЕС) – 27%;
- Теплоелектроцентралі (ТЕЦ) – 9%;
- Гідроелектростанції та Гідроакумуючі електростанції (ГЕС/ГАЕС) – 5%;
- Сонячні електростанції (СЕС) – 5%;
- Вітрові електростанції (ВЕС) – 2%;
- Біостанції – 1%.

*Спробуємо розглянути інше питання: як функціонує енергосистема України для подолання пікових навантажень та яку роль відіграють її складові?*

*АЕС* працюють рівномірним графіком і створюють енергетичну базу протягом всієї доби. АЕС дуже повільно нарощують або зменшують потужність, тому різкі маневри просто небезпечні. Внаслідок цього атомні електростанції не можуть збільшувати виробництво під час вечірніх піків і зменшувати його вночі, коли настає "нічний провал" у споживанні електроенергії.

*ТЕС.* Найчастіше це маневрові потужності з швидким реагуванням на зміни споживання, найчастіше такі станції працюють на спалюванні вугілля, газу або мазуту.

*ТЕЦ* виробляють не тільки електричну енергію, а й теплову. Найчастіше вона використовується у містах для гарячого водопостачання та опалення.

*ГЕС/ГАЕС* найчастіше використовуються для покриття пікового споживання в енергосистемі країни. Зазвичай ГАЕС закачують воду вночі, коли споживання мінімальне та є надлишок електроенергії, а скидають в години пікового попиту — в ранкові та вечірні години. Вони також є резервом, який може швидко компенсувати раптовий дефіцит потужності в енергосистемі.

*СЕС* — екологічно чиста генерація електроенергії, що здійснюється завдяки сонячному світу.

*ВЕС* — це також екологічно чиста генерація, яка використовує енергію вітру для генерації електроенергії.

Біостанції використовують біологічні відходи з виробництв та біогаз. Особливістю "зеленої" генерації є повна залежність від погодних умов та сезонність її генерування.

---

<sup>1</sup> Структура електрогенерації в Україні та її зв'язок із тарифами на електроенергію <https://tek.energy/news/struktura-elektrogeneratsii-v-ukraini-ta-ii-zvyazok-iz-tarifami-na-elektroenergiyu>

Щодо кількісного представлення виробників електроенергії в Україні: 4 атомні електростанції; 15 теплоелектростанцій, 2 з яких залишилися на непідконтрольній території; 43 ТЕЦ, 10 з яких знаходяться на непідконтрольній території. Основу гідроенергетики України становить каскад з 6 великих ГЕС на Дніпрі, а також Ташлицька ГАЕС на річці Південний Буг. Всього функціонує 8 ГЕС та 3 ГАЕС.

Потрібно розуміти, що сучасна модель енергогенерації України є нащадком радянської системи та містить всі її переваги та недоліки. Стара модель енергогенерації, розвинена в тому числі видатними вітчизняними фахівцями на теренах бувшого СРСР, базувалась на роботі великих за потужностями об'єктів — АЕС, ГЕС тощо. Вона передбачала виробництво електроенергії у значному надлишку для забезпечення потреб як промисловості так і побутових та перекривання пікових навантажень енергоспоживання із великим запасом. Значна роль відводиться ТЕС та ТЕЦ, що працюють на природних енергоносіях. Незначним є внесок відновлюваних джерел енергії (загалом 8% на теперішній час). Сьогодні, після терористичних атак російських агресорів на енергосистему України, нашій державі буде легше перейти на Європейськоамериканську систему, що передбачає максимально децентралізовану енергогенерацію.

**«Розумні електромережі» (Smart Grids).** Розглянемо деякі принципи альтернативної системи енергозабезпечення, запровадженої у Європі та США, що отримала назву “Smart Grids” або інтелектуальні електричні мережі. Розумна мережа (smart grids) – це електрична мережа, яка використовує інформаційні та комунікаційні технології. Технологія забезпечує ефективне управління та розподіл відновлюваних джерел енергії, таких як сонце, вітер і водень. Вона з'єднує та стабілізує такі енергетичні ресурси з різною та нерівномірною енергогенерацією з енергосистемою.

Інформація про поведінку постачальників і споживачів є автоматизованим способом підвищення ефективності, надійності, економічності та стійкості виробництва та розподілу електроенергії. Електрична потужність, яка генерується, підвищується до вищої напруги, за якої вона підключається до мережі передачі. Мережа передачі буде рухатися на велику відстань, іноді через міжнародні кордони, поки не досягне свого оптового клієнта (зазвичай компанії, яка володіє місцевою розподільчою мережею). Після надходження на підстанцію потужність буде знижена до напруги рівня передачі. Вийшовши з підстанції, він потрапляє в розподільну проводку. Нарешті, після прибуття на місце

обслуговування, потужність знову знижується від розподільної напруги до необхідної робочої напруги.

Нове енергетичне законодавство ЄС створює кращі умови та нові ринки розподіленої генерації. Україна наразі готується до впровадження 4-го Енергетичного Пакету ЄС, прийнятого 30 листопада 2021 року Радою Міністрів Енергетичного Співтовариства в м. Белграді. Його ціль – забезпечити поступовий перехід до чистої енергії та низьковуглецевої економіки. Для цього основними принципами є енергоефективність передусім, розвиток відновлюваної енергетики, більше прав для споживачів. Пакет «Чиста енергія для європейців» охоплює законодавство ЄС у сфері енергоефективності, відновлюваних джерел енергії, управління, дизайну ринку електроенергії та правил безпеки електропостачання.

*Більшість регуляторних заходів в Україні створюють умови для розвитку розподіленої генерації та поступової децентралізації енергетичної системи в рамках так званого «зеленого курсу». Наслідком ворожих атак на ТЕЦ, ГЕС України на думку аналітиків також буде пришвидшений перехід на децентралізовану енергогенерацію з розвитком технологій відновлюваної енергетики.*

### 2.2.1. Відновлювана енергія

Використання відновлюваної енергії (ВЕ) значно зросло після нафтової кризи наприкінці сімдесятих. Хоча в більшості систем генерації електроенергії основним джерелом енергії (паливом) можна керувати, це не стосується сонячної, водної та вітрової енергії. Сонячна енергія є основним джерелом відновлюваної енергії, яку можна використовувати безпосередньо як біоенергію. За даними Міжнародного енергетичного агентства, у 2010 році для енергетичних цілей було використано близько 15000 ТВт·год. Внесок ВЕ в загальному балансі є відносно малим. У 2012 році використання енергії вітру становило 574 ТВт·год, а в 2010 році — 3438 ТВт·год гідроенергії. Однак використання сонячної енергії є дуже низьким — близько 100 ТВт год.

Основними проблемами відновлюваних джерел енергії є вартість і доступність. Вітрова, гідро- та сонячна енергії не завжди доступні там, де і коли це необхідно. На відміну від звичайних джерел електроенергії, відновлювані джерела не є достатньо контрольованими, їх вихідна потужність не може контролюватися. Щоденні та сезонні ефекти та обмежена передбачуваність

призводять до періодичного генерування. Розумні електромережі обіцяють полегшити інтеграцію відновлюваної енергії та забезпечать інші переваги [10].

**Використання сонячної енергії.** Як відомо, теорія фотоелектричного ефекту була вперше розвинена А. Ейнштейном, що отримав Нобелівську премію за цю роботу. *Сьогодні фотоелектричний ефект відомий як явище емісії електронів речовиною під дією електромагнітного випромінювання у видимому діапазоні.* Розрізняють:

- *зовнішній фотоелектричний ефект* як емісію електронів з речовини під дією світла. Рівняння Ейнштейна для зовнішнього фотоелектричного ефекту:

$$h\nu = A_{\text{вих}} + E_{\text{кін}};$$

- *внутрішній фотоефект* як перерозподіл електронів між енергетичними рівнями під дією світла (електромагнетного випромінювання);
- *ядерний фотоефект* — емісія нуклонів ядра під дією рентгенівського/  $\gamma$ -випромінювання.

Практика використання фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії була вперше розвинена більше 50 років тому у зв'язку із потребами забезпечення енергією штучних супутників Землі, пілотованих космічних кораблів тощо.

**Фотовольтаїка (Photovoltaic cells).** Фотовольтаїка — область знань про перетворення світлової енергії в електроенергію через перетворення енергії фотона в електричний струм з використанням напівпровідникових матеріалів, які проявляють фотоелектричний ефект. *Сонячні елементи фотоелектричної системи об'єднані у панелі сонячних батарей для генерації сонячної електроенергії.* Розробки в даному напрямку є досить активними останнім часом. Для фотоперетворювачів значний інтерес становить система Ga — In — N, що дозволяє досягнути ККД до 34% при напрузі холостого ходу 0,77 В, струму короткого замикання 18 мА/см<sup>2</sup>, та потужності світлопотoku 1000 Вт/м<sup>2</sup>. *Інтенсивно розвиваються твердотільні перетворювачі енергії на основі кремнію, що мають реальний ККД до 20—30% сьогодні.*

За оцінками вчених при середньому рівні сонячної радіації 3200 кВт·год/м<sup>2</sup> на рік ККД сонячної батареї 5% та ККД електролізу 70% вироблення енергії 1 м<sup>2</sup> сонячної батареї еквівалентна за величиною енергії роботі 7 кг нафти на рік.

У зв'язку із розвитком матеріальної бази вартість електричної енергії, що виробляється за допомогою напівпровідникових перетворювачів,



фотоелектрохімічних комірок безперервно знижується. До 1973 року вартість монокристалічного кремнію, необхідного для виробництва твердотільних фотоелектричних перетворювачів була дуже високою (100 тис. дол. США за 1 кВт). За 10 років вартість енергії твердотільних перетворювачів знизилася в 100 разів. В результаті технологічних проривів застосування знайшов високочистий полікристалічний кремній, а також плівки аморфного кремнію, а також плівки, леговані бором або фосфором у приповерхневому шарі товщиною 1 мкм. Дуже швидко вартість таким чином виробленої енергії зрівнялася з такою, що виробляють АЕС.

## 2.2.2 Воднева енергетика

Водень як найлегший елемент має високу густину енергії за вагою. Нагадаємо, аналогічні переваги виявляє літій при застосуванні в літій-йонних акумуляторах. Також важливо, що в двигуні внутрішнього згоряння, що працює на водні на основі циклу Отто (він включає на відміну від циклу Карно 2 ізохорних процеси та 2 адіабатичні), максимальний ККД дорівнює 38 %, що на 8 % вище, ніж у двигуні внутрішнього згоряння на бензині. Поєднання паливного елемента і електричного двигуна в 2-3 рази ефективніше, ніж двигун внутрішнього згоряння, однак використання платини як електродного матеріалу без заміни на дешевші аналоги сильно збільшує вартість ПЕ. Тому використання водневих двигунів є економічно вигіднішим, ніж застосування паливних елементів.

Водень вважається найбільш енергоємним та найбільш екологічним паливом, продуктом згоряння якого є вода. Важливим також є те, що емісія CO<sub>2</sub> при використанні водню є мінімальною. Однак для суспільства, економіка якого побудована на викопних паливах, використання водню як екологічно чистого палива є надскладним викликом, що потребує нових рішень у проблемах зберігання, виробництва, розповсюдження, транспорту споживачу; а також у заміні викопних палив на транспорті, технології паливних елементів, безпечного використання та ін.

Саме тому інтерес до водню періодично збільшується при чергових технологічних проривах науковців та інженерів, однак готовність до реального впровадження залишається на низькому рівні. З 2017 року черговий віток інтересу викликало створення Світової Водневої Ради. Декілька світових автогігантів (Toyota, Hyundai та ін.) у рамках ради зобов'язалися разом із

виробниками паливних елементів, що виділяють водень, суттєво збільшити виробництво машин на паливних елементах. Зазначимо, що компанія Toyota за повідомленнями СМІ революціонувала виробництво водню шляхом розкладу води в 2024 році. Вона першою випустила на ринок гібридні автомобілі на водні в 2014 році з використанням киснево-водневого паливного елемента (Toyota Mirai). Однак зараз в основі новітньої розробки двигун, що безпосередньо працює на воді та розкладає її на водень та кисень в процесі роботи та включає електроліз. Вважається, що дана розробка може змінити правила гри в технологіях водневої енергетики, що працює на водні та визначається здатністю водню утворювати з киснем воду як енерго- та еко-ефективний процес. Утаємничена розробка компанії Toyota лише тільки оголошена але ще не працює реально. Її впровадження буде тривати певний час.

Отже, розглянемо поточний стан водневої промисловості. *Ланцюг водневої промисловості в найбільш загальному вигляді включає п'ять послідовних складових: виробництво водню, зберігання та постачання водню, його розподілення, водневі паливні елементи та застосування.* Серед цих складових частин водневої енергетики перша (the upstream) і остання (the downstream) розвинені високою мірою, особливо це стосується виробництва водню та паливних елементів з протонообмінною мембраною (PEMFC). Розглянемо деякі сучасні аспекти проблеми.

**Виробництво водню.** *Зелені альтернативні традиційним технології* передбачають трансформацію енергії відновлюваних джерел у водень різними шляхами. Електроліз є давно відомим методом генерації водню за умов кімнатної температури, наприклад, в лабораторних масштабах. Енергоефективність електролізу пов'язана з його дуже високим ККД (до 98%), однак досить висока енерговитратність процесу зумовлює пошук інших, відновлюваних джерел енергії для його реалізації.

Простежимо основні електролітичні промислові технології виробництва водню. Відомі такі види електролізу:

1. високотемпературні твердооксидні електролітичні комірки (SOEC);
2. низькотемпературний лужний електроліз;
3. електроліз низькотемпературної полімерної електролітної мембрани (PEM).

Використання відновлюваних джерел енергії для електролізу води є сучасним трендом у остаточному «озелененні» технології, що не пов'язана з викидами CO<sub>2</sub> та інш. газів. При лужному електролізі та електролізі PEM вода

подається у вигляді рідини, тоді як при електролізі SOEC використовується пара через її високу температуру.

*PEM електроліз.* Електроліз PEM використовує тверду полімерну електролітну мембрану для розділення водню та кисню. Ця мембрана забезпечує високу протонну провідність, одночасно запобігаючи змішуванню газів (технічна проблема розділення водню та кисню при розкладі молекули води тут елегантно вирішується). Він працює при відносно низьких температурах, між 50-80°C.

Системи електролізу PEM компактні, модульні та добре підходять для періодичних відновлюваних джерел енергії, таких як вітер і Сонце. Вони можуть швидко регулювати свою потужність відповідно до коливань енергопостачання.

Системи електролізу PEM, як правило, дорожчі через вартість мембранного матеріалу. Ринок електролізу PEM добре розвинений, особливо в тих сферах, де потрібен водень високої чистоти, наприклад транспортні засоби на паливних елементах для трубопроводів. Очікується, що ринок буде рости в міру впровадження відновлюваних джерел енергії.

*SOEC(Solid Oxide Electrolytic Cell).* Електроліз SOEC використовує твердооксидний керамічний електроліт, який працює при високій температурі, зазвичай приблизно від 700°C до 800°C. При цих температурах реакцію електролізу води легше запускати, що, у свою чергу, призводить до меншого споживання електроенергії на одиницю виробленого водню.

SOEC пропонує вищу ефективність, ніж PEM і лужний електроліз, і може використовувати відпрацьоване тепло промислових процесів або концентровану сонячну енергію. *Він добре підходить для великомасштабного виробництва водню, включаючи виробництво та переробку сталі, аміаку та хімічних речовин.*

За оцінками Міжнародного агентства з відновлюваної енергії (IRENA), електролізери SOEC на 10-26% ефективніші (на кВт-год на кг виробленого водню), ніж лужні та PEM-технології.

Електроліз SOEC є відносно новою технологією порівняно з PEM і лужним для багатьох застосувань. Однак ця технологія є багатообіцяючою для застосування в промисловості та накопиченні енергії, особливо там, де доступні високотемпературні джерела тепла та високі викиди тепла.

*Лужний електроліз.* Лужний електроліз використовує розчин лужного електроліту, як правило, гідроксиду калію. Він працює при помірних температурах і десятиліттями використовується в промислових цілях.

Лужні електролізери є економічно ефективними та мають довгу історію комерційного використання. Однак системи лужного електролізу менш

ефективні та повільніше реагують на зміни навантаження порівняно з РЕМ-електролізом.

Лужний електроліз залишається конкурентоспроможним у певних галузях промисловості, але може зіткнутися з проблемами щодо ефективності та адаптації до інтеграції відновлюваної енергії.

**Фотоелектрокаталіз.** Один з сучасних альтернативних підходів використовує енергію світлового потоку для безпосереднього фотоелектрокаталітичного розкладу води (без прикладання зовнішньої напруги як у випадку електролізу) в сонячній енергетичній установці з окремим акумулюванням кисню та водню на аноді та катоді, відповідно. Перевага безпосереднього перетворення приваблює дослідників, однак ступінь перетворення сонячної енергії у водень (STH) є низьким. Кращі доведені показники перетворення знаходяться на рівні 9-12%. Зазначимо, показник STH (solar-to-hydroge-efficiency) може розраховуватися за формулою:

$$\begin{aligned} \text{STH} &= r(\text{H}_2) \cdot \Delta G / P \cdot A = \\ &= (\text{ммоль } \text{H}_2 / \text{с} \times 237 \text{ кДж/моль}) / (P_{\text{заг}} \left( \frac{\text{мВ}}{\text{см}^2} \right) \times S(\text{см}^2)), \end{aligned}$$

якщо відома швидкість виділення водню.

Фотоелектрокаталітичні системи (ФЕС) демонструють нову стратегію у виробництві  $\text{H}_2$  з фотокатодом, який служить як світлопоглиначем, так і місцем відновлення води. Незважаючи на інтенсивні дослідження, системи ФЕС на основі фотокатодів і фотоанодів вимагають зовнішнього втручання для керування реакцією розщеплення води (WSR). Система ФЕС без втручання з'явилася завдяки використанню кількох електродів, що поглинають світло, наприклад із використанням як фотоанода, так і фотокатода (тандемна комірка). Необхідною умовою для вдосконаленого дизайну пристрою ФЕС є роз'єднання анодних і катодних реакцій. Замінивши анодну реакцію вивільнення кисню (OER) твердофазною окисно-відновною реакцією з  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  на  $\text{NiOOH}$ , можна просторово та у часі роз'єднати дві реакції утворення  $\text{H}_2$  і  $\text{O}_2$  під час електролізу води.

Інший передбачає використання так званих напівпровідникових перетворювачів сонячної енергії в електричну (photovoltaic, PV, cells) з наступним перетворенням електрики від PV cells у хімічний продукт — водень шляхом електролізу води. STH показники для даного підходу є дещо вищими за рахунок узагальнення високого ККД перетворення електролізу та низького PV комірок. Найвищий ККД сонячно-водневої (STH) на сонячних водорозподільних

пристроях (понад 20%) було продемонстровано за допомогою непрямого поєднання фотоелектричних (PV) елементів і електролізерів.

Повідомлялося про значення ефективності, що перевищують 10% для прямого сонячного розкладу води за допомогою вбудованого пристрою ФЕС. Узагальнюючи сучасні досягнення в РЕС для HER, можна використовувати переваги розділеного електролізу та концепції «battolyser» разом із фотоелектричними PV комірками з вищим STH.

Наразі проблемою є масштабувати виробництво *зеленого водню* в обсягах, більших на порядок. Створено нову ініціативу ООН «Зелена воднева катапульта», спрямовану на зниження вартості екологічно чистого водню. В рамках програми майже вдвічі збільшується мета щодо екологічних електролізерів з 25 гігават, встановлених минулого року, до 45 гігават до 2027 року. Об'єднані Арабські Емірати прийняли нову водневу стратегію країни, спрямовану на утримання четвертої частини світового ринку водню з низьким вмістом вуглецю до 2030 року, а Японія нещодавно оголосила, що інвестує 3,4 мільярда доларів зі свого фонду зелених інновацій для прискорення досліджень і розробок і просування використання водню протягом наступних 10 років.

Перспективні галузі та застосування *зеленого водню*, синтезованого електролітично, наведено нижче.

*Транспорт.* Зелений водень може використовуватися в автомобілях на паливних елементах, забезпечуючи альтернативу традиційним двигунам внутрішнього згоряння з нульовим рівнем викидів. Зелений аміак і метанол, які є похідними зеленого водню, наразі досліджуються як ключові рішення для декарбонізації світових промислових транспортних галузей. *Це особливо актуально для світової індустрії судноплавства, де вже в 2024 році планується перевірити та розробити проекти.*

*Промисловість.* Сталеплавильне, цементне та хімічне виробництво належать до галузей промисловості з найвищим рівнем викидів і, на жаль, мають найбільші труднощі з декарбонізацією. Частково це пов'язано з тим, що багато виробничих процесів у цих галузях потребують великої кількості енергії для виробництва високотемпературного тепла, необхідного для виробництва. На щастя, ці енергоємні процеси можуть використовувати зелений водень як заміник, що відкриває можливість для виробництва таких продуктів, як «зелена сталь» — де зелений водень використовується для виробництва тепла та замінює вугілля та природний газ у полегшенні хімічних процесів.

*Зберігання енергії.* Екологічні хімічні речовини також можуть служити носіями енергії, дозволяючи зберігати надлишок відновлюваної енергії вітру та

сонця, а потім перетворювати її назад в електроенергію, коли це необхідно. Це допомагає стабілізувати мережу та підтримує інтеграцію періодично відновлюваних джерел.

**Виробництво водню. Традиційні технології.** Джерелом водню у промисловості наразі є не тільки вода. Для розкладання води потрібна електрика або тепло, що виробляється з якогось первинного джерела енергії (викопного палива, ядерної енергії або відновлюваної енергії). Тому водень, отриманий шляхом електролізу води з використанням відновлюваних джерел енергії, таких як енергія вітру та сонця, називається зеленим воднем. Коли його отримують із природного газу шляхом піролізу метану без парникових викидів, його називають бірюзовим воднем. Коли викопне паливо, отримане з викидами парникових газів, зазвичай називають сірим воднем. Якщо більша частина викиду вуглекислого газу вловлюється, його називають блакитним воднем. Водень, отриманий з вугілля, може називатися коричневим або чорним воднем [11].

Переважає більшість водню, що виробляється в світі, походить з викопних палив. На 2004 р. із понад 50 млн тон водню, що виробляється, половина отримується шляхом конверсії водяної пари із природним газом (48 %). Також водень добувають із нафти (30 %), вугілля (18 %) та води (4 %) [12]. Порівняння з 2021 роком показує позитивну динаміку: було вироблено 94 мільйони тонн (Мт) молекулярного водню. Однак понад 99% водню надходить з викопного палива, в основному через паровий риформінг природного газу (70%) і газифікацію вугілля (30%). Лише 1% спеціального виробництва водню є низьковуглецевим: паровий риформінг викопного палива з уловлюванням і зберіганням вуглецю, зелений водень, отриманий за допомогою електролізу, і водень, отриманий з біомаси.

Переважає його більшість застосовується для виробництва автомобільних бензинів у процесі гідрокрекінгу, а також для виробництва аміаку в процесі Габера-Боша. Практично весь водень, вироблений для поточного ринку, використовується в нафтопереробці (40 MtH<sub>2</sub> у 2021 році) та промисловості (54 MtH<sub>2</sub>) [13].

У нафтопереробці водень використовується в процесі, відомому як гідрокрекінг, для перетворення важких джерел нафти в легші фракції, придатні для використання в якості палива. Промислове використання в основному включає виробництво аміаку для виготовлення добрив (34 MtH<sub>2</sub> у 2021 році), виробництво метанолу (15 MtH<sub>2</sub>) і виробництво заліза прямого відновлення (5 MtH<sub>2</sub>).

**Зберігання та постачання водню за рахунок енергоакумулюючих речовин.** Більшість традиційних підходів зберігання водню потребують значних капітальних витрат. Однак існують підходи з використанням так званих енергоакумулюючих речовин, що можуть багато разів окиснюватися та відновлюватися та виробляти енергію. Такі речовини розділяють на дві групи:

1. речовини, що виділяють енергію при взаємодії з водою;
2. речовини, що виділяють акумульовану енергію виключно в результаті фізичного впливу.

До речовин першої групи відносять чисті метали з малим атомним номером (B, Be, Si, Al, Mg, Li), котрі активують. До речовин другої групи відносяться гідриди металів.

Однією з таких речовин є борогідрид  $B_2H_6$ .

**Застосування  $NaBH_4$**  для швидкого виробництва водню (як джерело  $H_2$ , альтернативне ПК, РЕС, електролізу) без сонячного випромінювання все ще обмежене, оскільки регенерація дорогого  $NaBH_4$  проблематична після використання. Відомі методи регідрування (термохімічні, механохімічні та електрохімічні) потребують подальшого вивчення, але електрохімічний шлях регенерації борату до  $NaBH_4$  має кращі перспективи.

Це тверда речовина, що містить в питомому вираженні багато водню, здатна до виділення його при каталітичному гідролізі та в подальшому здатна регенеруватися. Отже, сполука легко транспортується до місця потреби у водню та досить швидко та ефективно може виділяти водень в спеціальних але простих за конструкцією каталітичних гідролізерах. Сьогодні суто каталітичні технології гідролітичного розкладання борогідридів інтенсивно вивчаються. виробництва  $H_2$  шляхом швидкого та ефективного гідролізу борогідриду під впливом видимого світла неблагородних нанолістів  $g-C_3N_4$  при кімнатній температурі. Переваги хімічних речовин на основі бору включають виділення водню при кімнатній температурі, контрольовану швидкість реакції, зручне зберігання та транспортування, а також високу чистоту  $H_2$ . Тим не менш, поточна ефективна гравіметрична ємність для зберігання  $H_2$  (GHSC)  $NaBH_4$  значно нижча за ідеальне теоретичне значення 10,8% мас. Було запропоновано декілька інноваційних, оригінальних рішень: твердий  $NaBH_4$ , гель  $NaBH_4$  та використання метанолу замість  $H_2O$ , що покращує ефективні GHSCs до 79% мас. Потужності понад 10 мас.% можна досягти шляхом подальшої оптимізації.

**Паливні елементи.** Однією з зелених хімічних технологій є технологія паливного елемента (ПЕ) воднево-кисневої системи. Як відомо, цей гальванічний

елемент на відміну від традиційних хімічних джерел струму використовує не електродний матеріал як активний та/або витратний а паливо, що завантажується у ПЕ. В ньому реалізується перетворення енергії самочинної хімічної реакції між воднем та киснем у електричну енергію. Електричні характеристики кисневодневого ПЕ не є оптимальними. Існують й більш ефективні системи. ЕРС гальванічного елемента такої системи ледве перевищує 1 В. В умовах роботи на певне навантаження розрядна напруга може бути нижче. Системи ПЕ поділяють на низько-, середнє- та високотемпературні. В багатьох випадках середнє- та високотемпературні ПЕ залишаються більш економічно ефективними, не зважаючи на енерговитрати на їх експлуатацію.

Для роботи такого ПЕ потрібні кисень та водень. Виробництво кисню іноді може бути непотрібним, якщо можна використовувати кисень повітря без його виділення. Стосовно виробництва водню існують певні виклики щодо зберігання продукту, конкуренції з воднем, одержаним з викопних палив при їх переробці.

***Відомості про електричні характеристики паливних елементів, що за суттю процесів на електродах відносяться до хімічних джерел струму.***

*Хімічне джерело струму (ХДС)* — пристрій, в якому хімічна енергія активних речовин (окисника та відновника) безпосередньо перетворюється в електричну енергію.

Хімічне джерело струму (якщо мова йде про батареї, батарейки) може складатися з однієї або декількох незалежних складових — гальванічних елементів. *Гальванічний елемент* містить два електроди, розділених електролітом. Електроди виготовлені з провідників першого роду, тобто провідників з електронною провідністю. Електролітом є провідники другого роду — рідкі (розчини, розплави) або тверді речовини з іонною провідністю.

ХДС поділяють на *первинні та вторинні (або акумулятори) за оберненістю струмоутворюючих хімічних реакцій. До ХДС відносять також паливні елементи (ПЕ) та конденсатори.*

На межі між провідниками першого і другого роду з'являється різниця потенціалів та мають місце електродні (струмоутворюючі) редокс реакції. Електрод, на якому відбувається окиснення відновника — *анод*, електрод, на якому відбувається відновлення окисника — *катод*.

На електродах ХДС встановлюється електродний потенціал  $E$ , який характеризує окиснювальну або відновну здатність. Чим більш сильний відновник бере участь у електродній реакції, тим негативніше потенціал цього електрода. Чим більш сильний окисник бере участь у реакції на іншому



електроді, тим позитивніше потенціал цього електрода. Різницю потенціалів між позитивним і негативним електродами ХДС за відсутності струму називають **напругою розімкнутого ланцюга (НРЛ)**:

$$U_{(p.l.)} = E_{(+p.l.)} - E_{(0p.l.)}$$

НРЛ завжди позитивна. Значення НРЛ пов'язано з термодинамічною величиною — **електрорушійною силою (ЕРС)**. У певних умовах (коли електродні процеси термодинамічно оборотні) НРЛ збігається з ЕРС, проте в більшості випадків НРЛ буває менше ЕРС.

**Напруга** — різниця потенціалів електродів при замкненому зовнішньому колі. Розрізняють розрядну і зарядну напруги. *Напруга розряду* дорівнює різниці її ЕРС і падіння напруги на повному внутрішньому опорі (**Рис. 2.11**):

$$U_{(p)} = E - \Delta\varepsilon - R_{\text{пво (p)}} I_{(p)},$$

де  $U_{(p)}$  — напруга розряду;  $E$  — ЕРС;  $\Delta\varepsilon$  — поляризація електродів;  $R_{\text{пво (p)}}$  — повний внутрішній опір;  $I_{(p)}$  — сила струму розряду.

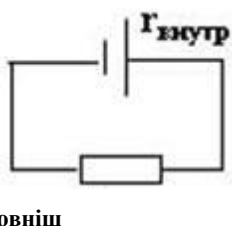


Рисунок 2.11. Електрична схема роботи ХДС при замкненому зовнішньому колі.

**Поляризація електродів**,  $\Delta\varepsilon$ , може складатися в загальному випадку з електрохімічної, хімічної і концентраційної складових:

$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_{\text{елхім}} + \Delta\varepsilon_{\text{хім}} + \Delta\varepsilon_{\text{конц}}.$$

Електрохімічна поляризація,  $\Delta\varepsilon_{\text{елхім}}$ , обумовлена уповільненістю власне електрохімічної реакції. Концентраційна поляризація,  $\Delta\varepsilon_{\text{конц}}$ , обумовлена сповільненістю стадій підведення реагентів до електродів /або відведення продуктів реакції. Хімічна поляризація,  $\Delta\varepsilon_{\text{хім}}$ , виникає, якщо електродний процес складний і включає хімічні стадії. Загальний шлях зниження всіх складових поляризації і підвищення таким чином напруги ХДС — збільшення питомої поверхні електродів, збільшення температури і концентрації реагентів, застосування каталітично активних електродів.

Зрозуміло, що напруга розряду завжди менше ЕРС ХДС. При незмінній величині розрядного струму  $I_p$  і постійній температурі електроліту напруга розряду зменшується при повному розряді акумулятора до нуля зі збільшенням часу розряду. Графік зміни напруги в часі при розряді ХДС називається розрядною кривою (рис. 2.12).

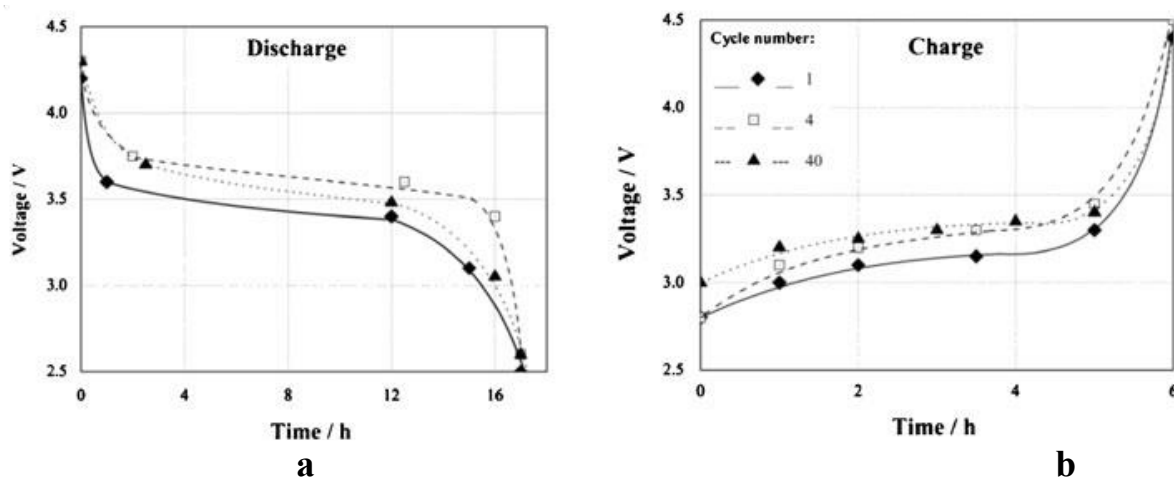


Рис. 2.12. Розрядні (а) та зарядні (б) криві макетів гудзикових елементів типорозміру CR2325 тонкоплівковим катодом  $\text{CrO}_x$  при зовнішньому опорі 30 кОм (Voltage — напруга в Вольтах, Time — час в годинах[14]).

Електродні реакції перебігають обов'язково з участю електронів, причому в анодному процесі (відновлення) електрони переносяться від реагуючих частинок на електрод і направляються в зовнішній ланцюг, а в катодному процесі (окиснення) електрони із зовнішнього ланцюга надходять до реагуючих частинок.

**Розрядною ємністю** називається кількість електрики, яку може віддати ХДС при його розряді до певної кінцевої напруги. Теоретичне значення ємності можна визначити за законом Фарадея:

$$Q_{\text{теор}} = zFv,$$

де  $F$  — число Фарадея, дорівнює 26,8 А·год/моль;  $v$  — число молів активної речовини, що зберігається в ХДС;  $z$  — число електронів, що беруть участь в електродній реакції.

**Фактична ємність** акумулятора нижча за теоретичну через неповне використання активних речовин і витрати їх на побічні процеси. Фактична ємність при розряді протягом часу  $t$  і постійному струмі  $I_p$  дорівнює:

$$Q_p = I_p \cdot t$$

**Потужність ХДС** — кількість енергії, що віддається ХДС в одиницю часу. Максимальна теоретична потужність, яку має ХДС, дорівнює:

$$P_{\text{теор}} = E I_p$$

На практиці частина даної енергії безповоротно витрачається в процесі роботи ХДС.

Можна виділити такі основні вимоги до сучасних ХДС:

- **Збільшена величина ЕРС.** Цій вимозі задовольняють перш за все системи за участю літію завдяки його самому низькому електродному потенціалу серед інших хімічних елементів.

- **Висока питома ємність ХДС.** Питома ємність – відношення кількості електрики, яку спроможне виробити джерело струму, до одиниці його маси ( $m$ ) або об'єму ( $V$ ). Для визначення питомої ємності ХДС, наприклад, розряджають за сталої сили струму ( $I = \text{const}$ ), після чого за допомогою розрядної кривої  $U = f(\tau)$  становляють час, упродовж якого напруга не спадає нижче необхідного значення. Якщо розряд проводять за умов постійного опору (рис. 2.2), то ємність розряду ХДС — це площа під розрядною кривою до мінімально прийнятного значення 2,5 В (встановлено практикою для літієвих систем ХДС)

- **Висока питома потужність** – кількість енергії, що віддається за одиницю часу одиницею маси або об'єму джерела струму:

$$P_{\text{пит.}} = \frac{IU}{m(V)}.$$

- **Низька електродна поляризація** при роботі ХДС, оскільки за значної поляризації електродів падає робоча напруга.

- **Низький саморозряд** – втрата ємності у неробочому стані (при розімкненому ланцюгу, при тривалому зберіганні). Причинами саморозряду є коротке замкнення або утворення на електродах локальних елементів (внаслідок наявності електрохімічно активних домішок в електроліті або у матеріалах електродів, неоднорідності електродів і подалі, що спричиняє перебіг фарадеївських процесів), робота яких призводить до даремної витрати електрохімічно активних речовин ХДС та зменшення накопиченої ним енергії.

- **Екологічність.**

- **Економічність.**

## Контрольні запитання

1. Концепція сталого розвитку. Основні принципи та причини переходу до нової парадигми. Концепції зеленої та циркулярної економіки. Основні засади та проблеми. В чому відмінність від сталого розвитку.
2. Назвіть приклади хімічних технологій для сталого розвитку та зеленої економіки.
3. Які сучасні напрямки розвитку нафтогазовидобування? Чому нові підходи в галузі зовсім не зелені (важка нафта, горючі сланці тощо)?
4. Сучасна нафтопереробка. Приклади зелених технологій. Біодизель.
5. В чому полягає сутність та принципи роботи сучасних інтелектуальних електричних мереж «smart grids»? Якою може бути роль технологій хімічних джерел струму?
6. Особливості енергогенеруючих потужностей України. Шляхи їх модернізації.
7. Як поєднати нерівномірне надходження енергії у smart grids від поновлювальних джерел енергії з дуже різкими піковими навантаженнями на електромережі вранці та ввечері?
8. Сонячна енергія як джерело відновлюваної енергії.
9. Явище фотоефекту. Принцип дії “PV cells”.
10. Воднева енергетика. Чому саме водень?
11. Виробництво зеленого водню. Технології електролізу та фотоелектрокаталізу.
12. Воднева енергетика. Інші методи виробництва водню.
13. Сучасні технології зберігання водню. Борогідрид та його каталітичний гідроліз для транспортування та генерації водню.
14. Поясніть сутність терміну «хімічне джерело струму».
15. Дати визначення понять та розшифрувати скорочення: ЕРС, ХДС, ПЕ, ФЕС, PVC, смність розряду, потужність, електродний потенціал.
16. Знайти в літературі основні системи паливних елементів. Пояснити роль протонпровідної мембрани в водневокисневому ПЕ.

## Література

- [illegible]

5. Minhas, H. Improving Reserves and Well Productivity Using Modern Technologies. In *Crude Oil - New Technologies and Recent Approaches* / H. Minhas. IntechOpen. — 2022. Режим доступу: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.102897> (Дата звернення: 13.05.2024). — Назва з екрану
6. Islam, M.R. The petroleum engineering handbook: sustainable operations / M.R. Islam, and M.I. Khan. Elsevier. — 2013. — 461 p.
7. Jing, L. Carbon intensity of global crude oil refining and mitigation potential / L. Jing, H.M. El-Houjeiri, J.C. Monfort et al. // *Nat. Clim. Chang.* — 2020. — v.10. — pp. 526–532. <https://doi.org/10.1038/s41558-020-0775-3>.
8. Порівняльний аналіз стану нафтопереробних заводів світу по Індексу Нельсона [Електронний ресурс] // Режим доступу: <https://iclub.energy/analitika/tpost/ps5dzdesd0-porvnyalnii-analz-stanu-naftopererobnih>. — (дата звернення: 13.05.2024). — Назва з екрану.
9. Norouzi, N. An overview on the green petroleum production / Norouzi, N., Talebi, S. // *Chemical Review and Letters*. — 2020. — 3(1). — pp. 38-52. doi: 10.22034/crl.2020.222515.1041
10. Hossain, M.S. Role of smart grid in renewable energy: An overview // M.S. Hossain, N.A. Madloul, N.A. Rahim, J. Selvaraj, A.K. Pandey, Abdul Faheem Khan // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. — 2016. — Vol. 60. — pp.1168-1184. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.098>.
11. What is green hydrogen and why do we need it? An expert explains. [Електронний ресурс] // Режим доступу: <https://www.weforum.org/agenda/2021/12/whatisgreenhydrogenexpertexplainsbenefits/> (дата звернення: 13.05.2024). — Назва з екрану.
12. National Academy of Engineering, «The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs». Washington DC: National Academies Press. — 2004. — 246 p.
13. IEA (2022). *Global Hydrogen Review 2022*. International Energy Agency. Retrieved 2023-08-25. [Електронний ресурс] // Режим доступу: <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2022#previous-editions> (дата звернення: 13.05.2024). — Назва з екрану.
14. Boldyrev, Y. Thin film nonstoichiometric chromium oxide-based cathode material for rechargeable and primary lithium batteries /Y. Boldyrev, N. Ivanova, G. Sokolsky et al. // *Journal of Solid State Electrochemistry*. — 2013. — v. 17. — P. 2213-2221.
15. Козин, Л.Ф. Воднева енергетика та екологія / Л. Ф. Козин, С. В. Волков. Київ: Наукова думка. — 2002. — 960 с.
16. Козин, Л.Ф. Сучасна енергетика та екологія/ Л. Ф. Козин, С. В. Волков. Київ: Наукова думка. —2006. — 772 с.
17. Зінченко А. Стимулювання розподіленої генерації в 4му Енергетичному Пакеті ЄС. URL: <https://ua.boell.org/sites/default/files/2020-10/%D0%A1%>.
18. Четвертий енергопакет: до чого варто готуватися ЄС та Україні. URL: <https://www.eurointegration.com.ua/articles/2017/01/23/7060444>.
19. Свинко, Й.М. Геологія / Й.М. Свинко. — Київ: Либідь, 2003. — 480 с.
20. Братичак, М.М. Технологія нафти і газу / М.М. Братичак. — Львів: Львівська політехніка, 2002. — 180с.

## Тема 3

## ЗЕЛЕНІ

## ЕКСТРАГЕНТИ



|                                                                                                                   |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ВСТУП                                                                                                             | 75  |
| 3.1 Основи одержання низькотемпературних евтектичних<br>Розчинників                                               | 75  |
| 3.2 Методи синтезу низькотемпературних евтектичних<br>розчинників                                                 | 89  |
| 3.3 Області використання зелених розчинників                                                                      |     |
| 3.3.1 Застосування НЕР у хімічній технології одержання органічних<br>речовин                                      | 92  |
| 3.3.2 Застосування НЕР для модифікації поверхні мембран<br>технологіях водопідготовки та водоочищенні             | 94  |
| 3.3.3 Застосування НЕР при електрохімічному осадженні покриттів із<br>неводних електролітів                       | 100 |
| 3.3.4 Низькотемпературні евтектичні розчинники у синтезі<br>наночастинок металів                                  | 103 |
| 3.3.5 Низькотемпературні евтектичні розчинники для екстракції<br>біологічно активних сполук із рослинної сировини | 105 |
| Висновки                                                                                                          | 107 |
| Контрольні запитання                                                                                              | 107 |
| ЛІТЕРАТУРА                                                                                                        | 108 |

## Тема 3 ЗЕЛЕНІ ЕКСТРАГЕНТИ

### Лекції 5-6

#### Вступ

Для дотримання дванадцяти принципів зеленої хімії, необхідним є свідомий і точний вибір розчинників. Потрібно витримати баланс між функціями розчинника та мінімальною токсичністю, здатністю до біологічного розкладання (принципи 4 і 10), а також виробництва розчинника з відновлюваних джерел (принцип 7). Стосовно токсичності розчинників існує кілька посібників, розроблених багатьма установами та компаніями. Проте Прат і колеги в статті, опублікованій у 2014 році, зробили цікаве порівняння кількох із цих посібників і розробили таблицю з їх компіляцією, у якій вони розділили розчинники на шість категорій: «рекомендований», «рекомендований або проблематичний?», «проблемний», «проблемний чи небезпечний?», «небезпечний» і «дуже небезпечний». Значний інтерес у якості зеленої альтернативи традиційним розчинникам становлять такі класи, як «водні системи розчинників», «іонні рідини (IP)», «низькотемпературні евтектичні розчинники (НЕР)», «біологічні розчинники», «суперкритичні рідини». Поточна тенденція направлена на відмову від використання звичайних розчинників та іонних рідин (IP) на користь розчинників на біологічній основі, низькотемпературних евтектичних розчинників (НЕР).

#### 3.1 Основи одержання низькотемпературних евтектичних розчинників

Низькотемпературні евтектичні розчинники (НЕР) визнані новим класом зелених розчинників, пов'язаних з іонними рідинами (IP) [1]. Вони привертають підвищену увагу дослідників з початку 2000х, після дослідження Аббота та колег, які відзначили аномально глибоке зниження температури плавлення в евтектичному складі певних донорів і акцепторів водневих зв'язків [2]. Таку поведінку вперше спостерігали для суміші порошкоподібного холін хлориду ( $\text{ChCl}$ , (2-гідроксіетил)-триметиламоній хлориду) [температура плавлення,  $T_{\text{пл}} \approx$

302 °C] з кристалічною сечовиною [ $T_{пл} \approx 133$  °C] у мольному співвідношенні 1:2, що призвело до утворення рідини при кімнатній температурі [температура плавлення суміші при евтектичному складі,  $T_{пл} = 12$  °C] (рис. 3.1).

На початку 2000-х у літературі терміни НЕР та ІР використовувались як синоніми, хоча необхідно зазначити, що це насправді два різних типи розчинників. НЕР – це системи, утворені з евтектичної суміші кислот Льюїса або Бренстеда та основ, які можуть містити різні аніонні та/або катіонні сполуки; навпаки, ІР утворюються із систем, що складаються переважно з одного типу дискретних аніонів і катіонів. Хоча фізичні властивості НЕР подібні до інших ІР, їхні хімічні властивості пропонують сфери застосування, які значно відрізняються.

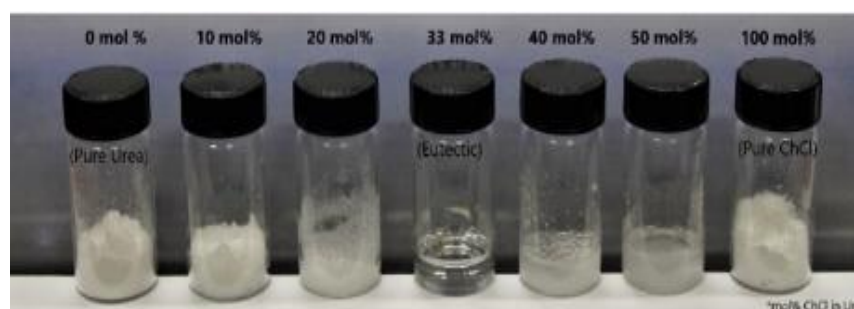


Рисунок 3.1 Суміші холіну хлориду + сечовина при 30 °C (мол. % холіну хлориду, зліва направо –0, 10, 20, 33 ( $\chi_{eut}$ ), 40, 50, 100). Найнижча температура плавлення цієї бінарної суміші спостерігається при мольному співвідношенні 1:2 і має температуру плавлення 12 °C, що робить її рідкою при кімнатній температурі. Співвідношення, при якому це відбувається, визначається як евтектичний склад ( $\chi_{eut}$ ) [3].

Дослідження іонних рідин (ІР) посилилося з 90-х років ХХ століття, відтоді як було реалізовано потенціал нових хімічних технологій. Порівняно з класичними ІР, НЕР почали досліджуватись на десятиліття пізніше. Перша стаття на цю тему була опублікована лише в 2001 році [3]. Значна частина дослідницьких зусиль періоду 2001—2014 була зосереджена на використанні НЕР як альтернативних середовищ для металів, що традиційно важко наносити або обробляти, або технологія яких включає екологічно небезпечні процеси. Окрім того, було запропоновано застосування НЕР як екологічно безпечних альтернатив для традиційних розчинників. НЕР містять великі несиметричні іони, які мають низьку енергію решітки і, отже, низьку температуру плавлення.



Зазвичай їх отримують комплексуванням солі четвертинного амонію з сіллю металу або донором водневого зв'язку. Делокалізація заряду, що відбувається через водневий зв'язок між, наприклад, галогенідним іоном і частиною донора водню, відповідає за зниження температури плавлення суміші відносно температур плавлення окремих компонентів.

У 2003 році Ебботт [4] вперше ввів термін «низькотемпературні евтектичні розчинники», щоб описати нове покоління стійких розчинників, які при змішуванні в певному молярному співвідношенні мали температуру плавлення нижчу, ніж у окремого компонента суміші. За своїм означенням НЕР – це суміш двох чи трьох компонентів, один з яких є донором водневого зв'язку, а інший акцептором, пов'язані вони між собою через взаємодії водневих зв'язків, сприяє зниженню температури плавлення. Типові компоненти НЕР використовують із поновлюваних джерел, наприклад: хлорид холіну (ChCl), сечовини, гліцерину (Gly), молочної кислоти, вуглеводів, поліспиртів, амінокислот, вітамінів. Таким чином, їх здатність до біологічного розкладання є надзвичайно високою, а їх токсичність відсутня або дуже низька. З огляду на їх мінімальний екологічний слід, дешевизну їхніх компонентів, регульованість їхніх фізико-хімічних властивостей та простоту приготування, DES успішно та поступово замінюють часто небезпечні та летючі органічні сполуки у багатьох галузях науки.

Так само, як і іонні рідини (IL), евтектичні суміші класифікуються як неотеричні розчинники. Евтектична суміш — це приблизно оборотна, ізотермічна, нереакційноздатна суміш різних компонентів під час охолодження рідкої системи, що призводить до нижчої температури плавлення системи порівняно з температурами плавлення чистих сполук [5]. Такі суміші можуть складатися з двох компонентів, але можуть бути і багатокомпонентними. Однак найважливішою їх властивістю залишається температура плавлення суміші, яка описується визначенням евтектичної точки. У точці евтектики суміш досягає мінімальної температури плавлення. Нижче температури евтектики ( $T_{\text{евт.}}$ ) вся суміш твердне. Різниця в температурі замерзання ( $T_3$ ) в евтектичному складі бінарної суміші порівняно з температурою замерзання теоретично ідеальної суміші, тобто  $\Delta T_3$ , пов'язана з величиною взаємодії між компонентами (рис. 3.2). Чим більше взаємодія, тим більше буде  $\Delta T_3$ . Іонні рідини включають рідкі електроліти, іонні сплави, розплавлені та рідкі солі та іонні скла. Навпаки,

глибоко евтектичні розчинники складаються із сполук, у яких основними взаємодіями між компонентами є водневі зв'язки.

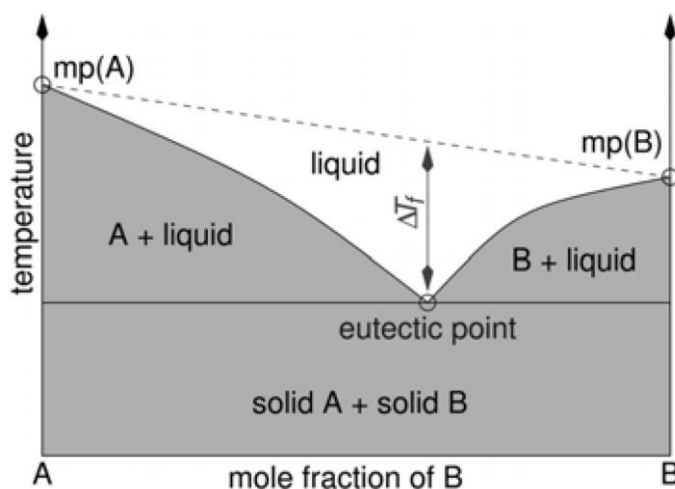


Рисунок 3.2 Схематичне зображення евтектичної точки на подвійній (A + B) фазовій діаграмі [5]

Завдяки своїм унікальним властивостям НЕР є новим класом стійких розчинників, які знаходять все більше застосування в техніці екологічних розчинників. Їх порівнюють з іонними рідинами, але це окрема група розчинників. На відміну від іонних рідин, НЕР не складаються з іонів. Серед переваг НЕР, що замінюють іонні рідини, є те, що їх легше синтезувати, вони дешевші, не мають побічних продуктів і не потребують очищення [6]. Крім того, завдяки своєму складу вони часто є біологічно розкладними та нетоксичними. Загальні характеристики НЕР та іонної рідини включають високу термічну стабільність, низьку летючість, низький тиск пари, високу термостабільність і полярну природу.

Низькотемпературні евтектичні розчинники можна описати загальною формулою  $\text{Cat}^+ \text{X}^- z\text{Y}$ , де  $\text{Cat}^+$ , у принципі, є будь-яким катіоном амонію, фосфонію або сульфонію, а  $\text{X}^-$  є основою Льюїса, як правило, галогенідним аніоном. Складні аніони утворюються між  $\text{X}^-$  і кислотою Льюїса або Бренстеда  $\text{Y}$  ( $z$  означає кількість молекул  $\text{Y}$ , які взаємодіють з аніоном). Багато досліджень зосереджено на катіонах четвертинного амонію та імідазолію. Особливо популярні на практиці системи, що використовують хлорид холіну [ $\text{ChCl}$ ,  $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{N} + (\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ ].

Нині НЕР класифікують на чотири підтипи в залежності від природи компонентного складу[7]:

1. До складу I типу входять четвертинна сіль амонію та хлорид металу. Це добре вивчені розплави солі хлориду алюмінію/імідазолінію і різних галогенідів металів. Діапазон негідратованих галогенідів металів, які мають відповідну низьку температуру плавлення для утворення НЕР типу I, обмежений; однак обсяг НЕР можна збільшити за допомогою гідратованих галогенідів металів і хлориду холіну (тип II НЕР). Відносно низька вартість багатьох гідратованих солей металів у поєднанні з їх властивою нечутливістю до повітря/вологи робить їх використання у великих промислових процесах життєздатним.

2. Розчинники II типу були розроблені з ідеєю використання інших металів. Складаються вони з четвертинної солі амонію та гідрату хлориду металу. Наприклад,  $\text{ChCl}:\text{CrCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{ChCl}:\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{ChCl}:\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Вони ідентичні I типу, але більш численні та легші в обробці через меншу в'язкість.

3. III тип зазвичай містять комбінацію холіну хлориду або бетаїну та донорів водневого зв'язку, такі як спирти, амідни та карбонові кислоти. Ці рідини прості в приготуванні, також більшість з них підлягають біологічному розкладу і являються відносно недорогими. Широкий діапазон доступних донорів водневих зв'язків означає, що цей клас глибоких евтектичних розчинників особливо легко піддається адаптації. Фізичні властивості рідини залежать від донора водневих зв'язків і можуть бути легко налаштовані для конкретних застосувань. Було показано, що цей клас глибоких евтектичних розчинників є особливо універсальним, з широким діапазоном можливих застосувань, включаючи видалення гліцерину з біодизеля, переробку оксидів металів, і синтез похідних целюлози.

4. Розчинники IV типу утворюються змішування донора водневого зв'язку з відповідними галогенідами металів. Наприклад,  $\text{ZnCl}_2$ : сечовина;  $\text{ZnCl}_2$ : ацетамід;  $\text{ZnCl}_2$ : етиленгліколь. Вони схожі до I та II типу розчинників, але сіль амонію заміщена молекулою донора водневого зв'язку. Після опису групи природних глибинних евтектичних розчинників був створений тип V, компонентами якого є неіонні органічні сполуки, які є акцепторами і донорами

водневих зв'язків. Передбачається, що також можна отримати НЕР шляхом змішування вибраних кислот Бренстеда-Лоурі та основ, що свідчить про можливість визначення інших типів НЕР. Класифікація глибоких евтектичних розчинників наведена в табл. 3.1:

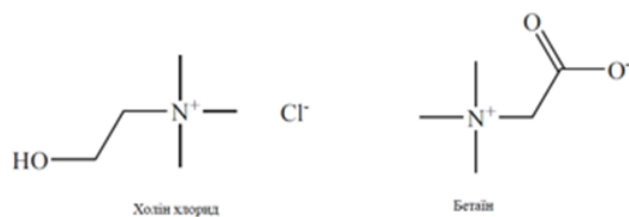
Таблиця 3.1 – Класифікація НЕР

|         |                                                                                                              |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Тип I   | Органічна сіль + хлорид металу (наприклад, холін хлорид– $\text{ZnCl}_2$ )                                   |
| Тип II  | Органічна сіль + гідрат хлориду металу (наприклад, холін хлорид– $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) |
| Тип III | Органічна сіль + донор водневого зв'язку (наприклад, холін хлорид–сечовина)                                  |
| Тип IV  | Донор водневого зв'язку + гідрат хлориду металу (наприклад, сечовина– $\text{ZnCl}_2$ )                      |

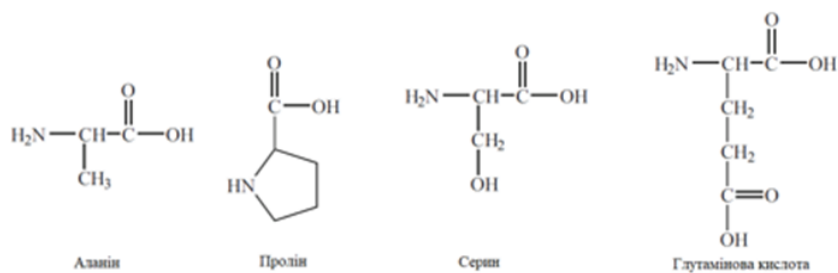
Завдяки своїм властивостям найбільший інтерес викликає III тип низькотемпературних евтектичних розчинників. Тому існує перспектива дослідження та застосування даного типу розчинників.

НЕР III типу являють з себе евтектичну суміш, що утворюється в результаті поєднання двох або трьох компонентів за рахунок комплексотворення і делокалізації заряду, яка відбувається за допомогою водневих зв'язків. Один з компонентів – акцептор водневих зв'язків (четвертинні амонієві солі (рис. 3.3) інший – донор: органічні кислоти (малонова, лимонна, бурштинова і т.д.), поліоли (гліцерин, етиленгліколь), карбамід та ін. Основними функціональними групами компонентів є карбоксильні, гідроксильні та карбонільні групи. Оскільки вони можуть утворювати водневий зв'язок за допомогою міжмолекулярних взаємодій, що є важливою умовою утворення низькотемпературного евтектичного розчинника. При змішуванні четвертинної амонієві солі з компонентом-донором в певному співвідношенні та за умов нагрівання утворюється евтектична суміш. Ці компоненти взаємодіють через міжмолекулярні сили, а не утворюють ковалентні чи іонні зв'язки.

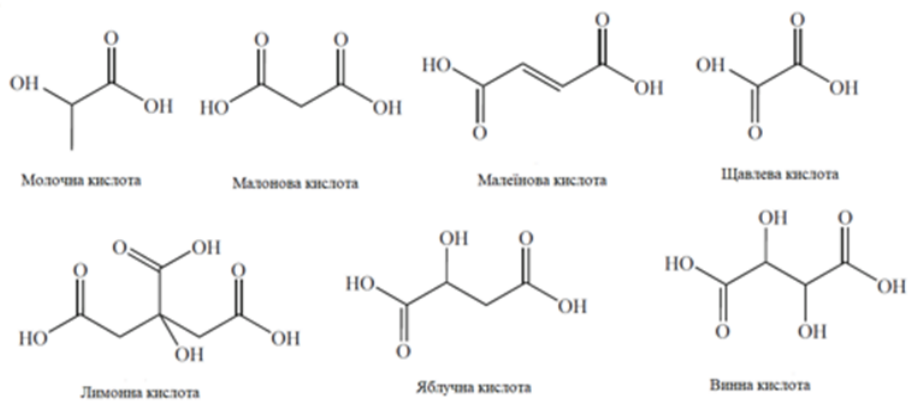
Четвертинні амонієві солі:



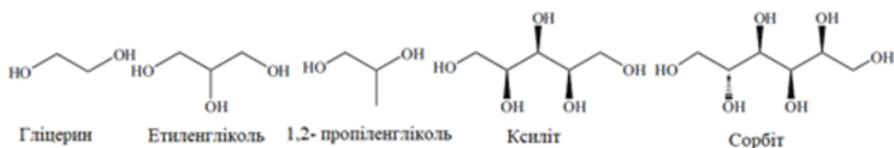
Амінокислоти:



Органічні кислоти:



Поліолі:



Моно- та дисахариди:

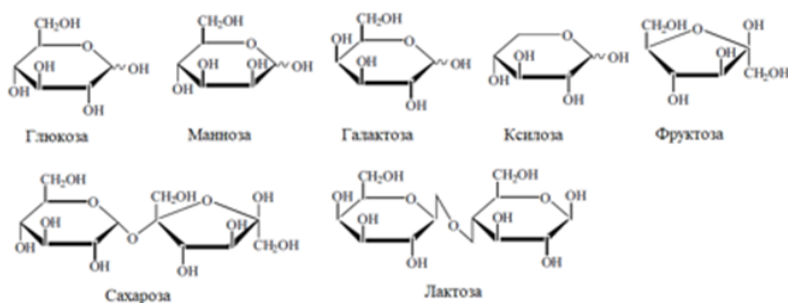


Рисунок 3.3 Типові компоненти для синтезу низькотемпературних евтектичних розчинників

Теоретично, додавання одного компонента до іншого делокалізують складові одиниці молекулярної решітки, викликаючи зниження температури плавлення утвореної суміші. Евтектична суміш має низьку термодинамічну стабільність, і як правило, під впливом геометрії та хімічного середовища може дисоціювати на окремі речовини. Завдяки цьому термодинамічному переходу існує евтектичний стан.

Більшість синтезованих НЕР типів I—IV змішуються з водними середовищами, а також з гідрофільними органічними розчинниками, що значно обмежує їх застосування у водомістких або ліпофільних зразках. Нещодавно були виявлені гідрофобні низькотемпературні евтектичні розчинники (ГНЕР) з гідрофобністю та хорошою сольватаційною здатністю для органічних і неорганічних сполук. Поява ГНЕР долає обмеження традиційних гідрофільних НЕР і розширює їх сфери застосування.

У 2011 році було описано новий тип евтектичних розчинників, тобто природні низькотемпературні евтектичні розчинники (ПНЕРГ). Дослідження Чоя включали з'ясування розчинності внутрішньоклітинних сполук, нерозчинних як у водній, так і в ліпідній фазах. У 2013 році, спостереженнями було показано, що в клітинах існують суміші, що містять комбінації метаболітів, які відіграють ключову роль у біологічних процесах, таких як кріозахист, посухостійкість, проростання та дегідратація, і виявлені суміші можуть бути третьою рідкою фазою в живих організмах. Природні глибокі евтектичні розчинники - це група глибоких евтектичних розчинників, які містять природні основні метаболіти, включаючи цукри, цукрові спирти, карбонові кислоти, амінокислоти та аміни. Подібно до НЕР, температура плавлення природних низькотемпературних розчинників (ПНЕР) нижча, ніж температура плавлення кожного компонента, і компоненти пов'язані один з одним водневими зв'язками, причому принаймні один компонент діє як акцептор водневого зв'язку, а інший – як донор водневого зв'язку. Вже отримано сотні сумішей ПНЕР, що складаються з природних продуктів, таких як органічні кислоти, спирти, цукри, холіни, сечовина та її похідні та амінокислоти [8]. Важливо те, що ці сполуки є відносно дешевими, особливо порівняно з іонними рідкими реагентами. Наприклад, популярний холін є компонентом вітаміну В і зараз виробляється в мегатоннах на рік як дієтична добавка для худоби, тоді як сечовина, популярний вибір HBD, зазвичай

використовується в добривах. Короткий перелік компонентів ПНЕР, які найчастіше використовуються в нанотехнологіях, показано на рис. 3.4.

Між компонентами ПНЕР утворюється кілька зв'язків і взаємодій, включаючи водневі зв'язки, іонні зв'язки між катіонними/аніонними групами та ван-дер-ваальсові взаємодії. Наявність зв'язків дозволяє знизити температуру плавлення евтектичної суміші. Однак, хоча фазову поведінку НЕР можна легко представити за допомогою фазових діаграм, стає проблематично описати явища за допомогою термодинамічних моделей. Сучасні моделі, які не враховують усі фактичні взаємодії, що відбуваються між молекулами, не дозволяють передбачити, які сполуки здатні утворювати ПНЕР. Тому процеси отримання ПНЕР базуються на експериментальних методах. Щоб реалізувати потенціал НЕР і ПНЕР, необхідні дослідження та спроби теоретично описати режими взаємодії їх компонентів.

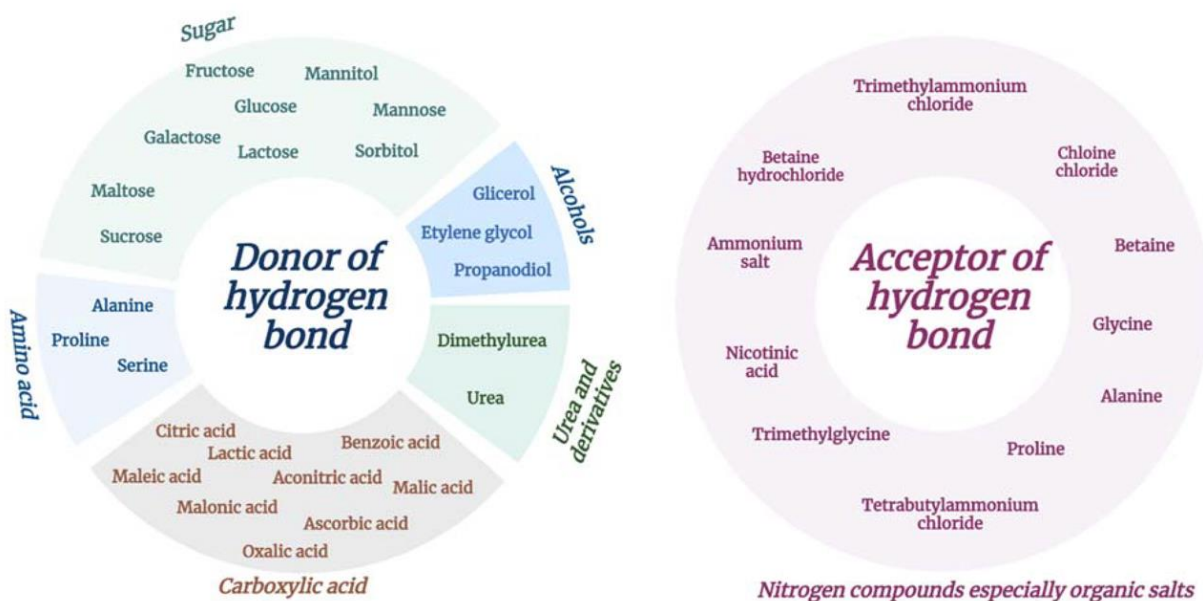


Рисунок 3.4 Приклади речовин донора та акцептора водневих зв'язків, що є компонентами низькотемпературного евтектичного розчинника [8]

Варіанти застосування глибоко евтектичних розчинників у галузі хімії та не тільки наступні. Полярні металоорганічні сполуки - реактиви Грін'єра та літійорганічні реактиви є найбільш часто використовуваними реагентами як в наукових колах, так і в промисловості в хімічному синтезі, але через їх високоосновний характер і кінетичну реакційну здатність, чутливість до повітря

та вологи, їхнє використання зазвичай потребує суворо безводних і апротонних летких органічних сполук і електрофілів, інертної атмосфери та низької температури ( $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  або нижче). Це неодмінно передбачає вищі витрати на виробництво та увагу до проблем навколишнього середовища та здоров'я.

НЕР можуть бути застосовані як реакційне середовище також для перехресних зв'язків, каталізованих перехідними металами, через їхню здатність сприяти реакціям сполучення за більш м'яких умов і з можливістю переробки каталізатора і розчинника, тим самим підвищуючи стійкість процесу. Новий біпиридин-паладієвий комплекс як універсальний попередній каталізатор, здатний сприяти декільком реакціям перехресного сполучення в гетерогенних та аеробних умовах у НЕР з ефективністю, що демонструється в летючих органічних розчинниках. Каталізатор можна повторно використовувати до трьох або п'яти циклів без втрати каталітичної активності.

Численні статті та огляди, опубліковані за останні роки свідчать, що ізольовані ферменти (наприклад, ліпази, дегідрогенази, лаккази, пероксидази, ліази) і цілюноклітинні мікроорганізми, що походять із відновлюваних ресурсів активно працюють у НЕР, перетворюючи дешеві та прості вихідні матеріали в продукти з високою доданою вартістю, що представляють фармацевтичний інтерес, за дуже м'яких умов рН, температури та тиску, а також з високими екологічними та економічними перевагами. Таким чином, НЕР можуть діяти як альтернативні реакційні середовища для води в біохімічних процесах, імітуючи метаболіти та ліпіди клітинного середовища, і в той же час зберігаючи структуру білка і слугуючи для переробки кофакторів.

Для екстракції рослинної сировини необхідні розчинники різної полярності, тому зазвичай використовують спирти, хлороформ та етилацетат. Проте, органічні розчинники часто токсичні, легкозаймисті, вибухонебезпечні та погано піддаються біологічному розкладанню. Тому розробка нових методів підготовки зразків для екстракції необхідна для забезпечення того, щоб високоякісні рослинні продукти були доступні для споживачів у всьому світі. Для цих цілей були представлені НЕР, які біологічно розкладаються, мають низьку токсичність і водночас здатні розчиняти широкий спектр сполук різної полярності, нелеткі, мають низьку токсичність, біологічно розкладаються, а також виготовлені за допомогою простих методів приготування. Вони



демонструють дуже хороші фізико-хімічні властивості: рідкий стан нижче 0 °С, регульовану в'язкість, широкий діапазон полярностей і здатність розчиняти широкий спектр сполук, тому мають хороший потенціал для вилучення цінних вторинних метаболітів для використання в харчовій і фармацевтичній промисловості. Готують розчинники за допомогою ультразвукового синтезу, який легкий та ефективний.

Відмінною особливістю НЕР як розчинників є відсутність у їх складі води. Властивості екстракції НЕР можна регулювати не лише за допомогою донора водневих зв'язків, а й за допомогою температури та вмісту води. У ряді робіт показано, що присутність води до 30 % за НЕР сприятливо впливає на екстракційну здатність і здатність до солюбілізації саме поліфенольних сполук. Однак присутність води в сумішах може погіршити стабільність системи, впливаючи на утворені взаємодії водневих зв'язків між сполуками DES. Оптимізація системи НЕР шляхом додавання води є потужним інструментом для отримання належних результатів екстракції [9-10].

Аналіз доступної літератури показує, що багато досліджень розглядають низькотемпературні евтектичні розчинники на основі хлориду холіну через його історичну першість та практичні якості (низька вартість, нульова токсичність, великий попередній промисловий досвід із цим матеріалом). Проте він має певний недолік: екстракти отримані на його основі обмежені у практичному застосуванні через наявність у своєму складі хлориду. Щоб розширити область застосування, необхідно використовувати менш токсичний акцептор для утворення водневих зв'язків. У літературі повідомляють, що альтернативою холін хлориду може стати бетаїн. Він є дешевим природним ресурсом, біологічно розкладається, нетоксичний і може отримуватися із цукрових буряків. При цьому НЕР на основі бетаїну мають широку перспективу застосування [11].

Бетаїн структурно тісно пов'язаний з НЕР на основі холін хлориду, хоча зміна групи -ОН у холін хлориду на COO- в молекулі бетаїну може призвести до змін у механізмах утворення водневих зв'язків і, таким чином, у властивостях відповідних низькотемпературних евтектичних розчинників. Бетаїн є нейтральною молекулою (цвітер-іоном), яка містить позитивний заряд (четвертинний амоній) і негативний заряд (карбоксильну групу). Присутність

цих просторово розділених зарядів у бетаїні сприяє кращій міжмолекулярній взаємодії з донором водневого зв'язку, наприклад, такими як молочна кислота.

Для повного розуміння варіантів застосування низькотемпературного евтектичного розчинника в промисловості необхідно дослідити фізико-хімічні властивості розчинника: температура плавлення, термостабільність, рН, в'язкість, густина, провідність, поверхневий натяг, показник заломлення та вплив води.

В'язкість є параметром, що впливає на гідродинамічні процеси в усіх застосуваннях низькотемпературних евтектичних розчинників. Низька в'язкість робить розчинники більш зручними для використання та допомагає зменшити витрати на енергію. У літературі повідомляється, що в'язкість НЕР бетаїн:молочна кислота, взяті у співвідношенні 1:1, становить 18000 мПа·с із вмістом води 4,4% за масою при температурі 25 °С, тим самим підтверджуючи, що розглянутий НЕР є високов'язкою рідиною. Таке значення в'язкості пояснюється наявністю в системі Ван-дер-Ваальсових взаємодій і схильністю до утворення водневих зв'язків. Значення в'язкості залежить не лише від компонентного складу, а й від молярного співвідношення. Так в ізотермічних умовах в'язкість системи бетаїн:молочна кислота при сталому вмісті води збільшується, при збільшенні кількості молочної кислоти. Так якщо кількість молочної кислоти знаходиться в межах від 1 до 2, то в'язкість становить від 4713 до 9970 мПа·с. Тобто нижчий вміст молочної кислоти відповідає меншій в'язкості.

Густина є однією з найважливіших фізичних властивостей для розчинника. Більшість низькотемпературних евтектичних розчинників мають густину більшу ніж у води та, частіш за все, більшу ніж у окремих компонентів суміші. НЕР бетаїн:молочна кислота показав густину при температурі 24 °С близько 1200 кг/м<sup>3</sup>.

рН є однією з фізичних властивостей, яка є важливою в багатьох промислових процесах для забезпечення властивості кислотності середовища. Даний НЕР показав низьке значення рН близько 2. Кислотний характер розчинника пояснюється наявністю в його складі молочної кислоти [12].

Показник заломлення — це здатність матеріалу поширювати світло в середовищі. Ця властивість допомагає перевірити чистоту матеріалів. Для

прозорих рідин показник заломлення становить від 1 до 2. При кімнатній температурі ( $23 \pm 2$  °C) показники заломлення для НЕР бетаїн:молочна кислота становить 1,4620.

НЕР бетаїн:молочна кислота демонструє низьку електричну (іонну) провідність, порівняно з більшістю низькотемпературних евтектичних розчинників, досліджених у літературі, для яких в середньому значення становить  $2000 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ . Авторами зазначається, що система бетаїн:молочна кислота, взяті у співвідношенні 1:1, поведуться зовсім інакше, ніж інші досліджені молярні співвідношення. Хоча дана система має найнижчу в'язкість серед усіх досліджуваних, вона також має найнижчу електропровідність. Така поведінка пояснюється ефективним упакуванням молекул, що в свою чергу зумовлює зменшення вільного об'єму і молекулярну рухливість (тобто нижчу електропровідність).

Також наведено дані про вплив мольного співвідношення на теплопровідність бетаїн:молочна кислота. Доступні літературні дослідження теплопровідності для НЕР дуже обмежені. Автори показали, що у випадку системи холін хлорид:молочна кислота вплив мольного співвідношення є незначним за низького вмісту води. Проте у системі бетаїн:молочна кислота присутність бетаїну як донора водневого зв'язку призводить до підвищення теплопровідності порівняно з холін хлоридом. Подібним чином, для НЕР бетаїн:молочна кислота збільшення вмісту молочної кислоти зменшує теплопровідність (наприклад, -4% при переході від молярного співвідношення 1:1 до 1:2,5). Беручи до уваги молекулярні структури бетаїну та молочної кислоти, можна очікувати, що отриманий розчинник має бути високогідрофільною рідиною. Ця властивість є певним недоліком для практичного застосування. Проте з іншого боку, це можна розглядати як механізм регулювання фізико-хімічних властивостей системи бетаїн:молочна кислота, таких як зниження в'язкості рідини до необхідних значень. Повідомляється, що зменшення в'язкості зі збільшенням вмісту води для системи бетаїн:молочна кислота відбувається паралельно з поведінкою інших НЕР, таких як холін хлорид:молочна кислота або холін хлорид:сечовина. Проте більша в'язкість бетаїн:молочна кислота, порівняно з цими НЕР, відповідно, вимагає більшого вмісту води. Наприклад, при температурі 40 °C і 2 мас.% вмісту

води в'язкість для системи бетаїн:молочна кислота становить 6823,35 мПа·с, а для холін хлорид:молочна кислота за аналогічних умов – 359,80 мПа·с, обидва розчини взяті у молярному співвідношенні 1:2. Незважаючи на це, в'язкість НЕР бетаїн:молочна кислота може бути зменшена до досить низьких значень: 320,15 мПа·с за температури 40 °С та значенні вмісту води приблизно 10 мас.%.

### 3.2 Методи синтезу низькотемпературних евтектичних розчинників

НЕР складається із суміші акцептора водневого зв'язку (НВА) і донора (HBD), які здатні самоасоціюватися, утворюючи нову евтектичну фазу з температурою плавлення нижче, ніж у кожного окремого компонента. При правильному виборі матеріалів і пропорції вихідні компоненти в твердому стані будуть перетворені в стабільну рідку фазу в умовах навколишнього середовища. Явище зниження температури плавлення обумовлено утворенням водневих зв'язків у присутності гідроксильної, карбоксильної, карбонільної та аміногрупи в суміші. Природні низькотемпературні евтектичні розчинники (ПНЕР) складаються з компонентів, якими багата природа, які здатні до біорозкладу, є нетоксичними, нелеткими, безпечними та дешевими для отримання сприятливого зеленого профілю. ПНЕР це НЕР типу III, оскільки вихідними компонентами є солі четвертинного амонію та природні первинні метаболіти в живих клітинах, такі як аміді, аміни, амінокислоти, діоли, органічні кислоти, поліоли та цукри. Вибір НВА і HBD великий, налічує понад 100 комбінацій. Приготування ПНЕР не обмежується бінарною сумішшю. Потрійні, четвертинні та високорівневі суміші також можливі для отримання бажаних фізико-хімічних властивостей.

Холін хлорид є поживною речовиною, він недорогий, нетоксичний, біологічно розкладається і похідний від вітаміну. Бетаїн дешевий, здатний до біорозкладу і нетоксичний. Він здатний захищати білок і клітини в важких умовах. Моногідрат бетаїну утворюється при виділенні сахарози із цукрових буряків. Гліцерин є в'язким, стабільним, біологічно розкладним, нелетким, нетоксичним, придатним для повторної переробки, володіє високою температурою кипіння і змішується з широким спектром органічних і неорганічних сполук. Етиленгліколь нетоксичний, корозійно не агресивний і

полярний, що індукує диполь-дипольні та водневі взаємодії з цільовими сполуками.

Синтез ПНЕР простий, не утворює відходів і не вимагає етапу очищення. Є два шляхи синтезу:

- – нагрівання та змішування компонентів НЕР;
- – розчинення компонентів у воді та випаровування останньої.

Зазвичай потрібне обережне нагрівання приблизно від 50°C до 100 °C, що здійснюється на водяній бані, до тих пір, поки суміш не стане однорідною, прозорою та стабільною без осаду. Через те, що введення тепла призначене лише для утворення зв'язків, процес є енергоефективним. Однак швидкість передачі тепла нижча на початку процесу синтезу, оскільки це відбувається через повітряні порожнини між твердими частинками компонентів НЕР. Цей спосіб зручний і підходить для дрібносерійного виробництва.

Для виробництв більшої продуктивності рекомендується застосування розчинення та випаровування. Вихідні компоненти будуть розчинятися у воді з подальшим випаровуванням у вакуумі. Також є можливість використовувати метод ультразвукового випарювання. Вихідні компоненти розчиняють у надлишку води з подальшим відцентровим випарюванням у вакуумі. Цей підхід може бути більш енергоємним, ніж метод нагрівання та змішування, оскільки для нагрівання розчинника (води) з подальшим випаровуванням потрібна енергія. Однак тепло- і масообмін у цьому процесі буде більш ефективним за рахунок конвекції у воді. Крім того, в'язкість суміші буде значно знижена, а отже, обробка рідини буде легшою, що передбачає меншу потужність перемішування та потребу в насосі. Хімізм утворення зв'язків під час синтезу можна краще контролювати та вивчати, оскільки це відбувається поступово.

### 3.3 Області використання зелених розчинників

Сьогодні НЕР як зелені розчинники використовують у багатьох галузях (рис. 3.5)[12].



Рисунок 3.5 Сфери застосування НЕР [12]

Унікальні фізико-хімічні властивості низькотемпературних евтектичних розчинників роблять їх універсальними розчинниками в різних сферах застосування, як показано на рис. 3.6. Пошук літератури в Web of Science за ключовими словами «низькотемпературні евтектичні розчинники» продемонстрував значну кількість галузей досліджень. Більшість категорій, представлених на рис. 3.5 належать до галузі хімії: електрохімія, хімія навколишнього середовища, харчові технології, біохімія тощо.

На сьогоднішній день НЕР використовується:

- для хімічної технології одержання полімерних матеріалів: гідрогелей, евтектогелей, емульсій Пікерінга, органогелей;
- одержання наноматеріалів, оксидних наноматеріалів, композитних матеріалів; для ефективного диспергування неорганічних добавок і для синтезу колоїдно-нанодисперсних систем металів (SeNP, AgNP, ZrNP, AuNP, CuNP феромагнетики: нікель, кобальт, залізо) та для подальшого отримання полімерних композитів з їх вмістом з рівномірним розподілом нано/мікро наповнювача для формування композитів із спеціальними функціональними характеристиками.
- екстракції біологічно активних сполук для косметичної, фармацевтичної промисловостей;

- для модифікації поверхні мембран для водопідготовки та водоочищення;
- електрохімічного осадження покриттів із неводних електролітів;
- при отриманні органічних речовин;
- для хімічної технології одержання наноцелюлози та як екстрагента для “вторинної лігнінвмісної сировини” з метою отримати целюлози і подальшого використання як армуючий агент.

### 3.3.1 Застосування НЕР у хімічній технології одержання органічних речовин

Багато органічних реакцій каталізуються кислотами або основами і ці компоненти можуть входити як в компонентах в НЕР [13-14]. Таким чином, НЕР можна використовувати не тільки як реакційне середовище, але і як каталітично активні частинки для деяких реакцій, а в деяких випадках може бути частиною вихідних матеріалів. Наприклад, похідні сечовини є складовими легкоплавких сумішей, альдегіди можуть нагрівати в суміші сечовина/холін хлорид з утворенням гемінальних дисечовин (рис. 3.6)

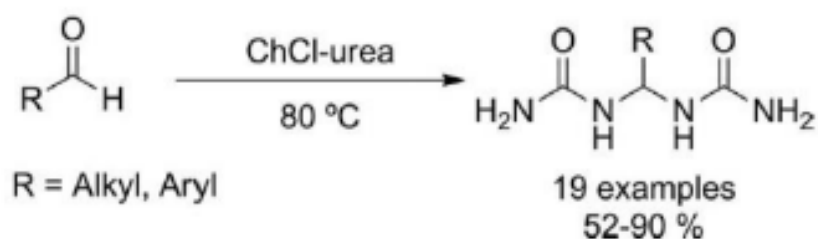


Рисунок 3.6 Схема синтезу гемінальних дисечовин

Низькотемпературні евтектичні розчинники привертають увагу дослідників при застосуванні в реакціях кросс-сполучення, таких як Сузукі-Міяури, Хека-Соногашира. Було виявлено, що в реакції Сузукі – Міяури, фенілборонова кислота повільно реагує з арил бромідами, йодидами в умовах ChCl-основного НЕР. При цьому було успішно застосовано PdCl<sub>2</sub> і фосфінового ліганду, який може бути рециклізовано (рис.3.7).

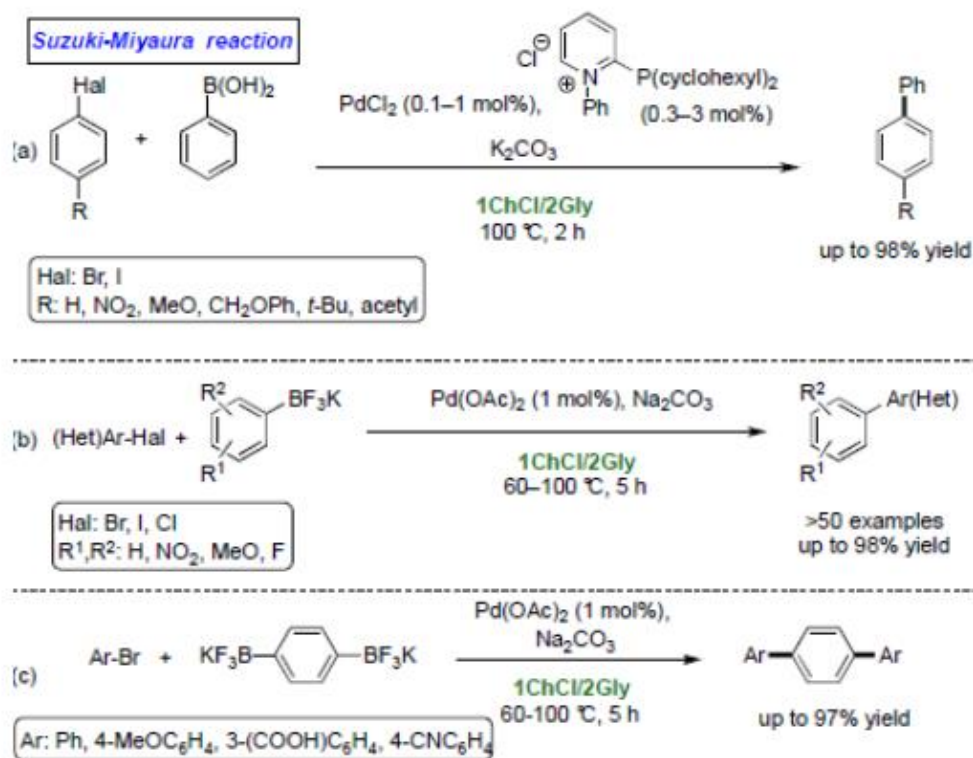


Рисунок 3.7 Приклади реакцій Сузукі – Міяури із застосування НЕР

Група Бенал'я знайшла оригінальний метод для проведення класичної реакції альдоля (рис. 3.9), безперервним шляхом, використовуючи двухфазну систему і насос, який прискорює взаємодію двох фаз. Органічна верхня фаза складається з альдегіду і надлишку кетону який проходить через нижню фазу, яка утворена ChCl/сечовина/H<sub>2</sub>O (1/2/1,5 молярне співвідношення) і проліну (35 мольних відсотків). Дана реакція має високі значення енантіоселективності для продуктів альдолю.

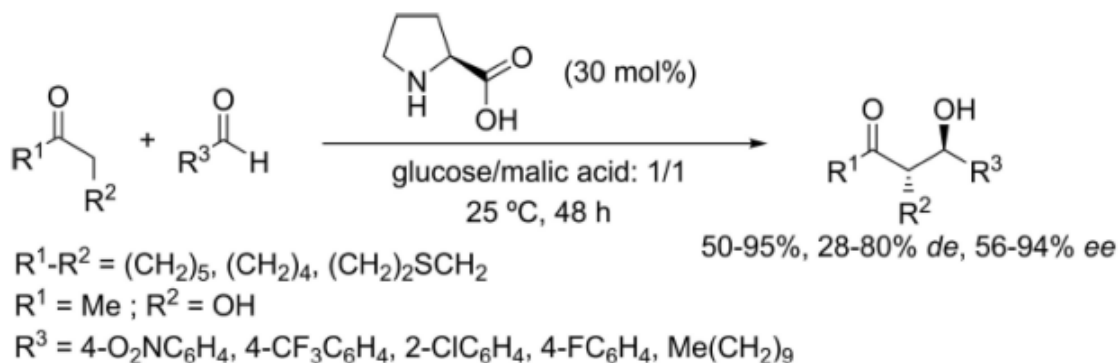


Рисунок 3.8 Крос-альдольна реакція, каталізована L-проліном



Енантіоселективне  $\alpha$ -амінування 1,3-дикарбонільних сполук (Рис. 3.10) для отримання високо функціоналізованих хіральних молекул було проведено з використанням НЕР як реакційного середовища шляхом залучення хіральних 2-аміногензімідазольних сполук як каталітичної системи. Таким чином, електрофільна  $\alpha$ -амінація етилового 2-оксоциклопентану-1-карбоксилату з дітрет-бутилазодикарбоксилатом (10 моль%) був вивчений в різних НЕР, таких як холін хлорид/сечовина, холін хлорид /етиленгліколь і холін хлорид /винна кислота серед інших, але дав найкращі результати, використовуючи холін хлорид /сечовина (1/2 молярне співвідношення) та холін хлорид/гліцерол (1/2 молярне співвідношення) як реакційне середовище з конверсією до 94 % та 75 % в середньому за наявності хіральних органокаталізаторів, отриманих з 2-амінобензімідазолу (10 моль %). Також вивчався вплив температури в цих реакціях, досягаючи в цілому більш високою енантіоселективністю при проведенні реакції при 0 ° С, а не при початкових 25 ° С.

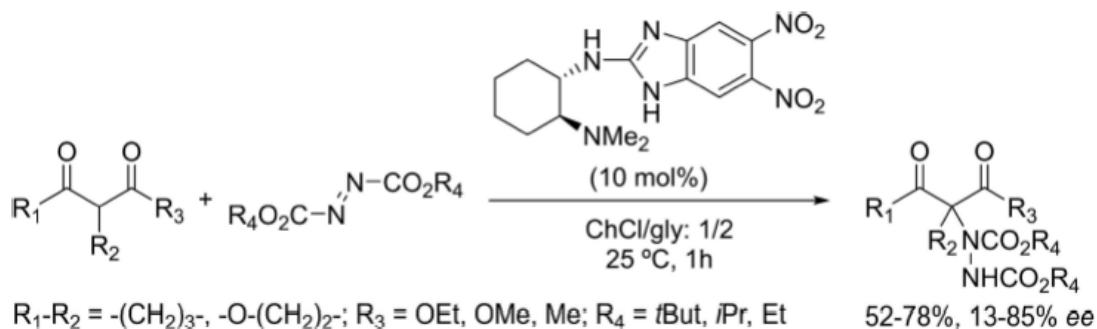


Рис. 3.9 Енантіоселективне  $\alpha$ -амінування 1,3-дикарбонільних сполук

### 3.3.2 Застосування НЕР для модифікації поверхні мембран у технологіях водопідготовки та водоочищенні

Низькотемпературні евтектичні розчинники можуть використовуватися з різною метою також у мембранних технологіях [15]. Загалом модифікація мембран за допомогою НЕР набуває широкого використання завдяки винятковій здатності до біологічного розкладання, біосумісності та простоті приготування, а також хімічній регулюваності, низькому тиску пари, низькій в'язкості та нетоксичності таких розчинників (рис. 3.10). Деякі автори вбачають НЕР як рішення для подолання майбутньої водної кризи, що буде здійснено шляхом

видалення забруднюючих речовин із водних потоків. Це пов'язано з тим, що модифіковані такими розчинниками мембрани мають підвищені механічні властивості, високу селективність та проникність. Таким чином, хоча використання мембран у водопідготовці є ефективним способом очищення, дана технологія має певні недоліки [16]. Наприклад, використовуваний у мембранному елементі матеріал має недостатню пропускну здатність. Або сама мембрана піддається впливу домішок у воді і схильна до фоулінгу. З іншого боку, низькотемпературні евтектичні розчинники – одна із порівняно нових зелених технологій, яка набуває широкого застосування. Одна із сфер використання НЕР це модифікація поверхні мембран, що може бути успішно використаним у покращенні ефективності технологій водоочищення та водопідготовки.

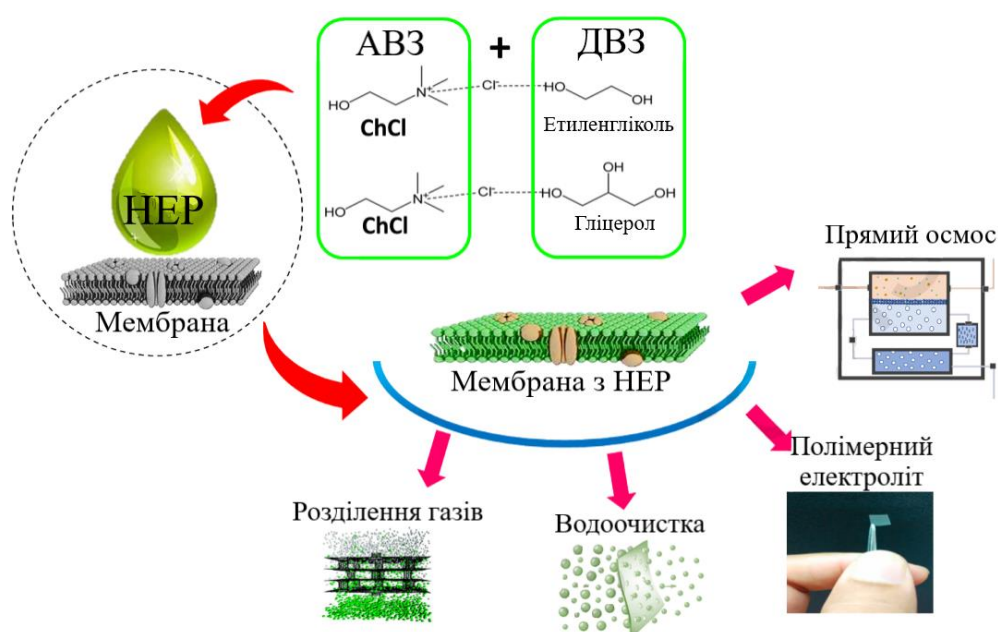


Рисунок 3.10 Використання мембран з додаванням НЕР (AB3 - акцептор водневого зв'язку, DV3 – донор водневого зв'язку)[17]

На сьогоднішній день існує значна кількість досліджень, що підтверджують позитивний вплив використання низькотемпературних евтектичних розчинників у виготовленні мембран для водоочищення. Наприклад, при синтезі ультрафільтраційної полієфірссульфенової мембрани було використано НЕР, у складі якого деканова кислота (DV3) та тетрабутиламоній хлорид (AB3) у мольному співвідношенні 2:1.

Взагалі ПЕС вважається дуже привабливим матеріалом для мікрофільтрації та ультрафільтрації через його високу хімічну стійкість, відмінну механічну міцність та високу термічну стабільність. Однак поліефірсульфонові мембрани без додаткових компонентів зазвичай виявляють низьку ефективність розділення через нерозвинену структуру мембрани. Для вирішення даної проблеми до вихідних речовин для синтезу мембрани був доданий згаданий НЕР. При масовій концентрації низькотемпературного евтектичного розчинника 2 % спостерігався у 4,5 рази збільшений потік води у порівнянні зі звичайною ПЕС мембраною. Таким чином, деканова кислота та тетрабутиламоній хлорид працюють синергетично, покращуючи продуктивність мембрани, синтезовану методом інверсії фази. НЕР може надати перспективні результати у якості пороутворюючого агенту для формування мембрани.

Варто зазначити, що низькотемпературний евтектичний розчинник може змінити не лише пористу поверхню мембрани, а й надати їй нові властивості. Розглянемо дослідження, де мембрана на основі також поліефірсульфону використовувалася у якості уже нанофільтраційного матеріалу. Виготовлення та модифікація даної мембрани здійснювалася на основі НЕР, який називають еталін. Він був приготований змішуванням холін хлориду та етиленгліколю в молярному співвідношенні 1:2 в інертній атмосфері та подальшим перемішуванням при нагріванні до 353,15 К до отримання однорідної безбарвної рідини. Еталін використовувався як гідрофільна добавка до розчину для створення нової ПЕС мембрани за допомогою процесу розділення фаз, що не використовував інші розчинники.

Продуктивність такої мембрани оцінено за допомогою здійснення фільтрації розчинів бичачого сироваткового альбуміну і барвників. Встановлено, що, мембрана із вмістом 2 % мас. НЕР показала найвищий потік чистої води, бажане відторгнення альбуміну (98,9 %) та гарне видалення барвника ( 99,2 %). Додавання різних відсотків НЕР до початкових розчинів для синтезу мембрани підвищило ефективність мембрани в деяких випадках, але кожен з них має різні характеристики.

З іншого боку, спостерігається покращення властивостей мембран щодо запобігання наростанню додаванням еталіну. Це може бути пов'язане з утворенням бар'єрного водяного шару на поверхні мембрани, завдяки

підвищенню її гідрофільності та зменшенню шорсткості, що призводить до зменшення прикріплення забруднень на її поверхні. Введення гідрофільних речовин на поверхню мембрани, а також у пори, може зменшити взаємодію між бичачого сироваткового альбуміну та мембраною, зупинити його адсорбцію і, таким чином, зменшити забруднення мембрани. Результати показали, що ПЕС мембрана з 2 % мас. НЕР має високу ефективність проти обростання при нанофільтрації. Таким чином, результати показали, що еталін як НЕР не є хорошим мембранним пороутворювачем, але він є гарною добавкою проти обростання.

Ще один тип матеріалу, який широко розповсюджений у нанофільтрації та зворотному осмосі в процес очищення води, тонкоплівкові композитні поліамідні мембрани. У порівнянні з ацетатом целюлози, більші вихід пермеату і відторгнення солі, вища хімічна стабільність в широких діапазонах рН і температури.

Проте поліамідна мембрана виявляє велику чутливість до органічних та біологічних забруднень через наявний аніонний заряд на поверхні та неправильну морфологію її поверхні. Шорсткість поверхні та наявний заряд становлять ключові характеристики, які сприяють забрудненню таких мембран. Чим вища шорсткість, тим більше вона взаємодіє з колоїдними/органічними забруднювачами, оскільки така поверхня сприяє утриманню забруднювачів. З іншого боку, поверхневий заряд становить додатковий фактор, який сприяє забрудненню мембран через електростатичне притягування між зарядженими функціональними групами на поверхні мембрани та органічними/біологічними забрудненнями. Для подолання загрози забруднення тонкоплівкової композитної поліамідної мембрани необхідно впливати на її поверхневий заряд та шорсткість, що може бути досягнуто завдяки НЕР.

Відомі дослідження [18] у яких низькотемпературні евтектичні розчинники можуть виступати у ролі агенту для зміни шорсткості мембрани, а також очисного засобу проти органічних забруднень у тонкоплівкових композитних поліамідних мембранах. Для цієї мети використано три різні НЕР: холін хлорид, етилен гліколь; (молярне співвідношення 1:2), холін хлорид, сечовина (1:2); холін хлорид, гліцерин (1:2). Звичайну мембрану обробляли зазначеними сумішами НЕР при тихих температурах: 30 °C, 40 °C і 50 °C (рис.

**(a)** @ 30°C, 40°C & 50°C, 24h  
Treated with Different DES

UF-Layer  
Fabric Support  
Активція поліамідного шару

Промивка НЕР  
UF-Layer  
Fabric Support

Модифікована НЕР поверхня  
UF-Layer  
Fabric Support

Реактивація РА шару в тонкоплівкових композитних мембранах

Рецикл НЕР та повторне використання

**(б)**

Поліамід у тонкоплівкових композитних поліамідних мембранах

**(c)**

АВЗ  
холін хлорид

ДВЗ

Етилен гліколь

Гліцерол

Сечовина

97

Так, на прикладі поліамідної тонкоплівкової композитної мембрани, що використовується у процесах водоочистки на стадії зворотного осмосу, показаний вплив НЕР на гідрофільність поверхні. В якості низькотемпературного евтектичного розчинника було використано суміш холін хлориду та сечовини у мольному співвідношенні 1:2. НЕР було додано до водного розчину м-фенілендіаміну для модифікації шару поліамідної зворотно осмотичної мембрани під час синтезу, який відбувався методом міжфазної полімеризації.

Гідрофільність поверхні мембрани було проаналізовано методом контактного кута води. Усі НЕР-модифіковані мембрани продемонстрували зменшення цього кута порівняно з немодифікованими матеріалами. Це можна пояснити зменшенням гладкості поверхні в результаті присутності функціональних груп ОН у структурі НЕР, а також утворенням водневих зв'язків між атомами кисневмісних груп у низькотемпературному евтектичному розчиннику та аміногрупою з розчину м-фенілендіаміну. Крім того, взаємодія між молекулами  $H_2O$  і гідрофільною поверхнею посилилася, що призвело до зменшення контактного кута.

Поліамідна тонкоплівкова композитна мембрана, модифікована 1 мас. % НЕР, досягла потоку чистої води  $56,7 \text{ л/м}^2$  на годину і спостережуваного відторгнення солі (NaCl) 96,4 %, демонструючи збільшення потоку води та відторгнення солі на 27 % і 3 %, відповідно, порівняно з немодифікованою мембраною [18]. Таким чином, НЕР є багатообіцяючим модифікуючим матеріалом для підвищення ефективності мембран.

Отже, низькотемпературні евтектичні розчинники можуть використовуватися як на етапі синтезу мембрани, так і у процесах подальшої її обробки для зміни властивостей матеріалу. У першому випадку додавання НЕР до вихідної сировини дозволяє змінити пористість верхнього шару мембрани, що підвищує ефективність процесу очищення води за допомогою збільшення витоку пермеату. Також використання такого розчинника на етапі виготовлення мембрани може вплинути на поверхневий заряд та шорсткість, що зменшить кількість обростань фільтруючого шару. Ще однією перспективною галуззю є обробка низькотемпературними евтектичними розчинниками готової поверхні мембрани. НЕР у цьому випадку також змінюють змочуваність та шорсткість

поверхні фільтруючого шару, покращують продуктивність процесу очищення води та допомагають позбутися фоулінгу.

### 3.3.3 Застосування НЕР при електрохімічному осадженні покриттів із неводних електролітів

Основними розчинами які використовуються в гальванічних виробництвах є водні електроліти, що є розчинами солей металів з різними добавками. Такі електроліти характеризуються високою електропровідністю, проте основним недоліком більшості процесів електроосадження з водних розчинів є зниження виходу за струму через конкурування катодних процесів електровідновлення катіонів металу і іонів водню [19]. В даний час перспективним є використання електролітів на основі НЕР в яких основною перевагою перед водними розчинами є висока розчинність солей металів при відсутності води. В розчинах НЕР в порівнянні з водними розчинами ширше електрохімічне вікно потенціалів, проте менше, ніж у ІР з дискретними аніонами тетрафторборату чи іншими. У разі електроосадження в електролітах на основі НЕР морфологія та адгезія утворюваних металевих покриттів залежать від робочої густини струму, складу НЕР та наявності добавок. Як і у випадку ванн на водній основі, процес металізації можна проводити в режимах постійного струму або постійної напруги.

Далі буде розглянуто електроосадження деяких металевих покриттів з використанням електролітів на основі НЕР.

*Нікелеві покриття.* Гальванічні нікелеві покриття з точки зору своїх фізико-механічних та електрохімічних властивостей є поліфункціональними і застосовуються як в галузях спеціальної обробки поверхні деталей, так і в сфері електрохімічної енергетики. Дослідження процесу електроосадження нікелевих покриттів з електролітів на основі НЕР може розширити спектр властивостей та галузей застосування відповідних покриттів. У більшості відомих робіт, присвячених електроосадженню саме нікелевих покриттів, у якості розчинника використовується еталін або релін. Зокрема до недоліків відповідних НЕР можна віднести наступне. Хоча робоча температура електролітів на основі еталіну складає 70 °С, компонентом (донором) цього розчину є високотоксичний

етиленгліколь. Основним недоліком електролітів на основі реліну є дещо підвищена робоча температура (від 90°C до 100 °C). Таким чином, актуальним завданням є підбір донора для розчинника електроліту нікелювання на основі холінвмісного НЕР, що відповідав би умовам екологічної безпечності та економічності процесу нікелювання. Зокрема для електроосадження нікелевих покриттів та покриттів сплавом нікель-молібден застосовуються електроліти, приготовані на основі НЕР – суміші холін хлориду та карбаміду. Слід відзначити, що досить багато наукових робіт присвячується електроосадженню гальванічних нікель-вольфрамових покриттів саме з водних розчинів. Дані про електроосадження відповідних покриттів з неводних електролітів на основі DES є доволі мало чисельними.

*Покриття хромом.* Протягом кількох десятиліть тверде хромування було найпоширенішим металевим покриттям, яке використовувалося для захисту компонентів, що працюють у середовищі з високим зносом і корозією. Це пояснюється його високою твердістю та природною здатністю протистояти корозії. Завдяки значному використанню в промисловості, гальванічне покриття хрому на основі водного електроліту Cr(VI) є найбільш оптимізованим процесом. Однак низка питань, серед яких найважливішим є вкрай негативний вплив процесу твердого хромування на навколишнє середовище через використання канцерогенного шестивалентного хрому, призвела до ряду директив і законодавства, пов'язаних з обмеженням цього методу. Це говорить про необхідність пошуку екологічного методу на заміну існуючому. Як показали останні наукові дослідження, електроосадження Cr з НЕР може бути способом отримання металевих покриттів з такими ж властивостями, як Cr(VI). Зокрема, Еббот та ін. описали НЕР, отримані змішуванням холін хлорид із солями хлориду тривалентного хрому: у такому електроліті процес електроосадження з дуже високою ефективністю струму (>90%) призводить до утворення дуже товстого та липкого шару хрому. Модифікацією електроліту на основі Cr(III) можна наносити покриття різної морфології: м'які, але без мікротріщин (тьмяно-чорні), тверді (твердість > 700 НВ, після термообробки підвищується до 1500 НВ) і блискучі та дуже тонкі. Та ж дослідницька група описала, що додавання LiCl у ванну сприяє утворенню нанокристалічного чорного хрому без тріщин, придатного для декоративного застосування, з хорошою стійкістю до корозії.



*Цинкові покриття.* Завдяки таким особливим властивостям, як низька вартість і захист від корозії, цинк має першочергове значення в металообробній промисловості. Оскільки електроосадження Zn з водного розчину є недорогим і дає дуже хороші покриття, дослідження гальванічного покриття з НЕР здебільшого використовується для виробництва сплавів Zn. Проте було проведено декілька досліджень, щоб зрозуміти процес осадження Zn з використанням різних НЕР [19]. Порівняно з «традиційно» електроосадженим цинком, який має дендритну структуру, Zn, покритий з НЕР, має дуже різну морфологію. За допомогою етиленгліколової ванни Zn осаджується у вигляді тонких пластинок з плоскою поверхнею, перпендикулярною до поверхні електрода, відповідно до прогресивного механізму росту. У випадку ванни на основі сечовини цинкове покриття має морфологію рисового зерна, що відповідає механізму швидкого росту дендритів. Досліджено вплив на електрохімічний процес додавання деяких хелатоутворювачів, таких як ацетонітрил, аміак і етилендіамін: ці добавки діють як відбілювач, але в той же час впливають на процес електроосадження і призводять до утворення макрокристалічного осаду.

*Мідні покриття.* Оскільки електроосадження міді дуже поширене в промисловості обробки поверхонь, відомо про дослідження із застосуванням НЕР для процесів міднення. Зокрема, Попеску та ін. досліджували електроосадження Cu з холін хлориду у поєднанні з сечовиною, малоновою кислотою, щавлевою кислотою та етиленгліколем, використовуючи CuCl як джерело міді. З цих досліджень було визначено, що кращі за якістю покриття можна отримати з CuCl: щавлева кислота та холін хлорид:етилengліколь: покриття було рівномірним, гладким і міцним. Крім того, Еббот та ін. створили різні типи мідного покриття залежно від концентрації Cu в холін хлорид:етилengліколь НЕР: яскраве наноструктурне покриття, було отримано за концентрацій 0,01–0,1 М; за концентрації нижче 0,01 М формувався чорний осад. Еббот та ін. досліджували електроосадження композитного покриття Cu з SiC та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Додавання цих компонентів не впливає на морфологію та розмір частинок Cu. Кількість частинок, диспергованих у НЕР, безпосередньо пов'язана зі складом композитних матеріалів.

*Срібне покриття та інші метали* Електроосадження срібла з етиленгліколю НЕР було здійснено з використанням Cu як підкладки: Ag не тільки окислює мідну підкладку, але й одночасно осідає на поверхні електрода, утворюючи дуже блискуче нанокристалічне покриття. Гомес та ін. оцінили функцію аніону хлориду під час процесу електроосадження в 2 сечовині: холін хлорид НЕР за допомогою вольтамперометричного та хроноамперометричного аналізів. Робота показує, що осадження Ag відбувається як тривимірний процес зародження та росту під контролем дифузії. Найкраща гіпотеза базується на тому, що хлорид викликає утворення округлих зерен за короткий час осадження, перешкоджаючи неконтрольованому спрямованому росту. Важливим моментом є те, що твердість срібного покриття з НЕР після включення частинок є вищою по відношенню до такого ж осаду, отриманого з водних електролітів. Крім того, це значення не залежить від розміру армуючих частинок. Покриття, зміцнені  $Al_2O_3$ , мають низький коефіцієнт тертя. Через те, що солі літію змінюють механізм зародження металу, під час осадження Ag було додано LiF, що викликає вищу твердість, залишаючи структуру незмінною.

### 3.3.4 Низькотемпературні евтектичні розчинники у синтезі наночастинок металів

Глибокі евтектичні розчинники виявляють унікальні властивості, такі як здатність до біологічного розкладу, іонний характер, висока провідність і низький тиск пари, нетоксичність (рис. 3.12). Таким чином, вони вважаються перспективними матеріалами та розчинниками в зростаючій галузі стійких нанотехнологій [20]. Агрегація/агломерація наночастинок у дисперсійній фазі є проблемою, яка часто зустрічається. Стабільність наночастинок зберігається шляхом введення різних стабілізуючих агентів. Закриваючий агент визначає хімічний склад поверхні наночастинок, який відхиляється від природних характеристик матеріалу. Однак НЕР при використанні як розчинника дають колоїдно-стабільні наночастинки за відсутності блокуючих/стабілізуючих агентів.

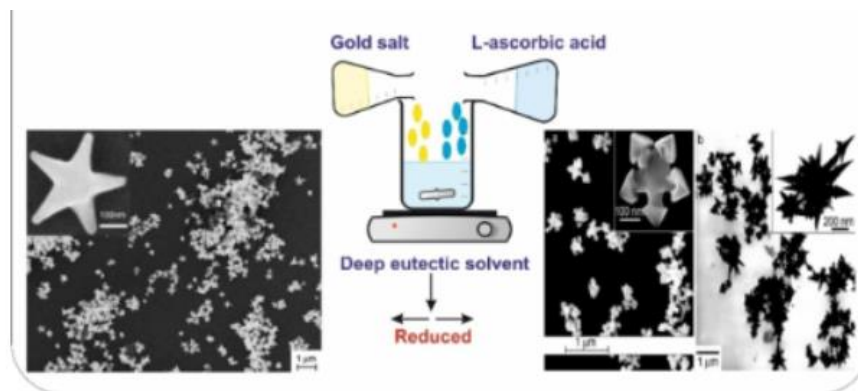


Рисунок 3.12– Глибокий евтектичний розчинник як зелений розчинник у синтезі анізотропних наночастинок (форма квітки) [21].

У 2008 році вчені повідомили про синтез наночастинок золота (AuNP) з різноманітними та унікальними формами, такими як зірки, сніжинки та шипи. Автори отримали AuNP у формі зірки, використовуючи  $\text{HAuCl}_4$  і l-аскорбінову кислоту в НЕР при кімнатній температурі. Вони підкреслили, що вміст води в НЕР може модулювати різні форми. Зображення сканувального електронного мікроскопа ілюстрували п'ятикутні AuNP у формі зірки приблизно 300 нм; зображення також виявили присутність трьох- і чотирьох розгалужених наночастинок у формі зірки. Той факт, що НЕР можуть впливати на форму наночастинок, може призвести до прогресу в синтетичних підходах до наноматеріалів.

У 2014 році був описаний ще один механізм синтезу та росту AuNPs у НЕР. У цьому дослідженні для формування наночастинок золота в НЕР використовувалася техніка осадження з низькоенергетичним напиленням. Автори повідомили, що НЕР може діяти як агент, що направляє структуру, у самозбірці наночастинок золота, і цю функцію можна модулювати аніонами, катіонами та нейтральними компонентами, такими як сечовина. Процес самозбірки залежав від природи компонентів, що утворюють евтектичну суміш, і автори використовували НЕР типу «реліне» на основі холін хлориду і сечовини. Вони отримали AuNPs розміром 5 нм. Крім того, використання НЕР гарантувало, що частинки залишалися стабільними, не демонструючи ефекту старіння, демонструючи стабілізуючий ефект НЕР. Вже 2023 році опубліковано нові результати використання НЕР для синтезу нанодисперсії золота у НЕР — Реліне [20].

### 3.3.5 Низькотемпературні евтектичні розчинники для екстракції біологічно активних сполук із рослинної сировини

Цікавим є використання НЕР як розчинника для екстракції різноманітних біологічно активних сполук. Екстракційні розчинники зазвичай – це переважно леткі органічні сполуки, отримані з невідновлюваних ресурсів, головним чином на основі нафти, в основному такі розчинники достатньо шкідливі, як для здоров'я людини, так і для навколишнього середовища. Одним із таких широко використовуваних розчинників (як приклад) є н-гексан, продукт контрольованої фракційної дистиляції з нафтових сумішей [21-22]. Основною перевагою такого розчинника є простота виробництва та його хімічні властивості, зокрема з точки зору розчинності для різноманітних продуктів, включаючи рослинні олії. Незважаючи на це, гексан виробляється з викопних джерел і був класифікований як CMR3 (*Carcinogenic/mutagenic/reprotoxic (CMR) category 3 carcinogen*), що свідчить про його токсичність. Завдяки новому акценту на захисті навколишнього середовища, безпеці та розвитку екологічної хімії, пошук альтернативних розчинників для заміни розчинників, отриманих з нафти, став основною проблемою для хіміків. Таким чином, системи НЕР швидко з'явилися як багатообіцяюча альтернатива. НЕР має низьку температуру плавлення, низьку летючість, негорючість, низький тиск пари, хімічну та термічну стабільність; тому вони є привабливими кандидатами для екстракції рослин у промислових масштабах (рис. 3.13). Крім того, у літературі зазначається, що низькотемпературні евтектичні розчинники можуть слугувати багатофункціональним середовищем для екстракції та зберігання біологічно активних компонентів косметичних або фармацевтичних продуктів, будучи при цьому активними інгредієнтами. Оскільки більшість компонентів НЕР є природного походження, які використовуються у якості дієтичних добавок (наприклад, холін, лимонна кислота, бетаїн, амінокислоти тощо). Таким чином, очікується, що екстракт, отриманий за допомогою НЕР, можна безпосередньо використовувати в харчових, фармацевтичних, косметичних і агрохімічних продуктах як готові до використання екстракти. Також слід враховувати внесок розчинника у стабільність і біологічну активність екстракту. Наприклад,

кислотність НЕР на основі органічних кислот сприяє стабілізації антоціанів. Цей ефект стабілізації пов'язаний із утворенням водневих зв'язків між антоціанами та компонентами розчинника. Крім того, рослинні екстракти на основі низькотемпературних евтектичних розчинників мають зазвичай вищу біологічну активність, ніж екстракти, отримані звичайними методами. Було показано, що НЕР посилює антиоксидантну активність отриманих рослинних екстрактів завдяки активним формам кисню, які поглинають самі сполуки, що утворюють НЕР. Тому очікується, що такі природні екстракти можуть служити консервантами продукту навіть краще, ніж відомі на даний момент антиоксиданти.

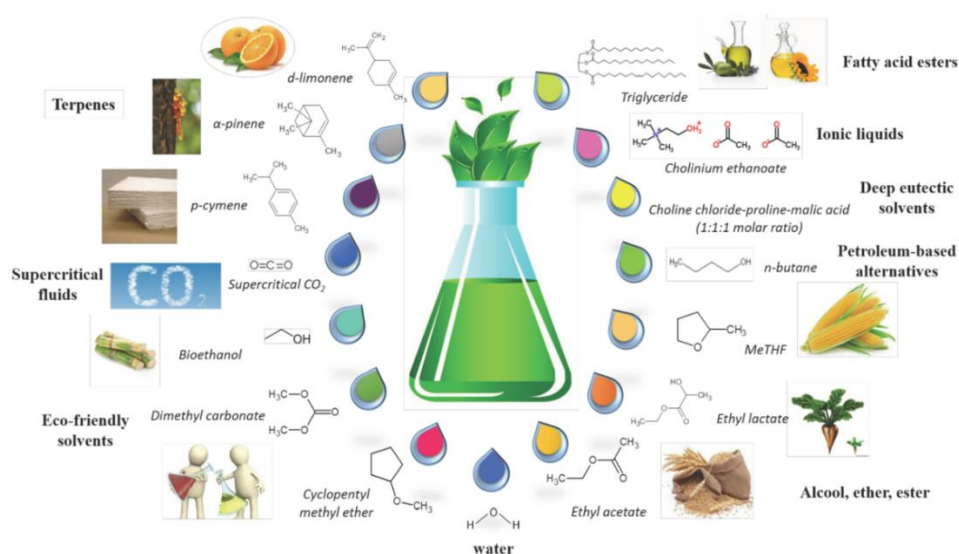


Рисунок 3.13 Перелік органічних сполук, які екстрагуються із рослинної сировини НЕР III типу [23].

Також отримані екстракти показали хорошу сумісність з клітинами шкіри та проявляють певний біологічний ефект: зволоження шкіри, захист від УФ-випромінювання та антивікова дія. Використання екстрактів з НЕР у косметичці обумовлено структурою водневих зв'язків цих розчинників. Дійсно, косметичний склад містить велику кількість води. Коли екстракт з НЕР додають у склад на водній основі, структура водневих зв'язків розчинника порушується, що призводить до поширення активних компонентів у засобі. Враховуючи, що активний компонент становить менше 5 мас.% косметичного продукту, рідкий і готовий до використання екстракт з НЕР можна додавати до всіх типів

косметичних композицій без різких змін реологічних властивостей або сенсорного профілю.

Варто розглянути детальніше механізм екстрагування рослинної сировини за допомогою глибоко евтектичного розчинника III типу на основі холін хлориду (холін хлорид-молочна кислота). Екстрагування фенольних сполук із різних природних ресурсів можна розглядати як процес екстракції тверда речовина-рідина. Виходячи з принципів екстракції тверда речовина-рідина, процес екстракції фенольних сполук за допомогою НЕР може включати перенесення маси з твердої фази в рідку, розчинення фенольної сполуки в НЕР через подібну полярність і хімічні взаємодії між НЕР і фенольними сполуками (як зазначено на рис. 3.14). Доступна література про механізми екстракції НЕР зосереджена в основному на зміні властивостей НЕР. Після численних досліджень вчені дійшли до наступних висновків:

- висока здатність до екстрагування фенольних сполук за допомогою НЕР може бути пов'язана з взаємодіями водневого зв'язку між молекулами НЕР і фенольних сполук, що було підтверджено за допомогою ЯМР високої роздільної здатності, що обертається під магнічним кутом;
- НЕР є ефективним розчинником для розчинення клітинної стінки апельсинової кірки в екстракції фенольних сполук за допомогою НЕР;
- у вимиванні фенольних сполук із твердих частинок можуть бути дві фази, включаючи високу швидкість екстракції найбільш полярних поліфенолів з наступним очевидно повільним вилученням менш полярних речовин, що було доведено на основі кінетики екстракції.

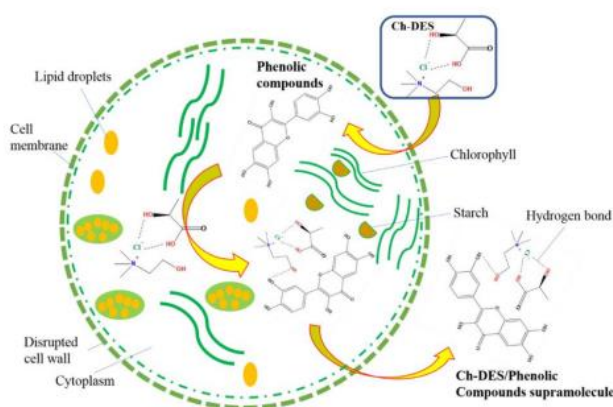


Рисунок 3.14 Спрощені механізми розчинення фенольних сполук у середовищах НЕР (з використанням мікрowodоростей, молочної кислоти та кверцетину як модельного біоресурсу, донора водневого зв'язку та фенольної сполуки відповідно) [24].



## Висновки

Низькотемпературні евтектичні розчинники є перспективними альтернативами традиційним органічним розчинникам завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям та екологічній безпеці. Вони складаються з двох або більше компонентів, які при змішуванні утворюють евтектичну суміш з температурою плавлення нижче, ніж у кожного з компонентів окремо. НЕР мають високу здатність розчиняти різноманітні органічні та неорганічні сполуки, включаючи метали, окиси, біомолекули та полімери. Це розширює їх застосування в різних галузях, таких як хімічна технологія та інженерія, металургія, фармацевтика, та біотехнології.

## Контрольні запитання

1. Що таке низькотемпературні евтектичні розчинники?
2. Які властивості роблять НЕР ефективними низькотемпературними розчинниками?
3. Які переваги використання низькотемпературних евтектичних розчинників у порівнянні з іншими розчинниками?
4. Які недоліки можуть бути пов'язані з використанням низькотемпературних евтектичних розчинників?
5. Як відбувається вибір донора та акцептора речовин для формування НЕР?
6. Які переваги має використання НЕР у виготовленні наночастинок і наноструктур?
7. Як НЕР допомагають контролювати розмір і форму наночастинок під час їх синтезу?
8. Як впливає використання НЕР на властивості та поведінку наноматеріалів?
9. Які методи застосовуються для нанесення наночастинок на підкладки за допомогою НЕР?
10. Як НЕР допомагають у вирішенні проблем стабільності і збереження наноструктурних матеріалів?
11. Як НЕР використовуються для покриття поверхонь електропровідними матеріалами через електроосадження?
12. Які переваги має використання НЕР у процесі електроосадження порівняно з іншими розчинниками?
13. Як НЕР впливають на якість і однорідність покриття, отриманого в результаті електроосадження?
14. Як впливає вибір НЕР на товщину та адгезію електроосаджених шарів?
15. Які технологічні параметри потрібно враховувати при використанні НЕР у процесі електроосадження?

16. Які типи низькотемпературних евтектичних розчинників застосовуються для екстракції біологічно активних сполук з рослин?
17. Як впливає вибір низькотемпературного евтектичного розчинника на вибір і виход біологічно активних сполук під час екстракції?
18. Які переваги має використання низькотемпературних евтектичних розчинників у порівнянні з традиційними методами екстракції?
19. Як відбувається процес екстракції за допомогою низькотемпературних евтектичних розчинників із рослинної сировини?
20. Які фактори необхідно враховувати при виборі оптимальних умов екстракції з використанням низькотемпературних евтектичних розчинників?

## Література

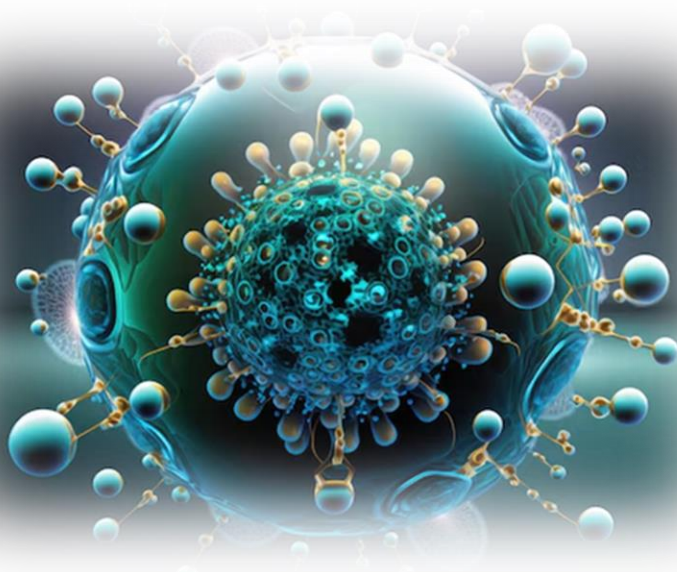
1. Smith E. L. Deep Eutectic Solvents (DESS) and Their Applications [Electronic resource] / Emma L. Smith, Andrew P. Abbott, Karl S. Ryder // Chemical Reviews. – 2014. – Vol. 114, no. 21. – P. 11060–11082. – Mode of access: <https://doi.org/10.1021/cr300162p> (date of access: 19.05.2024). – Title from screen.
2. Cookbooks 2. 20/20 Cookbooks Presents: 85 Fat-Burning Diet Meal Recipes to Help You Lose Weight Faster and Stay Full Longer / 20 20 Cookbooks. – [S. l.] : Not Avail, 2018. – 104 p.
3. Deep Eutectic Solvents: Physicochemical Properties and Gas Separation Applications [Electronic resource] / Gregorio García [et al.] // Energy & Fuels. – 2015. – Vol. 29, no. 4. – P. 2616–2644. – Mode of access: <https://doi.org/10.1021/ef5028873> (date of access: 19.05.2024). – Title from screen.
4. Natural deep eutectic solvents as beneficial extractants for enhancement of plant extracts bioactivity [Electronic resource] / Kristina Radošević [et al.] // LWT. – 2016. – Vol. 73. – P. 45–51. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.05.037> (date of access: 19.05.2024). – Title from screen.
5. Physicochemical Properties of Choline Chloride-Based Natural Deep Eutectic Solvents (NADES) and Their Applicability for Extracting Oil Palm Flavonoids [Electronic resource] / Mohamad Shazeli Che Zain [et al.] // Sustainability. – 2021. – Vol. 13, no. 23. – P. 12981. – Mode of access: <https://doi.org/10.3390/su132312981> (date of access: 19.05.2024). – Title from screen.
6. Differential capacity of a deep eutectic solvent based on choline chloride and glycerol on solid electrodes [Electronic resource] / Marta Figueiredo [et al.] // Electrochimica Acta. – 2009. – Vol. 54, no. 9. – P. 2630–2634. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.10.074> (date of access: 19.05.2024). – Title from screen.
7. Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications [Electronic resource] / Benworth B. Hansen [et al.] // Chemical Reviews. – 2020. – Mode of access: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00385> (date of access: 19.05.2024). – Title from screen.
8. Subcritical water extraction enhancement by adding deep eutectic solvent for extracting xanthone from mangosteen pericarps [Electronic resource] / Siti Machmudah [et al.] // The Journal of Supercritical Fluids. – 2018. – Vol. 133. – P. 615–624. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.06.012> (date of access: 19.05.2024). – Title from screen.
9. Investigation of the antimicrobial effect of natural deep eutectic solvents (NADES) as solvents in antimicrobial photodynamic therapy [Electronic resource] / Kristine Opsvik Wikene [et al.] // Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. – 2017. – Vol. 171. – P. 27–33. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2017.04.030> (date of access: 19.05.2024). – Title from screen.



10. Alternative and sustainable solvents for green analytical chemistry [Electronic resource] / Ombéline Claux [et al.] // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. – 2021. – Vol. 31. – P. 100510. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100510> (date of access: 19.05.2024). – Title from screen.
11. Sharma R. Sonochemical protocol for catalyst-free organic synthesis [Electronic resource] / Rashmi Sharma, Anil Kumar // *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*. – [S. l.], 2020. – P. 43–70. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819540-6.00002-4> (date of access: 19.05.2024). – Title from screen.
12. Deep Eutectic Solvents: The Organic Reaction Medium of the Century [Electronic resource] / Diego A. Alonso [et al.] // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – Vol. 2016, no. 4. – P. 612–632. – Mode of access: <https://doi.org/10.1002/ejoc.201501197> (date of access: 19.05.2024). – Title from screen.
13. Jiang S. Green synthesis of polymeric membranes: Recent advances and future prospects [Electronic resource] / Shanxue Jiang, Bradley P. Ladewig // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. – 2020. – Vol. 21. – P. 1–8. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.07.002> (date of access: 19.05.2024). – Title from screen.
14. Advances in biopolymer-based membrane preparation and applications [Electronic resource] / Francesco Galiano [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – Vol. 564. – P. 562–586. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.07.059> (date of access: 19.05.2024). – Title from screen.
15. Patients with advanced non-small cell lung cancer with EGFR mutations in addition to complex mutations treated with osimertinib have a poor clinical outcome: A real-world data analysis [Electronic resource] / Nijia Chang [et al.] // *Oncology Letters*. – 2020. – Vol. 20, no. 3. – P. 2266–2272. – Mode of access: <https://doi.org/10.3892/ol.2020.11801> (date of access: 19.05.2024). – Title from screen.
16. Introducing deep eutectic solvents as flux boosting and surface cleaning agents for thin film composite polyamide membranes [Electronic resource] / Nidhi Maalige R. [et al.] // *Green Chemistry*. – 2020. – Vol. 22, no. 8. – P. 2381–2387. – Mode of access: <https://doi.org/10.1039/d0gc00762e> (date of access: 19.05.2024). – Title from screen.
17. Kuo PJ, Lee CL, Wang JH, Hsieh SY, Huang SC, Lam CF. Inhalation of volatile anesthetics via a laryngeal mask is associated with lower incidence of intraoperative awareness in non-critically ill patients. *PLoS One*. 2017;12(10):e0186337. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0186337>. [Electronic resource] // *AORN Journal*. – 2019. – Vol. 109, no. 2. – P. 256–261. – Mode of access: <https://doi.org/10.1002/aorn.12603> (date of access: 19.05.2024). – Title from screen.
18. Wagle D. V. Deep Eutectic Solvents: Sustainable Media for Nanoscale and Functional Materials [Electronic resource] / Durgesh V. Wagle, Hua Zhao, Gary A. Baker // *Accounts of Chemical Research*. – 2014. – Vol. 47, no. 8. – P. 2299–2308. – Mode of access: <https://doi.org/10.1021/ar5000488> (date of access: 19.05.2024). – Title from screen.
19. Das N. The role of deep eutectic solvents and carrageenan in synthesizing biocompatible anisotropic metal nanoparticles [Electronic resource] / Nabojit Das, Akash Kumar, Raja Gopal Rayavarapu // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2021. – Vol. 12. – P. 924–938. – Mode of access: <https://doi.org/10.3762/bjnano.12.69> (date of access: 19.05.2024). – Title from screen.
20. Wagle D. V. Deep Eutectic Solvents: Sustainable Media for Nanoscale and Functional Materials [Electronic resource] / Durgesh V. Wagle, Hua Zhao, Gary A. Baker // *Accounts of Chemical Research*. – 2014. – Vol. 47, no. 8. – P. 2299–2308. – Mode of access: <https://doi.org/10.1021/ar5000488> (date of access: 19.05.2024). – Title from screen.
21. Application of green and recyclable menthol-based hydrophobic deep eutectic solvents aqueous for the extraction of main taxanes from *Taxus chinensis* needles [Electronic resource] / Xiao-Hong Fan [et al.] // *Journal of Molecular Liquids*. – 2020. – P. 114970. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114970> (date of access: 19.05.2024). – Title from screen.
22. Ivanović M. Innovative Extraction Techniques Using Deep Eutectic Solvents and Analytical Methods for the Isolation and Characterization of Natural Bioactive Compounds from Plant Material [Electronic resource] / Milena Ivanović, Maša Islamčević Razboršek, Mitja Kolar // *Plants*. – 2020. – Vol. 9, no. 11. – P. 1428. – Mode of access: <https://doi.org/10.3390/plants9111428> (date of access: 19.05.2024). – Title from screen.

23. Review of Alternative Solvents for Green Extraction of Food and Natural Products: Panorama, Principles, Applications and Prospects [Electronic resource] / Chemat [et al.] // *Molecules*. – 2019. – Vol. 24, no. 16. – P. 3007. – Mode of access: <https://doi.org/10.3390/molecules24163007> (date of access: 19.05.2024). – Title from screen.

24. Lu W. Choline chloride-based deep eutectic solvents (Ch-DESs) as promising green solvents for phenolic compounds extraction from bioresources: state-of-the-art, prospects, and challenges [Electronic resource] / Weidong Lu, Shijie Liu // *Biomass Conversion and Biorefinery*. – 2020. – Mode of access: <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00753-7> (date of access: 19.05.2024). – Title from screen.



## Тема 4

# ПРИНЦИПИ ЗЕЛЕНОЇ ХІМІЇ В НАНОТЕХНОЛОПЯХ

|                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------|-----|
| Вступ                                                                      | 112 |
| 4.1 12 принципів зеленої хімії при синтезі наночастинок                    | 113 |
| 4.2 Зелені методи синтезу наночастинок                                     | 117 |
| 4.3 Методи ідентифікації наносистем                                        | 129 |
| 4.4. Застосування «зелених» наночастинок синтезованих<br>«зеленим методом» | 138 |
| Висновки                                                                   | 141 |
| Контрольні запитання                                                       | 142 |
| Лтература                                                                  | 143 |

# Тема 4 ПРИНЦИПИ ЗЕЛЕНОЇ ХІМІЇ В НАНОТЕХНОЛОГІЯХ

## Лекції 7-8

### Вступ

Нанотехнології доволі швидко розвиваються та мають вагомий вплив на науки про життя, зокрема біохімію, біотехнологію та біомедичну хімію [1-3]. Нанотехнології є піонерами в розробці багатофункціональних матеріалів різного призначення: зберігання енергії, оптичні та медичні пристрої, сонячні батареї, біомедична хімія та доставка ліків, продукти харчування, косметика та фарби, каталізатори, очистка води, модифікація мембран, різноманітні датчики та сенсори, аерокосмічна промисловість, текстильна промисловість тощо [4-6]. Такий широкий спектр практичного застосування робить їх універсальними матеріалами.

В останні десятиліття значного розвитку набули «зелені технології» синтезу нових сполук та матеріалів. Основною метою зеленого синтезу є зменшення шкідливого впливу хімічних речовин не лише на здоров'я та безпеку людини, але й на навколишнє середовище. У зв'язку з цим «зелена хімія» шукає нові, альтернативні екологічно чисті реакційні середовища для синтезу, та реагенти, що дозволяють підвищити швидкість реакції але знизити температурний діапазон її протікання. Проблеми, які виникають у світі в останні роки: кліматичні, техногенні, смертність змушують нас уважніше придивитись до 12 принципів зеленої хімії розроблених Полом Т. Анастасом та Джоном С. Ворнером ще в 1991 році [7]. Тому, якщо ще донедавна, зусилля синтетичної хімії були направлені на зелений синтез біологічно-активних субстанцій, то на сьогодні ситуація має суттєво змінитися. Потрібно відкинути певні оптимістичні настрої і з відповідальністю поставитись до екологічної проблеми людства використовуючи підходи «зеленої хімії» для синтезу переважної більшості матеріалів.

Звісно «нанонаука» в цьому сенсі також знаходиться в пошуку шляхів отримання нових матеріалів не завдаючи шкоди навколишньому середовищу. Для частинок в яких розміри знаходяться у діапазоні 1 -100 нанометри з'являється новий світ, який вже зосереджений не лише на конкретній науці: хімії, фізиці чи

біології, а складає симбіоз інтересів хіміків, фізиків, біологів та промисловців, що обумовлено властивостями новітніх матеріалів. Наносвіт - це частина простору, в якому з атомів шляхом самоорганізації формується речовина, жива чи нежива. Майбутнє наносвіту не тільки в тому, чи будуть розвиватись окремі науки: нанофізика, нанохімія чи нанобіологія. Найважливішим прикладним аспектом наностану є можливість встановлення взаємозв'язку неорганічного, органічного та біологічного світу для створення нових речовин та матеріалів заданого складу з прогнозованими властивостями.

Не лише склад, але першочергово розмір та форма наночастинок мають вирішальний вплив на хімічні, оптичні, провідні, біологічно-активні властивості наноматеріалів. Відомо, що багато фізичних властивостей речовини, наприклад тепло- і електропровідність, магнітна активність, температура плавлення залежать від розміру частинок. Наприклад, температура плавлення наночастинок золота розміром 5 нм виявляється на 250° нижче, ніж у звичайного золота. У міру збільшення розміру наночастинок золота температура плавлення зростає і досягає значення 1337 К, як у звичайного об'ємного матеріалу. Таким чином, нанооб'єкти характеризуються як малим розміром, так і особливими властивостями, які вони надають матеріалу. Зважаючи на можливість практичного застосування наночастинок благородних металів в медичній галузі, в літературі переважають роботи в яких розглянуто можливості синтезу наночастинок срібла та золота [ 8-12].

#### 4.1. 12 принципів зеленої хімії при синтезі наночастинок

Основний внесок у синтез та дослідження властивостей наноматеріалів належить хімікам, якби пафосно це не звучало. За останні десятиліття було синтезовано величезну кількість різних нанооб'єктів - частинок, матеріалів, структур [8, 13]. Це кентаври, коацервати, тактоїди, фазоїди, аллофени, гігантські кластери, фулерени, фулероїди, нанотрубки, максени тощо.

Проте, як свідчить аналіз літератури, найбільше практичне застосування належить наночастинкам металів. Вони знаходять широке застосування в різноманітних галузях науки та техніки: хімічній, фармацевтичній, військовій, машино- та приладобудівній, тощо.

Слід зазначити, що у наш час немає методу, що відповідає повною мірою всій сукупності вимог. Залежно від способу отримання такі характеристики

наноматеріалів, як середній розмір і форма частинок, їх гранулометричний склад, величина питомої поверхні, вміст домішок, а відповідно і властивості можуть коливатися в широких межах. Наприклад, нанопорошки в залежності від методу та умов отримання можуть мати сферичну, пластинчасту, голчасту або мезопористу губчасту форму; аморфну чи кристалічну структуру [9,13-15]. Загальні методи синтезу наноматеріалів поділяються на механічні, фізичні, хімічні та біологічні. Як бачимо, в основі даної класифікації лежить сама природа процесу синтезу матеріалу.

В основі механічних методів отримання лежить вплив великих навантажень, що деформують: тертя, тиску, пресування, вібрації, кавітаційні процеси і т.п. Фізичні методи отримання ґрунтуються на фізичних перетвореннях: випаровуванні, конденсації, сублімації, різкому охолодженні або нагріванні, розпиленні розплаву тощо. До хімічних належать методи, основним диспергувальним етапом яких є електроліз, відновлення, термічне розкладання. Біологічні методи одержання полягають у використанні біохімічних процесів, що відбуваються у білкових тілах.

В даний час нанорозмірні металеві наночастки в основному синтезуються хімічними методами, які мають небажані наслідки, такі як забруднення навколишнього середовища, велике споживання енергії та потенційні проблеми зі здоров'ям. У відповідь на ці виклики було розроблено зелений синтез, який використовує рослинні екстракти замість промислових хімічних агентів для відновлення іонів металів. Зелений синтез має ряд переваг перед традиційним хімічним синтезом, оскільки він коштує дешевше, зменшує забруднення та покращує безпеку для навколишнього середовища та здоров'я людини.

З розвитком зелених технологій альтернативним шляхом синтезу металевих наночастинок стає використання біологічних ресурсів, таких як мікроби, гриби, водорості, рослинні відходи та екстракти, сільськогосподарські відходи, тваринні відходи (панцирі ракоподібних, бджіл) смоли тощо [15-24]. Як зображено на рис.4.1 зелений синтез дозволяє отримувати різноманітні наносистеми: наносоми, нановолокна, нанострижні, наноемульсії, ліпосоми, наногелі, міцели тощо [14].

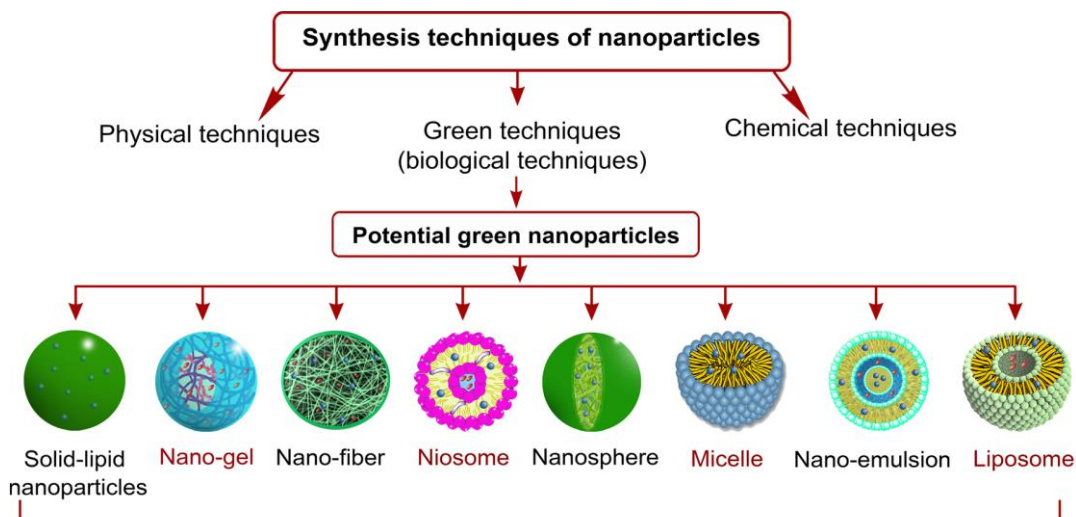


Рисунок 4.1 Синтез наночастинок та їх типи відповідно до [14].

Такий синтез є не лише екологічно, але й економічно обґрунтованим, він зменшує шкідливий вплив на організм людини (синтетика), дозволяє знизити кількість відходів, а іноді і визначити нові фактори впливу на формування наночастинок та властивості створених на їх основі наноматеріалів, унікальні властивості природних екстрактів та продуктів їх окиснення, рисунок 4.2 мають важливий вплив на властивості отриманого продукту.

Це аж ніяк не означає, що всі розроблені до сьогоднішнього дня методи синтезу вже не мають сенсу. Ні, завжди можна комбінувати, використовуючи взаємодоповнюючі методи, але заощаджуючи енергоресурси, сировину, обирати ті альтернативні процеси, які не завдаватимуть непоправної шкоди довкіллю. Використання, як реагентів біологічної сировини дозволить отримати нові, подекуди унікальні зразки матеріалів з широким спектром функціональних властивостей.



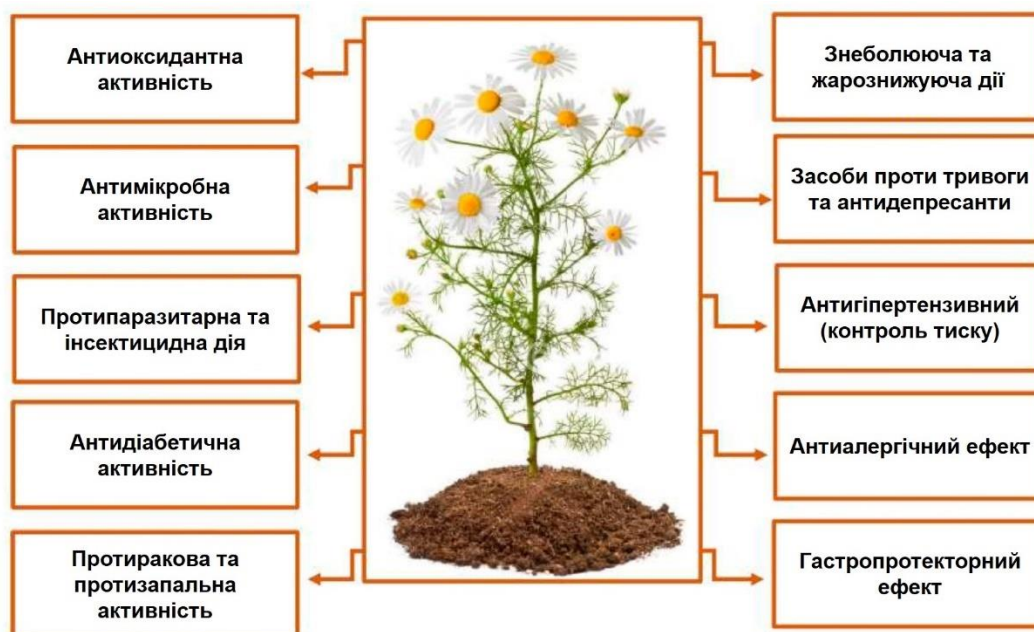


Рисунок 4.2 Властивості ромашки лікарської [15].

Формування нанорозмірних структур може відбуватися в процесі фазових перетворень, хімічної взаємодії, рекристалізації, структуроутворення, високих механічних навантажень, біологічного синтезу. Тому важливим завданням на сьогодні є удосконалення відомих та розробка нових методів отримання наноматеріалів, з точки зору «нанохімії» та з урахуванням 12 принципів зеленої хімії. У зв'язку з цим синтез нанодисперсних систем та матеріалів повинен відповідати наступним вимогам:

- Вихідні речовини і продукти реакції не повинні містити токсичних речовин, третій та четвертий принципи зеленої хімії;
- Мінімізація вихідних речовин для синтезу, 2-й принцип, «економія атома»;
- Застосування не токсичних розчинників, водних чи спиртових розчинів, з використанням відновлюваної сировини. П'ятий та сьомий принципи, застосування безпечних хімічних розчинників та реагентів для синтезу.
- Невисока температура реакції, оскільки зростання температури викликає порушення агрегативної (термодинамічної) стійкості наносистем та викликає незворотні коагуляційні процеси. Метод має забезпечувати стабільність наноматеріалів, тобто, насамперед, захист поверхні частинок від окисно-відновних процесів та терморозкладу, 8-й принцип зеленої хімії;
- Метод повинен забезпечувати отримання матеріалу контрольованого складу, з певним розміром та вузьким розподілом частинок, із відтворюваними властивостями;



- Метод має бути економічним, високопродуктивним, за можливості – безвідходним. Краще запобігти утворенню відходів, замість боротьби з наслідками забруднення відходами та пошуку способів утилізації (перший, шостий та восьмий принципи).

## 4.2. Зелені методи синтезу наночастинок

При синтезі нових наноматеріалів використовують два підходи, які часто називають технологіями «зверху-вниз» і «знизу-вгору».

Нанотехнології типу «зверху-вниз» (англ. «Top-down» nanotechnology) - технологія отримання наноструктурованих матеріалів, в якій нанометровий розмір часток досягається за допомогою подрібнення крупних частинок, порошків або зерен твердого тіла. Наочним прикладом може служити процес літографії, лазерної абляції, застосування млинів (кульових, вібраційних, струменевих, планетарних), травлення та напилення [25 ].

Нанотехнологія чи метод типу «знизу-вгору» (англ. «Bottom-up») – це технологія отримання наноструктурованих матеріалів, що сприяє утворенню наночастинок з атомів і молекул, тобто має місце укрупнення елементарних часток до частинок нанометрового розміру. Сюди можемо віднести хімічне осадження з парової фази лазерний піроліз [26], золь-гель процеси [27], атомно-молекулярну конденсацію, епітаксію, хімічне відновлення [28] синтез з мікроемульсій [29]. Тому процес може відбуватися як шляхом самозбірки, так і за рахунок протікання хімічних реакцій: обміну, розкладу, відновлення, також каталітичних та фотохімічних реакцій, які поширені в біологічних системах і їх можна побачити на кожному кроці в живій природі. Наприклад, за допомогою біологічних каталізаторів - ферментів амінокислоти збираючись в послідовні ланцюги формують живу тканину. Зелений синтез також належить до цього методу (рис.4.3).

Типовий метод зеленого синтезу AuNPs полягає у відновленні іонів золота, в якості відновників виступають рослинні екстракти [30] чи мікроорганізми [31]. Екстракти зазвичай отримують замочуванням мелених рослин у розчинниках (вода, етанол, етиленгліколь тощо) у відповідних умовах [14].

Підбір розчинника, температурний режим та концентрація залежать від того, що є сировиною, точніше, молекули яких органічних сполук входять до складу сировини. В якості рослинної сировини для екстрактів

використовують листя, стовбури чи квіти рослин, жмих чи насіння. Схематично процес зеленого синтезу можна зобразити наступним чином рис.4.3 .

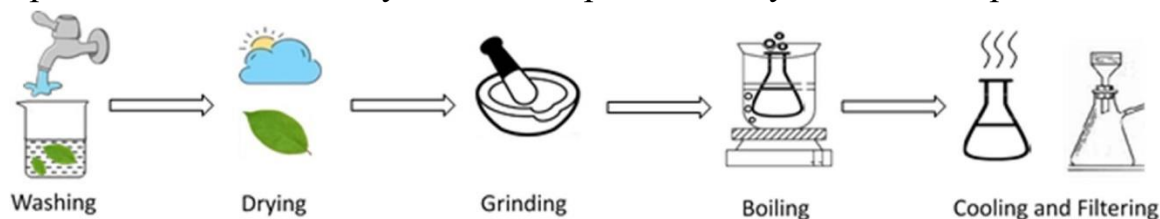


Рисунок 4.3 Загальна процедура отримання рослинних екстрактів для зеленого синтезу нанорозмірних металів, взято з роботи [13 ].

Зелений синтез чи біосинтез наночастинок перевагами якого є екологічність, економічність, простота та універсальність найчастіше проводять при кімнатній [14] або не високій температурі, що суттєво зменшує енергозатрати. В процесі одностадійного синтезу природний екстракт біовідновника змішується з розчином солі металу. У результаті окислювально-відновної реакції швидко формуються зародки, кластери та наночастки. Ці реакції не потребують високих енергій [32]. Підхід «знизу вгору» є кращим порівняно з підходом «зверху вниз», оскільки не потребує спеціального обладнання [33]. Формування структури частинка до частинки дозволяє утворювати наносистеми (наноматеріали) які складаються з упакованих будівельних блоків з наночастинок. Щільність упаковки залежить від умов синтезу та природи вихідних речовин. Чи не найважливішим аспектом даного підходу є можливість отримання однорідних систем. Коли мова йде про порошки металів чи композити, то такий метод дозволяє отримувати однофазні матеріали із порівняно меншими дефектами та однорідним хімічним складом. Проте цей метод має і недоліки, зокрема недосконалість поверхневої структури, що знаходить відображення у властивостях матеріалів.

В роботі [14] наведено детальні методики синтезу наночастинок срібла (AgNPs), міді (CuNPs.), паладію (PdNPs), феруму (FeNPs.), золота (AuNPs). Зелений синтез має багато проблем і недоліків, таких як неоднорідність та полідисперсність частинок, складність екстракції, адже для кожної рослини потрібно підбирати певні умови, сезонна та регіональна доступність сировини та інші труднощі, які необхідно подолати для практичного виробництва та реалізації зелених технологій та застосування синтезованих наноматеріалів. Проте, враховуючи поточні екологічні проблеми та забруднення, пов'язані з хімічним синтезом, зелений синтез пропонує альтернативні перспективи розвитку та широкий спектр потенційних застосувань. Тому, підвищення виходу

нанорозмірних металевих частинок, використання недорогої сировини та використання простих енергозберігаючих технологій є стратегічно та екологічно важливими напрямками досліджень у майбутньому. При цьому варто відмітити, що найкращих результатів вдається досягнути при зеленому синтезі наночастинок срібла та золота, що обумовлено його високою оптичною активністю. На сьогодні, нанотехнології зараз досягли такого рівня, що враховуючи всі фактори впливу природи вихідних речовин, температури та рН-розчину, на морфологію та дисперсність отриманих наносистем вдається отримати стабільні наночастинок рис. 4. 4 [13].

При отриманні наночастинок «зеленим синтезом» як сировину -відновник використовують різноманітні види рослин ромашка, алоє, кропива, розмарин, цитрусові, тропічні рослини, водорості та мікроорганізми (гриби, бактерії).

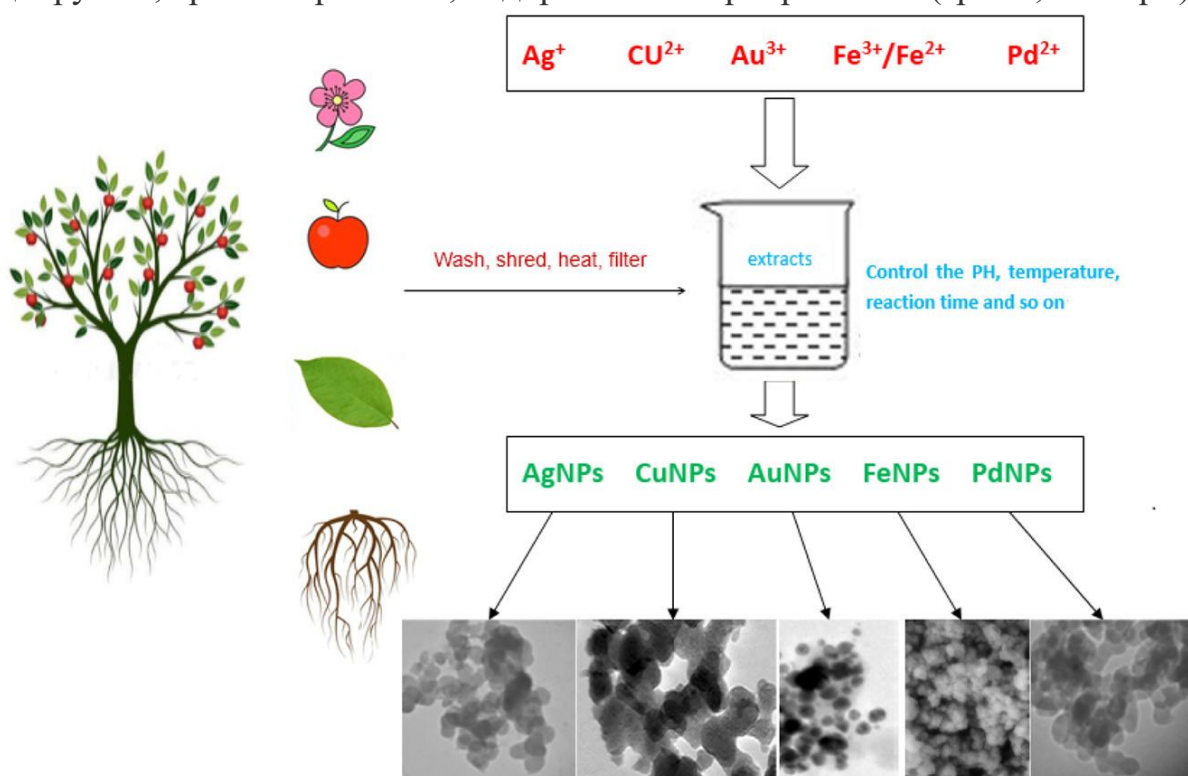


Рисунок 4.4 Синтез нанорозмірних металів з використанням екстрактів з різних частин рослин [13]

Основними компонентами екстрактів є флаваноїди, поліфеноли, терпени, алкалоїди, вуглеводи, карбонові та амінокислоти, спирти, феноли та білки [34]. При цьому зазначені молекули виконуватимуть функцію не лише відновників, але й стабілізаторів [35]. В роботі, розглянуто механізм процесу на прикладі синтезу наночастинок срібла (рис. 4.5) та золота (рис. 4.6) [36].

Оскільки в екстрактах присутні численні фітохімічно активні речовини, важко встановити конкретні біовідновники та стабілізатори-медіатори, які відповідають за утворення та стабілізацію металевих наночастинок, а також сам точний механізм даного процесу. Це обумовлено тим, що для кожної системи буде мати місце індивідуальний механізм відновлення-стабілізації [37].

Поліфеноли, білки, флавоноїди проявляють ефективні відновні властивості. Наприклад поліфеноли, їх нуклеофільні ароматичні кільця забезпечують потужну підтримку антиоксидантної активності та здатні комплексувати з іонами металів, що є одним із факторів підвищення стійкості наносистем [38]. Наприклад такі відомі фенольні кислоти: кавова, галова та елагова є ефективними відновниками в процесі біосинтезу металевих наночастинок срібла, золота, заліза, тощо [39]. Таким чином між іонами срібла ( $\text{Ag}^+$ ) і фенольними гідроксильними групами галової кислоти утворюється перехідний комплекс відповідно до рис. 4.5, далі відбувається процес відновлення з утворенням  $\text{AgNPs}$ , а кислота окиснюється до хінону [36].

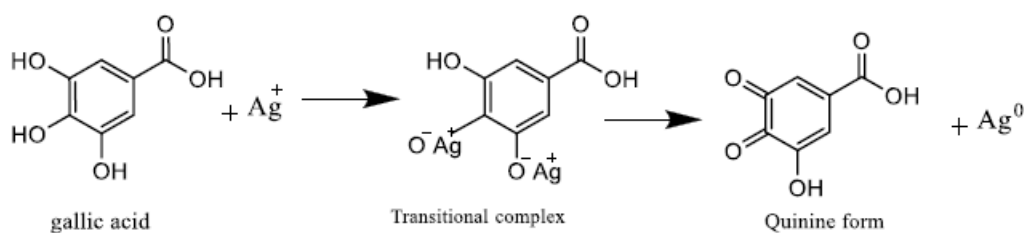


Рисунок 4.5 Імовірний механізм синтезу  $\text{AgNP}$  з використанням рослинного екстракту, що містить галову кислоту [36].

Флавоноїди є компонентами рослинних пігментів, які можна використовувати як біовідновники [40, 41]. Кето-енольна трансформація флавоноїдів «лютеоліну та розмаринової кислоти» може бути використана для відновлення іонів срібла з утворенням наночастинок. Крім того, флавоноїди є блокуючими агентами, які мають важливий вплив, в тому числі, впливають на антибактеріальні властивості наночастинок срібла. Автори показали, що біосполуки екстрактів взаємодіють з «тетрахлороаурат-іоном» завдяки електростатичній взаємодії. Було виявлено, що флавоноїди та поліцукри є біовідновниками іонів золота в наночастинок золота ( $\text{AuNPs}$ ). Встановлено [41] механізм синтезу та стабілізації  $\text{AuNPs}$  за допомогою флавоноїдів, присутніх у рослинному екстракті. Сусідні гідроксильні групи поліфенольних молекул спочатку зв'язуються із золотом, утворюючи п'ятичленний хелатний цикл.

Внаслідок високого окисно-відновного потенціалу Au хелатовані «ортодигідроксильні» частини перетворюються на хінони. Хінони та поліфеноли стабілізують отримані AuNPs (рис. 4.6). Для синтезу наночастинок міді (CuNPs) використовували кварцетин з екстрактом *G. biloba*. Внаслідок окисно-відновного процесу гідроксильні групи окиснюються до карбонільних, а іон міді до металевих наночастинок CuNPs стабілізованими окисненим поліфенолом [42,43].

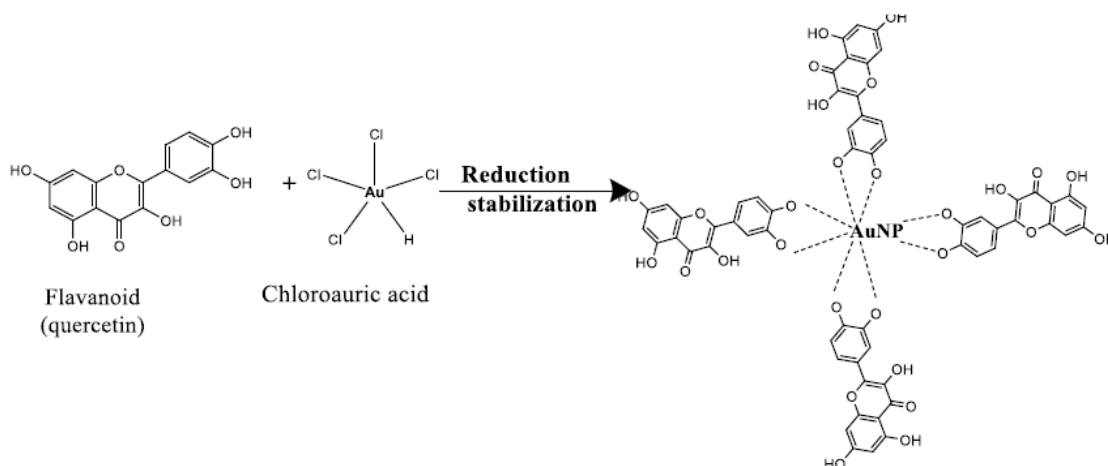


Рисунок 4.6 Механізм, що лежить в основі утворення та стабілізації наночастинок золота (AuNP) флавоноїдами, присутніми у рослинних екстрактах, взято з роботи [36].

Білки також можуть виступати прекурсорами при синтезі та стабілізаторами утворених наночастинок металів. Карбонільні ( $-C=O$ ) можуть бути своєрідними стабілізаторами наночастинок. Це доволі легко дослідити записавши інфрачервоні спектри. Наявність значної кількості карбонільних груп на поверхні запобігає агрегації частинок, тим самим підвищуючи стійкість водних дисперсій. Також, білки та амінокислоти, що містять відкриті дисульфідні зв'язки та тіоли, при біосинтезі виконують функцію неферментативних відновників – стабілізаторів [36, 44]. Перевагою білків-стабілізаторів перед полімерами та поверхнево-активними речовинами є менша вартість, краща розчинність, біосумісність, екологічність та не токсичність.

Як вже згадувалося, сировина для синтезу може бути абсолютно різною, зокрема стебла рослин, кора, коріння, квіти, листя, насіння і плоди. Вартість екстракту залежатиме від способу його отримання, від регіональної доступності та якості. Отримані в останні роки нанорозмірні матеріали з використанням зелених технологій наведено в таблиці 4.1 [14]. Як бачимо з табл. 4.1,

наночастинки мають різну форму та розмір, що в свою чергу обумовлено сировиною, яку використовували при синтезі та умовами протікання процесу.

Таблиця 4.1 Металеві НЧ, синтезовані з використанням рослинних екстрактів [36]

| Види рослин                                     | Частина рослини   | Види NPs                | Розмір (нм) | Форма                      |
|-------------------------------------------------|-------------------|-------------------------|-------------|----------------------------|
| Лимон (Citrus limon)                            | Фруктова частина  | ZnO; TiO <sub>2</sub>   | 20–200      | Поліморфна                 |
| Амла (Phyllanthus emblica)                      | Фруктова частина  | Ag                      | 20–93       | Сферична                   |
| Розмарин лікарський (Rosmarinus officinalis)    | Квіткова частина  | MgO                     | <20         | Квіткоподібна              |
| Ромашка лікарська (Matricaria chamomilla)       | Квіткова частина  | MgO<br>MnO <sub>2</sub> | 9–112       | Дископодібна, куляста      |
| Ромашка лікарська (Matricaria chamomilla)       | Квіткова частина  | ZnO                     | 50–192      | Кристалічна                |
| Маслина європейська (Olea europaea)             | Листкова частина  | ZnO                     | 41–124      | Кристалічна                |
| Томат (Lycopersicon esculentum)                 | Фруктова частина  | ZnO                     | 66–133      | Кристалічна                |
| Перець чорний (Piper nigrum)                    | Стеблова частина  | Ag                      | 9–30        | Кристалічна                |
| Помело (Citrus maxima)                          | Фруктова частина  | Ag                      | 11–13       | Сфероподібна               |
| Полин гіркий (Artemisia absinthium)             | Листкова частина  | Ag                      | 5–100       | Сфероподібна               |
| Ажгон (Trachyspermum ammi)                      | Листкова частина  | Ni                      | 68          | Відсутня                   |
| Бамія їстівна (Abelmoschus esculentus)          | Насіннєва частина | Au                      | 45–75       | Сфероподібна               |
| Гваюла hysterophorus (Parthenium hysterophorus) | Листкова частина  | ZnO                     | 28–84       | Сфероподібна та шестикутна |
| Гвоздичне дерево (Syzygium aromaticum)          | Бутонна частина   | Cu                      | 15          | Сфероподібна               |
| Перець кубеба (Piper cubeba)                    | Насіннєва частина | Ag                      | 88          | Сферична                   |
| Чорнушка посівна (Nigella sativa)               | Листкова частина  | Ag                      | 15          | Сферична                   |
| Ichora coccinea                                 | Листкова частина  | CuO                     | 80–110      | Сферична                   |
| Щитолисник азійський (Centella asiatica)        | –                 | CeO <sub>2</sub>        | 19          | Сферична                   |
| Куркума довга (Curcuma Longa)                   | –                 | Ag                      | 5–35        | Сферична                   |
| Міднолист індійський (Acalypha indica)          | Листкова частина  | Ag, Au                  | 20–30       | Сферична                   |
| Котіледон орбікулата (Cotyledon orbiculata)     | Листкова частина  | Ag                      | 100–140     | Сферична                   |
| Профетарум (Cucumis prophetarum)                | Листкова частина  | Ag                      | 30–50       | Еліпсоїдна/нерегулярна     |
| Акація сенегальська (Senegalia senegal)         | –                 | Ag                      | 1–30        | Сферична                   |
| Туласі                                          | Листок            | Se                      | 15–20       | Сферична та                |

| Види рослин                                            | Частина рослини     | Види NPs | Розмір (нм) | Форма         |
|--------------------------------------------------------|---------------------|----------|-------------|---------------|
| ( <i>Ocimum tenuiflorum</i> )                          |                     |          |             | монодисперсна |
| Аспарагус гроноподібний ( <i>Asparagus racemosus</i> ) | Корінь              | Pt       | 1–6         | Сферична      |
| Розмарин лікарський ( <i>Rosmarinus officinalis</i> )  | Листя               | Pd       | 15–90       | Напівсферична |
| Моринга масляниста ( <i>Moringa oleifera</i> )         | Насіння             | Fe       | 2.6–6.2     | Сферична      |
| <i>Anogeissus latifolia</i>                            | Комерційний порошок | Pd       | 4.8         | Сферична      |
| Цисус чотирикутний ( <i>Cissus quadrangularis</i> )    | Стебло              | Ag       | 24          | Сферична      |
| Зизифус мавританський ( <i>Ziziphus Mauritiana</i> )   | –                   | Ag       | 10–45       | –             |

Важливо, що не залежно від вихідної сировини: рослини, гриби чи бактерії методика синтезу ідентична, відрізняється лише температурний режим та рН-розчинів [14]. Схематично механізм біосинтезу наночастинок з різної сировини можна зобразити наступним чином, рис. 4.7. Як бачимо із схеми методика доволі проста.

Важливе значення на морфологію та дисперсність (схема 4.1) наносистем має концентрація іонів металу, рН, час реакції та температура [36, 45]. Представлені на схемі 4.1 основні фактори впливу на синтез частинок заданого складу, морфології та дисперсності дозволяють отримувати стійкі наночастинок заданого розміру.

Форма, розмір та стійкість дисперсних систем залежить від вибору методики синтезу та властивостей вихідного матеріалу. Коли мова йде про зелений синтез то реакції проводять при невисоких температурах реакції, оптимальне  $pH < 3$  і  $pH > 7$ . У діапазоні  $3 < pH < 7$  відбувається активна агрегація частинок, а відповідно і зменшення стійкості. Метод зеленого синтезу не потребує зниженого чи підвищеного тиску, оптимальними є стандартні умови. Отримані шляхом фізико-хімічних методів наночастинок втрачають стійкість з часом, що обумовлено їх агломерацією. В той же час наявність органічних молекул у складі екстракту формує захисний шар на поверхні частинок. Наявність пор в системі дозволяє використовувати їх для адресної доставки ліків, а правильно підібрана методика дозволяє отримувати однорідні системи [36].

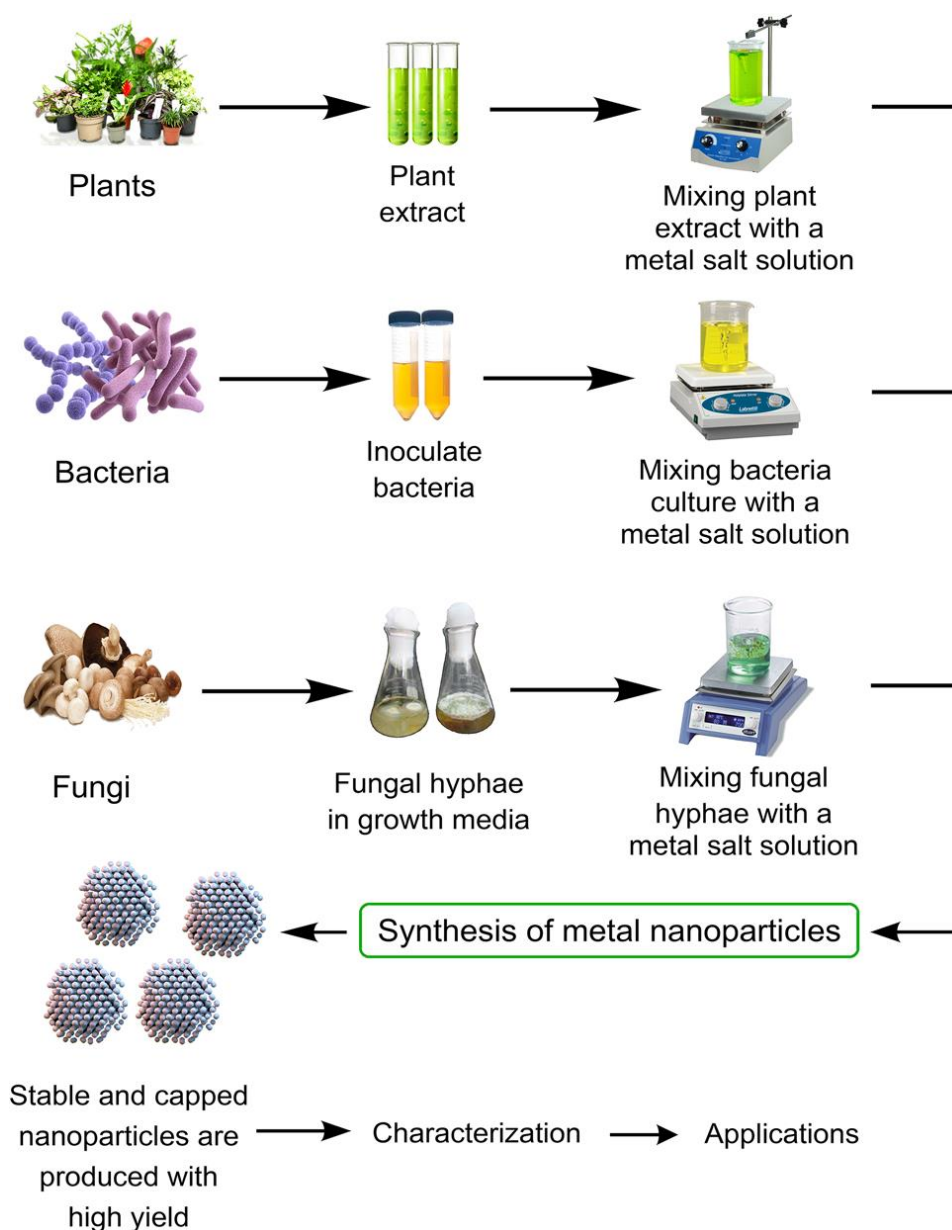


Рисунок 4.7. Механізм зеленого синтезу залежно від відновлювної сировини, взято з [14].

Автори [45] виділили основні фази процесу зеленого синтезу таким наступним чином:

**Початкова фаза:** Отримання реакційного середовища, яке є водним екстрактом однієї або кількох частин певного виду рослини або культивованим середовищем для росту мікроорганізмів, вихідної солі чи гідроксиду металу, які є джерелом іонів металу.

**Фаза активації:** хімічне відновлення іонів металів і генерація центрів зародкоутворення відбувається там, де виникають і ростуть наночастинки.

**Фаза росту:** дрібні суміжні наночастинки спонтанно зливаються у більші частинки, утворюючи агрегати, які залежать від температури, вихідної концентрації, природи речовин, рН -розчину та часу реакції.



Фаза припинення: кінцева фаза, коли зупиняється ріст частинок, та, за потреби, відбувається їх стабілізація, що сприятиме підвищенню стійкості. Схематичне зображення процесу наведено на рис. 4.8.

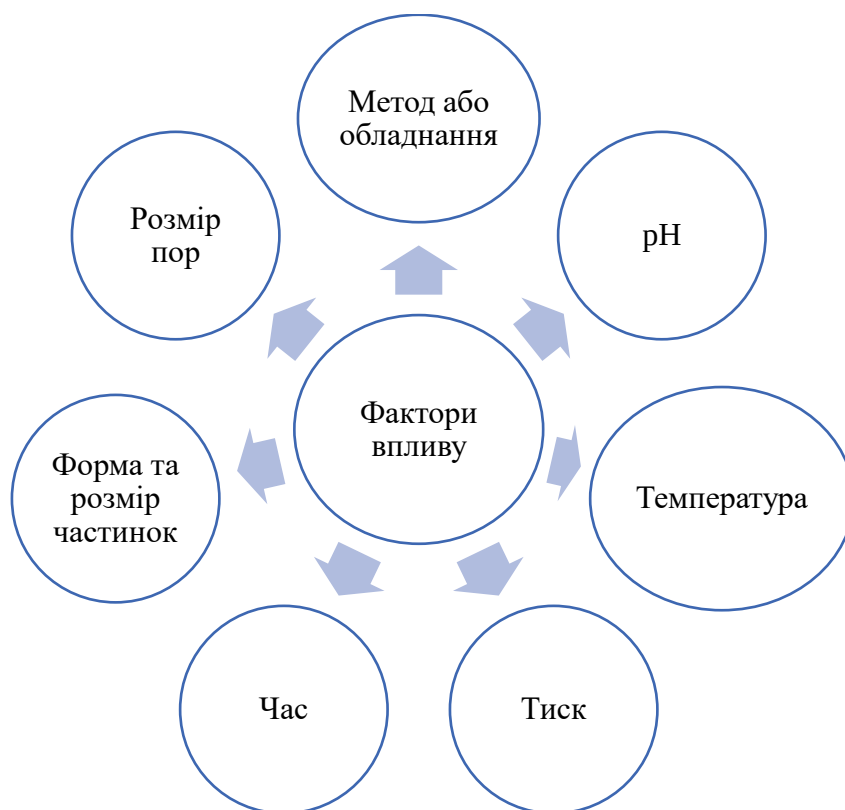


Схема 4.1. Основні фактори впливу на синтез наночастинок [36]

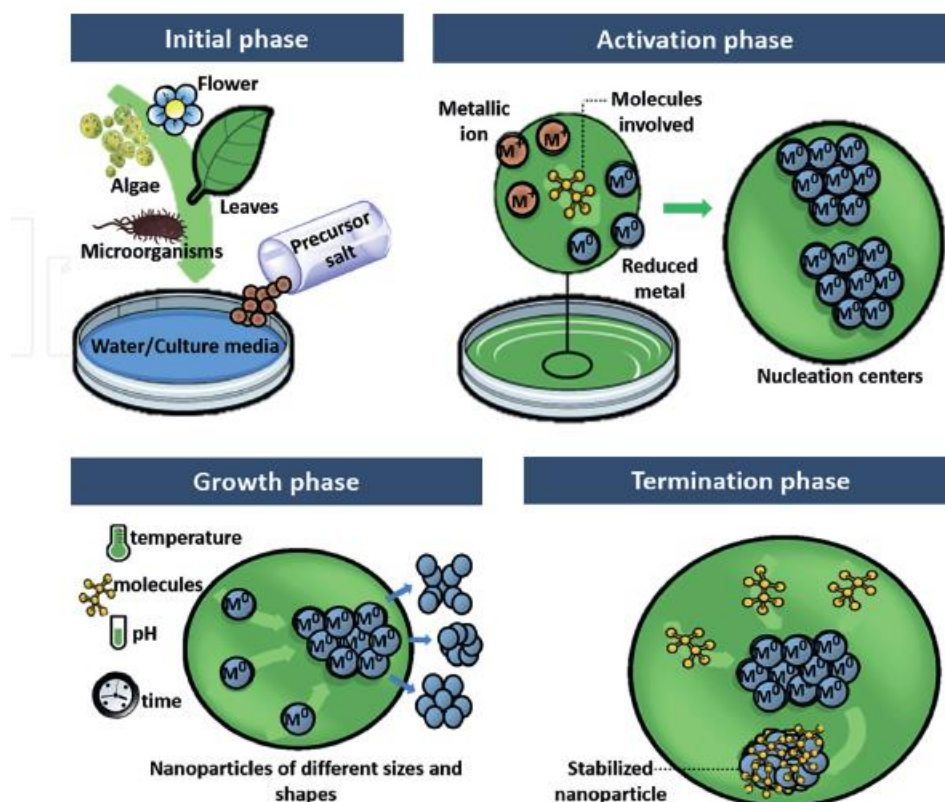


Рисунок 4.8 Фази, що беруть участь в зеленому синтезі [45]

Сировиною для відновлення іонів металів можна використовувати всі живі організми бактерії, водорості, гриби та навіть продукти тваринного походження, тобто всі специфічні біомолекули включаючи ферменти [46 - 48].

Особливо перспективним автори [46, 47] вважають застосування мікроорганізмів. Механізм біологічного синтезу узгоджуються з кількома основними принципами зеленої хімії. Крім того, використання біомолекул як блокуючих і стабілізуючих агентів посилює мікробну активність наночастинок. Завдяки синергічній взаємодії між мікроорганізмами можна відмітити кілька переваг, таких як прискорені темпи розмноження, отримання різноманітних вторинних метаболітів, швидкий ріст в обмеженому просторі та здатність синергетично дезактивувати забруднюючі речовини.

Отже, мікроорганізми служать відповідним середовищем для синтезу частинок металів, наприклад срібла [46, 47], заліза [48]. Різні штами ацидофільних мікроорганізмів виявляють різну здатність до відновлення оксиду заліза. Наявність донорів електронів і вибір умов росту можуть додатково змінити певні характеристики [49]. Наприклад, відновлення урану (VI) наночастинок заліза покращується *Bacillus subtilis*, а використання наночастинок заліза, що містять *Dehalobacter*, дозволило збільшити розкладання

трихлоретану в 14 разів [45]. Таким чином, мікроорганізми виконують специфічну функцію середовища, яке сприяє процесу відновлення та розкладу токсичних речовин.

Синтез зелених наночастинок, за допомогою грибів, має величезні перспективи та численні переваги, включаючи простоту та легкість ампліфікації, легкість обробки, економічну доцільність, переробку біомаси, значне відновлення поверхні та оптимальний ріст міцелію. Вибираючи мікроорганізм для синтезу, потрібно враховувати їх властивості, такі як активність ферментів і метаболічні шляхи, віддаючи перевагу тим, які мають високу здатність до детоксикації та накопичення металів. Не менш важливо налаштувати умови для оптимального розвитку та підвищення активності ферменту, включаючи рН, світло, температуру, розмір інокулята та буфер [45].

**Синтез з відходів.** Велика кількість побутових відходів становлять залишки агропромислових біовідходів, що утворюються в результаті сільськогосподарської діяльності та промислових процесів, особливо поширених у країнах, що розвиваються [50, 51]. Тому вирішення проблеми агропромислових біовідходів та їх шкідливого впливу є критичним питанням, враховуючи значний внесок сільськогосподарського та промислового секторів у глобальні викиди біовідходів [52]. Крім того, ці біологічні відходи мають значний невикористаний потенціал і можуть бути утилізовані, перепрофільовані або перетворені на цінні ресурси. На жаль, щорічно викидається гігантська кількість агропромислових біовідходів, що має вагомий вплив на навколишнє середовище, забруднення повітря/води тощо. Зазвичай поширеним методом є спалювання сільськогосподарських відходів на фермах після збирання врожаю, що виділяє шкідливі гази, включаючи вуглекислий газ, метан та закис азоту. На додаток до генерованих забруднювачів, таких як окис вуглецю, аміак, діоксид сірки, леткі органічні забруднювачі та тверді частки, не лише погіршують якість повітря але й призводять до кількох проблем зі здоров'ям [53]. У той же час підходи екологічної обробки агропромислових біовідходів мають на меті перетворити їх на потенційні продукти, такі як біодизельне паливо та біовугілля, і екстрагувати важливі компоненти, такі як білки, антиоксиданти, вуглеводи та функціональні ліпіди [54]. Біо-виробництво наноматеріалів з використанням агропромислових біовідходів має економічну ефективність, низьку токсичність та енергозберігаючі властивості, перевершуючи фізичні та хімічні способи синтезу. Біологічні відходи містять природні біомолекули, які можуть виступати як відновники та стабілізатори [55]. На сьогоднішній день, агропромислові відходи широко

використовуються для синтезу наноматеріалів, які знаходять застосування як біосенсиори, біонанокаталізатори, біологічні сорбенти тощо.

**Золь-гель метод синтезу.** Золь-гель метод має сукупність стадій, що включає приготування розчину прекурсора, послідовне переведення його спочатку в золь, а потім в гель за рахунок процесів гідролізу і конденсації, подальше старіння, висушування і термообробку готового продукту. Цей метод полягає у формуванні металооксополімерних ланцюгів - золю або гелю з розчинних полігідроксокомплексів, що утворилися внаслідок гідролізу металоорганічних комплексних або неорганічних сполук. Золі - високодисперсні колоїдні системи, які представлені найдрібнішими частинками колоїдних розмірів, рівномірно розподіленими в дисперсійних середовищах. Універсальними прекурсорами в золь-гель технології є алкоколяти металів, основною перевагою яких є те, що в результаті гідролізу не утвориться ніяких сторонніх іонів, а молекули спиртів можуть бути легко видалені шляхом промивання або термічної обробки. Іншою перевагою є варіювання швидкостей гідролізу і поліконденсації, які визначаються природою алкокогруп і концентрацією нуклеофільних агентів, що дозволяє точно контролювати процеси гелеутворення. Класичний варіант золь-гель методу популярний тим, що матеріали, що отримуються мають ряд унікальних властивостей: висока хімічна однорідність продуктів, що отримуються, що дозволяє істотно знизити температуру і тривалість термообробки, можливість контролювати розмір частинок і структуру пор на різних стадіях синтезу. Найістотнішою перевагою золь-гель методу - є те, що механічні властивості золів і гелів дозволяють застосовувати їх для отримання волокон, плівок і композитів шляхом нанесення золю на підкладку або просочення пористого матеріалу.

Авторами [27] було синтезовано магнітні матеріали на основі з використанням у якості відновника екстракту алое вера. Застосування рослинних екстрактів як відновлюваної сировини має важливе практичне значення. Крім того наявність поверхнево-активних речовин у складі екстракту дозволяє отримувати однорідні матеріали, навіть після термообробки.

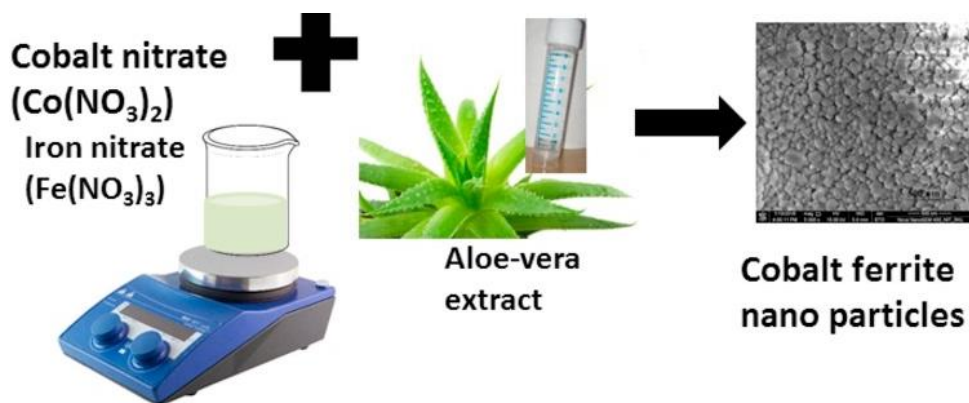


Рисунок 4.9. Золь-гель синтез нанорозмірного  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  взято з роботи [27].

Таким чином біологічна сировина для синтезу нанодисперсних систем дуже різноманітна, та має суттєві переваги перед стандартними речовинами.

### 4.3. Методи ідентифікації наносистем

Існує широкий спектр методів дослідження наносистем, зокрема: рентгенофазовий аналіз, ІЧ-спектроскопія, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, електронна мікроскопія, диференційний термічний аналіз, вимірювання магнітних, електричних та електрофізичних характеристик, метод динамічного розсіювання світла, нефелометрія, структурно-адсорбційні вимірювання, лазерна кореляційна спектроскопія. Найбільш візуальними є мікроскопічні методи аналізу: скануюча електронна мікроскопія (SEM), трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ) та атомно-силова мікроскопія (АСМ).

На схемі 4.2 зображено основні методи та їх можливості, наприклад на утворення наносистем вказує зміна забарвлення, яка знаходить відображення в ЕСП (електронні спектри поглинання).

Метод інфрачервоної спектроскопії (FTIR) з точки зору зеленого синтезу також має важливе практичне значення. Зокрема він базується на порівняльному аналізі спектру екстракту до синтезу та отриманих дисперсій наночастинок після процесу. Положення максимумів в спектрах екстрактів вказує на наявність певних функціональних груп. Зникнення цих смуг після синтезу, їх зміщення чи розщеплення дозволяє зробити висновок про процеси, які відбувалися в системі рис.4. 10. Зрозуміло, що екстракти є багатокомпонентними системами, що й обумовлює їх подвійні властивості: відновні та стабілізаційні [36].

Якщо одні компоненти виконуватимуть функцію відновника, то інші – стабілізатора. Тому даний метод дозволить нам встановити які саме речовини яку функцію виконують та який механізм стабілізації має місце.

#### Утворення наночастинок

- УФ (ультрафіолетова видима) спектрофотометрія

#### Морфологія та розмір NPs

- ТЕМ (трансмісійна електронна мікроскопія)
- ТЕМ (трансмісійна електронна мікроскопія) високої роздільної здатності
- SEM (скануюча електронна мікроскопія)
- АСМ (атомно-силова мікроскопія)
- DLS (динамічне розсіювання світла)

#### Заряд на поверхні та пов'язані з поверхнею дослідження

- Дзета потенціал
- FT-IR (інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є)
- XPS (рентгенівська фотоелектронна спектроскопія)
- Термогравіметричний аналіз

#### Кристалічність

- XRD (рентгенівська дифракція)

#### Магнітні властивості

- VSM (магнітометрія вібраційного зразка)
- Надпровідно-квантово-інтерференційна приладова магнітометрія

#### Інші методи, що використовуються в нанотехнологіях

- Хроматографія
- Рентгенівські спектри (енергодисперсійні)
- Поле-потік-флотація
- Техніка центрифугування
- Лазерне виявлення пробою
- Мас-спектрометрія

Схема 4.2 Узагальнені методи ідентифікації наносистем

Безумовно, органічні молекули екстрактів: флаваноїди, амінокислотами, поліцукри можуть утворювати координаційні сполуки з іонами металів і саме ці

молекули будуть стабілізаторами. Наприклад зміщення максимумів смуг карбоксильної чи аміногрупи в низькочастотну область буде свідчити про утворення комплексних часток. Цей метод є економічно ефективним, простим і неінвазивним [15, 56, 57].

На атомарному рівні проаналізувати структуру матеріалу можна методом рентгенофазового аналізу (XRD). Щоправда придатний даний метод лише для кристалічних частинок. Цей метод дозволяє встановити якість (однофазність, кристалічність) матеріалу та розпізнати структуру та розмір кристалічних наночастинок. Ця система корисно визначити якісні та кількісні характеристики матеріалів [59].

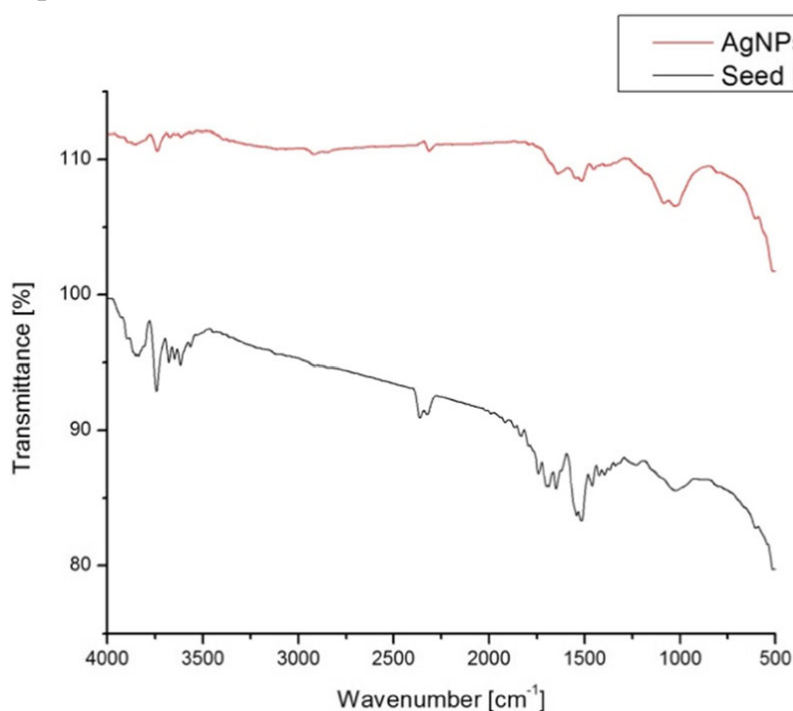


Рисунок 4.10 ІЧ-спектр наночастинок срібла (верхній) та відновника *Tectona grandis* seeds (насіння *Tectona grandis*) (нижній) [58]

Динамічне розсіювання світла (DLS), інакше квазіпружне розсіювання світла (QELS), – неінвазивна технологія вимірювання розміру і розподілу за розмірами молекул і частинок, розмір яких, в ідеалі, знаходиться в субмікронному ( $< 1$  мкм). Загалом, досліджувані суспензії містять більше ніж один розмір, вони займають порівняно великий діапазон діаметрів частинок. У такому разі метою методу ДРС є аналіз флуктуацій сигналу розсіяної інтенсивності та отримання наближеного розподілу дифузійностей частинок, з якого може бути отриманий розподіл розмірів частинок. Він є одним з найвідоміших, неруйнівних, відтворюваних фізико-хімічних методів, що використовуються для характеристики і вивчення полімерів і колоїдів.



Інструменти, що побудовані на цій технології, успішно використовуються як в науковій роботі, так і під час виготовлення чи оброблення для аналізу різноманітних продуктів, що базуються на суспензіях частинок. Можливими застосуваннями цього методу є полімери латексу, колоїдний кремній, пігменти і барвники, олійні і водні емульсії, міцели і мікроемульсії, протеїни та інші макромолекули, що мають біологічне значення. Динамічне розсіяння світла пов'язане з часовою поведінкою інтенсивності світла, розсіяного від ансамблю частинок, розчинених в рідині. Щоб отримати коректні результати, флуктуації вимірюваного розсіювання повинні бути більшими, ніж шум від джерел, включаючи зовнішні впливи, флуктуації температури, і шум електроніки. Верхня межа вимірювання розмірів частинок визначається переважно осадом. Даний метод дозволяє визначити розподіл частинок за радіусами та величину електрокінетичного потенціалу, який є мірою стійкості дисперсних систем. В роботі було проведено аналіз складу, форми, розміру та стійкості AuNPs з метою можливості подальшого їх застосування в медицині. Діаграма розподілу (C) та крива потенціалу (D) наведені на рис. 4.11.

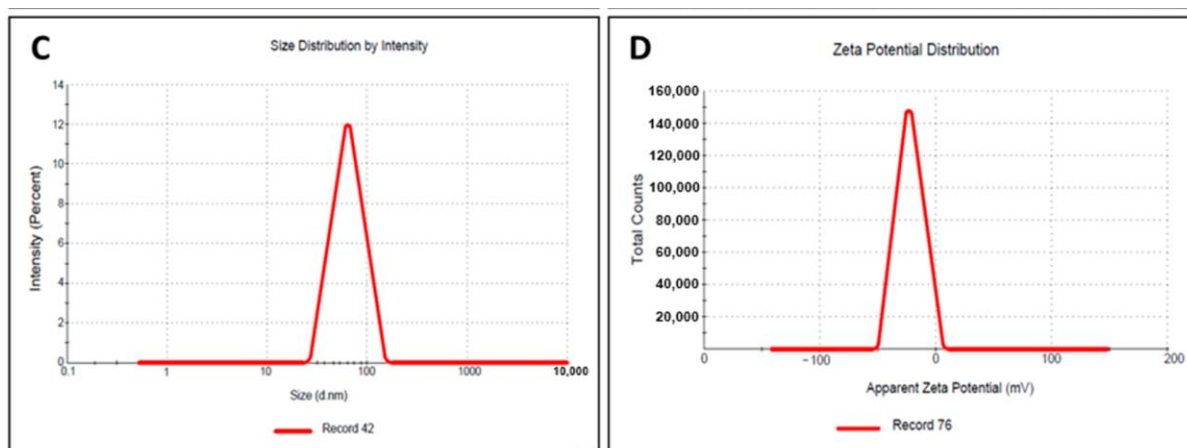


Рисунок 4.11 Характеристика AuNPs методом динамічного розсіяння світла (C) -діаграма розподілу, (D) -дзета потенціал.

Мікроскопічні методи аналізу дозволяють встановити морфологію та дисперсність. Різноманіття сучасних мікроскопів дозволяє побачити загальну картину розподілу частинок в системі.

Електронний мікроскоп – надпотужний прилад, який використовує, на відміну від оптичного мікроскопа, замість світлового потоку, пучок електронів.

Такий тип мікроскопів набагато потужніший від звичайних світлових мікроскопів, а його роздільна здатність вище в 1000-10000 разів. Електронні мікроскопи в свою чергу можна розділити на:

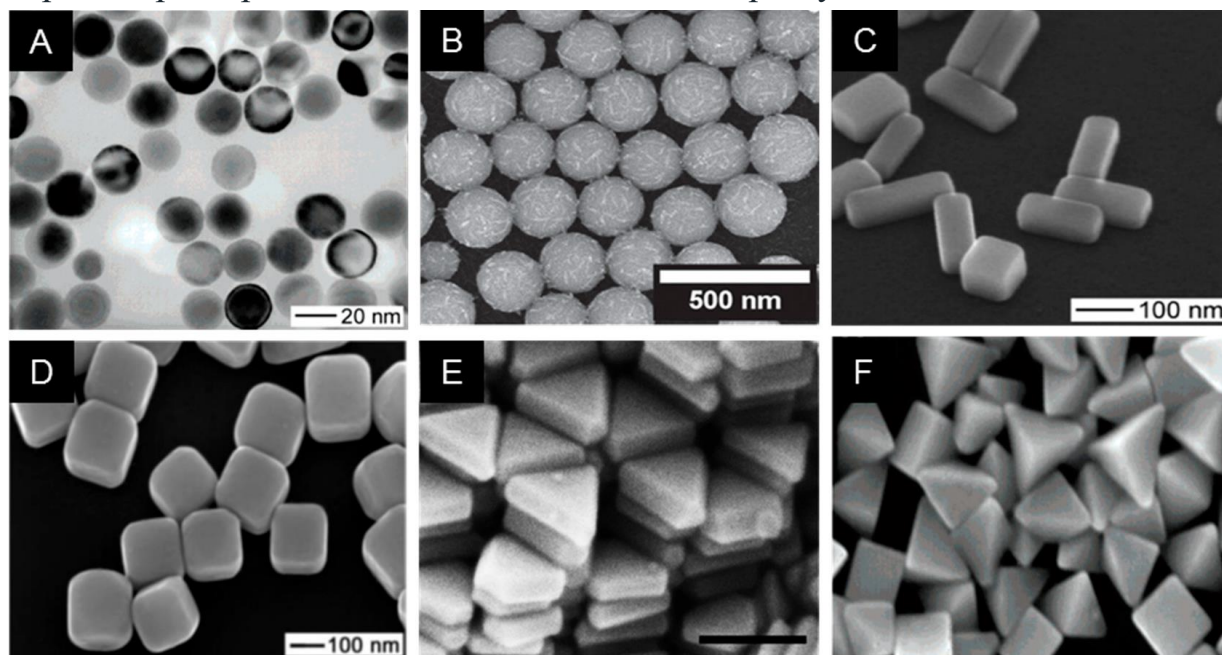


- скануючі мікроскопи – сканування проводиться фокусованим електронним пучком в умовах промислового вакууму;
- просвічуючі мікроскопи – призначені для вивчення тонких об'єктів за допомогою пучка електронів, що проходять крізь них.
- Атомно-силовий мікроскоп - призначений для аналізу поверхонь нанорозмірних об'єктів, розміщених на твердій підкладці.

Трансмісійний електронний мікроскоп, основним його атрибутом є те, що електронний пучок проходить через зразок, генеруючи двовимірне зображення. Через енергетичну силу, яку можуть мати електрони, зразок перед початком спостереження через електронний мікроскоп повинен бути спеціально підготований. Подекуди підготовка зразка забирає значно більше часу ніж його реєстрація. На рис. 4.12 представлені TEM мікрофотографії різноманітних AgNPs.

У скануючому електронному мікроскопі, електронний пучок проектується на зразок, створюючи ефект відскоку. Це дозволяє тривимірно візуалізувати зразок. Цей метод дослідження використовується для визначення форми, розміру, морфології, та розподілу синтезованих наночастинок [39, 40].

При правильно підготовленому зразку та параметрах запису на СЕМ можна отримати дуже інформативні мікрофотографії. Скажімо, при дослідженні наночастинок AgNPs отриманих відновленням екстрактів алое вера, ромашки, кропиви формуються структурні ансамблі з сферичних наночастинок, рис. 4.13. середній розмір який 7-10 нм залежно від екстракту.



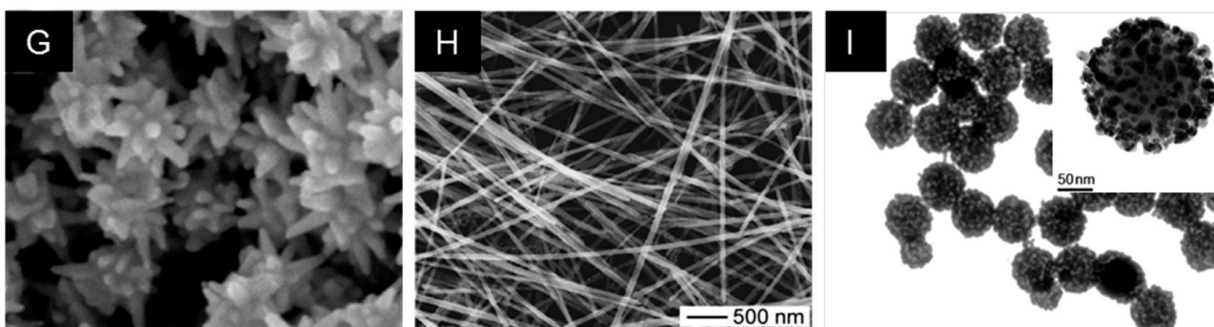


Рисунок 4. 12. Різні форми наночастинок срібла отримані на ТЕМ, (А) срібні наносфери, (В) Срібні намиста , (С) Срібні нанобруски, (D) срібні нанокуби , (Е) Срібні нанопризма , (F) Срібні біпіраміди, (G) Срібна нанозірка, (H) Срібні нанодроти , (I) частинки діоксиду кремнію, вбудовані в наночастинок срібла взято з огяду [9].

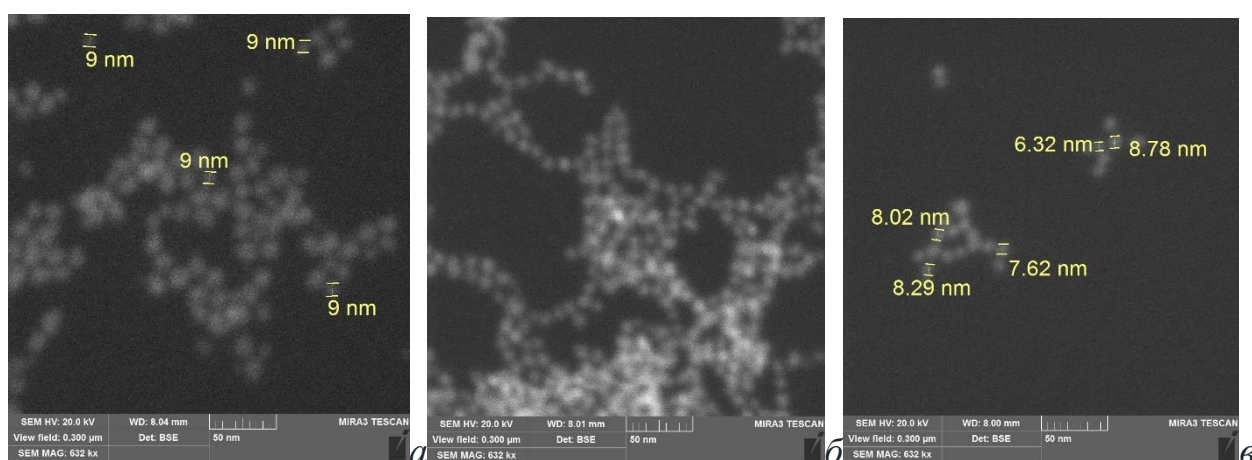


Рисунок 4.13. AgNPs отриманих відновленням екстрактів алое вера (а), ромашки (б), кропиви (в), масштабна мітка 50 нм.

Атомно-силовий мікроскоп (АСМ) — це тип скануючого зондового мікроскопу (СЗМ) із роздільною здатністю часток порядку нанометра, більш ніж у 1000 разів кращою за межу оптичної дифракції. Інформація збирається шляхом «обмацування» або «торкання» поверхні механічним зондом. П'єзоелектричні елементи, які полегшують крихітні, але точні рухи за (електронною) командою, забезпечують точне сканування. Незважаючи на назву, атомно-силовий мікроскоп не використовує ядерну силу. Типовими об'єктами досліджень є: діелектрики, метали, напівпровідники, поверхні CD/DWD дисків, молекули ДНК, полімери, тонкі органічні плівки та ін.

Вимірювання проводяться на повітрі при кімнатній температурі. Роздільна здатність при вимірюванні висот нанооб'єктів складає 0.05 нм. При вимірах поздовжніх розмірів величина роздільної здатності складає 10 нм. Максимальний розмір зображення складає 10x10 мкм (типовим є зображення 1x1 мкм). Час одного вимірювання складає приблизно 5 – 10 хвилин. Мікроскоп

дозволяє також проводити вимірювання контактної різниці потенціалів, ємності, намагніченості, вольт-амперних характеристик твердих тіл з нанорозмірною точністю.

АСМ має три основні можливості: вимірювання сили, топографічні зображення та маніпуляції. На рис.4.14 продемонстровано фотографії наночастинок золота отриманих відновленням золота екстрактом алое [17].

При дослідженнях сили АСМ можна використовувати для вимірювання сил між зондом і зразком як функцію їхнього взаємного розділення. Це можна застосувати для виконання силової спектроскопії, для вимірювання механічних властивостей зразка, наприклад, модуля Юнга зразка, міри жорсткості. Для візуалізації реакцію зонда на сили, які прикладає до нього зразок, можна використовувати для формування зображення тривимірної форми (топографії) поверхні зразка з високою роздільною здатністю. Це досягається шляхом растрового сканування положення зразка відносно кінчика та запису висоти зонда, яка відповідає постійній взаємодії зонда зі зразком. Рельєф поверхні зазвичай відображається як псевдокольоровий графік.

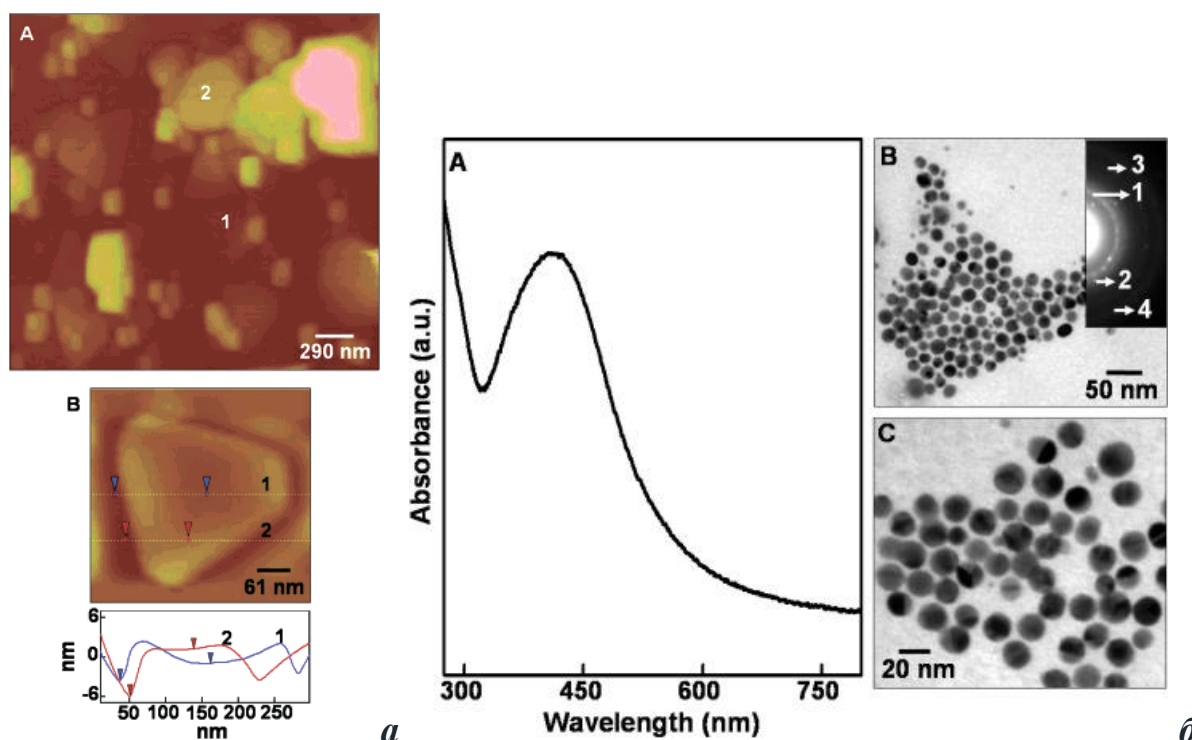


Рисунок 4.14 АСМ мікрофотографії (а), електронний спектр поглинання (смуга ППР) та ТЕМ мікрофотографії (б) AuNps відновлених екстрактом Алое вера, взято з роботи [17]

Метод електронної спектроскопії (ЕСП, UV-vis) також є доволі інформативним при дослідженні нанодисперсій, в тому числі і металевих. Аналізують спектр в діапазоні 300-800 нм [60, 61].

Металеві наночастинки, синтезовані відновленням мають сильне поглинання, яке характеризується точковим спектром в певному спектральному діапазоні. Кристалічна решітка металів, побудована таким чином, що валентні електрони здатні переміщуватися по всьому об'єму речовини, що і обумовлює високу електропровідність металів. Змінне електричне поле світлового променя зміщує електрони провідності і на поверхні наночастинки утворюється диполь, який коливається з частотою поля падаючого світла. Цей диполь, що коливається поблизу поверхні наночастинки, називають поверхневим плазмоном. Виникнення поверхневого плазмону можливе, якщо величина наночастинки менша ніж довжина хвилі падаючого світла. Співпадіння частоти коливань поверхневого плазмону і частоти коливань падаючого світла викликає резонансне поглинання і розсіювання світла, яке називається поверхневим плазмонним резонансом (ППР). Наприклад, коефіцієнт екстинкції найбільший у максимумі ППР порівняно з частинками такого ж розміру для інших нанометалів, тобто наночастинки срібла пропускають світло в цій області спектру менше ніж будь-які інші співмірні частинки. Наприклад для сферичних наночастинок срібла максимум смуги ППР спостерігається близько 400-440 нм. Проте, слід відмітити, що положення, інтенсивність та форма смуги плазмонного поглинання залежать від розмірів, форми наночастинок, дисперсності та ступеня агрегації, діелектричної константи середовища, в якій знаходяться наночастинки, та присутності речовин-стабілізаторів, адсорбованих на поверхні наночастинок.

Таким чином за забарвленням дисперсної системи, формою та положенням смуги ППР можна робити висновок про дисперсність та морфологію частинок

рис . 4.15.



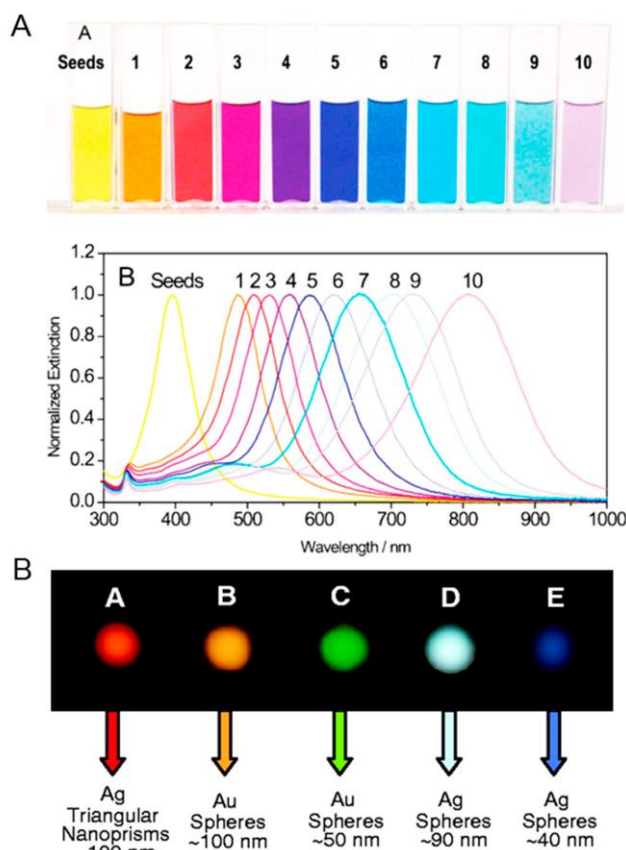


Рисунок 4.15. Фотографія срібних нанопризм (угорі) та відповідні зміни оптичних спектрів нанопризми (внизу) [9].

До складу екстрактів входять різні органічні речовини: кислоти, білки, терпеноїди, поліфеноли тощо. Тому відновлювальна здатність в усіх різна. Порівняльний аналіз положення смуг ППР колоїдних розчинів срібла, отриманих зеленим синтезом, де в якості відновника використовували екстракти алое, кропиви, вівса і ромашки показав, що в залежності від екстракту максимум смуги зазнає зміщення, а напівширина збільшується. Як видно з рисунка 4.16 максимальна інтенсивність та найменша напівширина лінії (60 нм) та  $\lambda_{\text{мак}} = 420$  нм характерна для AgNPs отриманих відновленням алое (рис. 4.16, крива 1), розчин прозорий, має насичене жовто-коричнє забарвлення. Для екстракту ромашки (рис. 4.16, крива 4) на фоні нижчої інтенсивності та зміщення максимуму смуги на 15 нм,  $\lambda_{\text{мак}} = 436$  нм також має місце досить вузька лінія (навів ширина 65 нм). Зміщення максимуму смуги в довгохвильову область може свідчити про утворення частинок більшого розміру. У системі на основі екстракту вівса (рис. 15а крива 3), на фоні невисокої напівширини лінії (65 нм) та основного максимуму  $\lambda_{\text{мак}} = 415$  нм має місце нижча інтенсивність смуги та помітне плече при  $\lambda_{\text{мак}} = 355$  нм, що очевидно свідчить про продовження процесу відновлення в системі та її полідисперсність.

Найнижча інтенсивність на найвища на півширина лінії характерна для системи на основі екстракту кропиви (рис. 4.16 а, крива 2). Максимум смуги при  $\lambda_{\text{мак}}=425$  нм є дещо умовним, через його ширину, проте його наявність вказує на утворення наночастинок срібла. Проте, при правильному підборі концентрації всі досліджувані екстракти будуть ефективними відновниками срібла.

При дослідженні біологічної активності використовують метод кільцеподібного зображення темного поля (НАADF). Це дозволяє встановити розподіл наночастинок за розмірами, виявити взаємодію і встановити які частинки з яким типом бактерій взаємодіють.

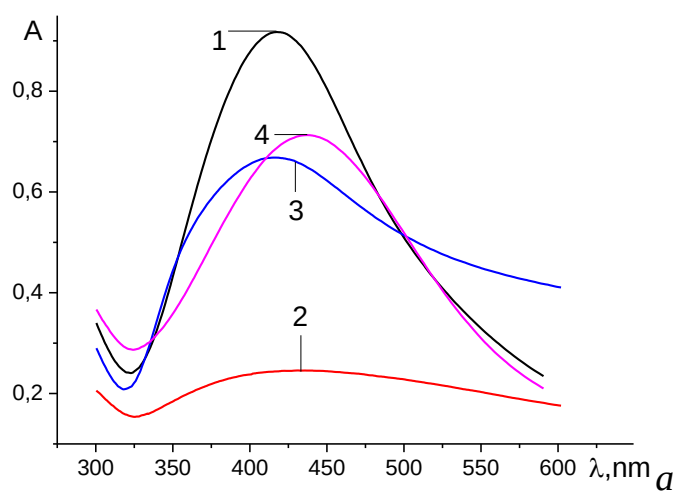
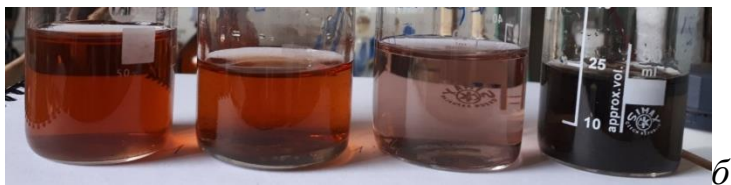


Рисунок 4.16 Положення смуги ППР колоїдних розчинів срібла отриманих відновленням спиртовими екстрактами 1- алое, 2- кропива, 3-овес, 4-ромашка (а), 2,5 години після синтезу, 1б – колоїдні розчини зліва направо алое, ромашка, кропива, овес.



#### 4.4. Застосування «зелених» наночастинок синтезованих «зеленим методом»

Рослини є багатим джерелом лікарських сполук, які володіють здатністю виробляти прості іони шляхом відновлення складних іонів металів, що обумовлює широкий спектр їх практичного застосування в медичній сфері, фармацевтичній та інших сферах рис. 4.16.

Наночастинок знаходять застосування у різних сферах, наприклад як продукти харчування, сільське господарство, медицина, електроніка, сонячні батареї. Синтезовані на рослинній основі метали та наночастинок оксидів металів використовуються як антибактеріальні, протигрибкові, протималарійні

засоби, їм властива антиоксидантна, протипухлинна, фотокаталітична та металотоксична властивості [51].

В медицині та фармацевтиці наночастинки застосовуються для [62-64]:

- Цільової доставки ліків: наночастинки можуть бути розроблені для доставки ліків безпосередньо до запаленої тканини, тим самим зменшуючи запалення, не зачіпаючи здорові тканини. Наприклад, в одному дослідженні дослідники розробили наночастинки хітозану, які здатні доставляти куркумін, потужний протизапальний засіб, до товстої кишки, де він зменшував запалення на щурячій моделі запального захворювання кишечника.
- Інгібування запальних цитокінів: наночастинки також можна використовувати для інгібування вироблення прозапальних цитокінів, які відіграють ключову роль у запальній відповіді. Наприклад, дослідження показало, що нанопара золота має здатність пригнічувати некроз пухлини-альфа (TNF-альфа), прозапального цитокіну, у макрофагах.
- Поглинання активних форм кисню (АФК): наночастинки також можуть поглинати АФК, які є високоактивними молекулами, які сприяють запаленню.

Рисунок 4.17 доволі ґрунтовно описує всі сфери практичного застосування наночастинок, що ще раз підкреслює актуальність зелених технологій в їх синтезу.

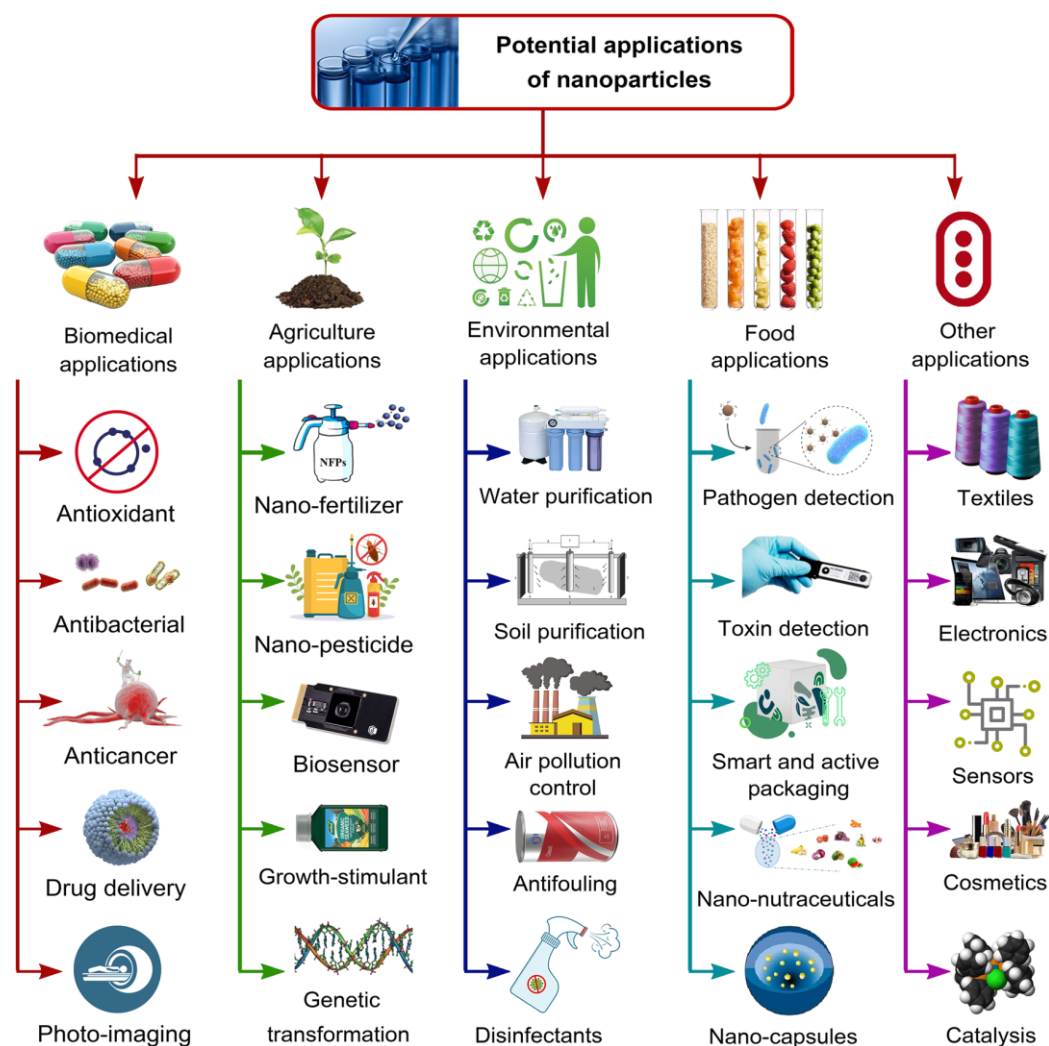


Рисунок 4.17. Застосування наноматеріалів у різних галузях, взято з роботи [14]

Антибактеріальна дія, може бути корисною для захисту рослин, коли в центрі уваги знаходяться сільськогосподарські хвороби. Зокрема, НЧ ZnO продемонструвавши активність проти «патогенів рослин» (як бактерій, так і грибів), отриманих із *Citrus limon* (L.) Burm (проти бактерій м'якої гнилі). Примітно, що наночастинки  $\text{TiO}_2$ , отримані з використанням плодів лимона, продемонстрували антибактеріальну дію проти *D. dadantii*, яку можна порівняти з наночастинами ZnO [65,66].

Зелені наночастинки продемонстрували широкий спектр практичного застосування від матеріалів для мікроелектроніки, біосенсорів, сонячних батарей до адресної доставки ліків, антибактеріальних, протівірусних, антигрибкових та протиракових препаратів та сільського господарства [67].



## Висновки

Синтез наночастинок включає фізичні, хімічні та біологічні методи. Біологічні методи, чи методи зеленої хімії, мають переваги перед традиційними методами, оскільки вони нетоксичні та екологічні, економічні, енергозберігаючі, не забруднюють навколишнє середовище, сприяють швидкому формуванню та утворенню стійких наночастинок.

Використання екологічного синтезу з використанням природних ресурсів і біологічно активних сполук для виробництва наночастинок є областю постійних досліджень для вдосконалення процесів, зменшення шкоди навколишньому середовищу та задоволення зростаючого попиту на застосування цих наноструктур.

Використання біологічних ресурсів та відходів здешевлює синтез наночастинок, робить його швидшим, одноетапним синтезом, при цьому зберігаються, а подекуди покращуються, фізичних і хімічних властивості отриманих наносистем. Рослинні екстракти, чи біологічні субстанції, можуть виконувати роль, як відновників так і стабілізаторів, що значно полегшує синтез, саме це дозволяє проводити його в одну стадію.

Різноманіття рослинної сировини дозволяє безмежно розширювати спектр нових систем та матеріалів з цінними властивостями. Використання відходів, як відновників при отриманні наночастинок має особливе значення, бо дозволяє знизити рівень забруднення навколишнього середовища, а разом з тим, отримати цікаві наукові та практичні результати.

Даний метод дозволяє отримувати наночастинки різного розміру та форми, що робить його особливо перспективним.

Завдяки значному потенціалу цього методу та стійкому, дешевому та ефективному виробництву наночастинок можна не лише отримати частинки різного розміру та форми, а використовувати їх в подальшому, як прекурсори для синтезу інших сполук чи як каталізатори.

Отримані з відновлюваної сировини чи рослинних екстрактів наночастинки знаходять широке застосування в різних галузях науки і техніки. Переважна більшість наноматеріалів знаходить застосування в медичній та фармацевтичній галузі, косметичній та хімічній промисловості. Це адресна

доставка ліків, протизапальні речовини, антимікробні, антибактеріальні та антивірусні препарати, основа складних антиоксидантних систем, лікарських препаратів, активні косметичні композиції, каталізatori тощо. Вони знаходять застосування в харчовій сфері, сільському господарстві – різноманітні добрива, в електроніці, в сонячних батареях тощо.

Тому ми з впевненістю можемо рекомендувати зелені технології для синтезу наночастинок металів, оксидів, складних систем та сумішей, координаційних сполук з використанням рослинних екстрактів, біологічних субстанцій: мікроорганізмів, грибів та різноманітних відходів. Цей революційний підхід сприяє отриманню композитів наночастинок, які поєднують сильні сторони різноманітних металів, зводячи до мінімуму хімічні реагенти та розширюючи потенціал мікроорганізмів і рослин у стимулюванні синтезу.

Підвищення сталого розвитку та використання зелених синтетичних частинок має першочергове значення. Ми прагнемо до сталого розвитку та розширення застосування зелених синтетичних частинок, ретельна оцінка починаючи від біомедичних застосувань до сільського господарства, відновлення навколишнього середовища та підвищення якості харчових продуктів підкреслює трансформаційний вплив цих частинок у різноманітні домени.

Проте, безумовно методики синтезу вимагають постійної оптимізації та вдосконалення включаючи контроль дисперсності частинки та її морфології. З точки зору медичного застосування важливим моментом є контроль її токсичності, як наслідку вмісту значної кількості природних речовин у складі екстракту.

Тому необхідна цілісна оцінка токсичності та оптимізація генетично модифікованих мікроорганізмів є вирішальним кроком для того, щоб повністю використати потенціал наночастинок, синтезованих зеленим способом. Незважаючи на ці перешкоди, шлях до сталого та ефективного нанорозмірного синтезу металів це привабливий та перспективний напрямок майбутніх наукових досліджень та інновацій між дисциплінами. Ми розуміємо, що зелений синтез – це продовження життя та рух вперед.

## Контрольні запитання

1. Прокоментуйте 12 принципів зеленої хімії щодо нанотехнологій.
2. Назвіть основні види наночастинок, в чому їх особливості?
3. Надайте загальну характеристику зеленим підходам для отримання наночастинок

4. В чому полягають вимоги до синтезу наночастинок?
5. За рахунок якої реакції відбувається зелений синтез наночастинок.
6. Опишіть переваги біо-чи зеленого синтезу наночастинок.
7. Які недоліки зеленого синтезу стосовно отриманих наночастинок?
8. Чому для зеленого синтезу використовують екстракти рослин?
9. Які компоненти рослинних екстрактів, завдяки яким хімічним сполукам відбувається відновлення атомів металів?
10. В чому полягає механізм стабілізації наночастинок в процесі отримання наночастинок в рослинних екстрактах?
11. Опишіть які фактори чинять вплив на процес синтезу наночастинок?
12. Опишіть механізм золь-гель методу отримання наночастинок.
13. Охарактеризуйте методи ідентифікації наносистем.
14. Яку інформацію про наночастинок можна отримати із ІЧ-спектрів?
15. Яким методом можна діагностувати утворення наночастинок ?
16. Перерахуйте, які методи можна використати для визначення морфології та розміру наночастинок.
17. Наведіть приклади методів, які дозволяють досліджувати поверхню наночастинок .
18. Якими методами можна досліджувати магнітні властивості наночастинок?

## Література

1. Vanlalveni, C., Lallianrawna, S., Biswas, A., Selvaraj, M., Changmai, B., Rokhum, S.L. Green synthesis of silver nanoparticles using plant extracts and their antimicrobial activities: A review of recent literature. *RSC Adv.* – 2021. – Vol. 11, no. 5. – P. 2804–2837. URL: <https://doi.org/10.1039/d0ra09941d>.
2. Javed, B., Ikram, M., Farooq, F., Sultana, T., Raja, N.I. Biogenesis of silver nanoparticles to treat cancer, diabetes and microbial infections: A mechanistic overview. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* – 2021. – V. 105, no. 5. – P. 2261 – 2275. URL: <https://doi.org/s00253-021-11171-8>.
3. Dabhane, H., Ghotekar, S.K., Tambade, P.J., Pansambal, S., Ananda-Murthy, H.C., Oza, R., Medhane, V. Cow urine mediated green synthesis of nanomaterial and their applications: A state-of-the-art review. *J. Water Environ. Nanotechnol.* – 2021. – V. 6, no. 1. – P. 81–91. URL: <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2022.100314>
4. Chouke P.B., Shrirame T., Potbhare A.K., Mondal A., Chaudhary A.R., Mondal S., Thakare, S.R., Nepovimova, E., Valis, M., Kuca, K., et al. Bioinspired metal/metal oxide nanoparticles: A road map to potential applications. *Mater. Today Adv.* – 2022. – V. 16. – P. 100314. URL: <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2022.100314>
5. Dabhane H., Ghotekar S., Tambade P., Pansambal S., Murthy H.A., Oza R., Medhane, V. A review on environmentally benevolent synthesis of CdS nanoparticle and their applications. *Environ. Chem. Ecotoxicol.* – 2021. – V. 3, no. 3. – P. 209–219. URL: <https://doi.org/10.1016/j.enceco.2021.06.002>
6. Khan, I., Saeed, K., Khan, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arab. J. Chem.* – 2019. – V. 12, no. 7. – P. 908–931. URL: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>
7. Anastas, P.T., Warner, J.C. *Green Chemistry: Theory and Practice.* Oxford University Press, Oxford. – 1998. – 135 p. URL: <https://doi.org/10.1016/j.eiar.2004.06.006>
8. Lee S.H., Jun B.-H. Silver Nanoparticles: Synthesis and Application for Nanomedicine. *Int. J. Mol. Sci.* – 2019. – V. 20, no. 4. – P. 865. URL: <https://doi.org/10.3390/ijms20040865>.
9. Millstone, J.E., Hurst, S.J., Métraux, G.S., Cutler, J.I., Mirkin, C.A. (2009). Colloidal gold and silver triangular nanoprisms. *Small.* – V. 5, no. 6. – P. 646 – 664. URL: <https://doi.org/10.1002/sml.200801480>
10. Lee S.H., Rho W.-Y., Park S.J., Kim J., Kwon O.S., Jun B.-H. Multifunctional self-assembled monolayers via microcontact printing and degas-driven flow guided patterning. *Sci. Rep.* – 2018. – V. 8, – P. 16763. URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-35195-9>
11. Lee S.H., Sung J.H., Park T.H. Nanomaterial-based biosensor as an emerging tool for biomedical applications. *Ann. Biomed. Eng.* – 2012. – V. 40, no. 6. – P. 1384–1397. URL: <https://doi.org/10.1007/s10439-011-0457-4>
12. Syafiuddin A., Salmiati Salim M.R., Kueh A.B.H., Hadibarata T., Nur H. A Review of silver nanoparticles: Research trends, global consumption, synthesis, properties, and future Challenges. *J. Clin. Chem. Soc.* – 2017. – V. 64, no. 5. – P. 732–756. URL: <https://doi.org/10.1002/jccs.201700067>

13. Ying S., Guan Z., Ofoegbu P.C., Clubb P., Rico C., He F., et al. (2022). Green synthesis of nanoparticles: Current developments and limitations. *Environ. Technol. Innov.* – 2022. – V. 26, – P. 102336. [URL: https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102336](https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102336)
14. Osman A.I., Zhang Y., Farghali M., et al. Synthesis of green nanoparticles for energy, biomedical, environmental, agricultural, and food applications: A review. *Environ. Chem. Lett.* – 2024. – V. 22, – P. 841–887. [URL: https://doi.org/10.1007/s10311-023-01682-3](https://doi.org/10.1007/s10311-023-01682-3)
15. El Mihyaoui A., Esteves da Silva J.C.G., Charfi S., Candela Castillo M.E., Lamarti A., Arnao M.B. Chamomile (*Matricaria chamomilla* L.): A Review of Ethnomedicinal Use, Phytochemistry and Pharmacological Uses. *Life*. – 2022. – V. 12, no. 4. – P. 479. URL: <https://doi.org/10.3390/life12040479>
16. Stanojevic L.P., Marjanovic-Balaban Z.R., Kalaba V.D., Stanojevic J.S., Cvetkovic D.J. Chemical Composition, Antioxidant and Antimicrobial Activity of Chamomile Flowers Essential Oil (*Matricaria chamomilla* L.). *J. Essential Oil Bearing Plants*. – 2016. – V. 19, no. 8. – P. 2017–2028. URL: <https://doi.org/10.1080/0972060X.2016.1224689>
17. Chandran S.P., Chaudhary M., Pasricha R., Ahmad, A., Sastry M. Synthesis of Gold Nanotriangles and Silver Nanoparticles Using Aloe Vera Plant Extract. *Biotechnol. Prog.* – 2006. – V. 22, no. 2. – P. 577–583. URL: <https://doi.org/10.1021/bp0501423>
18. Al Saqr A., Khafagy E.-S., Alalaiwe A., Aldawsari M.F., Alshahrani S.M., Anwer M.K., et al. Synthesis of Gold Nanoparticles by Using Green Machinery: Characterization and In Vitro Toxicity. *Nanomaterials*. – 2021. – V. 11, no. 3. – P. 808. [URL: https://doi.org/10.3390/nano11030808](https://doi.org/10.3390/nano11030808)
19. Srikar S.K., Giri D.D., Pal D.B., Mishra P.K., Upadhyay S.N. Green Synthesis of Silver Nanoparticles: A Review. *Green and Sustainable Chemistry*. – 2016. – V. 6, – P. 34–56. URL: <https://doi.org/10.4236/gsc.2016.61004>
20. Anjana V.N., Joseph M., Francis S., Joseph A., Koshy E.P., Mathew B. Microwave assisted green synthesis of silver nanoparticles for optical, catalytic, biological and electrochemical applications. *Artif. Cells Nanomed. Biotechnol.* – 2021. – V. 49, no. 1. – P. 438–449. URL: <https://doi.org/10.1080/21691401.2021.1925678>
21. Tarannum N., Gautam D.Y.K. Facile green synthesis and applications of silver nanoparticles: a state-of-the-art review. *RSC Adv.* – 2019. – V.9, no. 60. – P. 34926. URL: <https://doi.org/10.1039/c9ra04164h>
22. Chung M., Park I., Seung-Hyun K., Thiruvengadam M., Rajakumar G. Plant-Mediated Synthesis of Silver Nanoparticles: Their Characteristic Properties and Therapeutic Applications. *Nanoscale Res. Lett.* – 2016. – V. 11, no. 1. – P. 40. URL: <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1257-4>
23. Hamouda R.A., Hussein M.H., Abo-elmagd R.A., Bawazir S.S. Synthesis and biological characterization of silver nanoparticles derived from the cyanobacterium *Oscillatoria limnetica*. *Sci. Rep.* – 2019. – V. 9, – P. 13071. URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-49444-y>
24. Stanojevic L. P., Marjanovic-Balaban Z.R., Kalaba V.D., Stanojevic J.S., Cvetkovic D.J. Chemical Composition, Antioxidant and Antimicrobial Activity of Chamomile Flowers Essential Oil (*Matricaria chamomilla* L.). *J. Essential Oil Bearing Plants*. – 2016. – V. 9, no. 8. – P. 2017 – 2028. URL: <https://doi.org/10.1080/0972060X.2016.1224689>
25. Krishnia L., Thakur P., Thakur A. Synthesis of Nanoparticles by Physical Route. In: *Synthesis and Applications of Nanoparticles*. Singapore, Springer Nature Singapore, – 2022. – P. 45–59. URL: [https://doi.org/10.1007/978-981-16-6819-7\\_3](https://doi.org/10.1007/978-981-16-6819-7_3)
26. Iravani S., Korbekandi H., Mirmohammadi S.V., Zolfaghari B. Synthesis of silver nanoparticles: Chemical, physical and biological methods. *Res. Pharm. Sci.* – 2014. – V. 9, no. 6. – P. 385 – 406.
27. Routray K. L., Saha S., Behera D., Green synthesis approach for nano sized  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  through aloe vera mediated sol-gel auto combustion method for high frequency devices, *Materials Chemistry and Physics*, – 2019. – V. 224. – P. 29 - 35, URL: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.11.073>.
28. Manikam V.R., Cheong K.Y., Razak K.A. Chemical reduction methods for synthesizing Ag and Al nanoparticles and their respective nanoalloys. *Mater. Sci. Eng. B*, – 2011. – V. 176, no.3. – P. 187–203. URL: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.11.006>
29. Cid A. Synthesis of NPs by microemulsion method. In: *Microemulsion - A Chemical Nanoreactor*. London, UK, Intech Open, – 2018. URL: <https://doi.org/10.5772/intechopen.80633>
30. Singh P., Kim Y.J., Zhang D., Yang D.C. Biological synthesis of nanoparticles from plants and microorganisms. *Trends in Biotechnol.* – 2016. – V. 34, no. 7. – P. 588–599. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2016.02.006>
31. Messaoudi O., Bendahou M. Biological synthesis of nanoparticles using endophytic microorganisms: Current development. In: *Nanotechnology and the Environment*. London, UK, Intech Open, – 2020. URL: <https://doi.org/10.5772/intechopen.93734>
32. Kim D., Shin K., Kwon S.G., Hyeon T. Synthesis and biomedical applications of multifunctional nanoparticles. *Adv. Mater.*, – 2018. – V. 30, no. 49. – P. 1802309. URL: <https://doi.org/10.1002/adma.201802309>

33. Singh J., Dutta T., Kim K.H., et al. 'Green' synthesis of metals and their oxide nanoparticles: applications for environmental remediation. *J. Nanobiotechnol.* – 2018. – V. 16, – P. 84. URL: <https://doi.org/10.1186/s12951-018-0408-4>
34. Hebbalalu D., Lalley J., Nadagouda M.N., Varma R.S. The synthesis of silver nanoparticles using plant extracts, enzymes, bacteria, biodegradable polymers, and microwaves. *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2013. – V. 1, no. 7. – P. 703–712. URL: <https://doi.org/10.1021/sc4000362>
35. Ovais M., Khalil A.T., Islam N.U., et al. Role of plant phytochemicals and microbial enzymes in biosynthesis of metallic nanoparticles. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* – 2018. – V.102, no. 16. – P. 6799–6814. URL: <https://doi.org/10.1007/S00253-018-9146-775>
36. Singh H., Desimone M.F., Pandey S., et al. Revisiting the Green Synthesis of Nanoparticles: Uncovering Influences of Plant Extracts as Reducing Agents for Enhanced Synthesis Efficiency and Its Biomedical Applications. *Int. J. Nanomedicine.* – 2023. – V. 18, – P. 4727–4750. URL: <https://doi.org/10.2147/IJN.S419369>
37. Ayaz M., Junaid M., Ullah F., et al. Anti-Alzheimer's studies on  $\beta$ -sitosterol isolated from *Polygonum hydropiper* L. *Front Pharmacol.*, – 2017. – V. 8, – P. 697. URL: <https://doi.org/10.3389/FPHAR.2017.00697>
38. Jha A.K., Prasad K. Mechanistic plethora of biogenetic nanosynthesis: an evaluation. *Nanotechnol. Life Sci.* – 2018. – V. 18. – P. 1–24. URL: [https://doi.org/10.1007/978-3-319-99570-0\\_1/COVER](https://doi.org/10.1007/978-3-319-99570-0_1/COVER)
39. Saad A.M., El-Saadony M.T., El-Tahan A.M., et al. Polyphenolic extracts from pomegranate and watermelon wastes as substrate to fabricate sustainable silver nanoparticles with larvicidal effect against *Spodoptera littoralis*. *Saudi J Biol Sci.* – 2021. – V. 28, no. 10. – P. 5674–5683. URL: <https://doi.org/10.1016/J. SJBS.2021.06.011>
40. Kanwal U., Bukhari N.I., Ovais M., et al. Advances in nano-delivery systems for doxorubicin: an updated insight. *J. Drug Target.* – 2018. – V. 26, no. 4. – P. 296–310. URL: <https://doi.org/10.1080/1061186X.2017.138065583>
41. Ahmad N., Sharma S., Alam M.K., et al. Rapid synthesis of silver nanoparticles using dried medicinal plant of basil. *Colloids Surf. B Biointerfaces*, – 2010. – V. 81, no. 1. – P. 81–86. URL: <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFB.2010.06.0299>
42. El-Seedi H.R., El-Shabasy R.M., Khalifa S.A.M., et al. Metal nanoparticles fabricated by green chemistry using natural extracts: biosynthesis, mechanisms, and applications. *RSC Adv.* – 2019. – V. 9, no. 42. – P. 24539–24559. URL: <https://doi.org/10.1039/C9RA02225B96>
43. Nasrollahzadeh M., Sajadi S.M. Green synthesis of copper nanoparticles using *Ginkgo biloba* L. leaf extract and their catalytic activity for the Huisgen [3+2] cycloaddition of azides and alkynes at room temperature. *J. Colloid Interface Sci.* – 2015. – V. 457, – P. 141–147. URL: <https://doi.org/10.1016/J. JCIS.2015.07.004>
44. Durán M., Silveira C.P., Durán N. Catalytic role of traditional enzymes for biosynthesis of biogenic metallic nanoparticles: a mini-review. *IET Nanobiotechnol.* – 2015. – V. 9, no. 5. – P. 314–323. URL: <https://doi.org/10.1049/IET-NBT.2014.0054103>
45. Álvarez-Chimal R., Ángel Arenas-Alatorre J. Green Synthesis of Nanoparticles: A Biological Approach. In: *Green Chemistry for Environmental Sustainability - Prevention-Assurance-Sustainability (P-A-S) Approach*. Intech Open. – 2023. URL: <https://doi.org/10.5772/intechopen.1002203>
46. Gupta D., Boora A., Thakur A., Gupta T.K. Green and sustainable synthesis of nanomaterials: recent advancements and limitations. *Environ. Res.* – 2023. – V. 231, – P. 116316. URL: <https://doi.org/10.1016/j. envres. 2023.116316>
47. Kulkarni D., Sherkar R., Shirsathe C., et al. Biofabrication of nanoparticles: sources, synthesis, and biomedical applications. *Front. Bioeng. Biotechnol.* – 2023. – V. 11, – P. 1159193. URL: <https://doi.org/10.3389/fbioe.2023.1159193>
48. Monga Y., Kumar P., Sharma R.K., et al. Sustainable synthesis of nanoscale zerovalent iron particles for environmental remediation. *Chemosuschem*, – 2020. – V. 13, no. 13. – P. 3288–3305. URL: <https://doi.org/10.1002/cssc.202000290>
49. Wang S., Chen S., Wang Y., Low A., Lu Q., Qiu R. Integration of organohalide-respiring bacteria and nanoscale zero-valent iron (Bio-nZVI-RD): a perfect marriage for the remediation of organohalide pollutants? *Biotechnol. Adv.* – 2016. – V. 34, no.8. – P. 1384–1395. URL: <https://doi.org/10.1016/j. biote chadv. 2016.10.004>
50. Rashwan, A.K., Bai, H., Osman, A.I., et al. Recycling food and agriculture by-products to mitigate climate change: a review. *Environ. Chem. Lett.* – 2023. – V. 21, no. 6. – P. 3351–3375. URL: <https://doi.org/10.1007/s10311-023-01639-6>
51. Rashwan, A.K., Karim, N., Xu, Y., et al. Potential micro-/nano-encapsulation systems for improving stability and bioavailability of anthocyanins: an updated review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* – 2023. – V. 63, no. 19. – P. 3362–3385. URL: <https://doi.org/10.1080/10408398.2021.1987858>
52. Mohan, S.V., Katakajwala, R. The circular chemistry conceptual framework: a way forward to sustainability in industry 4.0. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* – 2021. – V. 28, – P. 100434. URL: <https://doi.org/10.1016/j. cogsc. 2020.100434>



53. Tyagi, P., Kawamura, K., Fu, P., et al. Impact of biomass burning on soil microorganisms and plant metabolites: a view from molecular distributions of atmospheric hydroxy fatty acids over Mount Tai. *J. Geophys. Res. Biogeosci.* – 2016. – V.121, no. 10. – P. 2684–2699. URL: <https://doi.org/10.1002/2016JG003324>
54. Sagar, N., Pareek, S., Sharma, S., et al. (Fruit and vegetable waste: bioactive compounds, their extraction, and possible utilization. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* – 2018. – V.17, – P. 512–531. URL: <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12330>.
55. Omran, B.A., Whitehead, K.A., Baek, K.-H. One-pot bioinspired synthesis of fluorescent metal chalcogenide and carbon quantum dots: applications and potential biotoxicity. *Colloids Surf. B.* – 2021. – V. 200, – P. 111578. URL: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2021.111578>
56. Rozali, N.L., Azizan, K.A., Singh, R., et al. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy approach combined with discriminant analysis and prediction model for crude palm oil authentication of different geographical and temporal origins. *Food Control.* – 2023. – V.146, – P. 109509. URL: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2022.109509>
57. Naganthran, A., Verasoundarapandian, G., Khalid, F.E., et al. Synthesis, characterization and biomedical application of silver nanoparticles. *Materials.* – 2022. – V. 15, no. 2. – P. 427. URL: <https://doi.org/10.3390/ma15020427>
58. Rautela, A., Rani, J., Debnath (Das), M. Green synthesis of silver nanoparticles from *Tectona grandis* seeds extract: characterization and mechanism of antimicrobial action on different microorganisms. *Journal of Analytical Science and Technology.* – 2019. – V. 10, no. 5. URL: <https://doi.org/10.1186/s40543-018-0163-z>
59. Rahuman, H.B., Dhandapani, R., Narayanan, S., et al. Medicinal plants mediated the green synthesis of silver nanoparticles and their biomedical applications. *IET Nanobiotechnol.* – 2022. – V.16, no. 4. – P.115 – 144. URL: <https://doi.org/10.1049/nbt2.12078>
60. Khan, M.Q., Kumar, P., Khan, R.A., et al. Fabrication of sulfur-doped reduced graphene oxide modified glassy carbon electrode (S@rGO/GCE) based acetaminophen sensor. *Inorganics.* – 2022. – V. 10, no. 12. – P. 218. URL: <https://doi.org/10.3390/inorganics10120218>
61. Begum, S.J., Pratibha, S., Rawat, J.M., et al. Recent advances in green synthesis, characterization, and applications of bioactive metallic nanoparticles. *Pharmaceuticals.* – 2022. – V. 15, no. 4. – P. 455. URL: <https://doi.org/10.3390/ph15040455>
62. Fuhrmann G. Drug delivery as a sustainable avenue to future therapies. *Journal of Control Release.* – 2023. – V. 354. – P. 746–754. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2023.01.045>
63. Kulkarni, N., Jain, P., Shindikar, A., Suryawanshi, P., Thorat, N. Advances in the colon-targeted chitosan based multiunit drug delivery systems for the treatment of inflammatory bowel disease. *Carbohydrate Polymers.* – 2022. – V. 288. – P. 119351. URL: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119351>
64. Nishanth R.P., Jyotsna R.G., Schlager J.J., Hussain, S.M., Reddanna, P. Inflammatory responses of RAW 264.7 macrophages upon exposure to nanoparticles: role of ROS-NFκB signaling pathway. *Nanotoxicology.* – 2011. – V. 5, no. 4. – P. 502 – 516. URL: <https://doi.org/10.3109/17435390.2010.541604>
65. Ahmad, H., Venugopal, K., Rajagopal, K., et al. Green Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles Using Eucalyptus globules and Their Fungicidal Ability Against Pathogenic Fungi of Apple Orchards. *Biomolecules.* – 2020. – V. 10, no. 3. – P. 425. URL: <https://doi.org/10.3390/biom10030425>
66. Zaeem A., Drouet S., Anjum S., et al. Effects of biogenic zinc oxide nanoparticles on growth and oxidative stress response in flax seedlings vs. in vitro cultures: a comparative analysis. *Biomolecules.* – 2020. – V. 10, no. 6. – P. 1–16. URL: <https://doi.org/10.3390/biom10060918>
67. Vijayaram, S., Razafindralambo, H., Sun Y.-Z., Vasantharaj, S., Ghafarifarsani, H., et al. Applications of Green Synthesized Metal Nanoparticles — a Review. *Biological Trace Element Research.* – 2023. – V. 202, no. 1. – P. 360-386. URL: <https://doi.org/10.1007/s12011-023-03645-9>



## Тема 5

# ЗЕЛЕНІ ТЕХНОЛОГІЇ В ПРОТИКОРОЗІЙНОМУ ЗАХИСТІ

|                                                                                                                             |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Вступ. Принципи зеленої хімії в протикорозійному захисті                                                                    | 148 |
| 5.1 Інгібітори корозії рослинного походження                                                                                | 150 |
| 5.2 Компонентний склад рослинної сировини, як ключовий<br>фактор ефективності їх використання у протикорозійному<br>захисті | 156 |
| Висновки                                                                                                                    | 162 |
| Контрольні запитання                                                                                                        | 162 |
| Література                                                                                                                  | 163 |

# Тема 5 ЗЕЛЕНІ ТЕХНОЛОГІЇ В ПРОТИКОРОЗІЙНОМУ ЗАХИСТІ

## Лекція 9

### Вступ . Принципи зеленої хімії в протикорозійному захисті

Принципи зеленої хімії в протикорозійному захисті спрямовані на зменшення негативного впливу хімічних речовин на навколишнє середовище при захисті металевих конструкцій від корозії. Ось деякі принципи зеленої хімії, які можна використовувати у протикорозійному захисті:

Використання безпечних речовин: Віддає перевагу використанню речовин, які не мають токсичного впливу на людей та навколишнє середовище.

Ефективність: Використання матеріалів та технологій, які забезпечують ефективний захист від корозії при мінімальному споживанні ресурсів.

Відновлювані ресурси: Використання речовин, які можуть бути відновлені або перероблені, щоб зменшити відходи та споживання природних ресурсів.

Зменшення викидів: Мінімізація викидів токсичних або небезпечних речовин під час виробництва та застосування протикорозійних матеріалів.

Використання альтернативних технологій: Перехід до технологій, які менше залежать від шкідливих речовин або процесів.

Мінімізація відходів: Зменшення виробництва відходів та споживання ресурсів шляхом використання більш ефективних технологій та процесів.

Використання біологічно розкладних матеріалів: Перевага над протикорозійними матеріалами, які можуть бути розкладені біологічними процесами, зменшуючи тим самим вплив на довкілля.

Спільне виробництво: Розробка протикорозійних матеріалів та технологій в співпраці з іншими галузями, щоб забезпечити комплексний підхід до зменшення впливу на навколишнє середовище.

Завдання захисту від корозії й до сьогодні лишається однією з найбільш актуальних з погляду забезпечення безпеки як на виробництвах, так і навколишнього середовища в цілому. Актуальність питань захисту від корозії



металевих споруд, що експлуатуються у атмосферних умовах чи будь – якому природному (природні водойми, природні ґрунти) чи технологічному середовищах з року в рік не зменшується, а навпаки, зростає у зв'язку з закінченням амортизаційного терміну (близько 30 років) металевих конструкцій та обладнання, але продовжує експлуатуватися по факту його працездатності. Існує проблема забруднення екосистеми як продуктами корозії, так і у разі аварійних ситуацій органічними та неорганічними сполуками хімічних технологій одержання різних матеріалів (фармацевтичні, косметичні, нафтодобувні та інші галузі).

При експлуатації обладнання найбільш гостро є проблема їх корозійного руйнування під впливом різноманітних факторів, яка призводить не лише до масштабних економічних збитків, а й до катастрофічних екологічних наслідків. Тому в рішенні таких проблем необхідний комплексний підхід з розробки матеріалів для захисту металів від корозії, який би врахував низку аспектів: ефективність, доцільність, екологічну безпечність та поліфункціональність з точки зору можливості використання у різних корозійних середовищах.

Тому з огляду на тенденцію повної та/або часткової заміни хімічно синтезованих органічних сполук на «зелені» органічні сполуки, очікуваним є подальший розвиток та залучення саме новітніх, інноваційних хімічних технологій отримання екологічно чистих, «зелених» протикорозійних матеріалів з використанням вторинної рослинної сировини/відходів продуктів переробки харчової промисловості, що повинно позитивно вплинути на промисловість та економіку, а також зменшити навантаження на екосистему. Тому розробка інгібіторів корозії із використанням «зелених» органічних сполук, по-перше вирішує питання розробку та впровадження новітніх, сучасних та екологічно безпечних технологій у сфері підвищення хімічного опору матеріалів від корозії, а по друге вирішує питання валоризації відходів агропромислового комплексу, що є економічно привабливим для підприємств та держави. Більш того, відповідно до Національної стратегії управління відходами в Україні до 2030 року [1], актуальним є впровадження системного підходу до поводження з відходами на державному та регіональному рівні, зменшення обсягів утворення відходів та збільшення обсягу їх переробки та повторного використання в процесі створення нових продуктів. Тому валоризація вітчизняних відходів для отримання нових «зелених» інгібіторів корозії є актуальним, енерго- та ресурсозберігаючим спрямуванням.

## 5.1 Інгібітори корозії рослинного походження

Огляд досліджень з вивчення протикорозійних властивостей рослинних екстрактів за період з 2015 — 2024 років вказує на постійно зростаючу тенденцію до створення саме «зелених» інгібіторів корозії для абсолютно всіх корозійних середовищ про що свідчить зростання кількості досліджень у світі що присвячено даній тематиці (рис. 5.1).

Але дуже часто під «зеленими» інгібіторами мається на увазі використання широкого спектру сполук що відзначають зниженим / «zero» навантаженням на довкілля: іонні рідини, поверхнево-активні сполуки / біосульфактанти, біомолекули/макромолекули, рослинні екстракти, амінокислоти [2] (рис.5.2).

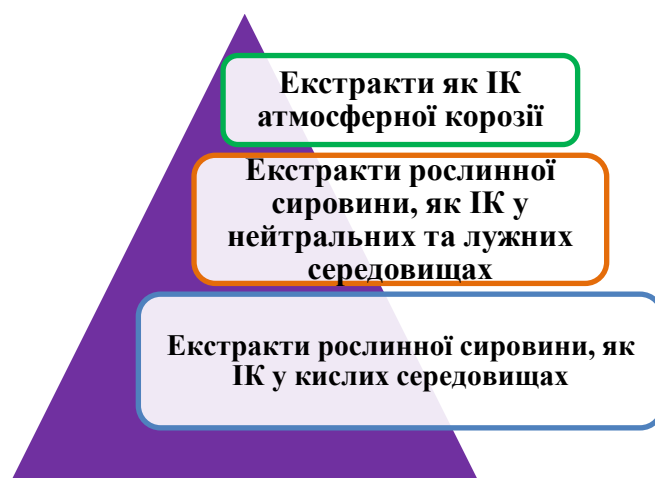
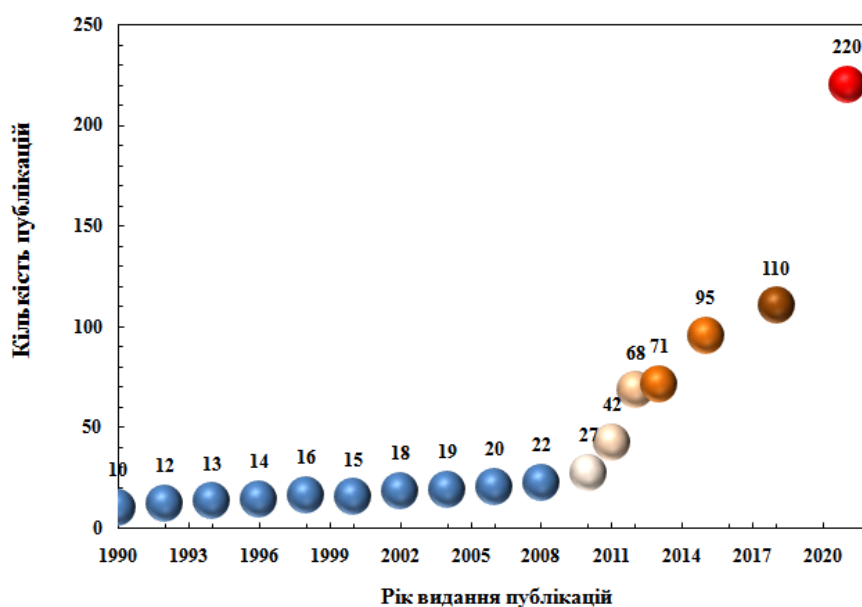


Рисунок 5.1 Співвідношення кількості наукових публікацій, щодо оцінки інгібуючої дії рослинних екстрактів /продуктів переробки рослинної сировини, агропромислового комплексу /харчових відходів у різних корозійних середовищах.

В літературних даних чітко підсумовані основні наукові досягнення на основі яких сформовано критерії відбору сировини та перелік рекомендованих етапів та досліджень, що є необхідними для оцінки протикорозійної ефективності рослинних екстрактів та створення «зелених» інгібіторів корозії на їх основі.

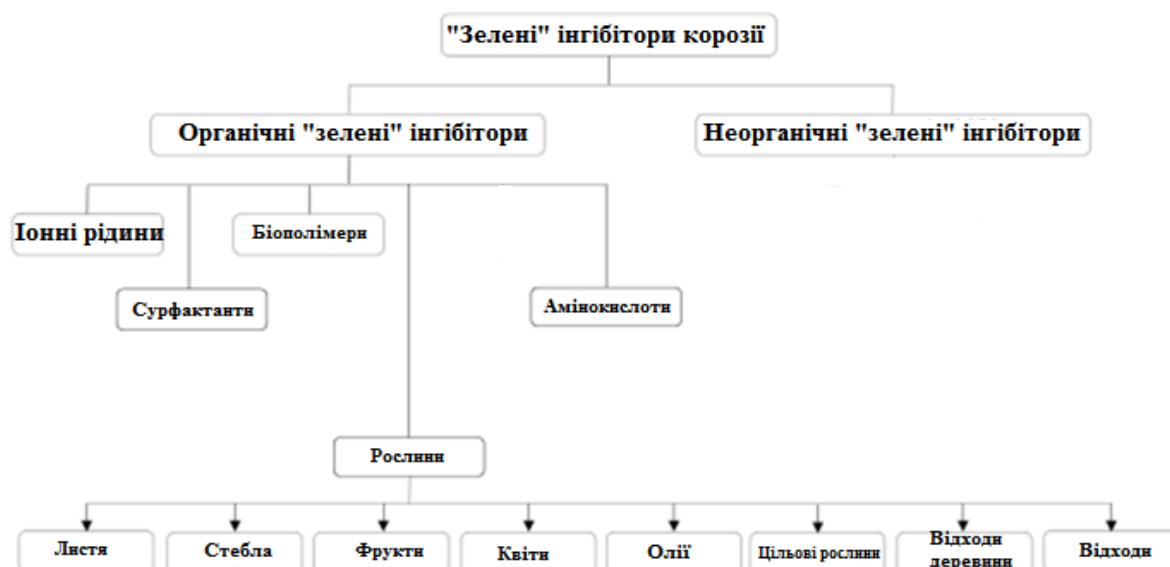


Рисунок 5.2 Групи «зелених» інгібіторів корозії [3]

На сьогоднішній день вже сформовано переваги використання рослинних екстрактів як інгібіторів у сучасних системах інгібування корозії виокремлено перелік досліджень необхідних досліджень при вивченні перспективності використання рослинних екстрактів (рис. 5.3). Спільним висновком багаторічних світових та вітчизняних досліджень є встановлений факт перспективності досліджень антикорозійної ефективності значної кількості різних типів рослинної сировини, що обумовлено подальшою промисловою необхідністю їх застосування.

Однак прийнято чітко розділяти тип обраної сировини для отримання «зелених» інгібіторів корозії, що обумовлено або науковою цінністю в перспективі отриманих результатів/оцінкою потенційного використання або ж необхідністю валоризації/утилізації сировини та перспективністю практичного використання та впровадження (рис. 5.3).

При цьому прийнято класифікувати, що в якості сировини, що використовується може використовуватись: сезонна рослинна сировина (листя, квіти, стебла, корені, рослинна сировина фармацевтичного призначення т.д.),

продукти переробки рослинної сировини та агропромислового комплексу (жмихи, шкірка, насіння овочів та фруктів, компости та інші) та харчові відходи (кави, чаю та інші). Звісно, що з урахуванням концепції сталого розвитку та енергоресурсозбереження більш перспективним є використання продуктів переробки рослинної сировини, агропромислового комплексу та харчових відходів. Також зроблені висновки і чітко встановлений вектор подальших дослідження у розробці новітніх ефективних інгібіторів корозії.



Рисунок 5.3 Узагальнена блок-схема оцінки протикорозійної ефективності рослинних екстрактів «зелених» інгібіторів корозії на їх основі (Аналіз публікацій за період з 1990 — 2022 рр).

Традиційно значна кількість світових публікацій присвячена оцінці інгібіторної ефективності у кислих середовищах (рис. 5.1). Хоча останніми дослідженнями, що представлені у маркетинговими дослідженнями американської компанії *Allied Market Research* практичне використання

рослинних екстрактів у кислих середовищах є економічно не виправданим, оскільки потребує великих концентрацій для досягнення прийнятного рівня інгібіторного захисту у доволі агресивних середовищах у стратегічно важливих секторах промисловості (*Global Corrosion Inhibitors Oil and Gas Field Market 2021 by Manufacturers, Regions, Type and Application, Forecast to 2026*). Більшість публікацій має наукове спрямування і не є орієнтованими на науково-практичне, промислове використання. При цьому використання інгібіторів при формуванні кислотостійких покриттів має значну перспективність.

При цьому науково доведеним і промислово підтвердженим є ефективність використання зелених інгібіторів корозії у корозійно-агресивних водних та повітряних/атмосферних середовищах. Однак кількість наукових досліджень та публікацій в цьому напрямку порівняно значно менше. Таким чином, актуальним науково-практичним завданням є оцінка інгібуючої дії рослинних екстрактів та розробка ефективних інгібіторів корозії на їх основі саме для вище зазначених корозійних середовищ.

Зі змісту сучасних літературних оглядів проведених світовими фахівцями з розробки зелених інгібіторів, із урахуванням багаторічного досвіду та напрацьованого експериментального матеріалу, підкреслено що майбутні дослідження необхідно спрямувати на розробку інгібіторів корозії, що базуватиметься на науковій концепції детального аналізу компонентного складу рослинних екстрактів, прогностичній оцінці ефективності їх дії на основі теоретичних квантово-хімічних та аналітичних методах, обґрунтуванні параметрів технології їх отримання/екстракції/синтезу та рекомендаціях щодо їх використання (часу формування плівки, концентрації) для вирішення проблеми нестабільності інгібуючої дії, а також подальший пошук для підвищення їх дії. В той же час за роки проведених досліджень систематичних, науково обґрунтованих та узагальнених даних, щодо підбору екстрагенту або суміші екстрагентів, умов/параметрів екстракції, впливу типу екстрагенту на інгібуючу дію для створення як мінімум, інгібітору корозії металів для конкретного корозійного середовища відсутні. Важливість типу обраного розчинника на подальшу ефективність рослинного екстракту вперше представлена у науковій роботі 1992 року та надалі з певною періодичністю з'являються статті по цьому напрямку.

Широковживаними є такі екстрагенти як водні розчини етанолу, метанолу, ацетону, диметилформаміду та інші, однак зазвичай досліджень щодо впливу типу екстрагенту на компонентний склад і протикорозійну ефективність

проводиться відносно кількості публікацій у одиничних випадках. В найсучасніших літературних оглядах за 2021 рік, є змоги узагальнити вплив типу екстрагенту на клас вилучених сполук, узагальнено результати з визначення впливу розчинника на склад рослинних екстрактів при їх використанні як інгібітор корозії та сформулювали висновки, щодо взаємозв'язку між типом обраного екстрагенту та класів сполук, що при цьому екстрагуються.

Як правило, ацетон є найкращим розчинником для вилучення проантоціанідинів і дубильних речовин; етанол ефективно екстрагує флавоноїди та їх глікозиди, катехоли та таніни; тоді як фенольні кислоти та катехін краще екстрагуються метанолом. Останні літературні огляди [3] наголошують, що використання водних екстрактів є кращим у порівнянні з екстрактами отриманими органічними розчинниками, оскільки водні екстракти містять відносно полярні фітохімічні речовини, які забезпечують міцне зв'язування з металевими поверхні, ніж у неполярних фітохімічних речовин органічних екстрактів. Хоча через їх біологічне походження рослинні екстракти незалежно від водної та органічної природи розглядаються як екологічно чисті, однак, як правило, вони демонструють низьку ефективність захисту при відносно високій концентрації. Отже, не існує жодного розчинника, здатного одночасно екстрагувати з рослинної сировини всі класи сполук. Тому в останні роки, в тому числі і за кордоном, особлива увагу при корозійних дослідженнях приділяється обґрунтованому підбору екстрагенту/системи екстрагентів для розробки «зелених» інгібіторів корозії та визначенню доцільності додаткового виливу методів інтенсифікації УЗ- та ІЧ-обробка, вплив мікрохвильового опромінення, плазмо-хімічна обробка сировини в процесі або до екстракції.

У сучасній літературі останніх років 2018-2022 все більше почали зустрічатись дослідження, де авторами доведено, що процес інгібування рослинними екстрактами у корозійних середовищах є більш складним, поетапним з хімічною трансформацією компонентного складу екстракту в розчині/або на поверхні металу, що є насправді сучасним та новітнім “поглядом” на механізм інгібуючої дії саме рослинних екстрактів. Тому питання вивчення механізму інгібуючої дії при використанні рослинних екстрактів, як інгібіторів корозії є актуальним як ніколи.

На основі вище зазначеного можна сформулювати що вектори наукових досліджень у створенні “зелених” інгібіторів корозії, акцентовані на декількох аспектах [4-5]:

- по-перше, на отриманні рослинних екстрактів різними розчинниками/сумішами розчинників або проведенням фракціонування екстракту, попереднє окиснення/гідроліз рослинних екстрактів тощо. Використання суміші екстрактів різної рослинної сировини;
- на більш детальному вивченні компонентного складу рослинних екстрактів з прогнозуванням інгібуючої дії для різних корозивних середовищ на основі вивчення антиоксидантних властивостей, сумарного вмісту фенольних сполук флавоноїдів, танінів тощо.
- на оцінці багатофункціональної/поліфункціональної дії екстрактів для подальшого створення засобів протикорозійного захисту (лакофарбових, полімерних покриттів).
- у разі розробки комбінаційних інгібіторів із додатковим введенням органічних/неорганічних компонентів відповідно до регламенту Європейського союзу (*Regulation (EC) No 1907/2006*) та Паризької комісії (PARCOM) інгібітори корозії повинні бути біодеградабельними та мати «нульовий/zero» або дуже низький рівень токсичності, не проявляти біоакмулятивних властивостей.

Якщо більш детально зосередитись на цих напрямках, можна узагальнити, що доцільним є попередній підбір розчинника або суміші розчинників, способу/методу екстракції для вилучення максимально більш широкого спектру органічних сполук та наступний детальний аналіз компонентного складу. За сукупністю наукових результатів видно, що зазвичай вивчаються водні, етанольні, метанольні, ацетонові, бутанолові та етилацетатні екстракти сировини, а також водно-кислотні гідролізати незалежно подальшого корозивного середовища у якому буде функціонувати інгібітор. Вище зазначені розчинники екстрагують з різних типів рослинної сировини поліфенольні сполуки, фенольні кислоти, флавоноїди (антоціани, ізофлавіони, флавоноли), таніни, стибіени.

Таким чином підсумовуючи можна наголосити, що найбільш перспективним є розробка інгібіторів для двох найпоширеніших корозійних середовищ: корозійно-агресивних водних та повітряних/атмосферних. Досвід вчених вказує, що подальша інгібуюча ефективність екстракту суттєво залежить від типу корозійного середовища в якому буде функціонувати інгібітор і тому необхідним є розуміння, щодо екстракції певних класів сполук, що потенційно є протикорозійно ефективними у даному середовищі та здатні до формування бар'єрних плівок, або сформувати нерозчинні комплексні сполуки із катіонами

заліза. Обробка масиву даних свідчить, що наприклад у нейтральних водних та водно-сольових розчинах, розчині хлориду натрію (3% NaCl) високу ефективність відносно корозії сталі демонструють екстракти, що містять підвищений вміст поліфенольних сполук та здатні до фізичної або хімічної адсорбції на поверхні металу бар'єрної плівки та до утворення комплексних сполук з катіонів  $\text{Fe}^{2+}$  та формування захисної плівки, так і ті екстракти, що містять терпенові сполуки, олії та формують адсорбційну плівку, що блокує доступ кисню до поверхні металу. Для екстракції перших необхідним є використання як кошти екстрагента превалуючій кількості помірно-полярних розчинників, таких як 60 - 70% етанольно - водні розчини. Для екстракції терпенових сполук, олії більш ефективним є використання метанолу, ізопропанолу та інших. Тому центровим питанням при розробці інгібіторів корозії є цілеспрямований вибір розчинника для забезпечення інгібуючого ефекту із прогнозованим механізмом дії, що безпосередньо залежить від компонентного складу екстракту.

## 5.2 Компонентний склад рослинної сировини, як ключовий фактор ефективності їх використання у протикорозійному захисті

Аналіз літературних [6] даних вказує, що все більшої уваги при розробці зелених інгібіторів корозії дослідники приділяють попередній оцінці компонентного складу рослинних екстрактів, що безпосередньо є ключовим фактором інгібуючої ефективності. Однак вивчення компонентного складу, а саме ідентифікація якісного складу є процесом складним з точки зору апаратного залучення, і на перших етапах дослідження доцільним є використання більш простих методик прогнозування оцінки їх протикорозійної ефективності.

Так, відносно нещодавно з 2015-2016 рр., в наукових дослідженнях все більше оприлюднюються результати кореляційної залежності між компонентним складом, антиоксидантними властивостями рослинних екстрактів та протикорозійними/інгібуючими властивостями рослинної сировини. Важливо, що з кожним роком все більше наукові публікації об'єднують у дослідженнях вивчення компонентного складу, антиоксидантних властивостей та антикорозійних властивостей.

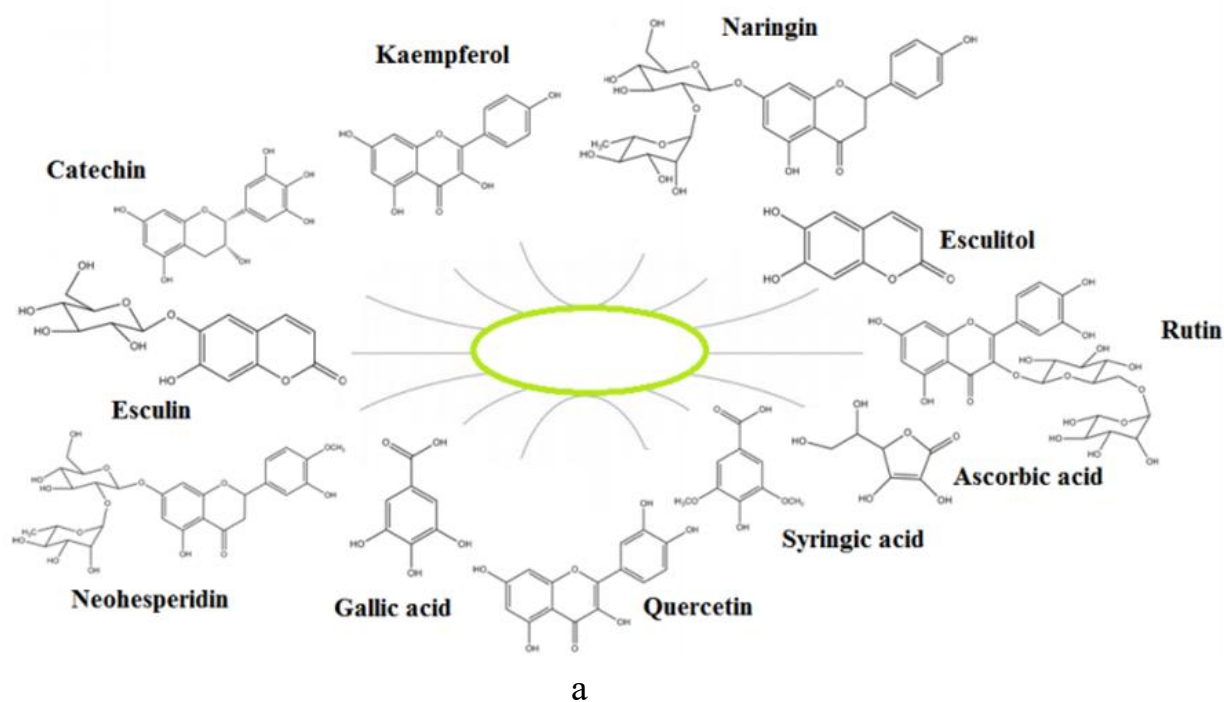


З аналізу літературних даних (табл. 5.1) підсумовано основні сполуки, що відповідають у екстрактах за антикорозійні властивості (рис. 5.4).

Різні рослинні екстракти та екстракти продовольчих відходів, що містять «зелені» органічні сполуки, та мають антиоксидантні властивості, ефективно використовуються як і інгібітори корозії різних металів та сплавів. Закономірно більше публікацій знову таки для корозійних процесів у розчинах кислот. Досліджені такі рослини як *Tragia involucrata* L. (*T. involucrata* L.), ризофора верхушечна (*R. apiculata* bark), шавлія лікарська (*Salvia officinalis* L), листя рослин *Panacratium Foetidum* Pom.

У нейтральних водно-сольових розчинах досліджено антиоксидантні та антикорозійні властивості відходів переробки евкаліпту кулястого, гранату звичайного, маслини європейська, підтверджена корелятивна залежність інгібуючої дії.

Власними дослідженнями встановлено, що продукти переробки плодово-ягідних культур (Екстракт жому винограду, Екстракт жому персика, екстракт жому абрикосу та томату) мають близький компонентний склад і проявляють близькі значення ефективності інгібування (рис. 5.5, 5.6).



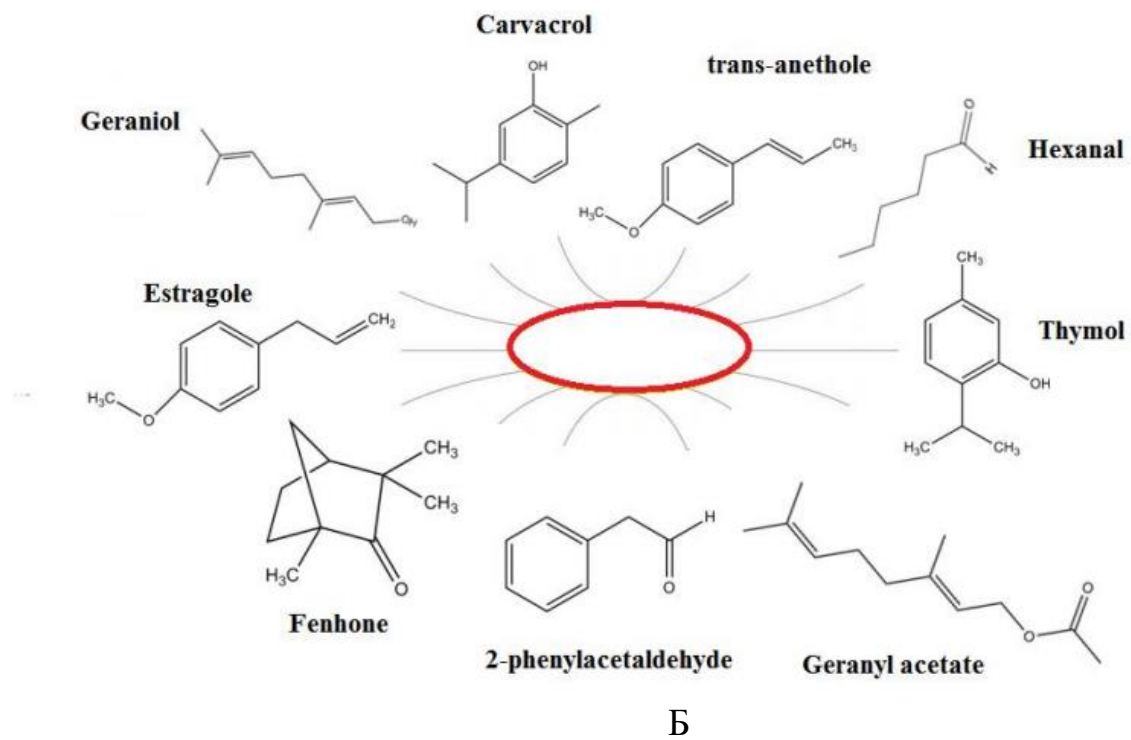


Рисунок 5.4 Основні водорозчинні (а) та жиророзчинні сполуки екстрактів відходів рослин і біомаси, що забезпечують антикорозійні властивості.

Таблиця 5.1 – Передові публікації комплексного аналізу антикорозійних властивостей рослинних екстрактів

| Рослинна сировини                                                                        | Метал/<br>корозійний розчин                                                | Основні сполуки рослинних екстрактів. Коментарі/висновки                                                                                                                                                                                                                              |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Поліфенольні сполуки                                                                     | -                                                                          | Кореляційна залежність між антиоксидантною заданістю та антикорозійними властивостями.                                                                                                                                                                                                |
| <i>Tragia involucrate</i> L.<br>( <i>T. involucrate</i> L.)                              | Сталь/<br>1 М HCl                                                          | Поліфенольні сполуки. Ступінь захисту ~ 88% при 0.25 г·л <sup>-1</sup>                                                                                                                                                                                                                |
| Ризофора верхушечна<br>( <i>R. apiculatabark</i> )                                       | Сталь/<br>1 М HCl                                                          | Екстракти кори мангрових дерев мають певний ступінь інгібування в кислому середовищі. Отримана хороша кореляція між властивостями інгібування корозії та вмістом конденсованого таніну.                                                                                               |
| Шавлія лікарська<br>( <i>Salvia officinalis</i> L)                                       | Сталь<br>0.5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                              | Поліфеноли, катехіни, флавоноїди, сапоніни та терпени. Туйон, 1,8-Цинеол, Камфора, Каріофілен, α-пінен. Метанольний екстракт забезпечує ступінь захисту ~91,62 % і 49,70%.                                                                                                            |
| Евкалипт кулястий Гранат<br>звичайний<br>Маслина європейська                             | Сталь /<br>(0.1 мольл <sup>-1</sup> NaOH +<br>0.5 молл <sup>-1</sup> NaCl) | Галова кислота, катехін, ванільна кислота, п-кумарова кислота, протокатехова кислота, 4-гідроксибензойна кислота, 3,5-диметокси-4-гідроксиацетофенон, елагінова кислота, бензойна кислота.                                                                                            |
| Листя of <i>Pancreaticum</i><br><i>Foetidum</i> Pom                                      | Сталь/1М HCl                                                               | Основні сполуки: поліфеноли, флавоноїди. Антиоксидантна активність екстрактів збільшується в порядку: екстракт діетилового ефіру < етилацетатний екстракт < аскорбінова кислота < водний екстракт. Інгібуюча активність в тій же закономірності.<br>Ступінь захисту ~ 92,57% - 98,01% |
| Екстракт та<br>ефірна олія<br><i>Pennyroyal</i><br><i>Mint</i> ( <i>Menthapulegium</i> ) | Сталь/<br>0.5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                             | Основні сполуки: 1,8-цинеол (31,9%), піперитон (15,6%), лімонен (14,6%) і β-пінен (4,8%). Ефективність інгібування~90,3 % при 2 г/л екстракту та 87,3 % при 4 г/л <sup>-1</sup> ефірної олії                                                                                          |
| <i>Thymus Algeriensis</i>                                                                | Сталь/<br>0.5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                             | Основні сполуки: геранілацетат (80,8%), гераніол, каріофілен<br>Ефективність інгібування~95% при концентрації 2 г/л.                                                                                                                                                                  |

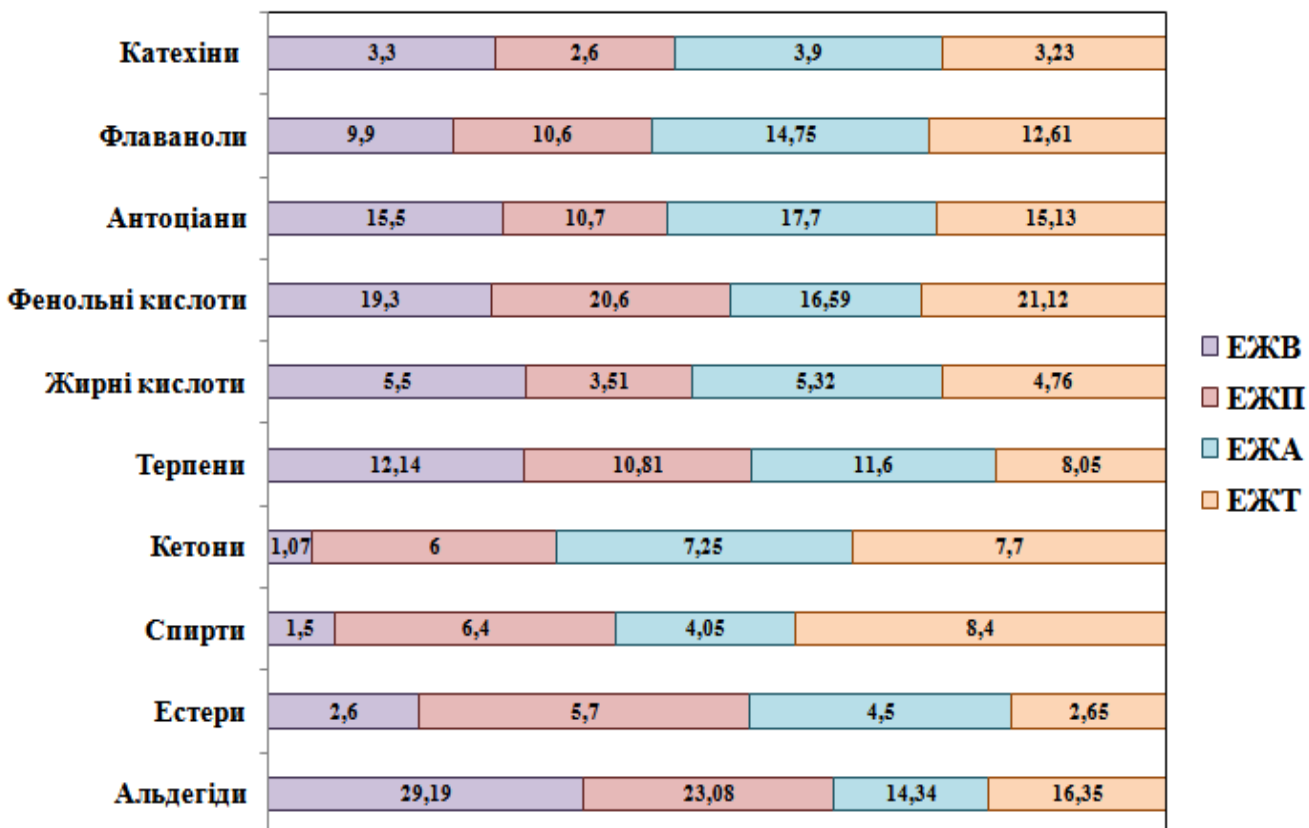


Рисунок 5.5 Узагальнені результати відносного вмісту основних сполук за даними ГХ-МС та РХ-МС аналізів екстрактів жмиха винограду (ЕЖВ), абрикосу (ЕЖА), персика (ЕЖП) та томату (ЕЖТ).

Для екстракції рослинної сировини інших представників продуктів переробки плодово-ягідних культур, та суміші агропромислових відходів та таніновмісної сировини (табл. 5.2, рис. 5.6). Встановлено високу ефективність інгібування отриманих екстрактів у двох досліджуваних корозійних середовищах. Для цих же видів рослинної сировини встановлено близький компонентний склад (рис. 5.3).

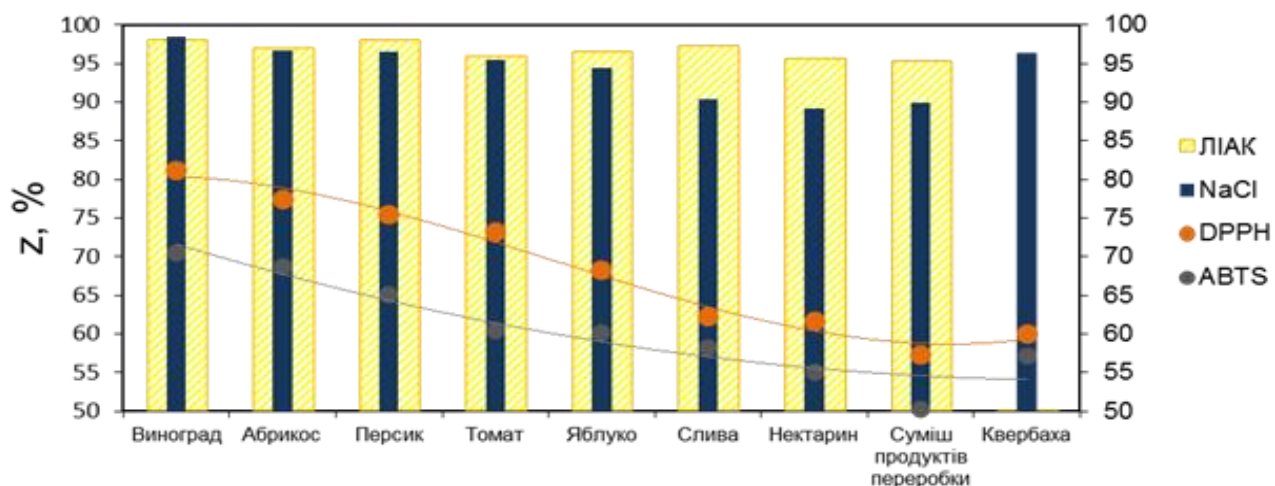


Рисунок 5.6 Ступінь захисту (%) сталі 3 та антиоксидантна здатність (відносно радикалів DPPH та ABTS) при дослідженні екстрактів як інгібіторів корозії сталі комплексної дії (21 доба протикорозійних випробувань). Умови досліджень: водне середовище 3% NaCl, C = 1,5 мл/л, T = 20 °C; атмосферна корозія — періодична конденсація вологи, час формування плівки 72 години. (ЛІАК —леткий інгібітор корозії)

Таблиця 5.2 – Показники антиоксидантної активності та компонентного складу продуктів переробки плодово-ягідних культур

| Екстракт                | Антиоксидантна активність, мг АСК/г екстракту | Загальний вміст фенольних сполук /флавоноїдів | Загальний вміст терпенових сполук |
|-------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------|
| Жом сливи               | 460                                           | 128/39±1,75                                   | 74                                |
| Жом нектарину           | 492                                           | 144/42±1,75                                   | 75                                |
| Жом яблука              | 410                                           | 147/30±1,75                                   | 72                                |
| Суміш харчових відходів | 475                                           | 181/44±1,75                                   | 52                                |
| Квербаха                | 845                                           | 192,15±81,36                                  | -                                 |

Отже, відповідно до сучасних світових положень використання зелених технологій створення засобів протикорозійного захисту відповідає показникам «4Е»: ефективність, екологічність (ISO14001), економічність та енергоресурсозбереження /енергоефективність (ISO50001) [11]. Економічна ефективність забезпечення протикорозійного захисту при використанні рослинної сировини — це також комплексний показник, який включає, по-перше, підвищення/збереження експлуатаційної надійності

обладнання/конструкцій та мінімізацію ступеня корозійного ураження на етапі тимчасового/міжопераційного захисту обладнання або продукції. По-друге, це зменшення витрат на оборотні фонди (сировина) виробників продукту, шляхом використання/валоризації вторинних природних ресурсів, що обумовить зниження собівартості нових інгібіторів, третє - зменшення екологічних збитків при утилізації відходів виробництва.

## Висновки

Засоби тимчасового протикорозійного захисту металів на основі природних органічних сполук, отриманих з рослинної сировини, повністю відповідають вимогам зелених хімічних технологій та представляють собою перспективний напрямок для розвитку екологічно безпечних технологій у галузі корозійного захисту. Вони поєднують у собі ефективність, доступність та екологічність, що робить їх привабливими для широкого застосування. Проте для повноцінного впровадження цих засобів у промисловість необхідно продовжувати дослідження, спрямовані на поліпшення їхньої стабільності, ефективності та економічної доцільності.

Антиоксидантні та антикорозійні властивості екстрактів з природної сировини тісно пов'язані завдяки спільним механізмам дії біологічно активних сполук, що містяться в цих екстрактах. Використання природних екстрактів для тимчасового протикорозійного захисту металів є перспективним напрямком досліджень, що поєднує ефективність захисту з екологічною безпекою.

## Контрольні запитання

1. Які природні органічні сполуки найчастіше використовуються для тимчасового протикорозійного захисту металів?
2. Які рослинні джерела є основними для отримання цих сполук?
3. Яким чином виділяють природні органічні сполуки з рослинної сировини?
4. Які види корозії найбільш ефективно запобігаються цими природними засобами?
5. Які переваги природних органічних сполук порівняно з синтетичними протикорозійними засобами?

6. Чи існують якісь недоліки або обмеження у використанні природних органічних сполук для протикорозійного захисту?
7. Які механізми забезпечують протикорозійний захист за допомогою природних органічних сполук?
8. Як оцінюється ефективність цих засобів у лабораторних умовах?
9. Які методи використовуються для збільшення адгезії природних протикорозійних сполук до металів?
10. Чи можливе поєднання природних органічних сполук з іншими протикорозійними засобами для підвищення ефективності захисту?
11. Як антиоксидантні властивості природних сполук впливають на їх здатність забезпечувати антикорозійний захист металів?
12. Чи існує пряма кореляція між рівнем антиоксидантної активності сполуки та її ефективністю в запобіганні корозії металів?
13. Які механізми спільні для антиоксидантної та антикорозійної дії природних органічних сполук?
14. Чи можуть природні антиоксиданти бути ефективнішими протикорозійними засобами в порівнянні з традиційними антикорозійними агентами?
15. Яким чином антиоксиданти, отримані з рослинної сировини, змінюють електрохімічні властивості металів, що призводить до зниження корозії?

## Література

1. Murungi P. I. Ideal corrosion inhibitors: a review of plant extracts as corrosion inhibitors for metal surfaces [Electronic resource] / Pearl Isabellah Murungi, Aliyu Adebayo Sulaimon // Corrosion Reviews. – 2022. – Vol. 40, no. 2. – P. 127–136. – Mode of access: <https://doi.org/10.1515/corrrev-2021-0051> (date of access: 19.05.2024). – Title from screen.
2. Plant extracts as green corrosion inhibitor for ferrous metal alloys: A review [Electronic resource] / Siti Zuliana Salleh [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2021. – Vol. 304. – P. 127030. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127030> (date of access: 19.05.2024). – Title from screen.
3. Insight into anti-corrosion nature of Betel leaves water extracts as the novel and eco-friendly inhibitors [Electronic resource] / Bochuan Tan [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. – 2021. – Vol. 585. – P. 287–301. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.11.059> (date of access: 19.05.2024). – Title from screen.
4. Frontiers and advances in green and sustainable inhibitors for corrosion applications: A critical review [Electronic resource] / Namrata Chaubey [et al.] // Journal of Molecular Liquids. – 2021. – Vol. 321. – P. 114385. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114385> (date of access: 19.05.2024). – Title from screen.

5. Miralrio A. Plant Extracts as Green Corrosion Inhibitors for Different Metal Surfaces and Corrosive Media: A Review [Electronic resource] / Alan Miralrio, Araceli Espinoza Vázquez // Processes. – 2020. – Vol. 8, no. 8. – P. 942. – Mode of access: <https://doi.org/10.3390/pr8080942> (date of access: 19.05.2024). – Title from screen.
6. An overview on plant extracts as environmental sustainable and green corrosion inhibitors for metals and alloys in aggressive corrosive media [Electronic resource] / Chandrabhan Verma [et al.] // Journal of Molecular Liquids. – 2018. – Vol. 266. – P. 577–590. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.110> (date of access: 19.05.2024). – Title from screen.
7. Peter A. Use of natural gums as green corrosion inhibitors: an overview [Electronic resource] / Anjali Peter, I. B. Obot, Sanjay K. Sharma // International Journal of Industrial Chemistry. – 2015. – Vol. 6, no. 3. – P. 153–164. – Mode of access: <https://doi.org/10.1007/s40090-015-0040-1> (date of access: 19.05.2024). – Title from screen.
8. Hossain N. An overview of green corrosion inhibitors for sustainable and environment friendly industrial development [Electronic resource] / Nayem Hossain, Mohammad Asaduzzaman Chowdhury, Mohamed Kchaou // Journal of Adhesion Science and Technology. – 2020. – P. 1–18. – Mode of access: <https://doi.org/10.1080/01694243.2020.1816793> (date of access: 19.05.2024). – Title from screen.
9. Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and non-ferrous metals in acidic solutions: A review [Electronic resource] / Madhusudan Goyal [et al.] // Journal of Molecular Liquids. – 2018. – Vol. 256. – P. 565–573. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.045> (date of access: 19.05.2024). – Title from screen.
10. Theoretical design coupled with experimental study of the effectiveness of the inhibitive molecules based on Cynara scolymus L extract toward chloride-induced corrosion of steel [Electronic resource] / A. Salmasifar [et al.] // Journal of Molecular Liquids. – 2021. – Vol. 332. – P. 115742. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115742> (date of access: 19.05.2024). – Title from screen.
11. Vorobyova V. Agri-food wastes extract as sustainable-green inhibitors corrosion of steel in sodium chloride solution: a close look at the mechanism of inhibiting action [Electronic resource] / Victoria Vorobyova, Margarita Skiba, Elena Gnatko // South African Journal of Chemical Engineering. – 2022. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.11.004> (date of access: 19.05.2024). – Title from screen.



# ТЕМА 6

## ПРИНЦИПИ ЗЕЛЕНОЇ ХІМІЇ В ОРГАНІЧНОМУ СИНТЕЗІ



|                                                                               |     |
|-------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Вступ                                                                         | 166 |
| 6.1 Розвиток принципів зеленої хімії в органічному синтезі                    | 167 |
| 6.2 Зелена хімія: показники ефективності, що використовуються в зеленій хімії | 169 |
| 6.3. Вибір розчинників при зеленому синтезі органічних сполук                 | 173 |
| 6.3.1 Органічні розчинники                                                    | 175 |
| 6.3.2 Зелені розчинники в органічному синтезі                                 | 176 |
| 6.3.3 Процеси без використання розчинників                                    | 176 |
| 6.3.4 Вода                                                                    | 177 |
| 6.3.5 Водне двофазне окислення                                                | 180 |
| 6.4. Реалізація принципів ЗХ в органічному синтезі                            | 180 |
| 6.5 Багатокомпонентні реакції для зеленого органічного синтезу                | 191 |
| 6.6 Зелений синтез фармацевтичних препаратів                                  | 192 |
| Контрольні запитання                                                          | 198 |
| Література                                                                    | 198 |

## ТЕМА 6 ПРИНЦИПИ ЗЕЛЕНОЇ ХІМІЇ В ОРГАНІЧНОМУ СИНТЕЗІ

### Лекція 10 -11

#### Вступ

Органічний синтез – це розділ хімічного синтезу, який займається практичним отриманням нових органічних сполук за допомогою органічних реакцій. Такі реакції зазвичай включають реагенти та умови, які розроблені для отримання максимального продукту з мінімальними зусиллями. У традиційних багатоетапних методологіях використовуються токсичні та небезпечні реагенти та розчинники, які в результаті являють собою велику кількість відходів, що є першочерговою проблемою для навколишнього середовища та здоров'я людини. Підходи «зеленої хімії» (ЗХ) спрямовані на розробку нових реакцій, на основі методів, які забезпечують ефективний вихід цільового продуктів, переважно з відновлюваної сировини, та мінімізують кількість побічних продуктів і, відповідно, відходів. Принципи ЗХ можуть бути реалізовані в «зеленому» синтезі органічних сполук, зокрема фармацевтичних препаратів, шляхом відмови від розчинників або використання «зелених» розчинників (переважно води) та альтернативних реакційних середовищ, розробки «one-pot» синтезів (коли декілька стадій проводять в одному реакторі), багатокомпонентних реакцій (БКР), безперервних процесів та скорочення кінцевих відходів.

У цьому розділі представлено сучасні принципи і показники, що характеризують органічні реакції з точки зору ЗХ, розглянуто великий набір інструментів та стратегій органічних перетворень, наведено приклади застосування цих стратегій. Як приклади з реального життя наведено порівняльні схеми синтезів відомих фармацевтичних препаратів, а саме ібупрофену та сертраліну.

## 6.1. Розвиток принципів зеленої хімії в органічному синтезі

Револьюційна ідея альтернативних схем синтетичних реакцій для контролю екологічних загроз та забруднень, які стали результатом традиційних методів синтезу, була вперше концептуалізована Полом Анастасом та Роджером Гарреттом у 1991 році, а пізніше названа Джо Бріном «зеленою хімією» (ЗХ). Ця ідея була популяризована в 1995 році в рамках американського президентського конкурсу «Зелена хімія», покликаною підтримати нешкідливий та економічно конкурентоспроможний хімічний синтез. Її в першу чергу наслідують найбільші фармацевтичні галузі США. Ідея ЗХ стала більш зрозумілою і популярною із запровадженням Анастасом та Уорнером 12 принципів ЗХ. За останні два десятиліття багато фармацевтичних галузей намагалися практикувати ЗХ, використовуючи екологічно безпечний дизайн ліків і відповідно «зелений» синтез фармацевтичних препаратів, де це можливо, з точки зору логістики, як наполегливо рекомендує Агентство з охорони навколишнього середовища США згідно з «Президентською програмою нагородження за зелену хімію». Наразі світовий ринок ЗХ зростає у геометричній прогресії, і наприкінці 2020 року він досяг 98,5 мільярдів доларів. Дотримання вимог ЗХ є однією з причин зниження кількості хімічних відходів, що викидаються у навколишнє середовище і варто зазначити, що об'єми синтезу хімічних речовин протягом цього часу збільшилися. З моменту виникнення ЗХ політика Агентства з охорони навколишнього середовища США та Законодавство про реєстрацію, оцінку, дозвіл та обмеження використання хімічних речовин Європейського Союзу захищають принципи ЗХ, як такі, що грають невід'ємну роль у реалізації цих ідей. У жовтні 2020 року Європейський Союз, будучи другим за величиною виробником хімічної продукції у світі (17% світового виробництва), запропонував нову стратегію у галузі стійких хімічних речовин, що має на меті створення навколишнього середовища з нульовим забрудненням та відсутністю токсичних речовин у рамках «Зеленого курсу» в Європі. Стратегія передбачає державно-приватне партнерство і включає збільшення інвестицій і інноваційного потенціалу для виробництва хімічних речовин і використання безпечних підходів протягом всього циклу виробництва.

Традиційно, синтез сировини, проміжних та кінцевих цільових продуктів призводить до утворення значних побічних продуктів та небезпечних відходів у вигляді токсичних розчинників, шкідливих реагентів та забрудненого газу. Фармацевтична промисловість виробляє більше відходів на одиницю продукту порівняно з нафтопереробною та будь-якою іншою хімічною промисловістю, оскільки кожний фармацевтичний продукт є набагато складнішим, ніж продукція хімічної чи нафтової промисловості. Компанія GlaxoSmithKline (GSK) повідомила, що повний аналіз циклу виробництва фармацевтичних препаратів показав, що 80% їх відходів пов'язані із розчинниками. Якщо це є тенденцією для всіх фармацевтичних галузей, то вирішення проблеми вибору, відновлення та переробки розчинників з їх подальшою легальною утилізацією може суттєво зменшити екологічні загрози та прямо чи опосередковано знизити токсичність для навколишнього середовища. Згідно з Звітом інвентаризації викидів токсичних речовин Агентства з охорони навколишнього середовища США, у період з 2004 по 2013 рік відбулося різке скорочення викидів хімічних відходів у навколишнє середовище (на 7%). Повідомлені дані показали, що завдяки реалізації принципів ЗХ у синтезі фармацевтичних препаратів відбулося зниження на 60% викидів таких хімічних речовин як трихлоретилен, соляна кислота та метилізобутилкетон.

Зі збільшенням уваги до ЗХ з'являється безліч нових областей досліджень, включаючи розробку «зелених» розчинників, реакцій у воді та без застосування розчинників, а також реакцій у формі водного двофазного каталізу. Таким чином, ряд ортодоксальних та застарілих способів синтезу традиційних ліків змінюється через включення ідеї зелених розчинників. *Принципи ЗХ в органічному синтезі розуміють наступним чином:*

1. Ефективне використання сировини (переважно 100% регенерація розчинників) у процесі синтезу, що може звести нанівець або зупинити утворення непотрібних відходів.

2. Використання структурних блоків біологічного походження, більшість із яких саморозкладаються за своєю природою.

3. Розробка синтетичних методів, у яких всі вихідні речовини використовуються у процесі створення цільової речовини, що означає процес зі 100% атомною економією.

4. Використання екологічно чистої або безпечнішої сировини, зокрема розчинників (зелені розчинники і вода як розчинник), та ферментів як біокаталізаторів, які генеруватимуть нетоксичні та/або малотоксичні побічні речовини, що мають мінімальний вплив на людину і навколишнє середовище.

5. Розробка багатокомпонентних реакцій (БКР) та каскадного синтезу в одному реакторі для мінімізації стадій синтезу і, зрештою, скороченням відходів та досягненням атомної економії.

6. Використання безперервних процесів/інжинірингу для швидкого скринінгу та оптимізації реакцій має вирішальне значення для зеленого синтезу. За рахунок інтенсифікації процесу можна досягти потокового аналізу реакцій з покращеною автоматизацією та модернізацією нового гібридного обладнання за рахунок відмови від традиційних реакційних та операційних блоків для отримання високої продуктивності реактора та отримання продуктів високої чистоти. Для підтримки екологічно чистого синтезу фармацевтичних препаратів поступово застосовуються методи безперервних процесів, що дозволяють зменшити кількість сировини та енергії, що використовуються у процесі, зберігаючи при цьому аналіз, контроль та підвищену безпеку процесу у реальному часі.

7. У разі утворення відходів забезпечити належну обробку та утилізацію цих відходів після усунення основного токсичного впливу цих відходів.

## 6.2. Зелена хімія: показники ефективності, що використовуються в зеленій хімії

Агентство з охорони навколишнього середовища США дало таке визначення: *«Зелена хімія – це розробка хімічних продуктів та процесів, які скорочують або виключають використання чи утворення небезпечних речовин. Зелена хімія застосовується протягом усього життєвого циклу хімічного продукту, включаючи його проектування, виробництво, використання та остаточну утилізацію. Зелена хімія також відома як стійка хімія»*. Ідея ЗХ пов'язана з регулюванням використання величезної кількості токсичних хімікатів, що застосовуються у повсякденному житті, а також зі скороченням

відходів, енергозбереженням, використанням більш відновлюваної та/або екологічної сировини та створенням хімічних сполук, безпечних за своєю природою.

*Основними задачами ЗХ є:*

1. Використання відновлюваних матеріалів, що біологічно розкладаються і не накопичуються у навколишньому середовищі.
2. Застосування у синтезі каталізу та біокаталізу для підвищення ефективності та продуктивності реакцій при температурі навколишнього середовища.
3. Перехід на хімічні продукти, зокрема фармацевтичні препарати, що біологічно розкладаються, та є менш токсичними (в ідеалі, не токсичними).
4. Перевірений систематичний і стратегічний підхід до побудови стійкого майбутнього за рахунок зниження кількості шкідливих для навколишнього середовища речовин безпосередньо на кожному етапі життєвого циклу органічних речовин.
5. Застосування підходів ЗХ не тільки до хімії, а й до всіх галузей науки.

Ефективність реакції можна кількісно виміряти за допомогою індикаторів, які називаються матрицями зеленої хімії. Вони вимірюють такі аспекти хімічного синтезу, як проектування, оптимізація та оцінка з посиланням на принципи зеленої хімії. До них відносяться вихід реакції ( $\epsilon$ ), атомна економія (АЕ), Е-фактор (екологічний фактор), ефективність реакційної маси (RME), масомісткість процесу (PMI), карбонова ефективність (CE) та інші (Таблиця 6.1). Е-фактор та атомна економія (АЕ) найбільш широко використовуються при оцінці органічної реакції з точки зору ЗХ [1].

### ***Е-фактор***

Це простий та швидкий метод оцінки впливу хімічного синтезу на навколишнє середовище на промисловому рівні. *Коефіцієнт Е* розраховується як загальна маса (кг) відходів, що утворюються в промисловому процесі, на кілограм продукту. Цей фактор враховує хімічний вихід і включає втрати реагентів, розчинників, всіх технологічних допоміжних речовин і, в принципі, навіть палива (хоч це часто важко визначити кількісно). Вода, що

використовується в процесі, може бути включена або виключена з розрахунку коефіцієнта  $E$  залежно від потенційного застосування. Ідеальне значення  $E$  ближче до нуля, що означає безвідходний та екологічніший процес. Порівняно з іншими секторами, фармацевтична промисловість демонструє високе значення  $E$ , що підкреслює багатостадійність процесу виробництва фармацевтичних препаратів, у результаті чого утворюється велика кількість побічних продуктів або відходів. Одним з обмежень цього показника є те, що він не враховує небезпеки та екологічні ризики, пов'язані з відходами, що утворюються.

### ***Атомна економія (АЕ)***

*Атомна економія* (або атомна ефективність, АЕ) – один із дванадцяти принципів ЗХ, спрямований на максимальну ефективність хімічного синтезу. Його визначають як відсоткове відношення молекулярної маси кінцевого продукту до суми молекулярних мас всіх реагентів. Ідеальна реакція з високим значенням АЕ має використовувати всі реагенти і зрештою давати цільові продукти без побічних продуктів. АЕ – один із найбільш часто використовуваних показників для оцінки екологічності хімічного синтезу. Реакції, які зазвичай характеризуються високим значенням АЕ – це реакції приєднання і перегруповання, оскільки вони включають лише зміну положення атомів реагенту всередині реагенту або приєднання одного реагенту до іншого. Каталізатори також відіграють важливу роль у підвищенні значення АЕ, оскільки вони змінюють перебіг реакції, що призводить до меншої кількості відходів, залишаються в результаті реакції без змін та використовуються повторно. Вони сприяють перебігу реакцій за температури навколишнього середовища, тим самим скорочуючи витрати на енергію. Підходи, що враховують АЕ, набули важливого значення останніми роками через експоненційне зростання вартості сировини, а також екологічної свідомості. Однак цей інструмент використовується лише на початковій стадії реакції до роботи в лабораторії. Каталізатори, розчинники, допоміжні речовини тощо зазвичай ігноруються, оскільки вони не включаються в кінцевий продукт. Однак, крім атомної економії, існують такі фактори, як споживання енергії, вартість сировини та характер відходів, які слід взяти до уваги перед проектуванням стадій синтезу [2].

*“Because an atom is a terrible thing to waste” Barry Trost, Stanford University*

### **Інші показники ефективності**

*Масомісткість процесу* визначається як загальна маса речовин, що використовуються для виробництва певної маси продукту. Речовини включають реагенти, розчинники, що використовуються для реакції та для очищення продукту, і каталізатори.

*Масова ефективність процесу* – це відсоток фактичної маси цільового продукту до маси всіх використаних реагентів. Він враховує як атомну економію, так і хімічний вихід. *Масомісткість стічних вод (розчинників)* визначається як відношення маси використаної води (всіх розчинників) на кожному етапі синтезу, підготовки реагентів та очистки продуктів до фактичної маси цільового продукту. „ – це відношення кількості атомів карбону у продукті до кількості атомів карбону у реагентах, виражається у відсотках.

**Таблиця 6.1. Найважливіші показники ефективності процесів, що використовуються в ЗХ**

| Показник<br>(укр./англ.)                                                 | Формула розрахунку                                                                                                                                     | Одиниця<br>вимірюва<br>ння | Оптимал<br>ьне<br>значення |
|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Екологічний фактор<br>(Е-фактор) /<br>environmental factor<br>(E-factor) | $E = \frac{\text{Загальна маса відходів}}{\text{Маса цільового продукту}}$                                                                             | кг<br>кг <sup>-1</sup>     | 0                          |
| Атомна економія (АЕ)<br>/ atom economy (АЕ)                              | $AE(\%) = \frac{\text{Мол. маса цільового продукту}}{\text{Сума мол. мас усіх реагентів}} \times 100\%$                                                | %                          | 10<br>0%                   |
| Хімічний вихід (ε) /<br>chemical yield                                   | $\varepsilon(\%) = \frac{\text{Маса продуктів} \times \text{Мол. маса сировини}}{\text{Маса сировини} \times \text{Мол. маса продуктів}} \times 100\%$ | %                          | 10<br>0%                   |
| Масомісткість процесу (МІП) /<br>process mass intensity<br>(PMI)         | $МІП = \frac{\text{Загальна маса речовин у процесі} *}{\text{Маса продукту}}$<br>*враховуючи воду                                                      | кг<br>кг <sup>-1</sup>     | 1                          |
| Масова ефективність процесу (МЕП) /<br>process mass efficiency<br>(PME)  | $МЕП = \frac{\text{Маса продукту} \times 100\%}{\text{Заг. маса використ. у процесі речовин} *}$<br>*враховуючи воду                                   | %                          | 10<br>0%                   |
| Масомісткість стічних вод (ІСВ) /                                        | $ІСВ = \frac{\text{Маса використаної в процесі води}}{\text{Маса продукту}}$                                                                           | кг<br>кг <sup>-1</sup>     | 0                          |



Waste water intensity  
(WWI)

Масомісткість  
розчинників (IP) /  
Solvent intensity (SI)

$$ICB = \frac{\text{Маса використ. в процесі розчинників}}{\text{Маса продукту}}$$

кг  
кг<sup>-1</sup> 0

Карбонова економія  
(KE) / carbon economy  
(CE)

$$EPM(\%) = \frac{\text{Атоми С у продукті} \times 100\%}{\text{Атоми С в реагентах}}$$

% 10  
0%

### ЕкоШкала

ЕсоШкала – це нещодавно розроблений простий інструмент для оцінки хімічного синтезу, що проводиться у лабораторії. Діапазон еко-шкали знаходиться між 0 та 100 та оцінює шість аспектів хімічного синтезу: вихід виділеного продукту, вартість хімікатів, питання безпеки, технічне оснащення, температуру та тиск реакції, а також методи очищення. Цей підхід базується на присвоєнні зазначеним параметрам діапазону штрафних балів [3].

*“An ideal chemical process is that which an armed operator can perform by pouring the reactants into a bath tub and collecting pure product from the drain hole.”*  
Sir John Corforth (Nobel Prize 1975).

## 6.3 Вибір розчинників при зеленому синтезі органічних сполук

Стійкий та екологічно чистий синтез органічних сполук потребує концепції ЗХ. У процесі синтезу може вироблятися велика кількість загроз для навколишнього середовища (розчинники, шкідливі реагенти та забруднювачі повітря) у вигляді забруднюючих речовин. Ще одним критичним моментом є те, що виробництво чистого фармацевтичного препарату призводить до більшої кількості відходів на кілограм продукту, ніж виробництво продуктів інших хімічних галузей. Відповідно, фармацевтична промисловість найбільше активізує свої зусилля щодо зниження впливу на довкілля та захисту людей від впливу відходів фармацевтичного синтезу [4].

Враховуючи небезпеку для здоров'я та вплив на навколишнє середовище, розчинники, що використовуються у фармацевтичній промисловості, було класифіковано Центром оцінки та досліджень лікарських засобів Управління з

контролю за продуктами та ліками США та Центром оцінки та досліджень біологічних препаратів на чотири класи. Ця класифікація задокументована у посібнику Міжнародної ради з гармонізації технічних вимог до фармацевтичних препаратів для застосування як «Домішки Q3C: Залишкові розчинники», в якому зазначені безпечні граничні значення залишкових розчинників у фармацевтичних препаратах.

У процесі синтезу будь-яких органічних сполук половина реагентів, що використовуються, є розчинниками, і вони роблять найбільший внесок у відходи, карбоновий слід і споживання енергії. Таким чином, обмеження їх використання та вибір відповідних розчинників (в ідеалі, «зелених») дозволяють досягти суттєвого зниження шкідливого впливу на навколишнє середовище будь-якого хімічного синтезу. Крім того, використання в процесі якнайменшої кількості розчинників є критерієм екологічного проектування, оскільки це полегшує переробку та утилізацію розчинників. Вибір «зеленого» розчинника іноді буває суперечливим, оскільки до його «зеленого» статусу наводить безліч критеріїв. Тим не менш, основними факторами повинні бути безпека, навколишнє середовище, гігієна праці, якість (ризик та кількість домішок), використання повного реагенту, питання можливості переробки та промислові обмеження (наприклад, атомна економія, температура кристалізації, температура кипіння, можливість вторинної переробки, густина). Отже, розчинники треба вибирати розумно і використовувати в обмеженій кількості з використанням обмеженої кількості стадій синтезу, застосовуючи процес зеленого синтезу. Це означає, що розчинники з відомими небезпечними характеристиками повинні бути виключені, наскільки це можливо, або шляхом зміни процесу синтезу, або шляхом заміни розчинників безпечними або менш шкідливими розчинниками.

Знову ж таки, вибрати зелений розчинник складно, оскільки цей термін може бути суперечливим від людини до людини. Таким чином, при виборі зеленого розчинника необхідно дотримуватись деяких важливих критеріїв. Умовами, які необхідно виміряти, є гігієна праці, безпека, вплив на навколишнє середовище, ризик залишкових розчинників в фармацевтичних препаратах, виробничі обмеження та кінцева вартість [5].

### 6.3.1 Органічні розчинники

Розчинники є ключовими компонентами процесу зеленого синтезу. Це зазвичай летючі органічні сполуки, які використовуються у великих обсягах і призводять до великих відходів, забруднення та небезпеки для здоров'я. Таким чином, вибір більш безпечних і ефективних розчинників або, якщо можливо, повне виключення розчинників для конкретного процесу є одним із першочергових та складних завдань.

Регулюючі органи, такі як Агентство з охорони навколишнього середовища США припускають, що хімічна та фармацевтична промисловість іноді утримуються від ідентифікації небезпечних розчинників, таких як традиційні апротонні розчинники, такі як диметилформамід (ДМФ). Загальний рейтинг розчинників формується на основі індивідуальних оцінок та рекомендації з питань здоров'я, безпеки та довкілля, надані наступними організаціями та галузями: Фармацевтичний круглий стіл за участю Інституту зеленої хімії ACS (GCIPR) та компаній AstraZeneca (AZ), GSK, Pfizer та Sanofi запропонував загальні рекомендації щодо використання органічних розчинників. Таблиця 6.2 дає загальне уявлення вибору органічного розчинника для синтезу екологічно чистих фармацевтичних препаратів для виробників з урахуванням загального рейтингу, дозволених та граничних концентрацій у фармацевтичних препаратах, а також класу розчинника ICH Q3.

Таблиця 6.2. Розчинники для зеленого органічного синтезу

|                                                        |          |                                                                                                                                                                                                                                            |
|--------------------------------------------------------|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Шкідливі та небезпечні розчинники                      | та       | Бензен, діетиловий етер, хлороформ, дихлорметан, дихлоретан, етиленгліколь, ізопропіловий етер, пентан, гексаметилфосфорамід, діоксан, гексан, тетрахлорметан, діметоксигетан, діметилацетамід, піридин, <i>N</i> -метил-2-піролідон, ДМФА |
| Порівняно менш шкідливі і застосовуються з обережністю | менш і з | Толуен, <i>трет</i> -бутилметиловий етер, ацетонітрил, оцтова кислота, <i>n</i> -бутанол, трифтортолуен, 1,2-пропандіол, гептан, <i>N</i> -метилпіролідін, тетрагідрофуран, ДМСО, ізооктан, циклогексан, метилциклогексан, етиленгліколь   |
| Зелені розчинники                                      |          | Вода, етанол, метанол, 2-пропанол, 1-пропанол, ацетон, бутилацетат, ізопропілацетат, ізобутилацетат, метилацетат, етилацетат, 1-бутанол, 2-бутанол, метилетилкетон                                                                         |

### 6.3.2 Зелені розчинники в органічному синтезі

Принципи ЗХ наполягають на використанні більш безпечних і екологічно чистих розчинників з урахуванням того, що вони «повинні бути непотрібними, де це можливо, і нешкідливими при використанні».

З іншого боку, багато уваги привертають альтернативні реакційні середовища, які можуть звести нанівець основні недоліки звичайних летких органічних сполук і запропонувати перспективи повної переробки та відновлення каталізатора. Без сумніву, найкращий розчинник - це відсутність розчинника, але все ж, якщо потрібен розчинник, то перший варіант – це вода та/або каталіз у водних двофазних системах. Вчені з усього світу вважають воду найкращим реакційним середовищем для органічного синтезу з точки зору екологічної безпеки. Варто відзначити, що багато наукових груп працюють над подоланням проблем розчинності органічних сполук у воді. Нещодавно розроблено «дизайнерські» поверхнево-активні речовини, які дають можливість продуктивно проводити багато органічних реакцій, які широко використовуються, зокрема каталіз перехідними металами за температури навколишнього середовища.

Як реакційні середовища, які мають високий потенціал, далі йдуть такі альтернативи, як фтористий двофазний, надкритичний діоксид вуглецю та/або двофазні системи, іонні рідини, тощо. Ці альтернативні розчинники часто є дорогими та не мають сприятливого екологічного профілю через їх складну природу, складний метод синтезу та обмежене експериментальне використання у великій хімічній промисловості. Таким чином, ми обмежимо нашу дискусію лише процесами без розчинників і водою як зеленим розчинником у екологічному синтезі хімічних речовин, зокрема фармацевтичних препаратів [6].

### 6.3.3 Процеси без використання розчинників

Теоретично, процеси без розчинників можуть відбуватись зовсім без відходів. Проте, враховуючи промислові масштаби, це не є безпечним, оскільки

необхідні належні знання теплових характеристик реакцій без розчинників; інакше можуть статися серйозні аварії.

Як приклад такого процесу можна навести синтез дигідропіримідинону та його похідних шляхом конденсації Бігінелліса без каталізатора та без розчинника. Суміші реагентів, а саме 1,3-дикарбонільного похідного (6.1.1), альдегіду (6.1.2) і похідного сечовини (6.1.3) витримують при 100–105 °С протягом 1 год, що забезпечує високі виходи (схема 6.1).

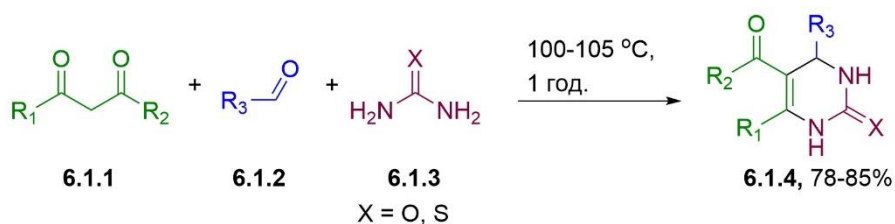


Схема 6.1. Синтез дигідропіримідона і його похідних без використання розчинників

#### 6.3.4 Вода

Вода як розчинник і/або співрозчинник є найкращим з можливих зеленим розчинником для будь-якої реакції. Протягом багатьох років вода в основному використовувалася в біокаталітичних реакціях, під час обробки реакційної маси та для виділення продуктів. Останнім часом, вода все частіше використовується як розчинник і співрозчинник, що призводить до низького рівня відходів і високої атомної економії у комерційному процесі зеленого синтезу завдяки відносно легшому процесу видалення. Проблемою є те, що ряд реагентів і проміжних продуктів обмежено розчиняються або зовсім не розчиняються у воді. Щоб подолати проблему, можна застосувати міжфазний каталіз, де вода використовується як технологічний співрозчинник, що може підвищити вихід і атомну економію атомів. Загалом, використання води як прямого розчинника або в технології міжфазного каталізу є простим, економічним і надійним і знайшло широке застосування у хімічній і фармацевтичній промисловості. Ряд хімічних реакцій, таких як окислення, відновлення, циклоприєднання, реакція Дільса–Альдера, реакція перегрупування, конденсація та приєднання; і реакції сполучення Сузукі можливо проводити у воді, що робить її одним із відомих

розчинників у синтетичній хімії. Наприклад, алкілювання 6-хлор-5-(2-хлоретил)індолін-2-ону (6.2.1) 3-(піперазин-1-іл)бензо[d]ізотіазолом (6.2.2) у присутності води та  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  відбувається з вихідом 90-94% зипразидону (6.2.3) (схема 6.2) [7].



Схема 6.2. Синтез зипразидону в присутності води як розчинника.

#### *Вода при міжфазному каталізі (PTC).*

Прикладом є пілотний синтез 4-вініл-2,3-дигідробензофурану (6.3.2), який було виконано з використанням міжфазного каталізу для дегідрогалогенування 4-(2-хлоретил)-2,3-дигідробензофурану (6.3.1) у присутності води (схема 6.3).

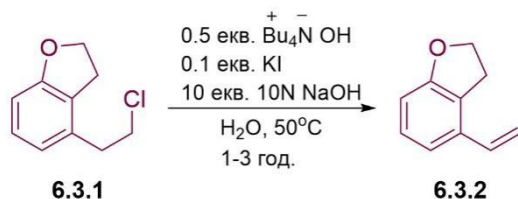


Схема 6.3. Синтез 4-вініл-2,3-дигідроксибензофурану в присутності води за умов МФП.

#### *Вода при мікрохвильовому опроміненні*

Було запропоновано екологічний та ефективний підхід до синтезу двозаміщених 5-амінопіримідинів (6.4.3) з вінілазидів (6.4.1) і сечовини або тіосечовини (6.4.2) (схема 6.4). Реакцію проводили у воді як розчиннику в умовах мікрохвильового опромінення. Одностадійний процес має менший час реакції, а використання води як розчинника робить його зеленим синтезом. Щоб оптимізувати умови реакції, було проаналізовано взаємодію 2-азидо-3-(4-бромфеніл)-1-фенілпроп-2-ен-1-он із сечовиною в присутності різних розчинників, таких як ацетонітрил, метанол, ДМФА, ТГФ, діоксан, толуол і вода в умовах мікрохвильового опромінення протягом 10 хв. Виходи відповідних перетворень склали (у відсотках): 36, 12, 79, 82, 46, 5 і 97. Експеримент довів, що вода є найкращим розчинником не тільки з екологічної точки зору, а забезпечує максимальний вихід реакції за наведених умов [8].

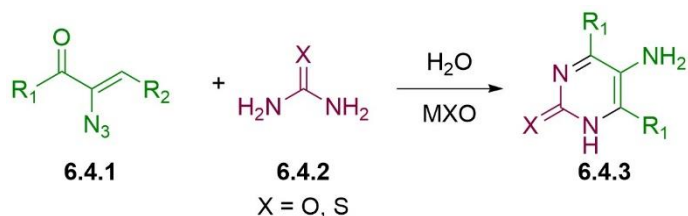


Схема 6.4. Синтез дизаміщених 5-амінопіримідинів у воді як розчинника за умов МХО.

#### *Вода в умовах ультразвуку*

Реакція хінолін-1-оксиду (6.5.1) і сульфонілхлориду (6.5.2), прискорена ультразвуком в одному реакторі, дає функціоналізовані 2-сульфонілхіноліни (6.5.3) у воді (схема 6.5). Ультразвукова техніка підвищує ефективність і швидкість хімічної реакції, спрощує масштабування та зменшує інші побічні реакції або утворення побічних продуктів порівняно з традиційним підходом, а саме, нагрівання. Синтез в одній ємності з подальшим використанням зеленого протоколу забезпечив хороші виходи продукту (61-91%), високу енергоефективність, хімію- та регіоселективність, атомну економію 70,7%, оцінку екологічного масштабу 71 і коефіцієнт Е 1.17 [9].

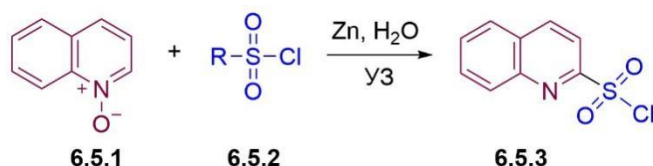


Схема 6.5. Синтез похідних 2-сульфонілхіноліну у воді як розчинника для УЗ

#### *Водний двофазний каталіз*

Ця реакція здійснюється у водній двофазній системі, в якій каталізатор залишається у водній фазі, а реагент і продукт розчиняються в органічній фазі. Система дозволяє виділяти та відновлювати каталізатор шляхом простого розділення фаз [10-12]. Розглянемо декілька прикладів.

### 6.3.5. Водне двофазне окислення

Перекис водню використовується у водних двофазних системах для окислення первинних і вторинних спиртів до альдегідів і кетонів, відповідно, епоксидування олефінів і окислювального розщеплення олефінів/кетонів до карбонових кислот. Яскравим прикладом застосування цього альтернативного підходу є окислення циклогексену (6.6.1) до адипінової кислоти (6.6.2) (Схема 6.6).

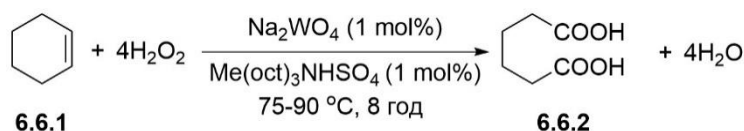


Схема 6.6. Синтез адипінової кислоти з циклогексену використовуючи водне міжфазне окислення.

#### *Водне двофазне карбонілювання*

Комплекс Pd(tppts)<sub>3</sub> каталізує карбонілювання 5-(гідроксиметил)-фуран-2-карбальдегіду (6.7.1) з метою отримання 2-(5-формілфуран-2-іл)оцтової кислоти (6.7.2), де кислота Бренстеда діє як співкаталізатор (схема 6.7) у водній двофазній системі [13].

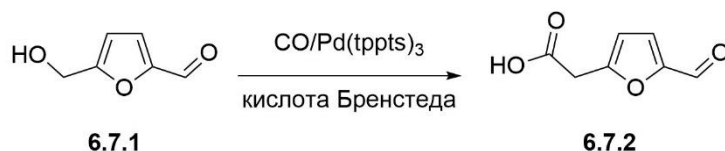


Схема 6.7. Водне двофазне карбонілювання у синтезі 2-(5-формілфуран-2-іл)оцтової кислоти.

## 6.4 Реалізація принципів зеленої хімії в органічному синтезі

Знання різноманітних реакцій і перетворень, що узгоджуються з принципами ЗХ, є першою вимогою для розробки повних схем синтезу вихідних



реагентів, ключових проміжних і кінцевих хімічних продуктів. Тому варто розглянути найпоширеніші типи реакцій, для яких знайдені умови, що відповідають принципам ЗХ. Велика увага тут приділяється каталізу. Каталітичний процес і каталітичні реагенти (каталізатори) відіграють важливу роль у процесі зеленого синтезу. Каталізатор бере участь у хімічній реакції, але залишається незмінним після завершення реакції. Стехіометричні реакції часто можуть бути тривалими, вимагаючи значних витрат енергії у вигляді тепла або утилізації небажаних побічних продуктів, небезпечних для навколишнього середовища. Навпаки, каталітична реакція працює шляхом зниження енергетичного бар'єру певного хімічного перетворення шляхом взаємодії з конкретними реагентами, сприяючи високій селективності та зменшуючи кількість етапів реакції. Тверді кислотні та основні каталізатори запобігають утворенню солей, пов'язаному з використанням молекулярних кислот і основ. Іншим важливим аспектом є використання самого зеленого каталізатора разом із проектуванням екологічного процесу. Таким чином, вибір каталізатора залежить від екологічності та тривалості його ефективності. Таким чином, зелені синтетичні перетворення та використання каталізу та каталітичних методів для зеленого синтезу дуже пов'язані, що стане зрозуміло з цього розділу [14-17].

### ***C–H активація***

Пряма активація та функціоналізація зв'язків C–H допомагає уникнути введення проміжних функціональних груп, що призводить до зменшення етапів синтезу та атомної економії із подальшим зменшенням відходів. Така активація зв'язків C–H усуває вимоги для попередньої функціоналізації та пропонує зменшити кількість кроків та масомісткість відповідних хімічних процесів. Металевий каталіз, гетерогенні каталізатори, уникнення та заміна направляючих груп, молекулярний кисень, і більш екологічні розчинники можуть значно допомогти звести нанівець шкідливі фактори активації C–H для екології у великих галузях промисловості. Наприклад, розроблено пряме  $\alpha$ -амінування карбонілів (кетонів, складних ефірів і альдегідів) (6.8.1) вторинними аліфатичними амінами (6.8.2), за умов каталізу Cu. Реакція відбувається в присутності 10 мол. %  $\text{CuBr}_2$  як каталізатора, що сприяє утворенню  $\alpha$ -бромкарбонільного проміжного продукту (схема 6.8). Проміжна сполука

піддається утворенню зв'язку C–N (6.8.3) в присутності 2–3 еквівалентів аміну. В даному випадку повітря використовується як стехіометричний окислювач [18].

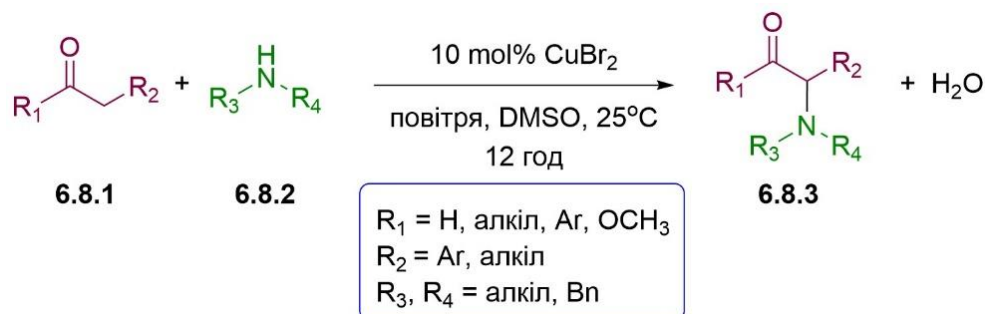


Схема 6.8. Одностадійний синтез амідів шляхом прямого сполучення  $\alpha$ -карбонілів з функціоналізованими амінами.

### Асиметричне гідрування

Асиметричне гідрування є одним з найбільш широко використовуваних перетворень в асиметричному синтезі фармацевтичних препаратів. Цей простий, атомно-економічний, прямий і стійкий підхід забезпечує хіральність у широкому діапазоні субстратів і реалізується в схемах зеленого синтезу фармацевтичних препаратів для широкомасштабних цілей. Асиметричне гідрування енамідів застосовують для синтезу хіральних амінів та їх похідних [19].

Прикладом є високоенантіоселективне та ефективне каталітичне асиметричне гідрування  $\beta$ -ациламінонітроолефінів для синтезу  $\beta$ -амінонітроалкану з використанням Rh-TangPhos як каталізатора. Розчинник трифторетанол (TFR) відіграє вирішальну роль у ефективному перебігу перетворення (Z)-N-(1-(3-бромфеніл)-2-нітровініл)ацетаміду (6.9.1) на (R)-N-(1-(3-бромфеніл)-2-нітроетил)ацетамід (6.9.2) з енантіоселективністю (~93% ee) і високим виходом (98%) в присутності 1 мол.% каталізатора та 5 атм  $\text{H}_2$  при температурі 25 °C (схема 6.9). Ця схема забезпечує зелені шляхи синтезу таких фармацевтичних препаратів, як озельтамівір, клопідогрель, азімадолін, GR-205171A та (+)-CP-99,994.

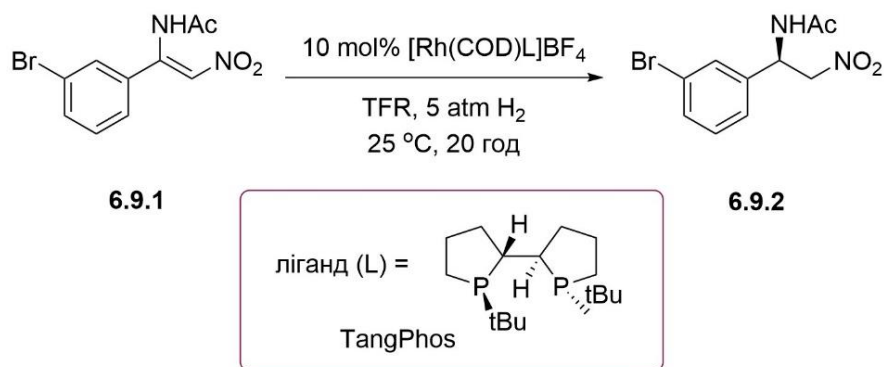


Схема 6.9. Синтез хіральних  $\beta$ -амінонітроалканів шляхом енантіоселективного гідрювання  $\beta$ -ациламінонітроолефінів.

### Окислення

Зелений окислювальний процес в органічному синтезі має значний вплив на промисловість та управління екологічними ризиками.

Зелене окислення можна виконувати використовуючи  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , електрохімічне, фотокаталітичне, ферментативне окисленням тощо. Функціоналізація зв'язків C–H шляхом окислення є критичним аспектом для ЗХ, оскільки такий підхід відкриває перспективи для більш коротких шляхів синтезу, що генерує менше відходів. Продемонстровано значні досягнення в окисненні C–H з використанням молекулярного  $\text{O}_2$ , охоплюючи біокаталітичні/ферментативні та металоорганічні підходи, включаючи воду та надкритичний  $\text{CO}_2$  як розчинники.

Запропоновано екологічно чисті модифікації асиметричного окислення пірметазолу (6.10.3) для синтезу противиразкового препарату езомепразолу (6.10.4). У присутності тіонілхлориду 5-метокси-1Нбензо[d]імідазол-2(3Н)-тіон (6.10.2) взаємодіє з пірметіловим спиртом (6.10.1) з утворенням пірметазолу (6.10.3) (схема 6.10). Асиметричне окислення пірметазолу здійснюється з використанням гідропероксиду кумолу в присутності (S,S)-діетилтартрату ((S,S)-DET) для селективного утворення S-енантіомеру сульфоксиду, тобто езомепразолу.

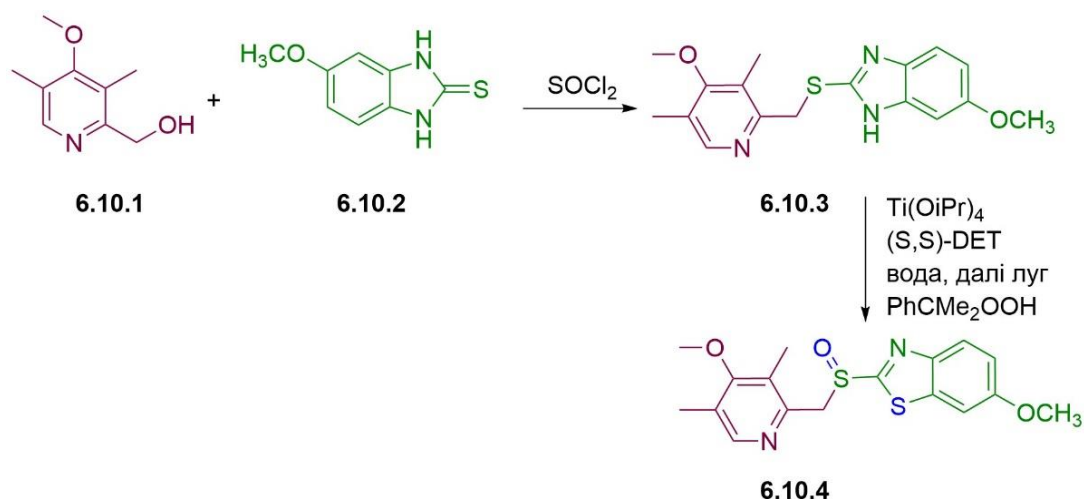


Схема 6.10. Асиметричне окислення пірметазола у синтезі езомепразола.

### Відновлення

Відновлення амідів до амінів, складних ефірів до спиртів і нітрилів до первинних амінів є привабливими підходами для хімічної промисловості. Розроблено декілька каталітичних систем, які включають недорогоцінні метали або металоїди, кислоти, ферментати тощо, і діють як ефективні каталізатори для стійких реакцій відновлення. Наприклад, запропоновано гідрування іміну (6.11.1) із застосуванням  $i\text{Bu}_3\text{Al}$  як каталізатору для синтезу похідних амінів (6.11.2) з високим виходом, уникаючи отруєння каталізаторів, як у попередніх процесах (схема 6.11) [20].

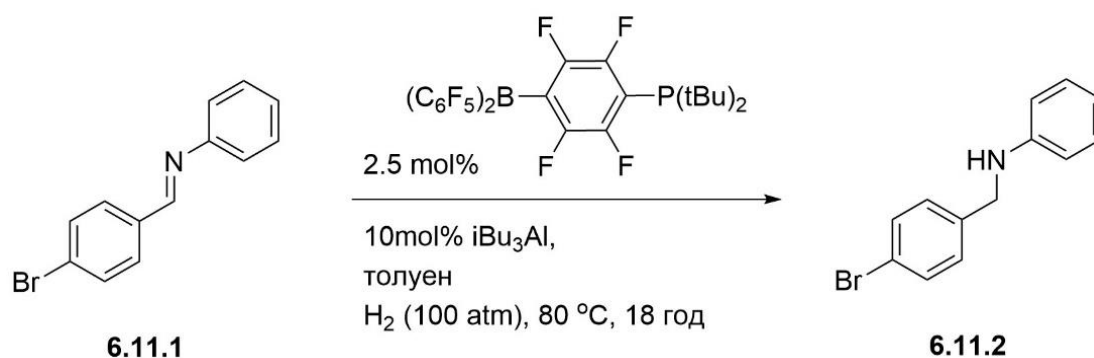


Схема 6.11. Гідрування похідних імінів у синтезі амінів без участі металів.

### ***Амідний зв'язок***

Амідна функція наявна в широкому наборі біоактивних молекул, таких як амінокислоти, білки та фармацевтичні препарати. Першим кандидатом для отримання амідів є хлорангідриди кислот, які можуть бути досить ефективними. В таких випадках відповідні перетворення можуть здійснюватися в двофазних системах, тоді як одним із традиційних шляхів синтезу амідів є реакції сполучення з низькою атомною економією. Каталітичний синтез амідів з неактивованих карбонових кислот і амінів є новим шляхом, враховуючи 3X та принципи стійкості. Мікрохвильові та біокаталітичні/ферментативні шляхи також потрапляють у центр уваги для утворення амідних зв'язків із різноманітних функціональних груп, які замінюють традиційні підходи.

Наприклад, запропоновано пряме амідкування карбонових кислот і амінів при 100 °C у присутності порошкового каталізатора  $\text{TiO}_2$  (аерооксид) у мікрохвильовому реакторі. Процес відбувається протягом 20 хв. На схемі 6.12 показано, що бензойна кислота (6.12.1) взаємодіє з бензілміном (6.12.2) з утворенням N-бензилбензаміду (6.12.3). Гетерогенний каталізатор можна відновити та регенерувати шляхом нагрівання до 450 °C і повторно використовувати протягом п'яти циклів без втрати % виходу, що суттєво підтримує сталість процесу.

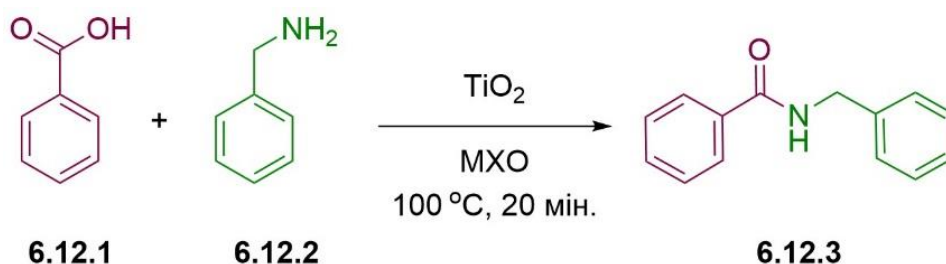


Схема 6.12. Пряме амінування карбоксильних кислот в присутності  $\text{TiO}_2$  як каталізатору за умов MXO.

### ***Активация спиртів для нуклеофільного заміщення***

Спирти є важливими будівельними блоками в синтезі фармацевтичних сполук та їх проміжних продуктів. Активация спирту для полегшення реакцій нуклеофільного заміщення для побудови нових зв'язків C–C або C–N є

важливою схемою реакції у фармацевтичному синтезі. Протягом багатьох років активація спиртів шляхом короткочасного видалення водню привертала велику увагу, але субстрати, які працюють як хороші ліганди для каталізатора, у більшості випадків потребують вищих навантажень каталізатора та температур. Таким чином, виявлення простих економічних каталізаторів, здатних здійснювати активацію спирту для нуклеофільного заміщення в більш м'яких умовах, є ще одним кроком до зеленого синтезу та ЗХ.

Прикладом тут може бути *N*-алкілювання первинних і вторинних амінів первинними спиртами з утворенням алкілованих продуктів із виходом 62–99%. Реакція каталізується рутенієвими каталізаторами, що синтезуються з фосфінових лігандів, нанесених на полістирол або кремнезем, при температурі 120–140 °С протягом 24 год (схема 6.13). Стратегію реалізовано в синтезі фармацевтичного засобу пірибедилу (проти хвороби Паркінсона) з виходом 98%.

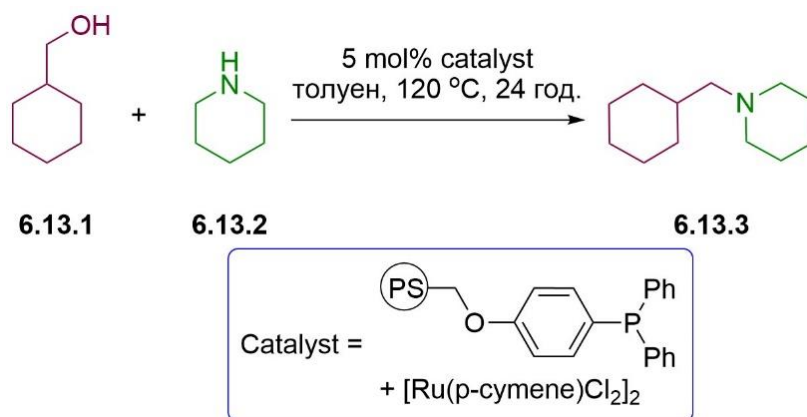


Схема 6.13. Алкілювання піпепідину (6.13.2) циклометилметанолом (6.13.1) в присутності рутенію як каталізатору.

### **Реакції кросс-каплінгу**

Реакції кросс-каплінгу (перехресного сполучення), які каталізуються металами, протягом десятиліть відігравали вирішальну роль у синтезі багатьох органічних сполук. Запровадження нових каталітичних методів із застосуванням металів є привабливим через низьку вартість, легкий доступ і дуже низьку токсичність у більшості випадків [21-22].

Протягом останніх кількох років реакції перехресного сполучення, каталізовані залізом, активно використовувалися у фармацевтичній промисловості через їх стійкий характер і були визначені як екологічні альтернативи дорогоцінним металам. Система, каталізована залізом, пропонує такі переваги як надійність і операційна простота та масштабованість і стійкість.

Прикладом є одностадійне перехресне сполучення галопуринів у присутності заліза як каталізатора. Виявлено, що 1 ммоль 2-хлоропурина (6.14.1) реагує з 1.2 еквівалентами *n*-бутилового реагенту Грін'єра (6.14.2) у ТГФ. Реакція протікає в м'яких умовах (кімнатна температура) за 1 год у присутності 10 мол.% *трис*-(ацетилацетонату) заліза(III) [Fe(acac)<sub>3</sub>] як прекаталізатора в ТГФ/*N*-метилпіролідоні (NMP) (6:1 об./об., 15 мл) для отримання важливого проміжного продукту ST1535 (схема 6.14). Каталізована залізом реакція перехресного сполучення Кумаді з використанням каталітичної системи Fe(acac)<sub>3</sub>/NMP забезпечує високопродуктивний синтез ST1535, селективного антагоніста аденозину A2A, який використовується для лікування хвороби Паркінсона.

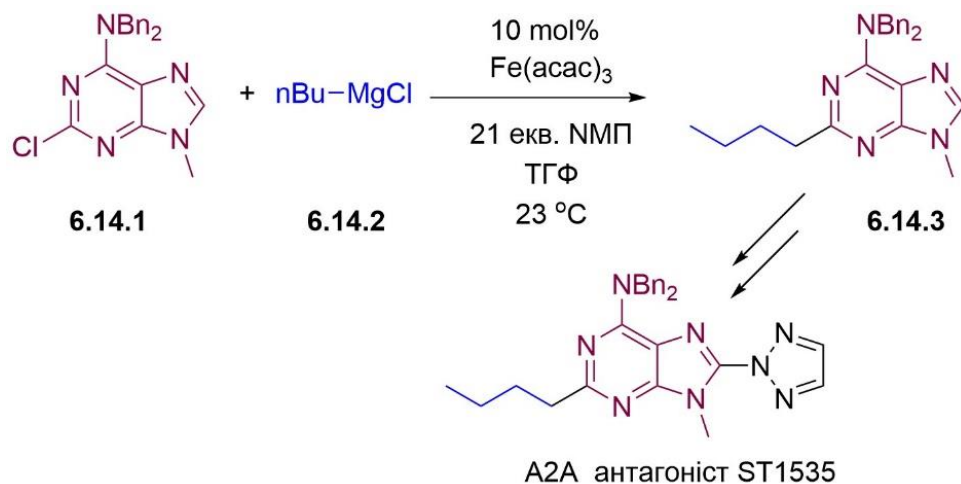


Схема 6.14. Синтез ST1535 шляхом C(sp<sup>2</sup>)-C(sp<sup>3</sup>) кросс-каплінгу.

### Органокаталіз

Термін «органокаталіз» ілюструє прискорення хімічних реакцій шляхом додавання субстехіометричної кількості певної органічної сполуки без впливу на положення рівноваги реакції. Останнім часом, ряд каталізаторів розвинувся від металів/металорганічних каталізаторів до біокаталізаторів і органокаталізаторів.

Використання металів і металоорганічних сполук як каталізаторів у схемі синтезу викликає серйозні екологічні проблеми, здебільшого пов'язані з їхньою екотоксичністю та утворенням величезної кількості металічних відходів. У концепції ЗХ та малі органічні молекули або органокаталізатори, а також ферменти/біокаталізатори (див. 5.9) прийшли на допомогу, щоб зробити синтетичну хімію екологічнішою та безпечнішою [23-25]. Поряд із екологічним аспектом, *органокаталіз* пропонує численні *переваги*:

- Органокаталізатори надійні, недорогі та легкодоступні.
- Реакція може відбуватися в м'яких умовах (здебільшого), заощаджуючи енергію.
- Органокаталізатори є менш токсичними або нетоксичними за своєю природою та безпечніші, ніж металоорганічні каталізатори.
- Органокаталізатори інертні до кисню та вологи. Таким чином, вони є киснево-стабільними реагентами і не потребують безводних умов.
- Вони сумісні з функціональними групами, чутливими до металоорганічних речовин та/або біокаталізу. Таким чином, у більшості випадків немає необхідності захищати конкретні функціональні групи, що зменшує кількість стадій синтезу.
- Використання органокаталізаторів запобігає утворенню металевих відходів
- Використання органокаталізаторів у синтезі більшості фармацевтичних продуктів запобігає забрудненню продуктів металами.

Відповідно, органокаталіз є першим вибором у більшості схем синтезу.

Найбільш часто використовуваними органокаталізаторами є L-пролін, 4-диметиламінопіридин, хінін, похідні тіосечовини, TMS-захищений (S)-дифенілпролінол, (S)-пролін, скварамід, дипептид, цинхонідин, каталізатор МакМіллана тощо.

Серед реакцій органокаталізу асиметричний органокаталіз стає важливим інструментом для синтезу хіральних сполук, пов'язаних із фармацевтичними препаратами та біоактивними молекулами. Асиметричний органокаталіз можна поєднувати з різноманітними методами інтенсифікації, такими як кульовий млин, високий тиск, потік, ультразвук і мікрохвилі, а також із запровадженням стійких реакційних середовищ, таких як надкритичний CO<sub>2</sub>, вода та евтектичні



розчинники. Навіть за умов відсутності розчинників можна досягти ідеального зеленого синтезу.

Прикладом є енантіоселективне приєднання малонату (6.15.1) до ненасиченого (Е)-3-(4-фторфеніл)акриальдегіду (6.15.2) в присутності оцтової кислоти (6.15.3), що каталізується гетерогенним органокалізатором полістиролом на основі цис-4-гідроксидифенілпролінолу TBS ефір (OC1) для синтезу важливого проміжного хірального діефіру антидепресанту (-)-пароксетину (6.15.5). Реакція протікає з високою хемо- та стереоселективністю лише в присутності каталізатора OC1 з  $f = 0,464$  ммоль г<sup>-1</sup>, досягаючи 84% виходу та 97% її через 7 год експерименту за схемою безперервного потоку (схема 6.15).

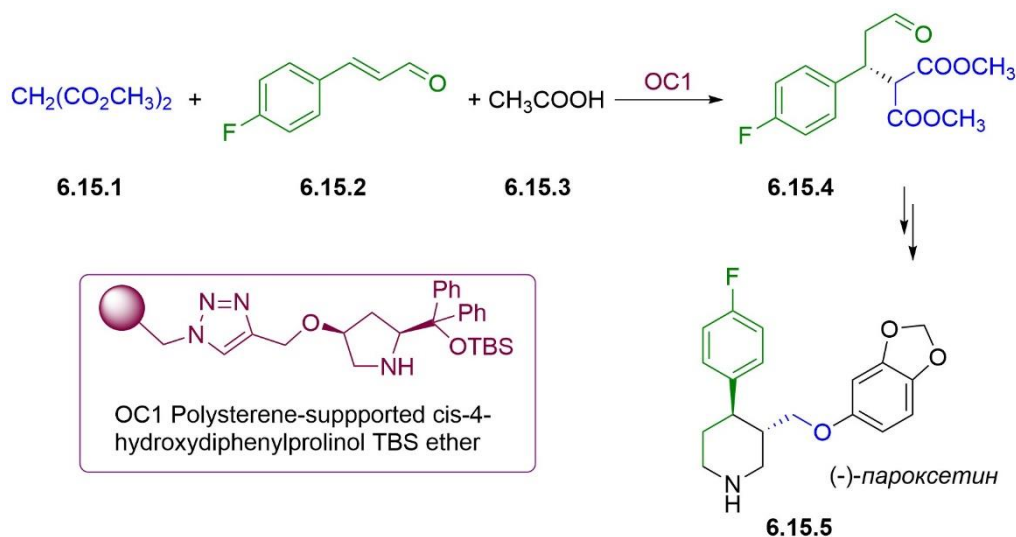


Схема 6.15. Зелений синтез пароксетину шляхом гетерогенного органокалілізу.

### Біокаталіз

Біокаталіз — це хімічний процес, за допомогою якого біологічні каталізатори або ферменти, створені з живих систем (мікробні ферменти), каталізують реакції між органічними компонентами. Щоб підтримати принципи ЗХ, біокаталіз широко використовується в хімічній і фармацевтичній промисловості [26-27].

Протягом багатьох років, зокрема, у фармацевтичній промисловості широко використовувались біокаталітичні процеси у відкритті низькомолекулярних ліків. Біокаталіз був інтегрований у основний органічний

синтез, особливо для енантіоселективного синтезу, та існує багато методик для синтезу енантіомерів. Використання специфічних для енантіомерів ферментів забезпечує генерацію певних енантіомерів. Асиметричний синтез енантіомерних хіральних сполук можна проводити за допомогою набору ферментів з відповідними профілями вибірконості та специфічності.

З огляду на аспекти ЗХ, *біокаталіз* пропонує наступні *переваги* порівняно з традиційними підходами: значно зменшені відходи; більше економії атомів і стадій; низька екологічна небезпека; більш безпечні розчинники та допоміжні речовини, оскільки процес зазвичай проводиться у воді; енергоефективні, відновлювані ферменти; уникнення необхідності активації функціональної групи та обхід етапів захисту та зняття захисту; екологічно чисті ферменти-каталізатори; і, нарешті, м'які та безпечні умови (фізіологічний рН і температура). Серед ферментів оксидоредуктази, кеторедуктази, дикеторедуктази, дегідрогенази амінокислот, трансмінази,  $\alpha$ -трансмінази, ліпази, протеази, адолази та нітрилгідратасефенілаланін-амоніази показали широке застосування у фармацевтичній промисловості. 6-Амінопеніциланова кислота (6-АРА; 6.16.3) є основною сировиною для отримання напівсинтетичного пеніциліну та цефалоспориноу шляхом гідролізу пеніциліну G. Раніше хімічна процедура гідролізу включала екологічно небезпечний реагент, хлорований вуглеводневий розчинник ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) і температура реакції  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ . Для отримання 1 кг 6-АРА знадобилося 1,2 кг  $\text{PCl}_5$ , 0,6 кг  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ , 0,2 кг  $\text{NH}_3$ , 1,6 кг  $\text{PhNMe}_2$ , 8,4 л  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  і 8,4 л  $n\text{-BuOH}$ . Навпаки, ферментативне розщеплення пеніциліну G виконується у воді при  $37\text{ }^\circ\text{C}$  лише з  $\text{NH}_3$  (0,09 кг/кг 6-АПК) як реагентом, який використовується для регулювання рН (схема 16.6). На схемі 16.6, пеніцилін G (16.6.1) проходить через хімічне диацилювання з утворенням проміжної сполуки (16.6.2) і 6-АРА (16.6.3) та ензиматичне диацилювання, яке відбувається в одну стадію. При хімічному методі 6-АРА можна отримати з проміжної сполуки в присутності  $n\text{-BuOH}$  і води при певній температурі.

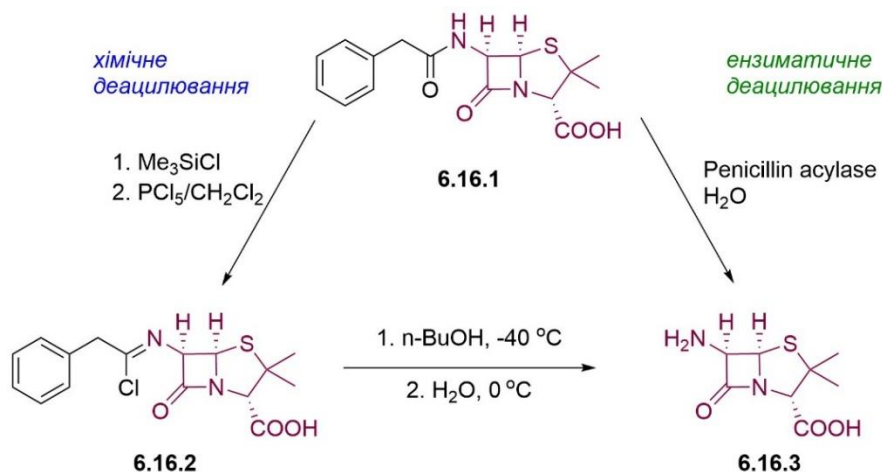


Схема 6.16. Хімічний і біокаталітичний підходи у синтезі 6-АРА (6.16.3).

## 6.5 Багатокомпонентні реакції для зеленого органічного синтезу

Багатокомпонентні реакції (БКР) можна визначити як одnoreакційні хімічні реакції між трьома або більше субстратами з високою регіо- та стереоселективністю для створення структурно складної однієї органічної молекули, яка зберігає всі або більшість атомів вихідних матеріалів. Таким чином, враховуючи атомну економію та скорочення відходів, участь БКР у синтезі фармацевтичних препаратів може допомогти в екологічному та стійкому процесі. При БКР кінцевий продукт утворюється відповідно до каскаду елементарних хімічних реакцій. Потік реакції є незворотнім, а кількість вихід наближається до 100%. Цікаво, що більшість БКР можна проводити в одному реакторі, а основним побічним продуктом є вода [28].

БКР мають численні переваги порівняно з поетапним лінійним процесом синтезу, зокрема, атомна економія, економія часу та енергії, зменшення утворення відходів, синтез в одній ємності, менші потреби в людських зусиллях і ресурсах, проблеми легкого очищення, м'які умови, висока конвергенція та високий вихід кінцевого продукту. Хоча БКР є досить популярними серед хіміків-комбінаторів, медичних хіміків, агрохіміків і вчених-полімерів, обізнаність про їх використання в ЗХ є сумнівною. Такі переваги, як синтез, орієнтований на різноманітність, створення комбінаторної бібліотеки та конвергенція узгоджуються з багатьма аспектами ЗХ і сталого процесу синтезу.

З метою зеленого синтезу добре відомими класичними БКР є реакції Бігінеллі (схема 6.17), Штрекер (схема 6.18), Манніха (схема 6.19), Пассеріні, Угі, Орру тощо. Згадані МСР використовуються безпосередньо для синтезу багатьох фармацевтичних препаратів та ключових проміжних продуктів з дотриманням основних принципів ЗХ.

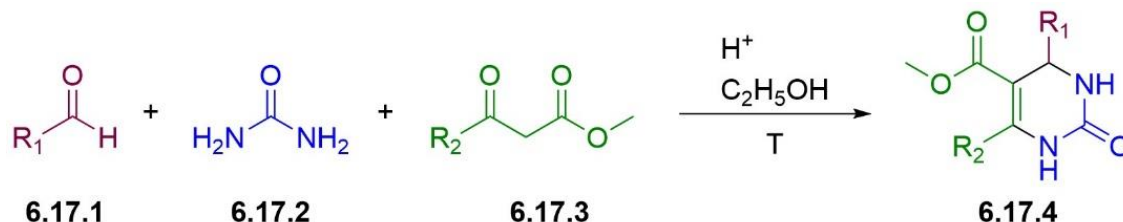


Схема 6.17. Реакція Бігінеллі.

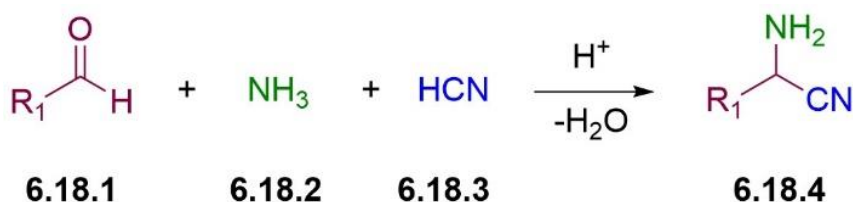


Схема 6.18. Реакція Штрекера.

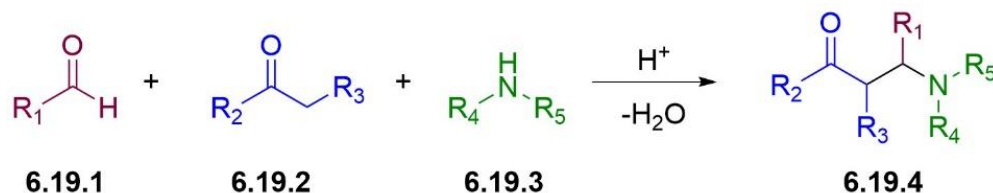


Схема 6.19. Реакція Манніха.

## 6.6 Зелений синтез фармацевтичних препаратів

Існує безліч прикладів, коли фармацевтичні компанії та дослідники використовували більшість принципів ЗХ, перепроєктуючи всю схему реакції багатьох відомих фармацевтичних препаратів. Тут ми розглянемо традиційні та сучасні схеми синтезу двох фармацевтичних препаратів, а саме, ібупрофену та серталіну [29-30].

## *Ібупрофен*

Ібупрофен, що широко використовується як безпечний засіб, був першим запатентований компанією Boots у 1960-х роках. Оригінальний синтез включає шість стадій (схема 6.20). Згідно з їх патентом, вихідний матеріал 2-метилпропілбензол (6.20.1) піддавався ацетилюванню за Фріделем-Крафтсом у присутності  $\text{AlCl}_3$  та оцтового ангідриду з утворенням 1-(4-ізобутилфеніл)етенону (6.20.2), який реагував з етилмхлору ефір (6.20.3) за реакцією Дарценса. На наступному етапі  $\alpha,\beta$ -епоксидний ефір декарбокسيلювали та гідролізували до 2-(4-ізобутилфеніл)пропанолу (6.20.4). Потім реакція з гідроксиаміном давала оксим 2-(4-ізобутилфеніл)пропанолу (6.20.5) з наступним двостадійним гідролізом з утворенням передостаннього продукту 2-(4-ізобутилфеніл)пропаннітрилу (6.20.6) і кінцевого продукту ібупрофену, відповідно. Після того, як термін дії патенту минув, компанія Boots-Hoechst-Celanese розробила новий метод зеленого синтезу для виробництва ібупрофену з того ж вихідного матеріалу (схема 6.21), використовуючи всього три стадії замість шести. За цей «зелений» синтез компанія Boots-Hoechst-Celanese отримала Президентську премію «За зелену хімію» у 1997 році та була визнана Агентством з охорони навколишнього середовища США моделлю «зеленого» синтезу. Як і у традиційному синтезі, ацетилювання 2-метилпропілбензолу (6.21.1) за Фріделем-Крафтсом призвело до утворення 1-(4-ізобутилфеніл)етенону (6.21.2) у присутності безводного фтористого водню як каталізатора замість  $\text{AlCl}_3$ . На наступних етапах гідратування нікелем Ренея дало спирт 1-(4-ізобутилфеніл)етанол (6.21.3), з подальшим карбонілюванням з утворенням ібупрофену з використанням кобальту і паладію як каталізаторів. Поглянувши на таблицю 6.3, можна побачити розрахунок атомної економії всієї реакції, який показує, що багато атомів-реагентів не з'являються в кінцевому продукті. У разі традиційного синтезу загальна кількість використаних атомів становила близько 40%, що припускає, що 60% атомів були відходами. Навпаки, новий трикаталітичний зелений синтез призводить до використання атомів на 77% (якщо не рахувати відновлену оцтову кислоту побічним продуктом, то це 99%).

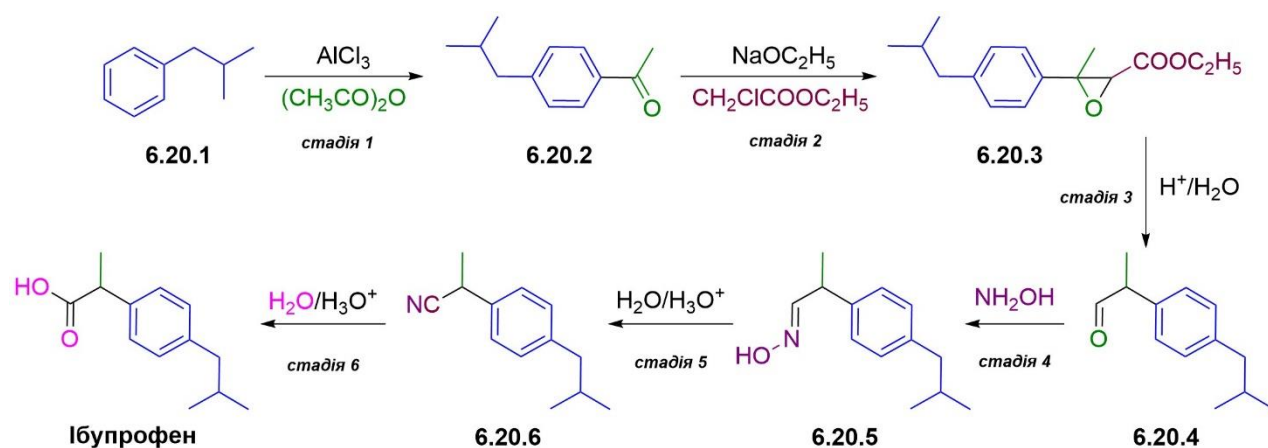


Схема 6.20. Традиційний синтез ібупрофену розроблений компанією Boots.

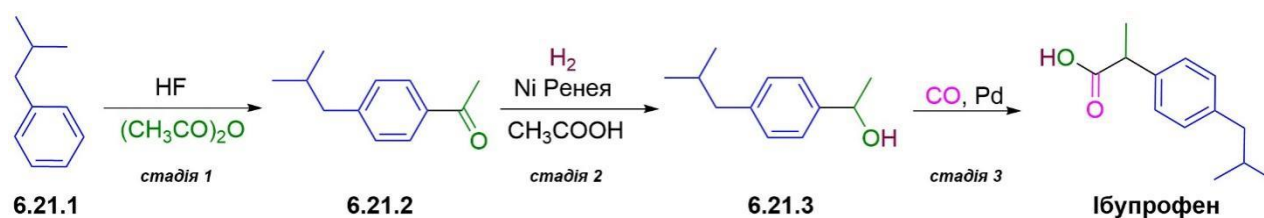


Схема 6.21. Зелений синтез ібупрофену.

Таблиця 6.3. Порівняння атомної економії та атомних відходів у традиційному і зеленому синтезах ібупрофену

| Атомна економія | Традиційний синтез                                          |       |                                                    |     |                                                           |       |
|-----------------|-------------------------------------------------------------|-------|----------------------------------------------------|-----|-----------------------------------------------------------|-------|
|                 | реагенти                                                    |       | Використано в ібупрофені                           |     | Не використано в ібупрофені                               |       |
|                 | формула                                                     | ММ    | формула                                            | ММ  | формула                                                   | ММ    |
|                 | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>                             | 134   | C <sub>10</sub> H <sub>13</sub>                    | 133 | H                                                         | 1     |
|                 | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>                | 102   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                      | 27  | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub>              | 75    |
|                 | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ClO <sub>2</sub>              | 122.5 | CH                                                 | 13  | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ClO <sub>2</sub>            | 109.5 |
|                 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ONa                           | 68    | -                                                  | 0   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ONa                         | 68    |
|                 | H <sub>3</sub> O                                            | 19    | -                                                  | 0   | H <sub>3</sub> O                                          | 19    |
|                 | NH <sub>3</sub> O                                           | 33    | -                                                  | 0   | NH <sub>3</sub> O                                         | 33    |
|                 | H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>                               | 36    | HO <sub>2</sub>                                    | 33  | H <sub>3</sub>                                            | 3     |
|                 | Загалом                                                     |       | Ібупрофен                                          |     | Відходи                                                   |       |
|                 | C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> NO <sub>10</sub> ClNa 514.5 |       | C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> 206 |     | C <sub>7</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>8</sub> ClNa 308.5 |       |
| Відходи         | Стадії                                                      |       | Атомні відходи                                     |     | Відходи речовин                                           |       |
|                 | Стадія 1                                                    |       | 4 H, 2 C, 2 O                                      |     | CH <sub>3</sub> COOH                                      |       |
|                 | Стадія 2                                                    |       | 6 H, 2 C, 1 O, 1 Cl, 1 Na                          |     | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, NaCl                    |       |
|                 | Стадія 3                                                    |       | 3 C, 6 H, 3 O                                      |     | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCOON                       |       |
|                 | Стадія 4                                                    |       | 1 O, 2 H                                           |     | H <sub>2</sub> O                                          |       |
|                 | Стадія 5                                                    |       | 1 O, 2 H                                           |     | H <sub>2</sub> O                                          |       |
|                 | Стадія 6                                                    |       | 1 N, 3 H                                           |     | NH <sub>3</sub>                                           |       |

|                                                |                                              |                                                |                                 |                                              |                                              |    |  |
|------------------------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|----|--|
|                                                |                                              |                                                |                                 |                                              |                                              |    |  |
| Зелений синтез                                 |                                              |                                                |                                 |                                              |                                              |    |  |
| Атомна економія                                | реагенти                                     |                                                | Використано в ібупрофені        |                                              | Не використано в ібупрофені                  |    |  |
|                                                | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>              | 134                                            | C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> | 133                                          | H                                            | 1  |  |
|                                                | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> | 102                                            | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O | 43                                           | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> | 59 |  |
|                                                | H <sub>2</sub>                               | 2                                              | H <sub>2</sub>                  | 2                                            | -                                            | 0  |  |
|                                                | CO                                           | 28                                             | CO                              | 28                                           | -                                            | 0  |  |
|                                                | Загалом                                      |                                                | Ібупрофен                       |                                              | Відходи                                      |    |  |
| C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> | 266                                          | C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> | 206                             | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> | 60                                           |    |  |
| Відходи                                        | Стадії                                       |                                                | Атомні відходи                  |                                              | Відходи речовин                              |    |  |
|                                                | Стадія 1                                     |                                                | 4 Н, 2 С, 2 О                   |                                              | CH <sub>3</sub> COOH                         |    |  |
|                                                | Стадія 2                                     |                                                | -                               |                                              | немає                                        |    |  |
|                                                | Стадія 3                                     |                                                | -                               |                                              | немає                                        |    |  |

### Сертралін

Сертралін – діюча речовина препарату Золофт, який призначається як антидепресант. З моменту його появи, з 1992 по 1997 рік, комерційний синтез (схема 6.22) сертраліну компанією Pfizer включав п'ять летючих розчинників, таких як гексан, толуол, ТГФ, етилацетат та етанол, та загалом близько 100000 л розчинників для отримання виходу 1000 кг сертраліну (схема 6.22). В результаті конденсації тетралону (6.22.1) з метиламіном у присутності тетраклориду титану утворюється імінний інтермедіат (6.22.2), який дає суміш *цис*-і *транс*-амінів (6:1) (6.22.3). *Цис*-форму очищали у вигляді її HCl-солі фракційною кристалізацією і потім розділяли D-(-)-мигдальною кислотою з одержанням цільового (-)-(1S,4S)-сертраліну. Для відновлення розчинників були потрібні енергоємні процедури, такі як дистиляція, і навіть після цього 100% відновлення було неможливо. Більш того, працівники могли зазнати впливу розчинників, таких як толуол і ТГФ. Знову ж таки, тетраклорид титану, що використовується в реакції імінування (стадія 1, схема 6.22), є чутливою до повітря корозійною рідиною, яка виділяє щільні пари HCl при впливі вологого повітря.

Пізніше, в 1998 році, компанія Pfizer розробила і впровадила комбінований процес (схема 6.23) синтезу сертраліну, використовуючи тільки два розчинники, етилацетат і етанол, вимагаючи більше 24 000 л обох для виробництва 1000 кг сертраліну, що безпосередньо зекономило близько 76000 л. Варто зазначити, що обидва розчинники є безпечнішими як до довкілля, так і для здоров'я

працівників. Реакцію конденсації тетралону (6.23.1) з монометиламіном проводили в етанолі без необхідності використання класичного агента дегідратуючого, такого як титан тетрахлорид ( $\text{TiCl}_4$ ), який продукує небезпечні побічні продукти та тверді відходи. Отриманий імін (6.23.2) каталітично відновлювали за допомогою  $\text{Pd}/\text{CaCO}_3$  як каталізатору в етанолі з отриманням рацемічних сумішей *цис*- і *транс*-ізомерів (20:1) (6.23.3) з подальшим поділом рацемічного *цис*-ізомеру за допомогою D-(-)-мигдальна кислота, що призводить отримання манделату сертраліну (6.23.4). Нарешті, 6.23.4 очищали як  $\text{HCl}$ -солі сертраліну. «Зелений» синтез не потребує  $\text{TiCl}_4$ , а основна стадія гідрування була перероблена за рахунок застосування селективного каталізу, що призводить до значно меншої кількості відходів та вищого виходу. На сьогоднішній день компанія Pfіzer виробила близько 1500 тонн сертраліну, використовуючи підходи 3X, що дозволило запобігти утворенню 80 мільйонів галонів відходів.

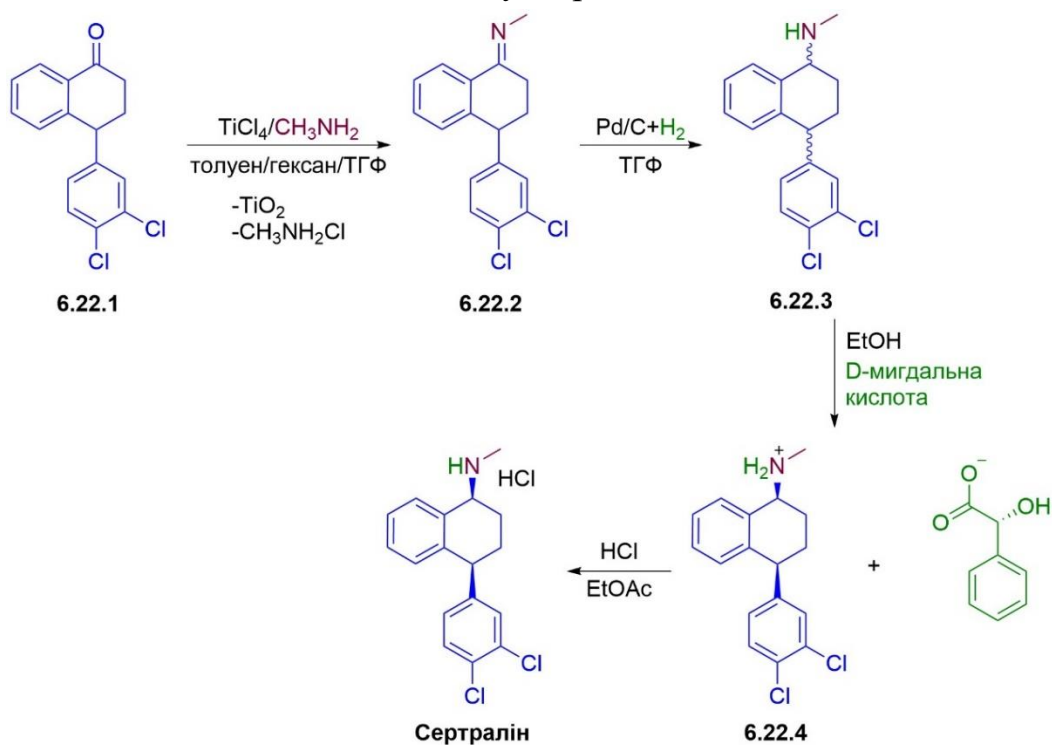


Схема 6.22. Традиційний синтез сертраліну розроблений компанією Пфайзер.



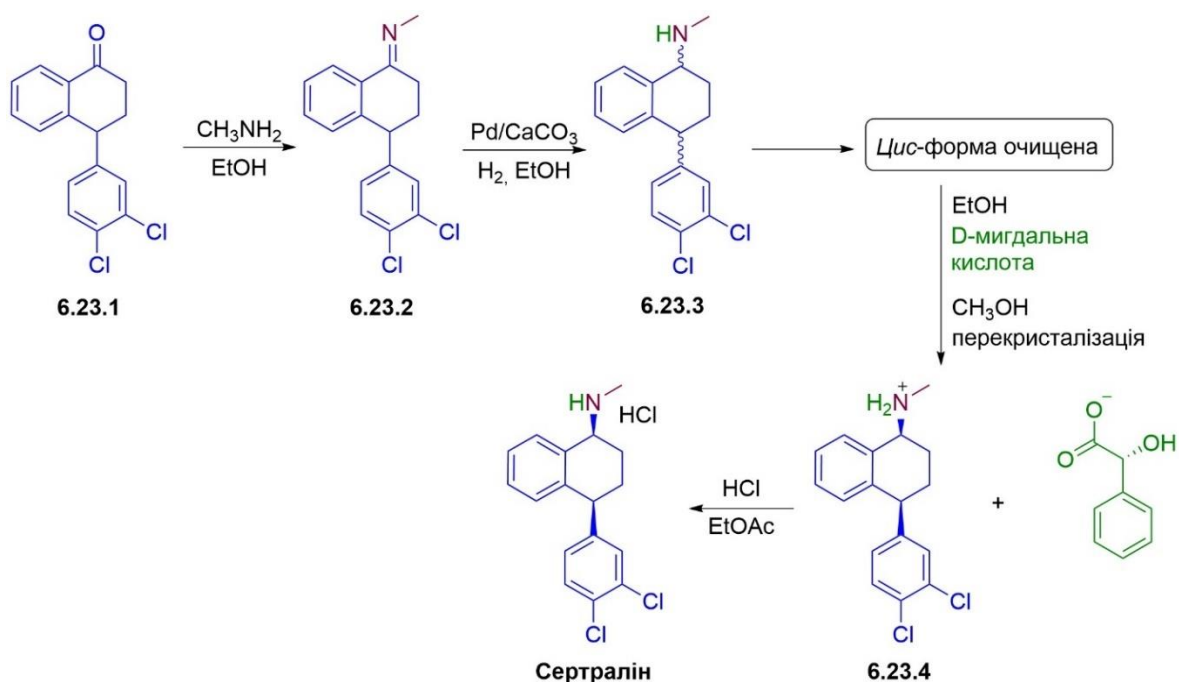


Схема 6.23. Зелений синтез сертраліну розроблений компанією Пфайзер.

## Контрольні запитання

1. Якими є основні завдання зеленої хімії в органічному синтезі?
2. Як і де було запроваджено принципи зеленої хімії в органічному синтезі?
3. Основні шляхи дотримання зеленої хімії в органічному синтезі?
4. Які показники ефективності органічних перетворень з точки зору зеленої хімії Вам відомі?
5. Що таке Е-фактор?
6. Що таке атомна економія та карбонова економія?
7. Які органічні розчинники можна використовувати у зеленому органічному синтезі?
8. Які альтернативні реакційні середовища Вам відомі? Наведіть приклади.
9. Яким чином використовують воду в зеленому органічному синтезі? Наведіть приклади.
10. Наведіть приклади реалізації принципів зеленої хімії у перетвореннях на основі відомих органічних реакцій.
11. Як Ви розумієте поняття «органокаталіз»? Наведіть переваги і приклади відповідних процесів.
12. Що таке біокаталіз? Наведіть переваги і приклади відповідних процесів.
13. Наведіть переваги і приклади багатокомпонентних реакцій з точки зору зеленого органічного синтезу.
14. Порівняйте традиційний і зелений синтези препарату ібупрофен.

## Література

1. Sheldon R. A. The E Factor: fifteen years on. *Green Chemistry*. 2007. Vol. 9, no. 12. P. 1273. URL: <https://doi.org/10.1039/b713736m> (date of access: 15.05.2024).
2. Sheldon R. A. Metrics of Green Chemistry and Sustainability: Past, Present, and Future. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2017. Vol. 6, no. 1. P. 32–48. URL: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03505> (date of access: 15.05.2024).
3. Definition and application of ethanol equivalent: Sustainability performance metrics for biomass conversion to carbon-based fuels and chemicals / E. Cséfalvay et al. *Catalysis Today*. 2015. Vol. 239. P. 50–55. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.02.006> (date of access: 15.05.2024).
4. Prat D., Hayler J., Wells A. A survey of solvent selection guides. *Green Chem.* 2014. Vol. 16, no. 10. P. 4546–4551. URL: <https://doi.org/10.1039/c4gc01149j> (date of access: 15.05.2024).
5. Lipshutz B. H., Ghorai S. Transitioning organic synthesis from organic solvents to water. What's your E Factor?. *Green Chem.* 2014. Vol. 16, no. 8. P. 3660–3679. URL: <https://doi.org/10.1039/c4gc00503a> (date of access: 15.05.2024).
6. Thomas P. A., Marvey B. B. Room Temperature Ionic Liquids as Green Solvent Alternatives in the Metathesis of Oleochemical Feedstocks. *Molecules*. 2016. Vol. 21, no. 2. P. 184. URL: <https://doi.org/10.3390/molecules21020184> (date of access: 16.05.2024).
7. Mechanochemistry: A Green Approach in the Preparation of Pharmaceutical Cocrystals / M. Solares-Briones et al. *Pharmaceutics*. 2021. Vol. 13, no. 6. P. 790. URL: <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13060790> (date of access: 16.05.2024).
8. Mechanochemistry for “no solvent, no base” preparation of hydantoin-based active pharmaceutical ingredients: nitrofurantoin and dantrolene / E. Colacino et al. *Green Chemistry*. 2018. Vol. 20, no. 13. P. 2973–2977. URL: <https://doi.org/10.1039/c8gc01345d> (date of access: 16.05.2024).
9. Ranu B. C., Hajra A., Dey S. S. A Practical and Green Approach towards Synthesis of Dihydropyrimidinones without Any Solvent or Catalyst. *Organic Process Research & Development*. 2002. Vol. 6, no. 6. P. 817–818. URL: <https://doi.org/10.1021/op0255478> (date of access: 16.05.2024).
10. Water-mediated synthesis of disubstituted 5-aminopyrimidines from vinyl azides under microwave irradiation / O. Dehbi et al. *Green Chemistry Letters and Reviews*. 2018. Vol. 11, no. 2. P. 62–66. URL: <https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1437225> (date of access: 16.05.2024).
11. A base-free, ultrasound accelerated one-pot synthesis of 2-sulfonylquinolines in water / L.-Y. Xie et al. *Green Chemistry*. 2017. Vol. 19, no. 23. P. 5642–5646. URL: <https://doi.org/10.1039/c7gc02304a> (date of access: 16.05.2024).
12. A Practical Pilot-Scale Synthesis of 4-Vinyl-2,3-dihydrobenzofuran Using Imidate Ester Chemistry and Phase-Transfer Catalysis / M. Rao et al. *Organic Process Research & Development*. 2003. Vol. 7, no. 4. P. 547–550. URL: <https://doi.org/10.1021/op030201y> (date of access: 16.05.2024).
13. Papadogianakis G., Maat L., Sheldon R. A. Catalytic conversions in water. Part 411 For part 3 of this series see Ref. [18].: Carbonylation of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and benzyl alcohol catalysed by palladium trisulfonated triphenylphosphine complexes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 1997. Vol. 116, no. 1-2. P. 179–190. URL: [https://doi.org/10.1016/s1381-1169\(96\)00192-6](https://doi.org/10.1016/s1381-1169(96)00192-6) (date of access: 16.05.2024).
14. Dalton T., Faber T., Glorius F. C–H Activation: Toward Sustainability and Applications. *ACS Central Science*. 2021. Vol. 7, no. 2. P. 245–261. URL: <https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c01413> (date of access: 16.05.2024).
15. Heterogeneous catalytic approaches in C–H activation reactions / S. Santoro et al. *Green Chemistry*. 2016. Vol. 18, no. 12. P. 3471–3493. URL: <https://doi.org/10.1039/c6gc00385k> (date of access: 16.05.2024).

16. Simple Catalytic Mechanism for the Direct Coupling of  $\alpha$ -Carbonyls with Functionalized Amines: A One-Step Synthesis of Plavix / R. W. Evans та ін. *Journal of the American Chemical Society*. 2013. Т. 135, № 43. С. 16074–16077. URL: <https://doi.org/10.1021/ja4096472> (дата звернення: 16.05.2024).
17. Recent Developments in Transition-Metal-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of Enamides / P. Phansavath et al. *Synthesis*. 2020. Vol. 53, no. 02. P. 193–214. URL: <https://doi.org/10.1055/s-0040-1705939> (date of access: 16.05.2024).
18. Saito Y., Kobayashi S. Development of Robust Heterogeneous Chiral Rhodium Catalysts Utilizing Acid–Base and Electrostatic Interactions for Efficient Continuous-Flow Asymmetric Hydrogenations. *Journal of the American Chemical Society*. 2020. Vol. 142, no. 39. P. 16546–16551. URL: <https://doi.org/10.1021/jacs.0c08109> (date of access: 16.05.2024).
19. Rhodium-Catalyzed Enantioselective Hydrogenation of  $\beta$ -Acylamino Nitroolefins: A New Approach to Chiral  $\beta$ -Amino Nitroalkanes / M. Zhou та ін. *Organic Letters*. 2013. Т. 15, № 21. С. 5524–5527. URL: <https://doi.org/10.1021/ol4026843> (дата звернення: 16.05.2024).
20. Selective Catalytic Oxidation of CH Bonds with Molecular Oxygen / E. Roduner et al. *ChemCatChem*. 2012. Vol. 5, no. 1. P. 82–112. URL: <https://doi.org/10.1002/cctc.201200266> (date of access: 16.05.2024).
21. McAllister G. D., Parsons A. F. Going Green in Process Chemistry: Optimizing an Asymmetric Oxidation Reaction To Synthesize the Antiulcer Drug Esomeprazole. *Journal of Chemical Education*. 2019. Vol. 96, no. 11. P. 2617–2621. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.9b00350> (date of access: 16.05.2024).
22. Improving the Industrial Feasibility of Metal-Free Hydrogenation Catalysts Using Chemical Scavengers / J. W. Thomson et al. *Organic Process Research & Development*. 2013. Vol. 17, no. 10. P. 1287–1292. URL: <https://doi.org/10.1021/op4000847> (date of access: 16.05.2024).
23. Catalytic amide formation from non-activated carboxylic acids and amines / H. Lundberg et al. *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43, no. 8. P. 2714–2742. URL: <https://doi.org/10.1039/c3cs60345h> (date of access: 16.05.2024).
24. Zarecki A. P., Kolanowski J. L., Markiewicz W. T. Microwave-Assisted Catalytic Method for a Green Synthesis of Amides Directly from Amines and Carboxylic Acids. *Molecules*. 2020. Vol. 25, no. 8. P. 1761. URL: <https://doi.org/10.3390/molecules25081761> (date of access: 16.05.2024).
25. Biocatalytic Synthesis of Moclobemide Using the Amide Bond Synthetase McbA Coupled with an ATP Recycling System / M. R. Petchey et al. *ACS Catalysis*. 2020. Vol. 10, no. 8. P. 4659–4663. URL: <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00929> (date of access: 16.05.2024).
26. Fast TiO<sub>2</sub>-catalyzed direct amidation of neat carboxylic acids under mild dielectric heating / E. Calcio Gaudino et al. *Catal. Sci. Technol.* 2014. Vol. 4, no. 5. P. 1395–1399. URL: <https://doi.org/10.1039/c4cy00038b> (date of access: 16.05.2024).
27. Catalytic Enantioselective Amination of Alcohols by the Use of Borrowing Hydrogen Methodology: Cooperative Catalysis by Iridium and a Chiral Phosphoric Acid / Y. Zhang et al. *Angewandte Chemie International Edition*. 2013. Vol. 53, no. 5. P. 1399–1403. URL: <https://doi.org/10.1002/anie.201307789> (date of access: 16.05.2024).
28. Reusable Supported Ruthenium Catalysts for the Alkylation of Amines by using Primary Alcohols / S. Pei Shan et al. *ChemCatChem*. 2014. Vol. 6, no. 3. P. 808–814. URL: <https://doi.org/10.1002/cctc.201300971> (date of access: 16.05.2024).
29. Piontek A., Bisz E., Szostak M. Iron-Catalyzed Cross-Couplings in the Synthesis of Pharmaceuticals: In Pursuit of Sustainability. *Angewandte Chemie International Edition*. 2018. Vol. 57, no. 35. P. 11116–11128. URL: <https://doi.org/10.1002/anie.201800364> (date of access: 16.05.2024).
30. Development of a practical and sustainable strategy for the synthesis of ST1535 by an iron-catalyzed Kumada cross-coupling reaction / F. Bartocchini et al. *Tetrahedron Letters*. 2014. Vol. 55, no. 7. P. 1376–1378. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2014.01.030> (date of access: 16.05.2024).

# ТЕМА 7

## ЗЕЛЕНІ

## ТЕХНОЛОГІЇ В

## ФАРМАЦЕВТИЦІ



|                                                          |     |
|----------------------------------------------------------|-----|
| Вступ                                                    | 201 |
| 7.1 Фосфоліпіди як основний зелений компонент наноносіїв | 201 |
| 7.2 Наноносії на основі ліпідів                          | 203 |
| 7.2.1 Ліпосоми                                           | 203 |
| 7.2.2 Кубосоми                                           | 207 |
| 7.2.3 Тверді ліпідні наночастки                          | 210 |
| 7.3 Наноносії неліпідної природи                         | 211 |
| 7.3.1 Дендримери                                         | 211 |
| 7.3.2 Циклодекстрини                                     | 213 |
| 7.3.3. Наноемульсії П'керінга                            | 220 |
| Висновки                                                 | 223 |
| Контрольні запитання                                     | 223 |
| Література                                               | 224 |

# ТЕМА 7 ЗЕЛЕНІ ТЕХНОЛОГІЇ В ФАРМАЦЕВТИЦІ

## Лекції 12-13

### Вступ

Сучасна фармацевтична промисловість орієнтована на підходи з використанням зелених технологій.

Проблемними нагальними питаннями у використанні тих чи інших ліків є проблеми низької розчинності і відповідно біосумісності багатьох органічних сполук. Ефективним лікування може бути тільки тоді, коли сполуки цільової доставки будуть потрапляти в потрібне місце та мали високу розчинність в різних біологічних середовищах. Тому сучасні фармацевтичні препарати мають враховувати всі вимоги до кожної стадії доставки їх до потрібного місця.

Вирішення цього питання лежить в площині використання декількох підходів. Перший з них – це підбір наноносія, який мав би відповідати ряду умов, а саме бути екологічно безпечним, біосумісним, біорозкладним та забезпечував підвищену термо-, фото-та світлостійкість та мав одночасно високу розчинність.

Таким умовам відповідають ліпідні наноносії. Вони є найбільш поширеними наноносіями в фармацевтичній промисловості. В якості сировини для їх виготовлення використовуються ліпіди, що отримують в Україні шляхом переробки відходів очищення соняшникової олії.

### 7.1 Фосфоліпіди як основний зелений компонент сучасних наноносіїв

Фосфоліпіди відносяться до ліпофільних речовин, для яких характерні обмежена розчинність у воді та полярних розчинниках, добра розчинність у неполярних розчинниках; знаходження в природі у вигляді складних ефірів вищих жирних кислот; наявність в усіх живих організмах.

Молекула фосфоліпідів є біполярною (рис. 7.1) . Гідрофільна частина - це переважно фосфорна кислота, зв'язана з водорозчинною молекулою. Гідрофобною частиною є залишки ненасичених та насичених жирних кислот (рис. 7.2).

Саме завдяки такій будові фосфоліпіди складають основу біологічних мембран (рис. 7.3).

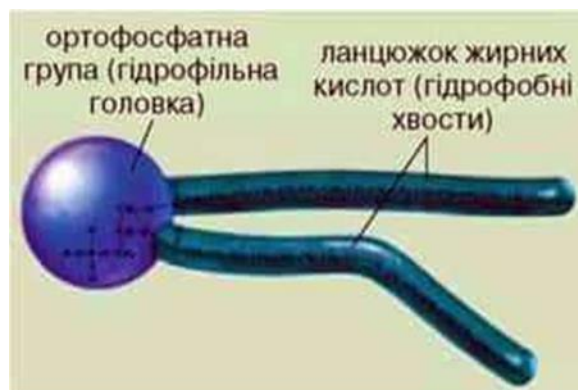


Рисунок 7.1 Структура фосфоліпідів

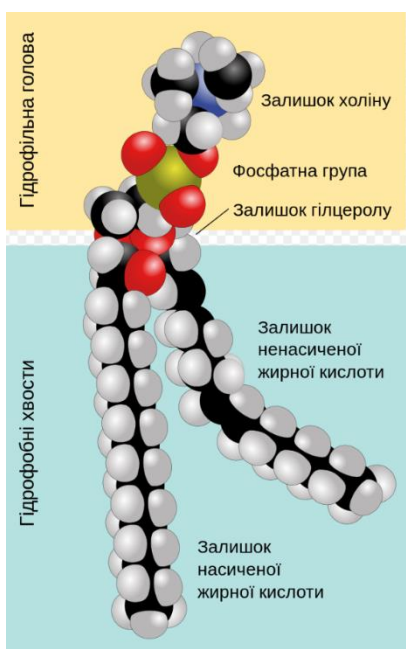


Рисунок 7.2 Структура фосфатидилхоліну

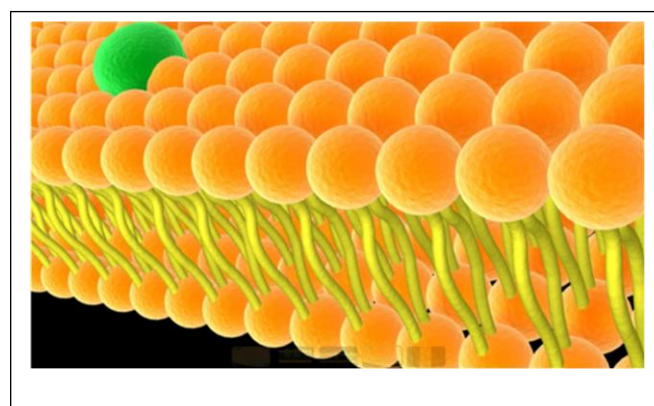


Рисунок 7.3. Схематичне зображення біологічних мембран

Фосфоліпіди також називають лецитином, який приймає участь у побудові мембран біологічних клітин. В організмі людини лецитин є основним складовим клітинних мембран головного мозку, нервових клітин та ін., бере участь в доставці активних компонентів, має виражену антиоксидантну дію. Лецитин бере участь у відновленні пошкоджених клітин. Є більш стабільним в порівнянні з іншими ліпідами.



## 7.2 Наноносії на основі ліпідів

### 7.2.1 Ліпосоми

**Ліпосоми.** Перші згадки про утворення ліпосом відносяться до 60-х років, коли Бенгхем і його колеги помітили, що мазки з яєчного лецитину реагували з водою, утворюючи досить складні структури. Аналіз на електронному мікроскопі показав безліч везикул, які утворилися абсолютно самочинно. Ці більш-менш однорідні ліпідні везикули назвали ліпосомами.

На початку 1980-х ліпосоми було визнано перспективними об'єктами для систем доставлення лікарських засобів і, з огляду на це, основним напрямком стали дослідження для застосування їх у медицині, косметичі, харчовій промисловості та сільському господарстві.

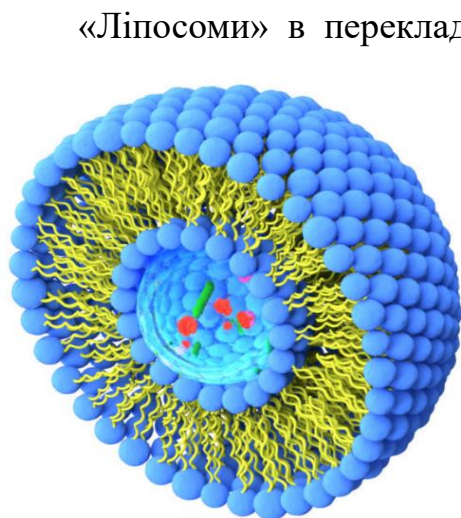


Рисунок 7.4 Схематичне зображення ліпосоми

«Ліпосоми» в перекладі з грецької мови означає «жирове тільце». Це кулясті замкнуті частинки, що складаються з фосфоліпідної оболонки і розчину, який міститься всередині неї (рис.7.4). Їх розміри варіюються від 20 нм до декількох сотень мікрометрів. Схожість з мембранами клітин дозволило ліпосомам стати моделлю для вивчення клітинних мембран. Вони є повністю біосумісними, нетоксичними, а також представляють собою універсальний біодеградабельний транспортний засіб для доставки активних інгредієнтів.

Ліпіди самочинно об'єднуються, утворюючи у воді протяжні бішарові структури. Полярні групи повертаються назовні до водної області, а неполярні групи жирних кислот повертаються одна до одної [1,2].

Бішари намагаються замкнутися самі на собі, ховаючи гідрофобні ділянки від води. У результаті утворюються везикули (ліпосоми). Процес цей називають самозбіркою. Для отримання ліпосом із розчинів у сухому вигляді

використовують сублімацію. На основі одержаних сухих ліпосом (у вигляді порошку) можуть бути виготовлені такі тверді лікарські форми, як таблетки, гранули, капсули, мікрокапсули.

Ліпосоми здатні утримувати всередині цих утворюваних частинок різні речовини, в тому числі активні лікувальні інгредієнти, біологічно активні речовини та ін.

Зараз існує величезна кількість наукових робіт, присвячених дослідженням структурних особливостей ліпосом, зміні їх властивостей як транспортної системи в залежності від розмірів і будови ліпосомальної стінки, а також механізмам взаємодії з клітинами організму.

Отже, ліпосоми захищають вміщені у внутрішньому просторі лікарські препарати від впливу навколишнього середовища і можуть бути використані для доставки гідрофобних і гідрофільних агентів, наприклад, вітамінів або інших молекул.

Як правило, внутрішній обсяг ліпосом використовується для транспорту водорозчинних інгредієнтів (білкові композит і рослинні екстракти), а жиророзчинні (вітаміни А, Е і ін.) вбудовуються в мембрану ліпосоми. Основною сировиною лецитину є соєві боби та насіння соняшнику.

Кількість мембранних шарів може бути різною, що впливає на розміри і будову ліпосом. Ліпосоми бувають за (Рашке Т., 2003; Villalobos-Hernández J.R., Müller-Goymann C.C., 2006).:

- одношарові, розміром 25–50 нм (МОВ — малі одношарові везикули/SUV – small unilamellar vesicles)
- >50 нм (БОВ – великі одношарові везикули/LUV – large unilamellar vesicles);
- багатошарові (БШВ – багатошарові везикули/MLV – multilamellar vesicles), розміром 100 нм – 3 мкм

Щоб ліпосома володіла оптимальними властивостями для транспортування активних лікарських інгредієнтів, використовують різні поєднання високоочищених фосфоліпідів і ненасичених жирних кислот. Це забезпечує ліпосомам гнучкість і здатність до більш глибокого проникнення. Існують і інші способи підвищити активність транспортної системи і надати їй специфічність.



Важливо те, що при цьому забезпечується збереження і біологічна доступність активних компонентів, які під дією зовнішніх чинників (ультрафіолетові промені, вплив кисневмісного середовища, температури та ін.) часто знижують або втрачають свою активність. Для косметичної галузі важливим є взаємодія мембрани ліпосом з оболонками клітин, що заповнює дефіцит фосфоліпідів, стимулює відновлювальні процеси в шкірі, володіє зволожуючими властивостями. Структура ліпосом подібна до структури клітинних мембран, і досягнувши клітини, ліпосоми зливаються з нею і передають активний вміст за призначенням. Оптимальним для застосування в косметології вважається розмір ліпосом 100-300 нм. Ліпосомальною косметикою можуть бути засоби для повсякденного догляду за шкірою: очищаючі емульсії, денні і вечірні креми, сироватки, засоби по догляду за волоссям, сонцезахисні засоби, декоративна косметика. Залежно від складу, функцій і фантазії компанії-виробника, на ринку з'являються різні ліпосоми, наприклад, маріносоми, мембрана яких складається з суміші ліпідів морських організмів. Ця «розумна» система доставки не тільки виконує транспортну функцію, а й сама здатна боротися з шкірними проблемами; трансферсоми, мембрана яких на порядок більш еластична, ніж звичайна. Вони мають підвищену здатність до деформації, і проникають в пори, розмір яких менше, ніж вони самі. Якісний, доступний і «елегантний» спосіб, дуже ефективний для доставки в шкіру, наприклад, антиоксиданту токоферолу. Відомо також багато інших варіантів ліпосом.

Ліпосоми з малими діаметрами (від 50 до 500 нм) є найбільш поширеними переносниками активних інгредієнтів, захищаючи їх від окислення, УФ-випромінювання, зберігаючи фізико-хімічну стабільність [2]. Вони здатні поліпшити проникнення активних речовин в роговий шар шкіри. Багато виробників косметичної сировини пропонують свої патентовані ліпосомальні системи. Але, не дивлячись на те, що ліпосомальні системи застосовуються на косметичному на ринку вже більше 20 років, питання їх стабільності, простота технологічних маніпуляцій при виготовленні продукту і оцінка ризику віддалених наслідків у багатьох випадках залишаються відкритими. І все ж ця форма доставки активних інгредієнтів, безумовно, перспективна і має своє майбутнє.

Важливою функцією ліпосом є їх здатність регулювати швидкість вивільнення активних речовин. Завдяки цій здатності, можна отримувати кращі терапевтичні результати при мінімізації токсичності лікувальних препаратів за допомогою пасивних та активних стратегій націлювання. Слід відзначити нещодавнє успішне використання для доставки РНК вакцин, яке демонструє адаптивність та ефективність застосування ліпідних наночастинок у клінічних застосуваннях. Біосумісність ліпідних компонентів у поєднанні з можливістю масштабування синтезу для великомасштабного виробництва позиціонує LNP як перспективний засіб для наступного покоління більшості систем доставки ліків. Для покращення доставки в різних системах та результатів терапії на поверхні ліпосом можна щеплювати різноманітні полімери, молекули малих хімічних сполук, пептидні залишки амінокислот, імуноглобуліни та ін.

Отже ліпосомальні лікарські препарати володіють рядом безперечних переваг [1,2].

- захищають клітини організму від токсичної дії лікарських засобів;
- пролонгують дію введеного в організм лікарського засобу, змінюючи фармакокінетику лікарських препаратів та підвищуючи їх фармакологічну ефективність;
- захищають лікарські речовини від деградації;
- дозволяють створити водорозчинну форму ряду лікарських субстанцій, збільшуючи тим самим їх біодоступність.

Таким чином, ліпосоми є надзвичайно перспективним нанотранспортним засобом, який повністю відповідає принципам зелених хімічних технологій. На відміну від відомих наночастинок, таких як вуглецеві нанотрубки, фулерени, та ін., ліпосоми є абсолютно біосумісною речовиною. Так, сировина, яка використовується для виготовлення ліпосом є щорічно відновлюваною (відходи в технологіях отримання соняшникової олії і т. п.). Методи отримання не є енерговитратними, не вимагають додаткових токсичних реактивів. А отримані ліпосоми застосовуються як біологічно сумісні інгредієнти лікарських засобів.

### 7.2.2 Кубосоми

Ще одним різновидом ліпідних наноносіїв є кубосоми. Це наночастинки, які є самоорганізованими рідкими кристалами певних поверхнево-активних речовин з відповідним співвідношенням води з мікроструктурою. Кубосоми є наночастинками, але замість твердих частинок, які зазвичай зустрічаються, кубосоми самоорганізуються в рідкокристалічні частинки з твердоподібною реологією, яка забезпечує унікальні властивості та практичний інтерес (рис. 7.5).

Амфіфільні ліпіди, маючи дуже низьку розчинність у воді, можуть самозбиратися в ліотропні рідкокристалічні фази за умови, що вода буде в надлишку. Утворені подібні рідкокристалічні структури можуть демонструвати різні мезофази, включаючи пластинчасті кристалічні фази, які є листовими подвійними шарами, відокремленими один від одного шаром води, та інверсні гексагональні фази, які являють собою агрегати, розташовані у вигляді циліндрів у безперервній матриці, що складається з довгих паличкоподібних міцел, що лежать паралельно одна одній шестикутним масивом. Особливий інтерес представляє обернена бінеперервна кубічна фаза, яка є ізотропною,

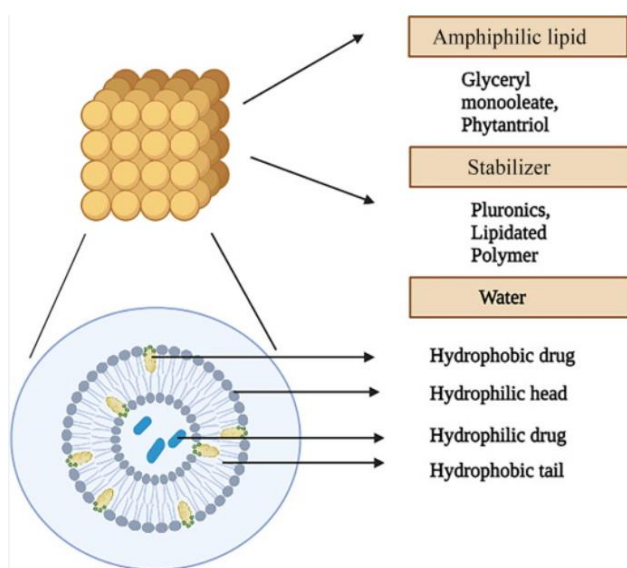


Рисунок 7.5 Схематичне зображення кубосом

термодинамічно стабільною і високо в'язкою фазою [3].

Ця кубічна фаза складається з вигнутого подвійного безперервного ліпідного подвійного шару, який поширюється в трьох вимірах і розділяє дві конгруентні мережі водних каналів, тому може охоплювати гідрофільні, амфіфільні та гідрофобні речовини.

Ці ліпідні системи теж являють собою перспективні системи доставки для різних активних речовин,

починаючи від низькомолекулярних ліків до білків, пептидів, амінокислот і нуклеїнових кислот.

Дані досліджень амфифільних систем ліпід-вода надали докази того, що кубічні фази можуть існувати у трьох виглядах. Як правило, три форми кубічної фази використовуються як системи доставки ліків у вигляді гель кубічної фази, прекурсор кубічної фази та кубосоми.

Кубосоми формуються шляхом самозбірки рідких кристалів у водній фазі. Відмінною рисою цих наночасток є їх надзвичайна теплостійкість і здатність переносити як гідрофільні, так і гідрофобні молекули.

Кубосоми мають дуже високу в'язкість, подібну до твердої речовини, через їх цікаві властивості двоконтинуальної структури. Деякі поверхнево-активні речовини також мають здатність до утворення кубоподібних структур після змішування з водою в більш високих концентраціях.

Кубосоми мають форму стільникових (кавернозних) структур, розмір яких коливається від 10 до 500 нм у діаметрі. Це виглядає як структура крапок, які мають трохи сферичну природу. Кожна точка містить наявність пор, що містять водну кубічну фазу в системі ліпідної води [4].

Кубосоми утворюються шляхом зародження та росту, що використовується в процесах кристалізації та осадження. Це досягається шляхом розчинення моноолеїну в гідротропі, такому як етанол, який запобігає утворенню рідких кристалів. При розведенні цієї суміші кубосоми кристалізуються та осаджуються.

Переваги кубосом полягають в тому, що як і ліпосоми, вони сприяють контрольованому вивільненню в системах доставки ліків, можуть інкапсулювати гідрофільні, гідрофобні та амфифільні речовини. Володіють здатністю ліпідів біологічно розкладатися. Готуються відносно простим способом. Здатні переносити відносно велику кількість цільових компонентів. Для застосування легко утворюють колоїдно стабільні дисперсії.

Недоліком кубосом є те, що масштабне виробництво є складним через високу в'язкість утворюваного продукту.

Найчастіше для отримання кубосом використовують моногліцерид моноолеїн, моногліцериди, які спонтанно утворюють подвійні безперервні кубічні фази і при додаванні води є відносно нерозчинними та стійкими .

Основним попередником утворення кубосом є моноолеїн. Моноолеїн або гліцерилмоноолеат є сумішшю гліцеридів олеїнової кислоти та інших жирних кислот, що складається в основному з моноолеату. Гліцериновий фрагмент може утворювати водневі зв'язки з водою у водному середовищі, і його зазвичай називають головним. Ланцюг органічної сполуки забезпечує гідрофобні характеристики моноолеїну і зазвичай називається хвостом. Комерційно доступний моноолеїн набухає у воді, утворюючи кілька ліотропних рідкокристалічних структур. Також у виробництві кубосом використовують поверхнево активні речовини. Як стабілізатор системи використовують полівініловий спирт.

Кубосоми використовуються в системі доставки ліків із контрольованим вивільненням для розчинених речовин, підвищують розчинність препаратів завдяки здатності розчиняти гідрофобні, гідрофільні та амфіфільні молекули. Через малий розмір пор кубічна фаза більше використовується для контролю вивільнення. Широко використовується в лікуванні раку для доставки протипухлинних препаратів. Такі властивості кубосом, як біoadгезія та посилення проникнення через біологічну мембрану, свідчать про їх потенційну корисність у лікуванні раку, головним чином у лікуванні раку шкіри (наприклад, меланоми).

У сфері доставки і тривалого вивільнення ліків стосовно кубосом є і досі ряд невирішених питань, таких як оптимізація шляху введення, частоти дозування та способу вивільнення ліків. Вони також є привабливими нанотранспортними засобами для завантаження та доставки білків і пептидів. Майбутня розробка нанопрепаратів для внутрішньовенного введення на основі кубосом повинна враховувати сумісність крові на ранніх стадіях розробки рецептури. Але в той же час, поки що мало доступної інформації щодо їх стабільності в біологічних рідинах.

Таким чином, кубосоми є наночастинками, але замість твердих частинок кубосоми є рідкокристалічними частинками, що самостійно збираються. Вони мають здатність включати гідрофільні і ліпофільні лікарські речовини і демонструють стійку та цілеспрямовану доставку ліків, білків, імунних речовин. Завдяки потенційній специфічності, кубосомальні препарати можуть широко використовуватися як системи цільової доставки ліків у фармацевтиці та у

розробці нових рецептур в косметичці. Оскільки кубосоми отримують на основі біологічно сумісних речовин, то вони також є перспективними системами, технологію отримання яких можна з впевненістю віднести до хімічно чистих зелених технологій.

### 7.2.3 Тверді ліпідні наночастки

Представниками зелених наноконтейнерів є тверді ліпідні наночастинки (ТЛНЧ), які також привертають значну увагу як засоби доставки ліків завдяки своїм унікальним властивостям і потенційним перевагам. Вони забезпечують універсальну та біосумісну платформу для підвищення ефективності терапевтичних засобів. Їхня здатність інкапсулювати широкий спектр ліків, включаючи гідрофільні та гідрофобні сполуки, чутливі біопрепарати, вирішує проблеми, пов'язані з недостатньою розчинністю в тому чи іншому середовищі та стабільністю. Це - субмікронні частинки розміром 50-1000 нм, що складаються з ліпідів, які знаходяться у воді або водному розчині поверхнево-активних речовин. Їх виробництво не вимагає органічних розчинників і не представляє особливої складності. Можна сказати, що просто в наноемульсіях рідкі ліпіди замінюються на тверді. ТЛНЧ сьогодні дуже перспективні. Вони дозволяють попередити швидку деградацію вмісту наночасток, тому є стабільнішою структурою, ніж ліпосоми і наноемульсії [5]. В ході досліджень було показано, що такі сполуки, як коензим Q10 і ретинол, можуть залишатися стабільними в твердих ліпідних наночастках упродовж тривалого часу і проникати в усі шари епідермісу.

А якщо поєднати тверді і рідкі ліпідні наночастинки наночастки, то можна отримувати своєрідний "мікс", який називають наноструктурованими ліпідними носіями (НСЛН), що має широке використання в косметичній галузі.

Тверді ліпідні наночастинки (ТЛН) активно використовуються в космецевтиці з кількох причин. По-перше, вони нетоксичні і повністю біорозкладні. По-друге, завдяки своєму малому розміру, ТЛН добре проникають в шкіру. Крім того, доведено, що ТЛН мають властивості фізичного UV-фільтру, тому можуть бути використані для розробки ефективних

сонцезахисних засобів з мінімальним числом побічних ефектів. Згідно з результатами досліджень *in vivo*, за 4 тижні зволоженість шкіри підвищується на 31% при використанні традиційного крему з додаванням 4% ТЛН. Крім того, тверді ліпідні наночастинки можуть бути успішно використані в якості транспортного засобу для парфумерних продуктів. При включенні аромату в ТЛН парфумерія демонструє більш тривалий ефект.

## 7.3. Наноносії неліпідної природи

### 7.3.1 Дендримери

Це новий клас полімерних матеріалів з деревоподібною структурою діаметром 2-10 нм, які можна віднести до «зелених наноносіїв». тривимірну архітектуру, яка забезпечує високу функціональність поверхні та універсальність. Перша успішна спроба створення та дизайну дендритних структур шляхом органічного синтезу здійснено Vogtle et al. у 1978 році. Першими синтезованими дендримерами були поліамідоаміни (ПАМАМ). Вони також відомі як дендримери зірок. Термін *starburst* є торговою маркою компанії Dow Chemicals. В якості основної молекули використовувався аміак. Термін походить від «дендрон», що грецькою означає дерево.

Дендримери побудовані з початкового атома, наприклад нітрогену, до якого додаються вуглець та інші елементи, а повторювані серії хімічних реакцій забезпечують безпосередньо розгалужену структуру сферичної форми. Коли процес повторюється, наступні шари додаються, і сфера може бути розширена до бажаного розміру. Кінцева структура має форму кулі, макромолекулярна структура та розмір якої схожий на кров, альбумін або гемоглобін.

Дендримери мають три окремі компоненти архітектури а саме: ініціатор, який є ядром, внутрішні шари (покоління), які складається з повторюваних одиниць, радикально сполучених до внутрішнього ядра і структури та приєднані до внутрішніх поколінь зовні.

Генерація дендримерів - це гіперрозгалуження, що йде від центру дендримера до периферії, що створюється до гомоструктурних шарів між

фокусними точками (точки розгалуження). Кількість фокусних точок при переході від ядра до поверхні дендримера різна. Наприклад, дендример, що має п'ять фокусних точок від центру до периферії позначається як дендример 5-го покоління. Основна частина дендримера іноді позначається як генерація «нуль», або у термінології представлений як «G0». Схема зростання розміру дендримера зображена на рис. 7.6.

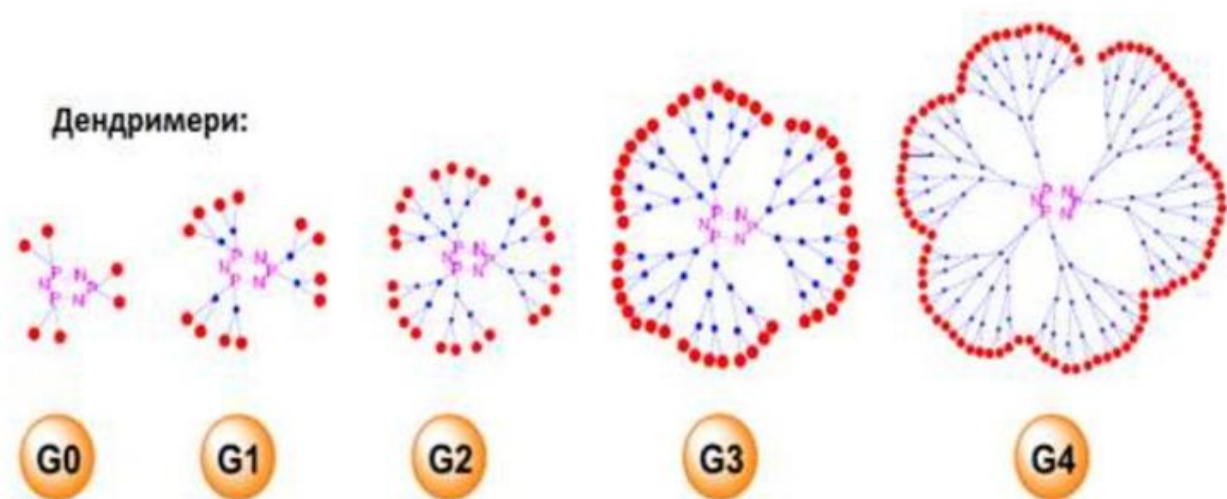


Рисунок 7.6 Схема побудови дендримерів різних генерацій [5].

Лікарські препарати впроваджують в дендримери шляхом кон'югації (електростатичних/ковалентних взаємодій) або інкапсуляції (нековалентними зв'язками) з кінцевими групами дендримеру.

Перший механізм доставки ліків зумовлений розщепленням *in vivo* ковалентних зв'язків між лікарською речовиною та дендримером за наявності ферментів або середовища, необхідного для розриву цього зв'язку. Другий режим введення препарату це вивільнення, яке відбувається при зміні фізичних умов, таких як температура та рН, які не залежать від зовнішніх факторів.

Ковалентний зв'язок лікарських речовин з кінцевими групами дендримерів може можна зробити з деякими хімічними вставками, такими як поліетиленгліколь, п-амінобензойною кислотою тощо. Зв'язки типу амідних або складних ефірів забезпечують стабільність і краще контрольоване вивільнення ліків. Як правило, кон'юговані ліками системи дендримерів демонструють



хорошу терапевтичну дію. При цьому самі препарати, кон'юговані ковалентно, мають покращені показники стабільності до хімічного розкладання [5].

За відсутності ковалентного зв'язку лікарські речовини є просто інкапсульованими в розгалужену структуру дендримеру. Завдяки відкритій природі дендритної архітектури інкапсуляція препарату молекул у розгалуженнях дендримера носить фізичний характер захоплення.

Важливою характеристикою дендримерів є їх біосумісність, коли вона розглядається для медичного застосування. Дендримери, які використовуються у фармацевтиці для доставки ліків, є повністю нетоксичними та неімунотоксичними. Вважається, що потенціал цитотоксичності дендримерів залежить від покоління. Встановлено, що дендримери вищого покоління мають більш високу токсичність, ніж дендримери нижчого покоління. Дендримери з поверхневими аміногрупами мають меншу цитотоксичність, ніж лінійні полімери з амінокінцевими групами [5].

### 7.3.2 Циклодекстрини

Циклодекстрини (ЦД) — молекули природного походження — було відкрито 1891 р. французьким фармацевтом Антуаном Віллерсом, хоча таку назву вони одержали дещо пізніше. Вчений досліджував дію ферментів на різноманітні вуглеводи, зокрема на процес бродіння картопляного крохмалю в присутності бактерій *Bacillus amylobacter*, й встановив, що отримані ним білі кристали мали слабкий солодкуватий смак, а також високий ступінь оптичної активності, яка була набагато вищою за ту, що спостерігалася для більшості відомих на той час декстринів, сформованих під дією масляного бродіння. Розчинність у воді нових кристалів була низькою, але зростала з підвищенням температури. За різних умов експерименту було одержано два види кристалів — альфа-декстрин та бета-декстрин. Однак найбільший внесок у дослідження циклодекстринів зробив австрійський хімік і бактеріолог Франц Шардингер у 1903–1911 рр. На його честь циклодекстрини тривалий час навіть носили назву «декстрини Шардингера».

Незважаючи на те що про циклодекстрини відомо понад 120 років, широко застосовувати їх у харчовій та фармацевтичній галузі почали лише у 80-х роках минулого століття, коли було налагоджено виробництво в промислових масштабах трьох незаміщених  $\alpha$ -,  $\beta$ - і  $\gamma$ -циклодекстринів. Ці речовини «особливої чистоти» вдалося одержати у 1984 р., після чого прийшло визнання й зріс попит на них, що знайшло своє відображення у значній кількості патентів та даних наукової літератури з їхнього вивчення та використання. Найбільш відомим серед усіх циклодекстринів є  $\beta$ -циклодекстрин, дозволений FDA до використання у харчовій промисловості як добавка-емульгатор з маркуванням E459.

Виробництво циклодекстринів — порівняно новий напрям біотехнології, який активно розвивається. Біохімічний синтез циклічних олігомерів глюкози, а саме циклодекстринів, здійснюють з крохмалю виключно за допомогою мікробного ферменту циклодекстринглюканотрансферази (ЦГТази) (рис. 7. 7). У складі циклодекстринів залишки D-(+)-глюкопіранози поєднані в макроцикли.

Існує три основних типи циклодекстринів, які різняться за кількістю залишків глюкози:  $\alpha$ -циклодекстрин,  $\beta$ -циклодекстрин та  $\gamma$ -циклодекстрин, що містять відповідно 6, 7 та 8 глюкопіранозних ланок у молекулі (рис.7.8).

Найхарактернішою особливістю цих сполук є їхня здатність утворювати комплекси включення з різними молекулами за допомогою взаємодій «господар-гість». У літературі добре відомо й широко повідомляється, що циклодекстрини та їх похідні мають широкий спектр практичних застосувань, включаючи фармацію, медицину, харчові продукти, косметику, туалетні приналежності, каталіз, хроматографію, біотехнологію, нанотехнологію та текстильну промисловість. Циклодекстрини також є об'єктом численних фундаментальних досліджень.

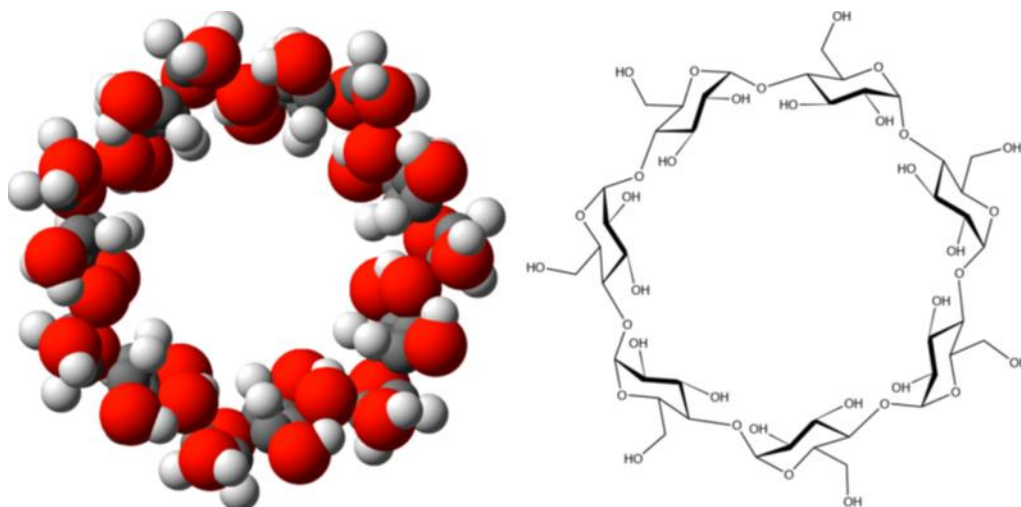


Рисунок 7.7 Молекулярна та структурна форма молекули циклодекстрину

I

Циклодекстрини хімічно та фізично стабільні, і вони зазнають тих же реакцій, що й інші вуглеводи. Гідроксильні групи циклодекстрину можуть бути заміщені, щоб змінити розчинність циклодекстрину у воді та інших розчинниках, а також змінити силу зв'язування між циклодекстрином і гостьовою сполукою.

Циклодекстрини є кільцевими молекулами, тому мають гідрофобну порожнину та гідрофільну зовнішність. Гідрофобність порожнини дозволяє циклодекстрину зв'язуватися з неполярними органічними молекулами або частинами органічних молекул з утворенням комплексів включення. Також можлива взаємодія деяких органічних молекул і деяких неорганічних солей з гідроксильними групами циклодекстринів.

Ці порожнисті молекули у формі зрізаного конуса, що складаються з кількох одиниць глюкози, ковалентно з'єднаних між собою атомами кисню, утримуються за допомогою водневого зв'язку між вторинними гідроксильними групами на сусідніх одиницях на ширшому краю порожнини.

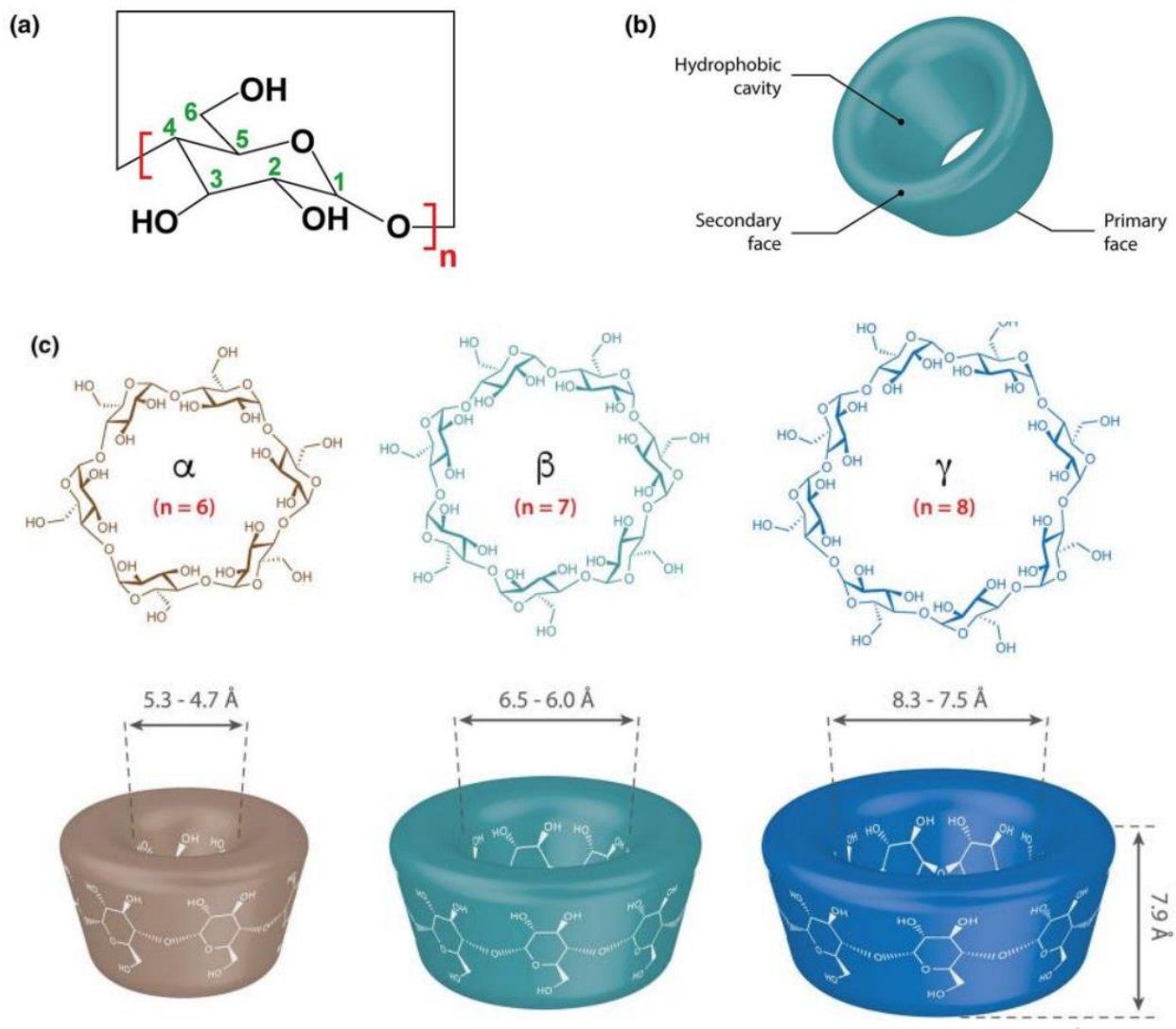


Рисунок 7.8. Схематичне зображення: а) загальної хімічної структури; б) тривимірної структури циклодекстринів ; с) хімічної структури та розмірів для  $\alpha$ -,  $\beta$ - і  $\gamma$ -циклодекстрину ( $n=6, 7$  і  $8$  відповідно) [7]

Найбільш характерною особливістю молекул циклодекстринів є їх здатність утворювати сполуки включення з різними речовинами через взаємодії «господар-гість».

«Господар-гість» хімія — це розділ надмолекулярної хімії, який займається утворенням агрегатних структур та їх властивостями (рис.7.9).

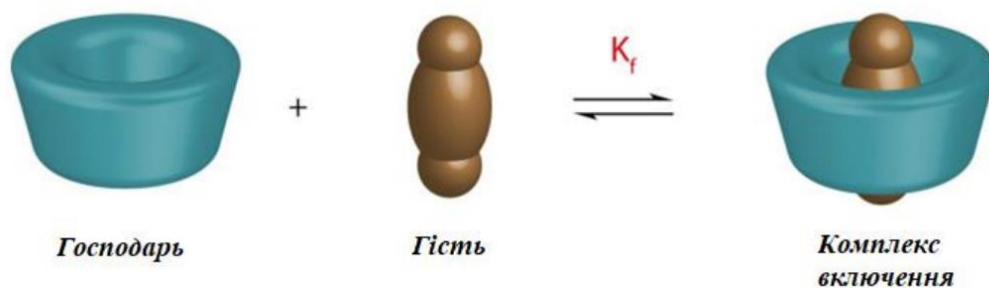


Рисунок 7.9 Схематичне зображення явищ включення між молекулою циклодекстрину (господар) і розчиненою речовиною (гість) для утворення комплексу розчинена речовина-циклодекстрин [7]

Комплекс утримується однією або комбінацією сил, включаючи: водневий зв'язок, іон-диполь, іон-іон,  $\pi$ - $\pi$ , Ван-дер-Ваальса та гідрофобні взаємодії. Хазяїн, як правило, має місця зв'язування, які сходяться в комплексі. Гості можуть бути іонними або нейтральними і можуть включати іони металів, іони амонію, карбонові кислоти, похідні амінокислот та багато інших. Існує багато різних типів взаємодії «господар-гість» з різними топологіями мережі, наприклад метал -органічні каркаси або цеоліти з невеликими молекулами, або синтетичні циклічні сполуки, що містять порожнину [7].

Також комплекси можуть утворюватися з різною стехіометрією компонентів (рис.7.10).

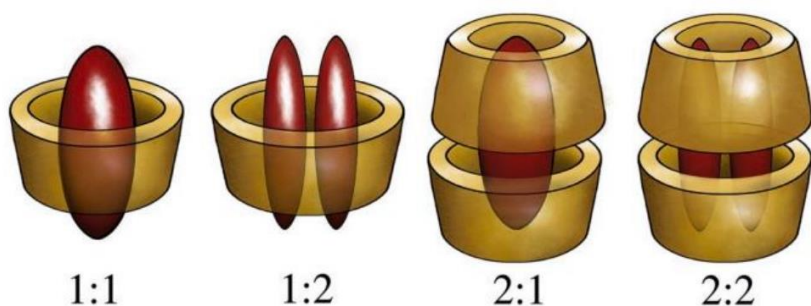


Рисунок 7.10 Схематичні зображення для комплексів з різною стехіометрією циклодекстрину та одного/двох субстратів

При використанні циклодекстринів у фармацевтичній галузі за «гостьові» молекули найчастіше слугують молекули важливих біологічно активних

речовин, які потребують захисту від окиснення, гідролізу, ферментативної деструкції надмірної гігроскопічності тощо, тому циклодекстрини набули

широкого застосування у фармації. Дуже важливими властивостями циклодекстринового «бублика», як жартівливо іноді називають цю структуру хіміки, є здатність підвищувати розчинність тих препаратів, що важко розчиняються у воді, а також посилювати проникнення ліків крізь біологічні мембрани. Крім того, при комплексоутворенні відбуваються маскуванню неприємного запаху та смаку, зміна агрегатного стану, підвищення фармакологічної активності, збільшення тривалості терапевтичної дії, а також зменшення кількості небажаних побічних ефектів лікарських засобів. Не дивно, що такі комплекси мають неабиякі перспективи подальшого застосування у фармації.

Нині синтезують велику кількість різноманітних модифікацій циклодекстринів, але беззаперечним лідером серед них за обсягом виробництва є  $\beta$ -циклодекстрин. Пов'язано це з тим, що саме  $\beta$ -форма має цілу низку переваг порівняно з іншими формами. По-перше, розміри порожнини у цій формі більшою мірою відповідають розмірам молекул тих речовин, що підлягають включенню до комплексу. По-друге,  $\beta$ -форма має найвищу температуру розкладу, що є важливим для вивчення речовин, які мають бути включеними. По-третє, у  $\beta$ -декстрину розчинність є порівняно низькою, але саме ця обставина визначає стійкість включених сполук до кисню повітря. Таким чином,  $\beta$ -циклодекстринові комплекси мають найбільші терміни зберігання.

Модифіковані циклодекстрини використовують у фармацевтичній галузі: для збільшення розчинності лікарських засобів (інтраконазол, гідрокортизон тощо), підвищення їхньої стабільності (міконазол, гліборнурид тощо), для зменшення подразнень (піроксикам) тощо.

Також відомо про використання модифікованих циклодекстринів у композиції з поверхнево-активними речовинами з метою створення стійких пролонгованих лікарських форм для парентерального, ентерального та трансдермального застосування.

Багато даних літератури присвячено вивченню солубілізації лікарських речовин з комплексом  $\beta$ -циклодекстрину та його похідних. Наприклад, включення до комплексу  $\beta$ -циклодекстрину індометацину підвищує розчинність останнього. У процесі комплексоутворення з  $\beta$ -циклодекстрином підвищується гідрофільність низки стероїдних сполук.

При вивченні властивостей комплексу  $\beta$ -циклодекстрину з лікарськими речовинами *in vitro* методом діалізу через напівпроникну мембрану встановлено факт підвищення їхньої розчинності, що сприяє збільшенню біодоступності препарату.

Протизапальна активність гідрокортизону ацетату в комплексі включення з  $\beta$ -циклодекстрином, як встановлено в досліджах *in vivo*, підвищується в 4 рази.

Завдячуючи своїм незвичайним властивостям, циклодекстрини широко застосовують не лише у фармацевтиці, але й у харчовій промисловості, біотехнології, аналітичній хімії, косметичі, процесах очищення води і навіть у видобуванні нафти.

Так, зокрема, фруктові та овочеві соки обробляють циклодекстринами для того, аби позбутися сполучень, що створюють коричневий колір напою. Соки з винограду, персиків та селери після обробки похідним циклодекстринів, що не розчиняється у воді, тривалий час не темнішають при зберіганні. Циклодекстрини здатні стабілізувати різноманітні суміші й зменшувати небажані аромати. При виробництві шоколадних мас використання циклодекстринів знижує в'язкість продукту й сприяє заощадженню какао. З метою збільшення терміну зберігання харчову добавку E459 використовують при виготовленні печива, бісквітів тощо.

Цікаво зазначити, що циклодекстрини мають реальну перспективу стати вже не допоміжними, а повноцінними активними речовинами у лікарських засобах, призначених для боротьби з атеросклерозом. Свідченням цьому є результати наукових досліджень, проведених групою вчених з університету у Бонні (Німеччина). Ними було виявлено, що циклодекстрин розріджує холестеринові кристали, одночасно знижуючи рівень запалення й стимулюючи перехід холестерину з крові до печінки [8].

Отже, не виключено, що в недалекому майбутньому циклодекстрини самотійно або у комплексі з іншими антисклеротичними речовинами увійдуть до повсякденної медичної практики.



### 7.3.3. Наноемульсії Пікерінга

Одним із видів наноносіїв, які здатні до переносу та адресної доставки ліків є наноемульсії Пікерінга. Емульсії – це двофазні системи, в яких одна фаза створює дисперсійне середовище, а інша фаза розподіляється у вигляді дрібних частинок. У цих колоїдних суспензіях стабілізація досягається не органічними поверхнево-активними речовинами і полімерами, а за допомогою тільки твердих частинок. Першими ідентифікували та описали подібні емульсії на початку 20 століття Рамсен і Пікерінг. У класичних емульсіях стабільність системи забезпечується адсорбцією амфіфільних сполук, які модифікують властивості поверхні двох фаз. В емульсіях Пікерінга поглинання твердих частинок на межі розділу між рідинами має утворювати перешкоду для обмеження злиття (коалесценції) між краплинами однієї із фаз. Тверді частинки можуть адсорбуватися на межі розділу між олією і водою лише при частковому змочуванні обома фазами, тобто за рахунок подвійної змочуваності. Їх адсорбція призводить до зменшення енергії на межі поверхні олія–вода.

На основі відносної змочуваності частинок емульсії Пікерінга класифікують на два типи: олія у воді (O/W) емульсії, які стабілізовані гідрофільними частинками; і емульсії вода-в-олії (W/O), які стабілізовані гідрофобними частинками, рис. 7.11.

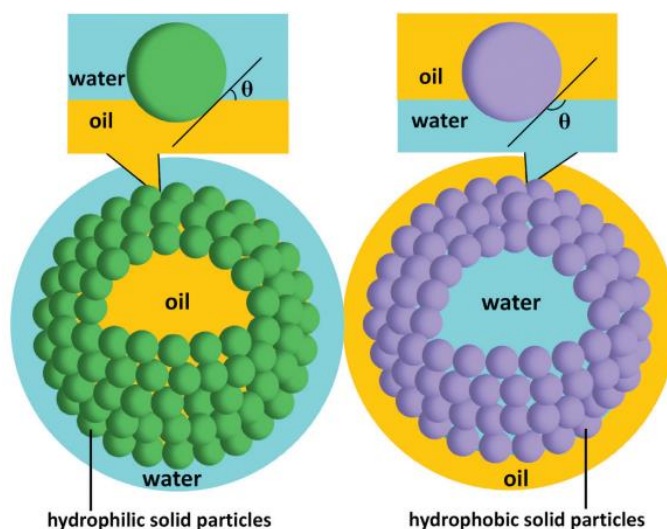


Рисунок 7.11 Схематичне зображення утворення емульсії Пікерінга бажаного типу та відповідного трифазного контактного кута [9].



Незважаючи на переваги (наприклад, більш висока стабільність і менша токсичність) твердих частинок порівняно з емульсіями на основі поверхнево-активних речовин, кількість досліджень таких емульсій Пікерінга значно зросла в останні роки через потенційну цінність цих емульсій для різних нових застосувань, зокрема в харчовій промисловості, виробництві косметичних продуктів та лікарських форм у фармацевтиці.

Першими емульсіями були композиції з використання наночастинок таких, як графен. Але з огляду на сучасний напрямок, який потребує інших підходів, в тому числі і зелених технологій з'явилися розробки емульсій Пікерінга з використанням в якості стабілізаторів наночастинок, взятих із природи, а саме глини, полісахаридів, хітозану, білків, желатини, целюлози та ін.

Іншим напрямком при виготовленні емульсій Пікерінга є використання в якості стабілізаторів неметалевих неорганічних оксидних частинок (оксидів  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ); частинок з магнітними властивостями.

Тверді частинки повинні бути частково змочені обома рідинами та ефективно стабілізувати емульсію, інакше вони будуть повністю дисперговані в одній фазі і не здатні отримати стійку емульсію. Гідрофільні частинки з кутом змочування  $< 90^\circ$  сприяють утворенню емульсій олія/вода (O/B), оскільки більшість з них змочується водною фазою. І навпаки, гідрофобні частинки з кутом змочування  $>90^\circ$  утворюють емульсії вода/олія (W/O), оскільки більше частинок змочується олійною фазою.

Визнано, що для більш ефективного міжфазного упакування частинок, що є ключовим фактором утворення емульсій Пікерінга, тверді частинки повинні мати певний ступінь амфіфільності (тобто здатність частково змочуватися водною та масляною фазами одночасно), таким чином демонструючи контактний кут на межі вода-олія близько  $90^\circ$ . Однак більшість оксидів є внутрішньо гідрофільними і вони майже не локалізуються на межі розділу олія–вода. Тому неорганічні частинки зазвичай попередньо обробляють амфіфільними молекулами, такими як алкілсилани[10], щоб збалансувати поверхневу змочуваність і покращити емульгуючі властивості. Однак функціоналізація поверхні частинок зазвичай призводить до збільшення витрат і часу на обробку та викликає проблеми з навколишнім середовищем. Як альтернатива функціоналізації *ex situ* використовують поверхневу активацію частинок оксиду

in situ слідовими кількостями амфифільних модифікаторів, таких як аніонні та катіонні поверхнево-активні речовини [10]. Так, відома емульсійна система Pickering, виготовлена з використанням харчової рослинної олії та стабілізована додаванням чистих частинок ZnO. Схема утворення цієї емульсії Пікерінга показана на рис. 7.12.

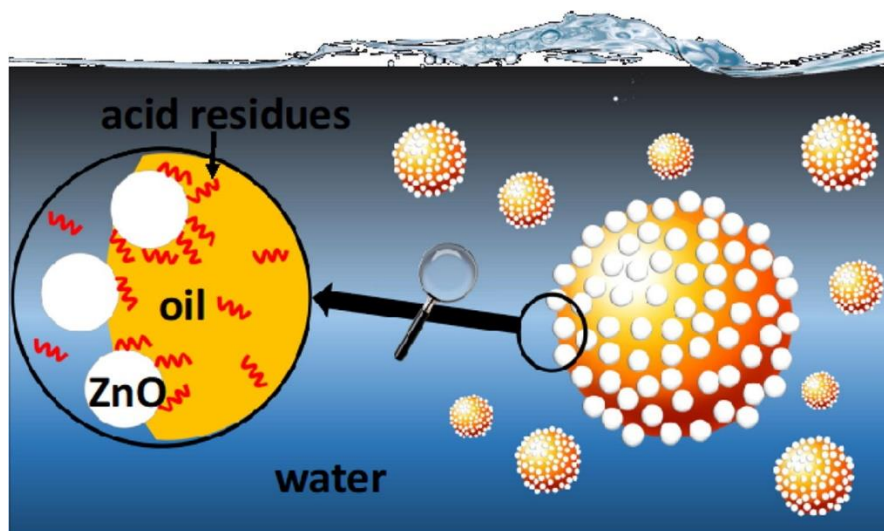


Рисунок 7.12. Схема утворення емульсії Пікерінга на основі харчової рослинної олії та частинок ZnO [10].

В якості стабілізаторів емульсій Піккерінга можуть виступати також нанокристали ліків, утворюючи т.зв. «нанокристалічні самостабілізуючі емульсії Пікерінга». Причому така система містить лише ліки, олію та водні фази без гетерогенних наночастинок (НЧ), що призводить до значного покращення навантаження та безпеки препарату[9].

Останні розробки в області емульсій Пікерінга присвячені використанню частинок-стабілізаторів рослинного походження, таких як різноманітні варіанти на основні целюлози, частинок листя, нанofібрил регенованої целюлози (після обробки фосфорною кислотою), нанокристалів целюлози, гранул крохмалю, наночастинок білка кіноа, частинок мікрогелю арахісу, кристалів куркуміну та кверцетину, частинок кави та ін. Оскільки емульсії Пікерінга з використанням природних матеріалів біорозкладні, біосумісні, легкодоступні та значно дешевші за інші аналоги, то вони повністю відповідають напрямку зелених технологій.

## Висновки

Сучасний розвиток фармацевтичної галузі у питанні створення лікувальних форм базується на використанні наноносіїв лікувальних інгредієнтів, які дозволяють раціонально дозувати, підтримувати необхідну та безпечну концентрацію хімічно активних речовин в організмі людини, а також забезпечувати адресну доставку ліків, що значно підвищує рівень та якість процесу лікування.

В цьому процесі важливою складовою є наноносії, які поряд з основним призначенням щодо ефективної реалізації адресної доставки та вивільнення лікувального інгредієнта, повинні бути екологічно безпечними, а отже відповідати принципам зеленої хімії.

Найбільш широко використовуваними наноносіями є ліпідні, які створені на відповідній основі, оскільки ліпіди є біологічно спорідненими до людини сполуками. Серед ліпідних основними є ліпосоми, тверді ліпідні наноносії та кубосоми.

Поряд із ліпідними наноносіями є ряд наноносіїв, які створені на інших основах рослинного походження та ін. безпечних субстанціях, такі, як циклодекстрини, дендримери, емульсії Пікерінга.

## Контрольні запитання

1. Що розуміють під терміном «доставка ліків» ?
2. Назвіть наноструктури, які використовуються в системах доставки ліків.
3. Чим відрізняються емульсії Пікерінга від ліпосом?
4. Яка сировина використовується для виготовлення ліпосом?
5. Що таке циклодекстрини та вкажіть області їх використання?
6. Які циклодекстрини бувають, чим відрізняються?
7. В чому особливості структури дендримерів? Які хімічні сполуки використовуються для їх отримання?
8. Опишіть будову та структуру кубосом. В чому відмінність кубосом від ліпосом?
9. В чому особливості структури молекул ліпідів? Що означає термін біполярність?
10. Яку роль ліпіди відіграють в організмі людини?

## Література

1. Kim J.-S. Liposomal drug delivery system [Electronic resource]/Jin-Seok Kim //Journal of Pharmaceutical Investigation. – 2016. – doi 10.1007/s40005-016-0260-149 (date of access: 11.05.2016)
2. Alavi M. Application of Various Types of Liposomes in Drug Delivery Systems. /M.Alavi et. al. //Adv Pharm Bull.– 2017. – Vol.7, no1. – P.3-9. <https://doi:10.15171/apb.2017.002> . (date of access: 22.02.2017).
3. Divekar S.R. Cubosomes – an advanced drug delivery system – a review/ S. . Divekar, V. R. Vaidya //World Journal of Pharmaceutical Research. –2019.– Volume 8, no.12. – P. 1570-1581. DOI: 10.20959/wjpr201912-16197 . (date of access: 30.10.2019).
4. Barriga Hanna M. G. Cubosomes: The Next Generation of Smart Lipid Nanoparticles? / Hanna M. G. Barriga et.al // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. – Vol. 57, no.2. – P. 2–23 <https://doi.org/10.1002/anie.201804067> (date of access: 21.06.2018).
5. Vishal J. Lingayat Solid Lipid Nanoparticles: A Review / Lingayat Vishal J. //Nanoscience and Nanotechnology Research, . – 2017. – Vol.4, no. 2. –P. 67-72 DOI:10.12691/nnr-4-2-5 (date of access: 11.05.2017).
6. Yousefi M. Dendrymers as efficient nanocarriers for the protection and delivery of bioactive phytochemicals [Electronic resource]/M. Yousefi , A. Narmani and S.M. Jafari // Advances in Colloid and Interface Science. –2020. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102125> 5 (date of access: 20.02.2020).
7. Crini G. (2018). Cyclodextrins, from molecules to applications [Electronic resource]/Crini G. et.al// Environmental Chemistry Letters- –2018. <https://doi:10.1007/s10311-018-0763-2> (date of access: 01.06.2018)
8. Morrison P.W.J. Cyclodextrin-Mediated Enhancement of Riboflavin Solubility and Corneal Permeability /P.W.J. Morrison et.al.// Molecular Pharmaceutics. – 2013. – Vol. 10, no 2. – P. 756-762. <https://doi.org/10.1021/mp3005963> (date of access: 07.01.2013)
9. .Frelichowska J. Topical delivery of lipophilic drugs from o/w Pickering emulsions / J. Frelichowska et.al. //International Journal of Pharmaceutics.– 2009.– Vol.371. – P. 56–63 doi:10.1016/j.ijpharm.2008.12.017 (date of access: 24.12.2008).
10. Cionti C. One-step, highly stable Pickering emulsions stabilized by ZnO: tuning emulsion stability by in situ functionalization / C. Cionti et.al. // Journal of Colloid and Interface Science. – 2022. –.Vol. 628, Part A. – P.82-89 <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.07.129> (date of access: 15.12.2022)

# ТЕМА 8

## ПРИНЦИПИ

### ЗЕЛЕНОЇ ХІМІЇ У

### ВИРОБНИЦТВІ

### ПОЛІМЕРІВ



|                                                                                                               |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 8.1 Запобігання утворенню відходів, не залишаючи відходів для обробки чи очищення                             | 226 |
| 8.2 Дизайн безпечніших хімікатів і продуктів                                                                  | 228 |
| 8.3 Розробка та проектування синтезів не токсичних для людини та навколишнього середовища                     | 230 |
| 8.4 Використання відновлюваної сировини                                                                       | 232 |
| 8.5 Використання каталізаторів, а не стехіометричних реагентів                                                | 234 |
| 8.6 Уникнення хімічних похідних                                                                               | 236 |
| 8.7 Максимізація атомної економії                                                                             | 236 |
| 8.8 Використання безпечніших розчинників та умов реакції                                                      | 238 |
| 8.9 Підвищення енергоефективності                                                                             | 240 |
| 8.10 Розробка хімічних речовин та продуктів, що володіють здатністю розкладу з утворенням нешкідливих речовин | 242 |
| 8.11 Запобігання забруднення побічними продуктами                                                             | 244 |
| 8.12 Мінімізація ймовірності хімічних аварій, вибухів, пожеж та викидів в навколишнє середовище               | 246 |
| Контрольні запитання                                                                                          | 247 |
| Література                                                                                                    | 248 |

## ТЕМА 8 ПРИНЦИПИ ЗЕЛЕНОЇ ХІМІЇ У ВИРОБНИЦТВІ ПОЛІМЕРІВ

### Лекції 14-15

#### 8.1 Запобігання утворенню відходів, не залишаючи відходів для обробки чи очищення

Відходи у виробництві полімерів виникають з трьох джерел: залишкових мономерів за рахунок неповної реакції перетворення; не витрачені в ході реакції відходи від хімікатів (наприклад розчинники та суспендуючі агенти); а також нерегламентовані компоненти, що генеруються внаслідок неконтрольованих умов. Залишкові мономерні особливо проблематичні, оскільки вони мають типово небезпечну природу, а тому є токсичними для здоров'я людини.

Такі залишкові мономерні класифікуються на дві категорії: полімери, що утворилися хімічними або фізичними методами. До залишкових полімерів першої категорії відносяться реакції отримання додаткового полімеру або виробництва нетоксичних сполук, в тому числі, що легко видаляються. До залишкових полімерів другого типу відносяться залишки мономеру, утворені з полімеру випаровуванням, екстракцією розчинником або за допомогою іонообмінної смоли [1].

Екстракція залишкового мономеру за допомогою надкритичного вуглекислого газу дає кращу продуктивність ніж методи очистки парою [1].

Існують способи забезпечення в полімеризації максимально високої витрати мономеру. Прикладом є формування полі(стирольного) (PS) латексу за допомогою ультразвукової ініціації. Наявність ультразвукового опромінення призводить до підвищення швидкості полімеризації. Молекулярна маса полімерного латексу, отриманого цим способом, є вищою, ніж виготовленого за традиційною технологією, вища конверсія мономеру та його нижчий залишковий вміст у кінцевому полімерному продукті [2]. Доопрацювання схеми реакції

шляхом зміни деяких компонентів (наприклад, типу ініціатора) також може дати багатообіцяючі результати [3].

Подібним чином оптимізація умов процесу може призвести до значних покращень рівня залишкових мономерів, як показано для емульсійної полімеризації вінілацетату (VAc) [3].

Вибір найкращої методики видалення залишкового мономера дуже залежить від конкретного випадку кожного методу полімеризації. *Однак є один головний принцип, який керує вибором методів видалення залишкового мономера, який полягає в тому, що використовуваний метод не повинен впливати на кінцеві властивості полімерного продукту.*

Полімеризація в розчині є широко розповсюдженою технікою полімеризації, яка використовує розчинник як середовище полімеризації. Часто полімеризації в розчині надають перевагу за рахунок надмірної об'ємної полімеризації через в'язкість і теплопередачу. Один істотний недолік рішення полімеризації – це видалення розчинника з полімеру, для чого можуть знадобитися енергоємні методи, такі як дистиляція. Однак не всі види полімеризації можна практично проводити в середовищі без розчинників. Тому сучасні дослідження спрямовані на отримання полімерів в альтернативних, безпечніших розчинниках або за допомогою інших методів полімеризації.

Питання матеріалів, що не відповідають стандартним вимогам, стосується багатьох галузей. У полімерній промисловості виробництво неспецифічних матеріалів є типовим. В'язкий характер високомолекулярного полімеру і типово екзотермічна природа реакції робить процес полімеризації схильним до перепадів температури. Це може впливати на молекулярну масу полімеру та призводити до розгалуження, зшивання і, зрештою, утворення гелю. У деяких випадках присутність гелю у зшитому матеріалі може мати шкідливий вплив на властивості продукту. Забезпечення належного змішування, відведення тепла та методи керування процесом в таких випадках можуть бути корисним.

Крім того, нестандартний матеріал може бути результатом наявності домішок, знайдених, наприклад, у подачі потоку мономера. Домішки, які поглинають радикали у вільних радикалах полімеризації можуть мати значний вплив на кінцевий продукт. Слід також враховувати, що погані партії часто змішуються з хорошими. Нарешті, останні досягнення в методах полімеризації,

наприклад контрольована радикальна полімеризація (CRP), служать для стримування утворення небажаних сполук, а також сприяють чудовому мікроструктурному контролю [1].

Як можна зробити висновок з наведеного вище обговорення, немає єдиного рішення для мінімізації відходів виробництва в процесах полімеризації. Часто слід розглядати поєднання кількох кроків. Ці кроки включають заходи, вжиті для зменшення використання розчинників або їх повна заміна, впровадження каталізу для покращення виходу полімеру, а також забезпечення запобігання, або зменшення утворення залишкового мономеру. Використання альтернативних методів може відігравати значну роль у зменшенні відходів при збереженні високоякісних властивостей кінцевого продукту.

## 8.2 Дизайн безпечніших хімікатів і продуктів

Хімічні продукти, щоб бути повністю ефективними, повинні мати невелику токсичність або бути повністю нетоксичними.

Як правило, кінцеві полімерні продукти безпечніші та нетоксичні, ніж їх вихідні складові (наприклад, мономери, розчинники). Однак при розкладі або спалюванні, їх деградовані компоненти можуть мати серйозні наслідки для навколишнього середовища. Можливе неповне перетворення вихідних матеріалів у залишкових мономерах в продукті, які після вивільнення, також є досить шкідливими. Крім того, для модифікації полімерів часто використовуються різноманітні функціональні добавки (антипірени, антиоксиданти, розчинники, електростатики, стабілізатори, пігменти, пластифікатори), які також можуть становити екологічні ризики [1].

Розчинники є основною сировиною для промисловості з виготовлення полімерів і складають значну частку утворених небезпечних відходів. Застосовувані в конденсаційній полімеризації леткі органічні сполуки (ЛОС) такі як N-метилпіролідон, N,N0 -диметилацетамід, N,N0 -диметилформамід, піридин і хлоровані розчинники, призводять до підвищеної забрудненості повітря. Більшість з них є легкозаймистими токсичними речовинами [1].



Враховуючи їх шкідливість сьогодні запропоновані альтернативні розчинники, серед яких монотерпени (MT), іонні рідини (IL) і надкритичні рідини (головним чином, надкритичний вуглекислий газ) [4].

Інша складова полімерних виробів це функціональні наповнювачі, які використовуються для модифікації механічних та термічних властивостей. З цією метою широко використовуються синтетичні наповнювачі, такі як кремнезем, діоксид титану, карбонат кальцію, скло волокно та вуглецеве волокно. Існує тенденція до збільшення використання природних наповнювачів, таких як глина, натуральна волокна (наприклад, целюлоза, коноплі, льон, кенаф, деревина), крохмаль. Є приклади використання соснового борошна, натурального джутового волокна, волокна цукрової тростини, целюлозні волокна і кенаф біоволокна [1].

Цікавий підклас наповнювачів, нанонаповнювачів, — це матеріали, що мають принаймні один вимір у нанометровому діапазоні. Завдяки високому співвідношенню сторін і високій площі поверхні, навіть низькі навантаження цих наноматеріалів надзвичайно сильно змінюють властивості полімеру. Проте невідомо як нанорозмірні компоненти можуть вплинути на довкілля та здоров'я людини. Принаймні один із них, нанокристалів целюлози, було схвалено як екологічно безпечний. Вважають, що пластифікатори (добавки для гнучкості і технологічності), як правило, нелеткі матеріали з низькою молекулярною масою, а отже, можуть вимиватися з полімерного продукту. Фталати, які є дієфірами 1,2-бензолдикарбонової кислоти (фталева кислота), є найпоширенішим класом пластифікаторів, що використовується в промисловості. Інші включають бензоати, тартрати, хлоровані вуглеводні, фосфати та ін.

Іншими токсичними добавками, що використовуються в пластмасі, це бісфенол А та полібромовані дифенілові ефіри (PBDE). Бісфенол А використовується в різних полімерних виробках, переважно як у полікарбонатних пластиках, що використовуються для дитячих пляшечок та інших контейнерів [5]. PBDE є вогнезахисними хімічними речовинами, які використовуються в багатьох термопластах. Дослідженнями показано, що вплив бісфенолу А та PBDE викликає вплив на ендокринну репродуктивну функції людини, у випадку більшого відсотка накопичення можуть призвести до онкологічного захворювання.

Іншим класом високотоксичних хімічних речовин, які використовуються для зшивання полімерів, є реакційноздатні сполуки, що містять ізоціанат та широко використовуються у виробництві поліуретану [6].

Токсичні ізоціанатні компонент замінюють, такими як, наприклад біс-пропаргілсукцинат. Крім того, застосовують менш токсичні шляхи синтезу полімерів без ізоціанатів.

Логічним підходом була заміна токсичних сполук пластифікаторів на матеріал з вищою молекулярною масою, наприклад соєву олію, епоксидовані тригліцериди з рослинні олії, поліоли (наприклад, гліцерин, сорбіт і ксиліт), моносахариди (наприклад, маноза, глюкоза, фруктоза, і сахароза), амінокислоти, насичені жирні кислоти [7].

### 8.3 Розробка та проектування синтезів не токсичних для людини та навколишнього середовища

Перетворення одного або кількох мономерів у кінцевий полімерний продукт часто включає ряд додаткових компонентів для сприяння синтезу або для модифікації властивостей фінального продукту. Отже, менш токсичний синтез полімеру передбачає або альтернативну технологію обробки або заміну токсичних вихідних матеріалів.

Небезпека впливу мономерів існує під час синтезу полімеру на робочому місці, але може також існувати в продукті у разі неповного перетворення, де залишається не використаним мономер.

Полімери на біологічній основі, такі як полімери з целюлози та лігноцелюлозних матеріалів, є менш продуктивними у порівнянні з тими, що отримані з мономерів на основі нафти, особливо з точки зору здатності до термічної обробки. Відносна складність перетворення біомаси в пластмаси полягає у жорсткій основі целюлози.

Похідні целюлози є привабливими біоматеріалами, серед яких найпоширенішими є нітроцелюлоза (NC) і ацетати целюлози (CA). Багато останніх досліджень зосереджено на CA, головним чином тому, що він виробляється у великих кількостях.

Іншим класом є лігноцелюлозний матеріал, є переважно біомаса деревини, яку можна переробити на пластик. Однак, лігноцелюлозні матеріали не можуть легко текти, а методи для їх обробки обмежено. Бензильована деревина (BzW) є однією із найпоширеніших зовнішньо пластифікованих лігноцелюлозних матеріалів із достатніми характеристиками .

Полі(молочна кислота) (PLA) є іншим класом біологічних полімерів з високою біосумісністю. Широке застосування PLA було в біомедичній галузі та досягнуто останніми десятиліттями більшості удосконалень у її синтезу було. PLA використовується в широкому діапазоні таких застосувань, як пакувальні матеріали, пластикові пакети [8].

Біорозкладаний полі(карбонат), отриманий полімеризацією шестичленних циклічних карбонатів, є ще одним цікавим класом полімерів, які можна використовувати для виробництва термопластів. Ці полімери є широко використовуваними в медицині, наприклад, у виробництві шовних матеріалів, системи доставки ліків, імплантатів та тканинній інженерії [9].

Перспективним є перетворення крохмалю в екологічно безпечні мономери (поліоли )за допомогою каталітичного відновлення.

Гліцерин, який можна отримати з різних джерел, наприклад як виробництва біодизеля, є цікавим джерелом для виробництва полі(гліцерину). Існує велика різноманітність поліуретанових матеріалів, що виготовляється з різних видів рослинної олії. Ці поліуретани мають порівнянну або навіть кращу продуктивність ніж деякі полімери на основі корисних копалин [10].

Наприклад, токсичні поверхнево-активні речовини для емульсійної полімеризації, такі як нонілфенол етоксилатів (NPEO), замінено на менш токсичний жирний етоксилат спирту (FAEO)[11], маннуронатні фрагменти, отримані з альгінатів (похідні жирних вуглеводневих ланцюгів рослинного походження) та ПАР на основі ліпопептидів [12].

Поширеними добавками є антипірени, особливо в промисловості пластмас, серед яких два значущих класи - галогенорганічні та фосфорорганічні сполуки [13]. Проте вони складають серйозні ризики для здоров'я. Запропоновано нетоксичний антипірен - винна кислота, побічний продукт виноробної промисловості, який може бути використаним в синтезі полімерів.

## 8.4 Використання відновлюваної сировини

Викопні види копалин протягом останніх декількох десятиліть були сировиною для багатьох промислових процесів. Проте сьогодні вважається, що цей ресурс вичерпний і має бути замінений на відновлювані ресурси, такі як залишки сільськогосподарської діяльності.

Використання поновлюваних мономерів може бути привабливим завдяки їх великій кількості, наявності гетероатомів в структурі макромолекул і в багатьох випадках низькій вартості. Проблеми можуть виникнути через часту необхідність усунення надлишкової гетероатомної функціональності у цих мономерах і в деяких випадках високої вартості. Також з біологічних джерел часто важко досягнути високої чистоти мономерів і тому виробництво високомолекулярних полімерів може бути утрудненим.

Гандіні запропоновано класифікацію поновлюваних мономерів з наступних вихідних матеріалів :

- рослинні олії: соєва олія, рицинова олія, пальмова олія, рапсова олія, лляне масло, тунгова олія та ін.
- фрагменти лігніну: целюлоза, хітин, хітозан, крохмаль, молочна кислота та ін.
- цукрів;
- каніфоль: смоляні кислоти
- гліцерин
- фурани: фурфурол, фурфуриловий спирт
- дубильні речовини
- суберин
- терпени:  $\alpha$ -пінен,  $\beta$ -пінен, лімонен
- інші: лимонна кислота, винна кислота, вуглекислий газ.

Молочна кислота є продуктом бродіння D-глюкози, зазвичай отримують із кукурудзи або цукрової сировини. Молочна кислота термічно і каталітично перетворюється в її циклічні димер і лактид. Після цього лактид може піддаватися полімеризації з розкриттям кільця з утворенням PLA (полі(лактид)), який знайшов обширне застосування в пакувальній та волоконній промисловості [8].

Рослинні олії, такі як соєва олія, пальмова олія та рапсова олія, є одними з найважливіших відновлюваних видів сировини для хімічної промисловості. Рослинні олії складаються з широкого переліку жирних кислот (тригліцеридів) і є зазвичай рідинами при кімнатній температурі. На їх фізичні та хімічні властивості сильно впливає стереохімія подвійних зв'язків в ланцюгах жирних кислот, їх ступінь ненасиченості і довжина вуглецевого ланцюга. Рослинні олії знаходять широке застосування в продуктах харчування, фармацевтичних препаратах, косметичці, паливі (наприклад, біопаливо), мастильних матеріалах, фарбах та будівельних матеріалах. Понад 120 млн. тонн виробляється на рік у всьому світі, 12 мільйонів тонн доступні для олійно-хімічної промисловості; решта використовується для харчування.

Їх можна розділити на дві групи: основні хімічні речовини (наприклад, жирні кислоти, метилові ефіри, жирні спирти) і похідні сполуки. Полімери на основі рослинної олії знайшли широке застосування у фарбах, покриттях, смолах, а також як матеріали для підлоги, наприклад лінолеуму. Основними проблемами використання рослинних олій є: (i) їх неоднорідна і мінлива хімічна структура; та (ii) висока вартість екстракції та сезонно мінливий склад.

Вуглекислий газ ( $\text{CO}_2$ ) є привабливим варіантом заміни мономерам, оскільки він є у великих кількостях, недорогий, негорючий і є відходом багатьох хімічних процеси. За оцінками, понад 200 мільярдів тонн глюкози на рік виробляється з  $\text{CO}_2$  шляхом фотосинтезу. Проте розвиток ефективних процесів використання  $\text{CO}_2$  відстає. Наприклад, життєздатним є лише виробництво сечовини, саліцилової кислоти та деякі циклічні карбонати. Тим не менш, цікаві продукти кополімеризації можливі шляхом поєднання  $\text{CO}_2$  з гетероциклами (наприклад, епоксиди, азиридины та епісульфіди). У більшому масштабі  $\text{CO}_2$  можна використовувати як сировину для синтезу полі(карбонату) [14].

Через значне перенасичення ринку гліцерину за рахунок збільшення виробництва біодизеля, існує великий інтерес пошуку економічних шляхів утилізації його надлишків. Останнім часом з'явилися нові з полімери з гліцерину – полі(гліцерин). На його основі виробляють гідрогелі, придатні для широкого спектру фармацевтичних і біомедичних застосувань [15].

Відновлювані біологічні ароматичні мономері були синтезовані та використовуються як альтернативи таким мономерам як терефталева кислота та стирол, які отримували на основі копалин [16].

Крім поновлюваних мономерів, природні полімери такі як крохмаль, можна використовувати як відновлювану сировину. Крохмаль можна знайти в природі в різних рослинних формах і цей високомолекулярний полімер можна модифікувати та використовувати як заміну полімерам на основі викопної сировини. Так, крохмаль був використаний як вихідний матеріал для виробництва біолатексного в'язучого EcoSphere, як успішна заміна латексів (бутадієнстирольний каучук на нафтохімічній основі) [17].

## 8.5 Використання каталізаторів, а не стехіометричних реагентів

Каталітичні агенти використовуються не тільки для підвищення швидкості реакції, але і для маніпуляції властивостями кінцевого продукту. Зазвичай при використанні каталізаторів утворюються значно менше відходів. У деяких випадках це уможливорює відновлення або переробку каталізатора після завершення реакції. Проте часто відокремити каталізатор від полімерного продукту дуже складно. За потреби каталізатор може бути деактивовано.

Більшість гомогенно каталізованих процесів існує в рідкій фазі. Гомогенний каталіз є вигідним з точки зору підвищеної активності, але можуть виникнути проблеми через корозію реакційних судин і складнощів в процесах розділення.

З іншого боку, гетерогенні каталізатори ( реакція полімеризації Циглера–Натта) як правило не є корозійно активними, здатні витримувати широкий діапазон температур і тисків без істотного впливу на їх діяльність, а також можливе відділення каталізатора від продукту. Прикладом є використання деяких сполук перехідних металів (наприклад,  $\text{TiCl}_4$ ) в комбінації з алкілами алюмінію для полімеризації етилену в лінійний полі(етилен) (PE) [18] та для виробництва поліолефінів.

Полімерні технології виробництва останніми роками значно вдосконалилися з еволюцією каталізаторів Циглера-Натта. Наприклад, за

рахунок контролю морфології, як каталізаторів, так і полімерних частинок було досягнуто такі важливі параметри полімеру, як молекулярна маса, розподіл молекулярної маси та включення співмономерів [19].

Каталізатори також використовуються в методах CRP, таких як атом перенесення радикальної полімеризації (ATRP). Цей метод, який був створений в 1990-х роках, дозволяє чудово контролювати молекулярну масу та функціональність при полімеризації з мінімальними концентраціями каталізатора. Мідні комплекси є найпопулярнішими каталізаторами, які використовуються при цьому. Інші металеві каталізатори також використовуються для синтезу полімерів, такі як рутенієвий каталізатор для радикальної полімеризації зірчастих полімерів, каталізатори на основі заліза для ATRP метилметакрилату (MMA) і кобальту для синтезу полікарбонатів і циклічних карбонатів. Проте залишки каталізатора у кінцевому полімерному продукті можуть призвести до змін властивостей, а також викликають токсичність [19].

Протягом останніх десятиліть синтез полімерів використовує екологічно безпечний ферментативний каталіз, якому приділяється велика увага. Ці каталізатори цікаві тим, що викликають більш швидкі реакції, які призводять до ефективних реакцій у м'яких умовах, і мають високу стерео- та хемоселективність. Їх використання часто усуває необхідність суворих умов полімеризації, таких як підвищені температури, оскільки ферменти функціонують в м'яких умовах (до 100 °C). Чудовим прикладом ферментативно-каталізованої конденсаційної полімеризації в м'яких умовах є синтез поліефірів з використанням полі(етиленгліколю). В якості ферменту для полімеризації, наприклад використовують ліпазу B *Candida antarctica* [20].

У полімеризації ступінчастого росту каталізатор відіграє критичну роль, а стехіометричні дисбаланси можуть суттєво та негативно впливати на ступінь полімеризації.

Таким чином каталіз є високорозвиненим і передовим сектором інженерії полімерних реакцій і відіграє ключову роль у збільшенні швидкості полімеризації та маніпуляції властивостями кінцевого полімерного продукту. А використання каталізаторів для таких систем ефективно призведуть до зменшення відходів і мінімізації енергії споживання для проведення реакції.

## 8.6 Уникнення хімічних похідних

При розробці нових полімерів їх модифікують додатковими реагентами з метою надання полімерному виробу певних важливих характеристик. Ці додаткові реагенти можуть призвести до утворення відходів. Наприклад, полівініловий спирт (PVA), зазвичай тимчасово модифікується, а потім термолізується для отримання кінцевого продукту. Така модифікація спрямована для того, щоб зробити PVA розчинним у різноманітних органічних розчинниках. В той же час бажано, щоб прогнозовані властивості досягалися без використання додаткових реагентів.

Часто застосовується додавання груп блокування і захисту для тимчасової модифікації полімерних речовин. Але відсутній контроль властивостей, що набуваються за рахунок цих методів, є проблематичним. Дослідження показують, що, як правило, в таких системах виявляються недоліки, наприклад залишки непрореагованих мономерів та ін.

Часто при розробці нових полімерних матеріалів для біомедичних застосувань використовують прийоми блокування та захисні групи. По суті, блокування і захисні групи широко використовуються в біомедичних полімерах через необхідність об'ємної та поверхневої модифікації. Такі модифікації впроваджуються для покращення спорідненості медичного полімеру (імплантату) з реакціями, що відбуваються в організмі людини до людського організму.

Утворення відходів, що виникають в результаті введення додаткових реагентів, безсумнівно, є проблемою.

## 8.7 Максимізація атомної економії

Ефективність є ключовим фактором синтезу стійкого полімеру; її слід вирішувати не тільки з точки зору вибірковості [хіміо- (диференціація функціональних груп), регіо- (орієнтаційний контроль двох реагуючих партнерів), діастерео- (контроль відносної стереохімії) і енантіоселективність



(контроль абсолютної стереохімії)], а й через кількість атомів у реагентах (мономери та інші реагенти), які зберігаються в кінцевому полімерному продукті[1]. Це поняття називається атомною економікою і розраховується шляхом ділення молекулярної маси шуканого продукту за сумою молекулярної маси всіх утворених речовин в стехіометричному рівнянні. В ідеалі стовідсотково атомно-ефективний процес означає процес, у якому кінцевий продукт буде включати усі атоми реагентів за повної відсутності відходів. Загальний ступінь атомної економії визначається Е-фактором, коефіцієнтом кількості відходів виробленого до кількості отриманого продукту (кг відходів/кг продукту). Отже, чим менше значення Е-фактор, тим менше утворюється відходів, і навпаки.

Економічний процес — це, перш за все, ефективне використання цінної сировини, зменшення викидів та низька кількість відходів виробництва. У разі прямих реакцій коефіцієнт корисної дії атома можна просто посилити за допомогою каталізаторів. Використання каталізаторів полегшує шлях, яким може бути отримано бажаний продукт. Тому утворення небажаних побічних продуктів зводиться до мінімуму і якщо можливо, призводить до 100% економічного процесу [1].

Однак у випадку полімеризації немає універсального рішення для перетворення менш атомно-економічного процесу у напрямку до більш атомно-ефективного, оскільки є численні фактори, відповідальні за виробництво небажаних побічних продуктів. Втрата атомів при полімеризації, у деяких випадках, є неминучим через характер процесу та відсутність альтернативних шляхів синтезу полімеру. Утворення побічних продуктів можна знайти в багатьох етапах полімеризації.

Серед різних методів ступінчастої полімеризації саме міжфазний тип називають найпоширенішим та атомно економічним. Перевага цього методу полягає в тому, що зазвичай отримують полімери з більшою молекулярною масою. Міжфазна полімеризація протікає шляхом утворення полімерів на межі розділу фаз або поблизу неї двох розчинів мономерів, що не змішуються. Ці реакції здійснюються при нижчих температурах, що призводять до відносно нижчої швидкості побічних реакцій. Чистота мономеру, у цьому випадку, не є такою критичною, як у типовій ступінчастій полімеризації.

На відміну від ступінчастої полімеризації зростання полімерного ланцюга має високу атомну ефективність і всі атоми мономеру витрачаються під час полімеризація. Тим не менш, варто згадати про те, що зростання полімерного ланцюга може справді втратити атоми через побічні реакції та утворити відходи, на утворення яких впливатиме чистота мономеру та контроль умов реакції (температура, швидкість подачі інгредієнтів).

Підсумовуючи, атомна економія (або Е-фактор) є важливим критерієм, який слід враховувати при розгляді цих процесів. Полімерні процеси, здебільшого, мають досить високу атомну економію за рахунок механізму реакцій.

## 8.8 Використання безпечніших розчинників та умов реакції

Полімеризація з розчинів продовжує залишатися важливим методом отримання полімерів з цінними властивостями. Використання розчинника як середовища полімеризації запобігає збільшенню в'язкості через утворення високої молекулярної маси полімерних ланцюгів шляхом розведення реакційної суміші. Це призводить до покращення теплопередачі та запобігання тепловому витоку шляхом поглинання тепла процесу полімеризації. З часом було розроблено багато полімерних продуктів, які мають бажані якості: молекулярну масу та інші кінцеві властивості, які не можуть бути легко отримані іншими технологіями полімеризації (наприклад, емульсійною полімеризацією).

Існують важливі екологічно чисті альтернативні розчинники. Наприклад, монотерпени (МТ), які є класом терпенів і мають молекулярну формулу  $C_{10}H_{16}$ . Терпени - це широкий клас молекул, що зустрічаються в природі, і їх структура може бути циклічною або ациклічною з функціональними групами, такими як спирти, альдегіди, кетони, складні ефіри та карбонові кислоти. МТ мають кілька подібностей з нафтовими розчинниками щодо діелектричної проникності та густини, а також вони нагадують ароматичні розчинники, такі як толуол і ксилол [21]. Таким чином, в деяких процесах полімеризації вони мають потенціал діяти як розчинники для широкого спектру мономерів і каталізаторів, що мають здатність замінювати невідновлювані розчинники. МТ стали використовувати як

заміну розчинникам на основі нафти, таким як толуол і метиленхлорид, для синтезу різних полієфірів, поліамідів та ненасичених поліолефінів. МТ також використовувалися для виробництва гіперрозгалужених полімерів в однокамерному процесі, що забезпечує економічну альтернативу багатоступеневому синтезу дендримеру [21].

Іонні рідини (IL) – це органічні солі, що складаються з іонів і при кімнатних температурах існують в рідкій формі. В останні десятиліття IL вважалися «зеленими» і продемонстрували потенціал як енергонезалежних органічних розчинників для полімеризації через їх майже нульовий тиск пари, негорючість і легкість виробництва. Термін «IL» також включає нестеричний розчинник, іонні рідини, рідкі органічні солі та розплави солі. IL є відносно нелеткими, тому вони не виділяють летких органічних сполук. Демонструють хороші теплові властивості та стабільність у широкому діапазоні температур, тому можуть бути використані при більш високих температурах (наприклад, 800 °C).

Будучи як полярними, так і некоординаційними розчинниками, IL демонструють хороші властивості розчинника для широкого спектру мономерів різних хімічних процесів. Крім того, вони мають здатність взаємодіяти через утворення водневих зв'язків і диполярних та електростатичні взаємодії.

IL було використано як розчинник для таких процесів полімеризації, як поліконденсації, вільнорадикальної полімеризації та іонної (аніонної та катіонної) полімеризації, де в синтезі здебільшого використовувалися поліаміди, полііміди та полієфіри. У деяких спостерігалось, що в той час як IL використовувалися як розчинники, вони також можуть діяти як каталізатори; наприклад, у поліконденсації фенолу та формальдегіду [22].

Перевагою використання IL є відсутність дезактивації ферментів, яка зазвичай має місце в більшості полярних розчинників (наприклад, метанолі). Особливе значення це явище має для СРБ радикальної полімеризації з переносом атомів.

Незважаючи на численні переваги використання IL, вони демонструють деякі технічні проблеми, такі як високу в'язкість. Крім того, вони іноді чутливі до вологи, що зазвичай не є бажаним у багатьох синтезах хімічних речовин.

Надкритичні рідини, такі як надкритичний вуглекислий газ, є невеликий клас розчинників, які використовуються в реакції полімеризації. Надкритичний CO<sub>2</sub> був широко вивчений для виробництва полімерів [23]. Надкритичні рідини можуть мати газоподібні дифузійні властивості, які є дуже корисними для реакцій і мають такі густини рідини, що дозволяє розчиняти багато хімічних речовин. Крім того, вони показують зміни густини в розчиннику при невеликих змінах температури або тиску. Звичайно, CO<sub>2</sub> широко доступний і зазвичай викидається в дуже великих кількостях як побічний продукт в інших процесах. В загалом використання надкритичного CO<sub>2</sub> може бути корисним, оскільки він недорогий і нетоксичний [23].

Однак існують певні обмеження для його використання як розчинника у синтезі полімерів. Всупереч його видатним властивості розчинника для малих молекул, це поганий розчинник для більшості полімерів з високою молекулярною масою в м'яких умовах Єдині полімери, які демонструють значну розчинність у CO<sub>2</sub> за м'яких умов експлуатації є некристалічні фторполімери та силікони [23].

Останнім часом використовуються метилові ефіри жирних кислот, отримані з ріпакової олії. У 1960-х роках досліджено використання метилолеату, основного компонента біодизеля, як розчинника в процесах полімеризації [1]. Біодизель відповідає вимогам хорошого полімеризаційного розчинника; він екологічно безпечний і має низьку летючість, низьку в'язкість і хорошу розчинність. Одним із недоліків використання біодизеля як високо киплячого розчинника при полімеризації розчину є його складність при видаленні розчинника з кінцевих продуктів. На противагу цьому, при полімеризації в традиційних низько киплячих розчинниках сам розчинник можна легко видалити з полімерного продукту процесом випаровування.

## 8.9 Підвищення енергоефективності

Реакції полімеризації часто протікають в умовах самонагрівання маси через екзотермічний характер більшості полімерних реакцій. Неізотермічність реакції полімеризації довгий час вважалася небажаною, оскільки вона можуть

призвести до непостійних властивостей полімеру. Проте в останні роки виділення тепла вважається сприятливим аспектом для використання в полімеризації, особливо в світлі зусиль мінімізації кількості енергії, необхідної для проведення реакції. Ці полімеризаційні реакції можна змусити протікати в режимі майже саморозповсюдження. Крім того, тепло, що виділяється під час полімеризації, може бути використано для попереднього нагрівання різних потоків вхідних матеріалів. Іншими словами, процеси полімеризації можуть відбуватися в адіабатичних умовах.

Реакції фотополімеризації мають великі можливості порівняно з більш традиційними реакціями полімеризації і знайшли застосування в багатьох звичайних продуктах. Однією з найвидатніших їхніх характеристик є здатність фотополімерів швидко твердіти в навколишніх умовах [24]. Через низьку реакцію температури, відбувається менше побічних реакцій. Крім того, стали можливою полімеризація мономерів с низькою температурою (наприклад,  $\alpha$ -метилстирол) або полімеризація в присутності чутливих до температури складових (наприклад, у біомедичних і стоматологічних добавках). Фотополімеризація була використана в різних напрямках, включаючи стоматологію, контактні та інші лінзи, покриття, фотолітографія, матриці тканинної інженерії і 3D-друці. Однак існують проблеми, пов'язані зі стресом за рахунок різкого зменшенням об'єму полімеру при переході з рідкого стану суміші з низьким рівнем в'язкості в склоподібний полімер.

Полімеризація за допомогою мікрохвиль (МАР) пропонує багато цікавих переваг, які починаються з можливості безпечного і простого синтезу полімерів при підвищених температурах (наприклад, 200 – 300 °C). З цього випливає, що можна очікувати коротший час реакції, вищі рівні конверсії мономерів, більш ефективне (тобто рівномірне) нагрівання. Таким методом отримують стирол, бутилметакрилат та багато інших [25].

Пошук енергоефективного та рентабельного методу полімеризації стали більш критичними з огляду на зростання витрат на електроенергію. Більшість способів розробляють з метою підвищення енергетичної ефективності реакції полімеризації, які проходять або в умовах адіабатичного перебігу полімеризації або здійснюючи фотополімеризацію, в якій ультрафіолетові промені використовуються для ініціювання реакції.

## 8.10 Розробка хімічних речовин та продуктів, що володіють здатністю розкладу з утворенням нешкідливих речовин

Полімери використовуються в багатьох сферах застосування завдяки своїй меншій вазі, гнучкості, довговічності, терміну служби, простоті обробки і меншій вартості. Як результат, багато полімерних матеріалів замінили традиційний папір, металеві та деревні матеріали. Більшість полімерних матеріалів мають надзвичайно довгий час стійкості, який часто перевищує запланований практичний термін служби матеріалу (наприклад, пакувальних матеріалів, одноразові столові прибори та чашки). Це призводить до обмеження терміну служби сміттєзвалищ або, у разі спалювання, викидів парникових газів в навколишнє середовище.

Так як ці полімери залишаються в навколишньому середовищі роками без істотного розкладання полімеру, існує потреба у виробництві розкладаних полімерів. Варто відзначити деяку поширену плутанину в термінології: біорозкладані полімери не обов'язково є біополімерами, виготовленими з відновлюваної сировини. Біорозкладаність нічого не означає про сирі матеріали, що використовуються для виробництва полімерів. Натомість здатність до біологічного розкладання відноситься до здатності полімеру розпадатися до більш елементарних компонентів, таких як вуглець діоксид, метан, воду через дії мікроорганізмів, таких як дріжджі, бактерії та водорості. Зазвичай біодеградація відбувається двома шляхами: аеробним, коли органічна речовина перетворюється на  $\text{CO}_2$ , енергію, воду тощо мікроорганізмами в присутності кисню або анаеробно, в якому органічні речовини метаболізуються мікроорганізмами за відсутності кисню. Таким чином, біорозкладаність залежить від хімічного складу полімеру.

Біорозкладані полімери можна виробляти або з відновлюваної сировини, або з сировини на основі викопного палива. Друге важливе питання стосується механізму деградації полімеру. Можна механічно розкласти полімер, тоді як біорозклад сертифікований робочі характеристики, як можна знайти в ISO 17088, EN 13432 стандарти в Європі та стандарт ASTM D 6400 в Північній Америці.

Наприклад, щоб бути поступливим відповідно до EN 13432 полімер повинен бути перетворений на вуглець діоксиду більше ніж на 90% протягом 180 днів за певних умов вологості, температури та рівня кисню [26].

Біорозкладні полімери можна отримати як з відновлюваної, так і невідновлюваної сировини. Відомими мономерами з невідновлюваної сировини, що призводять до отримання біологічно розкладаних полімерів є: бутандіол, дикарбонові кислоти, адипінова кислота, терефталева кислота та бурштинова кислота [26].

Біорозкладані полімери, PLA є комерційним полімером, отриманим з молочної кислоти, яка також є високо біосумісним полімером. PLA, який можна виробляти з цукру та крохмалю в широкому діапазоні молекулярних мас, нещодавно використовувався в різних сферах, таких як для пакувань та твердих термоформ. Цей поновлюваний полімер має такі хімічні та фізичні властивості, які зробили його відповідною заміною для широко використовуваних полімерів в пакувальній промисловості.

Основний недолік PLA полягає в низькій механічній міцності та бар'єрних властивостей при вищих температурах. Рішення проблеми полягає у використанні кополімеризації, використанні реактивної екструзії та змішування.

Іншим класом біорозкладаних полімерів є полігідроксилалканоати (PGA). Ці полімери, які структурно подібні до PLA, виробляються з відновлюваної сировини, такої як цукор, крохмаль і полієфіри, та відрізняються довжиною ланцюга і розташуванням їх гідроксильних груп. Цей клас полімерів має застосування в біомедичній та небіомедичній галузі, наприклад при виробництві біорозкладних плівок [26]. Однак ці полієфіри схильні до хімічного впливу гідролізу, тому для досягнення бажаних механічних властивостей та терміну зберігання, в їх синтезі необхідно використання відповідних сомономерів.

Широко доступним, відновлюваним, здатним до біологічного розкладання є крохмаль. Проте у чистому вигляді є дуже чутливою до води та температури полісахаридною сполукою і має обмежене застосування в промисловості пластмаси та волокна. Для того, щоб змінити гідрофобність крохмалю і підвищити його стійкість проти розчинників, при зшиванні полімерних ланцюгів його модифікують шляхом заміщення гідроксильних груп.

Інші полімери, призначені для біологічного розкладання, включають полі(аспартат), що синтезується реакцією поліконденсації аспарагінової кислоти через полі(сукцинімід) з наступним гідролізом, і полі(етилєнглїколь), який є водорозчинним і повністю біорозкладним полімером за нижчих значєннях молекулярної маси [27]. Процєс наукових досліджень щодо створєння нових біорозкладних полімерів на сьогодні не зупиняється .

## 8.11 Запобігання забруднення побічними продуктами

Методи монїторингу полімеризації в режимі реального часу є важливими для синтезу полімерів із попередньо заданими параметрами властивостей. Більшість методів у реальному часі є економічно ефективними, неруйнівними та мають незначний негативний вплив на навколишнє середовище. Протягом останніх двох десятиліть, відбулося значне зростання сенсорних технологій та методів монїторингу полімеризації.

Ідеальний інструмент монїторингу реакції має бути недорогим, ефективним, простим в установці, вибухобезпечним, та бажано не вимагати калїбрування і обслуговування.

*Реакційна калориметрія.* Дозволяє контролювати полімеризацію за рахунок калориметрії теплового балансу. При полімеризації, коли зазвичай відбувається перетворєння мономеру, полімер виділяє тепло, яким можна оцінити полімеризацію. Однак точність методу не дуже висока за рахунок втрати тепла випромінюванням, відбору проб з реактора і відведення тепла в результаті змішування в реакційних середовищах з високою в'язкістю. Також у калориметричному методі ця методика має недоліки, коли мова йде про системи з кількома мономерами, наприклад в системах кополімеризації.

Тому необхідні додаткові аналізи та збір даних про конкретні мономери повинні бути отримані через ін методи правильного монїторингу реакції.

*Газова хроматографія (ГХ).* Цей метод є найбільш широко використовуваним онлайн-монїторингом хімічних реакцій у нафтохімічній промисловості та для органічного синтезу через його якісну та кількісну інформацію. Однак зазвичай існує проміжок часу між час відбору проб і



результатами аналізів. Проте цей спосіб можна вважати офлайновою технікою моніторингу, а не в режимі реального часу. Недоліком цього методу моніторингу полімеризації є те, що високов'язкий або твердий полімерний продукт може забити транспортні лінії, клапани та колони, і можуть знадобитися додаткові розведення. Тим не менш, ГХ є поширеним методом моніторингу залишкового мономеру і ЛОС у полімеризаційних сумішах.

*Оптична спектроскопія.* Склад реакційної суміші і хід її полімеризації можна контролювати за допомогою різних оптичних методів за допомогою вбудованого або швидкого автономного аналізу. Спектроскопічна техніка має багато переваг перед іншими методами моніторингу, а саме зазвичай не вимагається додаткових хімічних речовин або попередньої обробки зразка (наприклад, розведення). Ці методи не руйнують і запобігають утворенню відходів. Тому ці надійні методи дозволяють швидко аналізувати в режимі реального часу зразки без необхідності вилучення зразків із реакційного посуду. Однією з проблем моніторингу полімеризації за допомогою оптичних датчиків є утворення плівки полімеру на оптичному зонді, яка вирішується шляхом очищення датчика за допомогою байпасів, технологічних каналів (наприклад, розчинники та мономери), або екстракційних пристроїв.

*Інфрачервона (IR) спектроскопія.* ІЧ-спектроскопія є популярним аналітичним методом для препаративної та аналітичної хімії, що забезпечує структурно-кінетичну інформацію в неруйнівному і безвідходному шляхах. ІЧ-спектроскопія забезпечує відомості про обертони або їх поєднання, основних смуг розтягування, що відбуваються від 3000 до 1700  $\text{cm}^{-1}$ .

Середній інфрачервоний діапазон (MIR) – це спектр від 4000 до 400  $\text{cm}^{-1}$ , який дає інформацію про фундаментальні коливання молекул і зазвичай є кращим вибором через якісну молекулярну інформацію, що міститься в цій частині електромагнітного спектру. Інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є (FTIR) є сучасною технікою моніторингу полімеризації, яка добре підходить для отримання структурної та кінетичної інформації в реальному часі. Можливість швидкого сканування спектроскопії FTIR дозволяє здійснювати моніторинг залежних від часу змін інтенсивності поглинання молекул під час полімеризації.

*Раманівська спектроскопія* Подібно до ІЧ-спектроскопії, молекулярна структура і властивості компонентів реакції можна проаналізувати за допомогою Раманівської спектроскопії на основі їх коливальних переходів. Однак більшість методів Раманівського моніторингу використовують волоконно-оптичні зонди, які застосовують одну частоту випромінювання для опромінення зразка, на відміну від ІЧ спектроскопії, яка використовує діапазон частот. Цей метод підходить для моніторингу високого вмісту води таких реакцій, як емульсійна та суспензійна полімеризація, і найбільш корисний для моніторингу сигналу з подвійних і потрійних зв'язків вуглець–вуглець.

*Спектроскопія UV/Vis.* УФ-спектроскопія є добре відомим аналітичним методом, реалізується швидко і вимагає лише невеликої кількості зразку. Тому це придатний метод для он-лайн моніторингу. Розширення УФ-видимої частини спектра від 200 до 800 нм, відповідає збудженню в зовнішніх електронах молекули. Правда, тільки вінілові мономери демонструють адсорбцію в цьому спектральному діапазоні.

*Ультразвукова діагностика.* Ультразвукові методи є економічно ефективними, неінвазивними методами моніторингу в реальному часі. За допомогою ультразвукових хвиль можна виміряти швидкість, в'язкість і еластичність. Очікується у майбутньому, що моніторинг реакцій у реальному часі покращиться значною мірою шляхом впровадження нових технологій, таких як акустична емісія, онлайн ЯМР спектроскопія, які можуть покращити онлайн-моніторинг полімеризації та запобігти утворенню побічних продуктів і забруднення.

## 8.12 Мінімізація ймовірності хімічних аварій, вибухів, пожеж та викидів в навколишнє середовище

Потенціал аварій у полімерній промисловості великий завдяки різноманітності та обсягу використаних матеріалів, а також наявності цих матеріалів у різних станах (наприклад, газ, рідина або твердий стан). Більшість процесів полімеризації проводяться в досить агресивних умовах (підвищені температури та тиск) і багато з них протікають з виділенням тепла, створюючи

певну загрозу. Тому потенціал для нещасних випадків розглядається з двох напрямків: (i) під час етапів синтезу та обробки виробництва полімерів та (ii) аварії, що відбуваються з використанням кінцевого полімерного продукту (викид небезпечних матеріалів у разі пожежі).

Основна причина аварій у синтезі полімерів стосується транспортування та обробки хімічних речовин, особливо мономерів та ініціаторів, які є досить реактивними і зазвичай можуть бути спровоковані зовнішніми факторами. Умови транспортування та зберігання більшість мономерів, зокрема температура, є критичними факторами, які впливають на самополімеризацію мономерів під час транспортування. У зв'язку з цим до мономерів додають інгібітори.

Важливими факторами є температура, оскільки більшість процесів полімеризації є екзотермічними реакціями. При неконтрольованій реакції може відбутися підвищення температури та потенційний ланцюг подій, що призведе до катастрофи. Це вимагає відповідних заходів - запобіжні клапани або системи аварійного охолодження.

## Контрольні запитання

1. Які основні пункти принципів зеленої хімії щодо створення та використання полімерів?
2. Які основні методи моніторингу використовуються для контролю якості полімерів в реальному часі?
3. Опишіть основні властивості полілактидної кислоти та полімеру на її основі.
4. Поясніть, в чому полягає різниця в термінах «біорозкладні полімери» та «біополімери»?
5. В чому полягає процес полімеризації за адіабатичних умов?
6. Опишіть переваги іонних рідин по відношенню до традиційних розчинників в технологіях отримання полімерних матеріалів.
7. Перерахуйте та опишіть альтернативні екологічно безпечні розчинники, які застосовуються в промисловості з виробництва полімерів.
8. Поясніть принцип атомної економіки в галузі отримання полімерних продуктів.
9. Поясніть зміст шостого принципу зеленої хімії, пов'язаного з уникнення речовин, що є похідними від традиційних учасників процесу полімеризації.
10. В чому полягає принцип протікання процесу полімеризації без та з додаванням каталізаторів? Що це за речовини?

## Література

1. Dube Marc A. Somaieh Salehpour Applying the Principles of Green Chemistry to Polymer Production Technology / Marc A. Dube // *Macromol. React. Eng.* – 2014.– Vol.8. –P. 7–28. <https://doi.org/10.1002/mren.201300103> (date of access: 29.08.2013).
2. Kabiri K. Minimization of residual monomer content of superabsorbent hydrogels via alteration of initiating system /K. Kabiri et al.// *J. Appl. Polym. Sci.* 2011, 120, 2716. <https://doi.org/10.1002/app.33431> (date of access:04.01.2011).
3. Copelli S. Emulsion polymerization of vinyl acetate: Safe optimization of a hazardous complex process /S. Copelli et al. / *Journal of Hazardous Materials.* – 2011. – Vol.192. no1. P. 8-17. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.066> (date of access:15.04.2011).
4. Conelli D. Implementation of Sustainable Solvents in Green Polymerization Approaches / D.Conelli et al.// *Macromolecular Chemistry and Physics.* – 2021.– Vol.222.– no2. <https://doi.org/10.1002/macp.202000382> (date of access:15.12.2020).
5. Tarafdar A. The hazardous threat of Bisphenol A: Toxicity, detection and remediation /A.Tarafdar et.al. // *Journal of Hazardous Materials.* – 2022. –Vol. 423, Part A <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127097> (date of access:05.02.2022).
6. . Bengtström L. The role of isocyanates in fire toxicity / L. Bengtström, //*Fire Sci Rev.* – 2016.– Vol. 5. article number 4, <https://doi.org/10.1186/s40038-016-0013-2> (date of access:04.05.2016).
7. Qadeer A. Alternative Plasticizers As Emerging Global Environmental and Health Threat: Another Regrettable Substitution? /A. Qadeer et.al.//*Environ. Sci. Technol.* – 2022.– Vol. 56, no 3. – P 1482–1488 <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c08365> (date of access:07.01.2022).
8. . Ncuber L.K.Environmental Impact of Food Packaging Materials: A Review of Contemporary Development from Conventional Plastics to Polylactic Acid Based Materials / L.K.Ncuber //*Materials.* – 2020. – Vol.13 (21) Special Issue Biobased Polymers. – P. 4994. <https://doi.org/10.3390/ma13214994> (date of access:28.09.2020).
9. Ganivada M. N. Polycarbonate-based biodegradable copolymers for stimuli responsive targeted drug delivery/ M. N. Ganivada et. al. //*Polym. Chem.* – 2016. Vol.7. –P. 4237-4245 <https://doi.org/10.1039/C6PY00615A> (date of access:23.05.2016).
10. Petrović Z. S. Polyurethanes from Vegetable Oils / Z. S. Petrović // *Polymer Reviews.* – 2008. – Vol. 48.– no 1.–P.109-155 <https://doi.org/10.1080/15583720701834224> (date of access:19.10.2007).
11. Fernandez A.M. New green surfactants for emulsion polymerization /A.M. Fernandez et.al. //*Progress in Organic Coatings.* – 2005. – Volume 53. no4. – P.246-255 <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2004.12.011> (date of access:20.12.2004).
12. Isha Abhyankar Bridging the gap: an investigation of biosurfactants-polymer systems [Електронний ресурс] / I.Abhyankar et.al.//*Current Opinion in Colloid & Interface.* –2024. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2024.101806> (date of access:24.04.2024).
13. Maqsood M.Biodegradable Flame Retardants for Biodegradable/ M.Maqsood, G. Seide Gunnar Seide //*Polymer Biomolecules.* – 2020. – Vol.10, no7. – P. 1038; <https://doi.org/10.3390/biom10071038> (date of access:10.07.2020).
14. Huang J. Update and Challenges in Carbon Dioxide-Based Polycarbonate Synthesis / J. Huang // *ChemSusChem.* –2019. cssc.201902719– <https://doi.org/10.1002/cssc.201902719> 14

15. . Salehpour S. Synthesis of novel stimuli-responsive polyglycerol-based hydrogels / S. Salehpour et.al. // Eur. J. Lipid Sci. Technol. – 2012. – Vol. 114. – P. 92–99. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201100049> (date of access: 13.09.2011).
16. Cywar Robin M. Bio-based polymers with performance-advantaged properties. / Robin M. Cywar et.al. // Nature Reviews Materials. – 2022. – Vol. 7. – P. 83–103 <https://doi.org/10.1038/s41578-021-00363-3> (date of access: 01.07.2021).
17. Liu L. Understanding the versatile roles of cellulose nanocrystals in  $\alpha$ -amylase immobilization, starch hydrolysis, colloidal stability and printability towards advanced starch based bio-latex performance / L. Liu et.al. // Chemical Engineering Journal. – 2023. – Vol. 460. – 141808 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141808> (date of access: 07.02.2023).
18. D. T. Lynch The influence of aluminum alkyls on the polymerization of ethylene with  $\text{SiO}_2/\text{MgCl}_2$ -supported  $\text{TiCl}_4$  catalysts /D. T. Lynch // The Canadian journal of chemical engineering. – 1991. – Vol. 69, no 3. – P. 657 - 664 <https://doi.org/10.1002/cjce.5450690308> (date of access: 01.06.1999).
19. M. Abazari Synthesis and evaluation of a new three-metallic high-performance Ziegler–Natta catalyst for ethylene polymerization: experimental and computational studies /M. Abazari et.al.// Polymer Bulletin. – 2022. – Vol. 79. – P. 7265–7280 <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03848-x> (date of access: 30.07.2021).
20. Cunha Aline G. Preparation of core–shell polymer supports to immobilize lipase B from *Candida antarctica*: Effect of the support nature on catalytic properties /Aline G. Cunha et.al.// Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic. – 2014. – Vol. 100. – P. 59-67 <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2013.11.020> (date of access: 30.11.2013).
21. Thomsett Megan R. Progress in the synthesis of sustainable polymers from terpenes and terpenoids /Megan R. Thomsett // Green Materials. – 2016. – Vol. 4, no 3. – P. 115-134 <https://doi.org/10.1680/jgrma.16.00009> (date of access: 29.11.2016).
22. Lu J. Advanced applications of ionic liquids in polymer science /J. Lu et.al. // Progress in Polymer Science. – 2009. – Vol. 34, no 5. – P. 431 – 448. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.12.001> (date of access: 15.12.2008).
23. Sauceau M. New challenges in polymer foaming: A review of extrusion processes assisted by supercritical carbon dioxide /M. Sauceau et.al. // Progress in Polymer Science. – 2011. – Vol. 36, no 6. – P. 749-766 <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.12.004> (date of access: 21.12.2010).
24. Crivello J. V. Photopolymer Materials and Processes for Advanced Technologies /J.V. Crivello // Chem. Mater. – 2014. – Vol. 26, no. 1. – P. 533 – 548 <https://doi.org/10.1021/cm402262g> (date of access: 25.09.2013).
25. Brooks W. L. A. Microwave-Assisted RAFT Polymerization / W.L. A. Brooks; B. S. Sumerlin // Isr. J. Chem. – 2012. – Vol. 52. – P. 256 – 263 <https://doi.org/10.1002/ijch.201100140> (date of access: 16.04.2012).
26. Maraveas C. Production of Sustainable and Biodegradable Polymers from Agricultural Waste /Chrysanthos Maraveas // Polymers. – 2020. – Vol. 12(5). – P. 1127. <https://doi.org/10.3390/polym12051127> (date of access: 11.05.2020).
27. Sharma S. Polyaspartic acid based superabsorbent polymers /S. Sharma // European Polymer Journal. – 2014. – Vol. 59. – P. 363-376. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.07.043> (date of access: 30.07.2014).

# ТЕМА 9 ЗЕЛЕНИЙ КАТАЛІЗ



|                                                                                        |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 9.1. Як оцінювати ефективність «зеленого» каталізу                                     | 251 |
| 9.2. Про механізми та важливість контролю над ним                                      | 253 |
| 9.3. Сучасні тенденції розвитку принципів зеленої хімії у каталізі                     | 259 |
| 9.4. Екологічний каталіз. Приклади                                                     | 262 |
| 9.5. Фотокаталіз як зелена технологія                                                  | 265 |
| 9.5 Екологічний каталіз. Приклади                                                      |     |
| 9.5.1. ФК деградація активних компонентів хімічної зброї, вибухових та інших продуктів | 267 |
| 9.5.2. Технології відмивання ґрунтів для ремедіації територій                          | 270 |
| 9.5.3. Фотокаталіз у боротьбі з пластиком та мікропластиком                            | 272 |
| 9.5.4. Знешкодження мікроорганізмів                                                    | 273 |
| 9.5.5. Фотокаталіз для стійкого сільського господарства                                | 273 |
| 9.5.6. Промислове застосування та перспективи                                          | 274 |
| 9.6. Нанокаталіз                                                                       | 275 |
| 9.7. Молекулярні сита у каталізі. Роль цеолітів                                        | 278 |
| Контрольні запитання                                                                   | 280 |
| Лтература                                                                              | 280 |

## ТЕМА 9. ЗЕЛЕНИЙ КАТАЛІЗ

### Лекції 16-17

#### 9.1. Як оцінювати ефективність «зеленого» каталізу

Переважає більшість хіміко-технологічних процесів безпосередньо пов'язана з використанням в тій чи іншій мірі **гетерогенного каталізу**. Якість і асортимент каталізаторів значною мірою визначають рівень матеріальних, енергетичних і капітальних витрат, екологію виробництва, принципову новизну і конкурентоспроможність технології. В якості каталізаторів зазвичай використовують тверді речовини і вивчають в основному системи «газ-тверде тіло» і «рідина-тверде тіло». Рідше використовують рідкі каталізатори, які являють собою кислоти (наприклад,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  або  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Середовищем виступає вода або органічні розчинники.

**Кількісні показники «зеленості».** Кількісні оцінки «зеленості» дають можливість порівнювати застосування різних інакше важко співставних методів та методик. Наприклад, з 1991 р. відома концепція атомної економії, введена Barry Trost. В даному разі розглядається скільки та які атоми вихідних речовин впроваджені у продукт. У «зеленій» хімії Е-фактор (Environmental factor)— це відношення сумарної маси усіх відходів до маси цільового продукту та одна з кількісних оцінок усього процесу або окремих його стадій. Окрім Е-фактору, концепції атомної економії, відомий також екологічний коефіцієнт (EQ) [1].

**TOF та TON показники.** Для характеристики каталітичної активності при заданих умовах сьогодні використовують поняття частота обертів (**TOF** — turnover frequency).

**Частота оборотів визначається як число каталітичних циклів (число молекул субстрату, що прореагували) на одному активному центрі в одиницю часу.**

$$TOF = \frac{1}{t} \frac{N(\text{субстр.})}{N(\text{кат.})}$$

Чим активніше каталізатор, тим більше частота обертів (табл. 9.1). Для промислових каталізаторів ця величина набуває значень від  $10^{-2}$  до  $10^2 \text{ с}^{-1}$ , а для ферментів — від  $10^0$  до  $10^6 \text{ с}^{-1}$ .

Для характеристики каталітичної активності при заданих умовах використовують поняття числа оборотів (**TON** — turnover number).

**Число оборотів** характеризує повну активність каталізатора протягом його терміну служби і дорівнює повному числу каталітичних циклів на одному активному центрі:

де  $t$  — час дії каталізатора

$$TON = \frac{N(\text{субстр.})}{N(\text{кат.})} = TOF \cdot t$$

Таблиця 9.1. Число каталітичних циклів на одному активному центрі в одиницю часу (TOF) для металічних каталізаторів реакції гідрування

| Каталізатор | TOF         |            |
|-------------|-------------|------------|
|             | газова фаза | Рідка фаза |
| Ni          | 2,0         | 0,35       |
| Rh          | 6,1         | 1,3        |
| Pd          | 3,2         | 1,5        |
| Pt          | 2,8         | 0,6        |

**Відношення констант швидкості каталітичної/некаталітичної реакції.** Цей метод є класичним. Оцінюють вплив каталізатора на швидкість процесу за співвідношенням, що випливає з рівняння Арреніуса:

$$\frac{k_{\text{кат}}}{k_{\text{некат}}} \approx e^{\frac{\Delta E}{RT}}$$

Якщо каталізатор зменшує енергію активації на  $10 \text{ кДж/моль}$ , то швидкість процесу збільшується в 55 раз; на  $20 \text{ кДж/моль}$  — швидкість процесу збільшується в 3200 раз, на  $50 \text{ кДж/моль}$  — швидкість реакції збільшується майже в 60 млн. разів!

Наприклад, розкладання  $\text{H}_2\text{O}_2$  у водному розчині характеризується енергією активації  $76 \text{ кДж/моль}^{-1}$ , в присутності каталізатора — йодид-іону енергія активації зменшується до  $57 \text{ кДж/моль}^{-1}$ . Швидкість реакції завдяки каталізатору

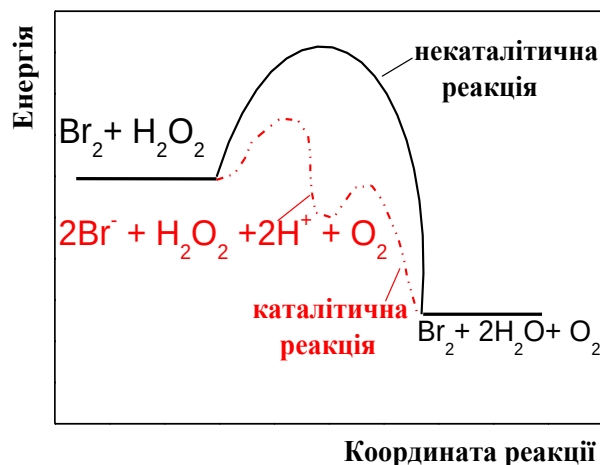


при кімнатній температурі збільшується в 2000 разів. Аналогічно діє й каталізатор  $\text{Br}_2$  по відношенню до даної реакції розкладу гідроген пероксиду (рис. 9.1). Запропоновано механізм цієї реакції, що показаний на рисунку: молекула . Розклад нестійкого гідроген пероксиду прискорює багато інших каталізаторів, в тому числі твердих оксидів, ферментів тощо.

## 9.2. Про механізми та важливість контролю над ним

Механізм дії каталізаторів складний і неостаточно встановлений. Нагадаємо, загальну теорію каталізу наразі не створено. Доведено зменшення енергії активації процесу, який у присутності каталізаторів протікає іншим маршрутом, через інші перехідні стани. Активованій комплекс з участю каталізаторів має меншу енергію, ніж комплекс без каталізаторів, тому енергія активації каталітичної реакції  $E_{A,k}$  нижча за енергію активації некаталітичної реакції  $E_A$  (рис. 9.1).

Рисунок 9.1. Енергетичні профілі реакцій некаталітичного та каталітичного розкладу гідроген пероксиду (каталізатор  $\text{Br}_2$ ).



Дієвий спосіб створити в системі вільні радикали та ініціювати процес деградації органічних сполук у рідкій або газовій фазі — це фотокаталітичний механізм, що перебігає на поверхні напівпровідників (наприклад, діоксиду титану). У ФК процесі радикали утворюються після поглинання фотокаталізатором кванту світла з енергією, достатньою для трансферу електрону у зону провідності напівпровідника-каталізатора та окремого контакту учасників утвореної електрон-дірочної пари з поверхнею. Згідно з визначенням IUPAC, фотокаталіз — це «зміна швидкості хімічної реакції або її ініціація під дією ультрафіолетового, видимого або інфрачервоного випромінювання при наявності

речовини — фотокаталізатора, який поглинає світло і бере участь в хімічних перетвореннях учасників реакції [2].

Фотокаталізатор (ФК) має забезпечувати відповідність позицій меж зон провідності та валентної цього напівпровідника редокс потенціалам деградації органічної речовини — забруднювача. Це також відкриває перспективи направленого синтезу або вибору ФК для деградації конкретного продукту-забруднювача. Відішлемо читача до основ зонної теорії твердого тіла, щоб згадати термінологію [3].

Відкриття Фуджішімою та Хондою [4] в 1972 році явища фотоелектрокаталітичного розкладу води на  $\text{TiO}_2$ -електроді, опромінену ультрафіолетом, дало поштовх щодо поглибленого дослідження фотокаталітичних властивостей діоксиду титану та інших сполук, розробкам методів синтезу наноматеріалів, пошуку нових областей використання. Сьогодні діоксид титану широко використовується як фотокаталізатор завдяки його високій активності, нетоксичності, низькій вартості, екологічності, хімічній інертності та каталітичній стабільності [5]. Діоксид титану — широкозонний напівпровідник *n*-типу з шириною забороненої зони для анатазу — 3,2 еВ, для рутилу — 3,0 еВ, для брукіту — 3,3 еВ, 3,34 еВ — для метастабільної  $\text{TiO}_2$  рамсделітної модифікації; 3,6 еВ — для метастабільної голандитної форми [6].

Валентна зона  $\text{TiO}_2$  утворена зовнішніми *p*-електронами кисню, а дно зони провідності переважно утворено збудженими іонами титану. Особливе значення для прояву електронних властивостей діоксиду титану має наявність в його складі частково відновленого титану ( $\text{Ti}^{3+}$ ), рівень якого розташований на  $\sim 0,2\text{--}0,8$  еВ нижче зони провідності і який виступає в якості донору електрону. Наявність  $\text{Ti}^{3+}$  визначає в багатьох випадках провідність  $\text{TiO}_2$ . Питомий опір чистого анатазу і рутилу знаходяться в діапазоні  $10^{-4}\text{--}10^{-7}$   $\Omega\cdot\text{см}$ , але при формуванні  $\text{Ti}^{3+}$ , він зменшується до  $10^{-1}\Omega\cdot\text{см}$  для анатазу і до  $10^{-2}$   $\Omega\cdot\text{см}$  для рутилу [7].

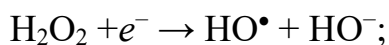
Комерційний фотокаталізатор  $\text{TiO}_2$  P25 («Evonik Industrials», Німеччина), що складається з аморфної фази і суміші анатаз/рутил в пропорції 80/20, в деяких реакціях проявляє більшу активність, ніж чисті кристалічні фази. Підвищена активність каталізатора P25 виникає в результаті ефективного поділу носіїв заряду завдяки багатофазній природі частинок [8].

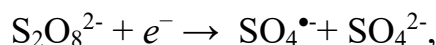
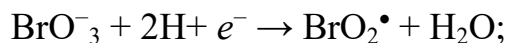
**Роль нанорозмірності частинок фотокаталізатору.** Зазначимо особливу роль наноматеріалів, зокрема нанотрубок, нанодротів, нановолокон, нанострижнів, нанопор та наностінок. Вони знаходяться в центрі уваги дослідників через їх:

- велику площу поверхні;
- квантові або розмірні ефекти;
- чудові електронно-транспортні можливості;
- знижену електронно-діркову рекомбінацію [9].

Використання наноструктурованого  $\text{TiO}_2$  призводить до значного збільшення його фотокаталітичної активності. Безперечною перевагою наночастинок у порівнянні з мікрочастинками є велика ймовірність виходу зарядів на поверхню каталізатора. У зв'язку з тим, що глибина проникнення УФ-світла в частинки  $\text{TiO}_2$  обмежена ( $\sim 100$  нм), то активною є тільки зовнішня поверхня [10]. Зменшення розмірів частинок до нанорозмірних значень сприяє поглинанню світла у всьому об'ємі діоксиду титану. Тому використання  $\text{TiO}_2$  у процесах гетерогенного фотокаталізу пов'язано з необхідністю отримання нанорозмірних частинок. На сьогоднішній день наночастинки  $\text{TiO}_2$  отримують з різною морфологією, в основному це нанотрубки, нанодроти, наностержні і мезопористі структури [11]. Для синтезу наночастинок  $\text{TiO}_2$  використовують такі методи, як гідротермальний, сольвотермічний, золь-гель, методи прямого окиснення, хімічне осадження з парової фази (CVD), електроосадження, сонохімічний та мікрохвильовий метод.

**Фотостимульований нанокаталіз.** Немодифіковані наночастинки напівпровідникової природи ефективні щодо фотостимульованих реакцій. Наприклад, деградація 3-амінофенолу при його опроміненні флуоресцентною лампою різко пришвидшується в присутності наночастинок титан(IV) оксиду діаметром 30 нм. Швидкість реакції описується кінетичним рівнянням першого порядку з величиною константи швидкості  $5 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ . Крім того, деградацію амінофенолу суттєво прискорюють акцептори електронів, а саме  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  і  $\text{KBrO}_3$ . Поглинуті наночастинками фотони вибивають електрони з валентної зони  $\text{TiO}_2$ , які далі відновлюють пероксидні сполуки з утворенням високо реакційноздатних вільних радикалів, наприклад,





які далі окиснюють амінофенол. Результати квантово-хімічних розрахунків свідчать про те, що  $\text{HO}^\bullet$ -радикали, атакуючи атом вуглецю у фенільному кільці, змінюють його тип гібридизації з  $sp^2$  на  $sp^3$ .

Схематично механізм фотоактивації і фотокаталізу на поверхні  $\text{TiO}_2$  УФ-випромінюванням зображено на рис. 9.2. Механізм утворення фотоактивної поверхні каталізатора включає утворення дірок у валентній зоні ( $h^+_{\text{VB}}$ ) і електронів у зоні провідності ( $e^-_{\text{CB}}$ ) за рахунок поглинання фотону енергії, більшої або рівної ширині забороненої зони ( $\geq E_{\text{BG}}$ ) напівпровідника. У випадку ширини забороненої зони 3,2 еВ, довжина хвилі повинна бути менше 390 нм.

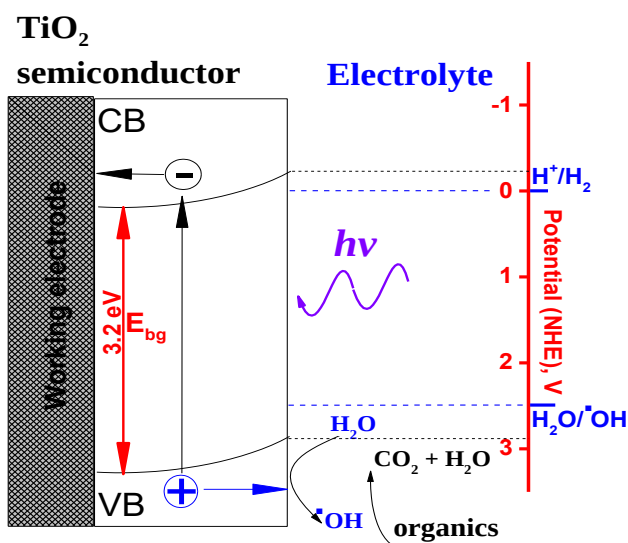


Рисунок 9.2. Схематичне зображення механізму фотоактивації і фотокаталізу на поверхні  $\text{TiO}_2$  [12].

Сформована електрон-діркова пара має яскраво виражені окисно-відновні властивості і вступає в реакції з молекулами різноманітних сполук, що знаходяться поблизу або на поверхні діоксиду титану [12]:



Електрон та дірка можуть рекомбінувати, виділяючи поглинуту енергію у вигляді тепла, або мігрувати до поверхні напівпровідника й ініціювати окисно-

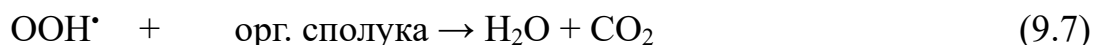
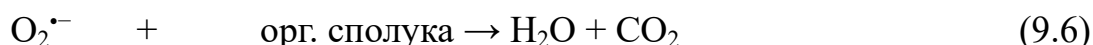
відновні реакції з адсорбованими на ньому молекулами води, органічних та інших забруднюючих сполук, що призводить до їх мінералізації. Позитивно заряджені дірки можуть окиснювати молекули води або аніони  $\text{OH}^-$  з утворенням радикалів  $\text{OH}^\bullet$  [13]:



Електрони на поверхні  $\text{TiO}_2$  швидко захоплюються адсорбованим молекулярним киснем з утворенням супероксид радикала, який може реагувати з катіоном  $\text{H}^+$  з утворенням гідропероксид радикала  $\text{OON}^\bullet$ :



Супероксид і гідропероксид радикали, як і гідроксид радикал, мають високий окисний потенціал і здатні мінералізувати органічні сполуки до  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ :



Таким чином, утворення в матеріалі електрон-діркових пар (екситонів) при дії світлового випромінювання та стимульований перебіг на поверхні  $\text{TiO}_2$  окисно-відновних реакцій за участю адсорбованих гідроксильних груп, молекул води, кисню, приводить до утворення суперіонів  $\text{O}_2^\bullet$ , радикалів  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ , які здатні активно деструктувати органічні речовини.

Діоксид титану як фотокаталізатор працює тільки в УФ-діапазоні, що складає тільки 4% сонячного спектру. Більш привабливим є залучити до ФК видимий діапазон випромінювання. Для вирішення цієї проблеми існує багато методів, серед них використання напівпровідникових матеріалів з більш вузькою шириною забороненої зони ( $\sim 2$  еВ), так званий «band gap engineering», використання так званих «coupling effects» або гетеропереходів для розділення зарядів генерованих електронів та дірок [10].

Деякі природні окисно-відновні системи можуть виконувати ФК функції, в тому числі в живих організмах. Як відомо, кластер  $\text{CaMn}_4\text{O}_4$  входить в систему фотосинтезу рослин. Високу каталітичну активність діоксиду мангану пояснюють, в тому числі, його здатністю підтримувати фотокаталітичні процеси в діапазоні як видимого, так і ультрафіолетового світла для деградації органічних сполук, наприклад, барвників [14]. Будучи важкорозчинним, він не становить екологічної небезпеки. Показано високу каталітичну активність  $\text{MnO}_2$  у окисненні  $\text{CO}$ , водорозчинної форми нафтопродуктів, електрокаталітичного знешкодження фенолу, барвників [15,16].

Інші перспективні напівпровідникові матеріали щодо ефективної фотокаталітичної деградації органічних сполук та задокументовані в літературі — це:

оксиди металів ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ );  
сульфіди металів ( $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuS/ZnS}$ ),  
тринарні сполуки ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ),  
неметалічні напівпровідники ( $\text{C}_3\text{N}_4$ , графен)  
багатокомпонентні та доповані матеріали тощо [17].

### 9.3. Сучасні тенденції розвитку принципів зеленої хімії у каталізі

Важко охопити всі сучасні тенденції в галузі каталізу, особливо зеленого, що розвивається бурхливими темпами більше двадцяти років. Тому нижче будуть розглянуті лише деякі напрямки, що на думку авторів становлять особливий інтерес.

З 1990-х рр. активно впроваджується концепція «зеленої хімії». З 1998 р. Anastas and Warner сформулювали її 12 принципів. Чому велика увага прикута саме до хімії? У зв'язку з великою кількістю токсичних речовин, що продукуються хімічною промисловістю, як і в звичайній лабораторії.

**Зменшення ризиків від використання токсичних прекурсорів.** Загальний вплив хімічного процесу на оточуюче середовище можна зрозуміти лише після аналізу не тільки хімічних реакцій, а й небезпеки, наслідків придбання та транспортування сировинних матеріалів. Наприклад, додавання

Br<sub>2</sub>, HF, HCN до подвійного зв'язку може бути чистим з точки зору економії атомів, однак проблематичним з точки зору зберігання, транспортування цих токсичних реагентів.

**Розвиток напряму багатокомпонентних (one-pot) реакцій як відповідь на сучасні виклики в органічній хімії.** В органічній хімії до цього часу є невирішеним інше питання, що практично всі органічні продукти походять від викопних невідновлювальних ресурсів (нафта, вугілля тощо), використання котрих зростає експоненціально, а не зменшується як планувалося раніше. В останньому випадку виникає дуже потужний виклик суспільству: як використати багаті на вуглець природні відновлювальні ресурси, включно із CO<sub>2</sub>, біомасою, синтетичний пластик [18]. Тенденції до пошуку більш коротких маршрутів синтезу в органічній хімії призвели до розвитку напряму так званих *one-pot* або багатокомпонентних реакцій. Це дозволяє суттєво скоротити витрати на синтез, отримати продукт в одну стадію замість багатьох.

**Гетерогенний каталіз перемагає.** В каталізі виокремлюється тенденція переходу у практиці від гомогенного до гетерогенного каталізу. Причина є дуже проста: гетерогенний каталізатор легше відділяється від продуктів реакції, є здатним до регенерації, що робить процес більш сталим.

**Найкращий розчинник — це його повна відсутність: асиметричний каталіз без розчинників.** *Світове природоохоронне законодавство стає суворішим, екологічні проблеми необхідно враховувати на ранніх стадіях розробки продукту. Завдяки такому підходу досягається зниження вартості проекту на 50% або більше.*

Один з шляхів руху до сталого розвитку у хімічній науці та технологіях включає повторне використання розчинників. Проте, переробка розчинників практично не можлива з повною ефективністю.

Альтернативна стратегія зменшення E-фактору реакцій та їхнього впливу на навколишнє середовище полягає в їх проведенні в умовах без розчинників. Серед переваг процесів без розчинників є економія коштів, зменшення споживання енергії, скорочення часу реакції, а також значне зменшення розміру реактора та капіталовкладень.

Як наслідок впровадження реакцій без розчинника є можливим реалізовувати: полімеризацією без розчинника, приєднання радикалів, іонні

реакції, реакції твердого стану та фотохімічні реакції неухильно зростає в останні роки. Проте каталітичним енантіоселективним реакціям без розчинників приділялося набагато менше уваги.

Популярність асиметричного каталізу поступово зростає. У Нобелівській лекції першовідкривача явища японця R. Noyori надано опис основних принципів асиметричного каталізу у графічному вигляді (рис. 9.3) [19]. Цей рисунок ілюструє загальний принцип асиметричного каталізу, що надає можливість збільшення молекулярної хіральності. Невелика кількість ретельно розробленого хірального каталізатора може поєднувати А та В з формуванням хіральної сполуки АВ стереоселективно у великих кількостях. Асиметричний каталіз вважається інтегральним хімічним підходом, де максимальна хіральна ефективність досягається тільки поєднанням відповідного молекулярного дизайну з оптимальними умовами реакції.

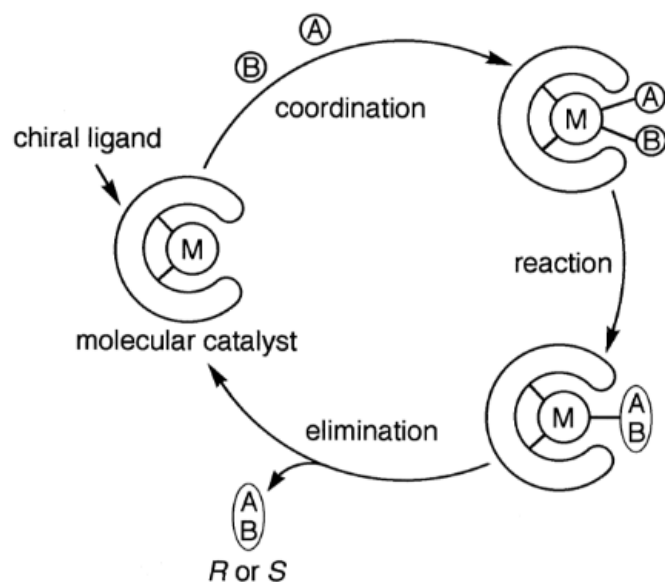


Рисунок 9.3. Загальний принцип асиметричного каталізу з хіральними органометалічними молекулярними каталізаторами. М = Метал, А, В = реагент та субстрат [19].

Беручи до уваги важливість екологічної хімії та енантіоселективного синтезу, асиметричний каталіз без розчинників можна розглядати як компроміс між цими двома важливими галузями хімії [20].

Нестача каталітичних асиметричних реакцій без розчинників не є несподіваною. Ефективність та енантіоселективність каталізатора часто дуже



чутливі до природи розчинника. Повідомлялося про приклади, коли каталізатор може генерувати енантіомерні продукти з високим рівнем енантіоселективності в різних розчинниках. Крім того, енантіоселективність часто залежить від концентрації каталізатора. Отже, дві найважливіші змінні для оптимізації каталізатора, властивості розчинника та концентрація, усуваються в умовах відсутності розчинників. Крім того, в умовах відсутності розчинників реакційне середовище буде змінюватися, коли реагенти та субстрати перетворюються на продукти. Наслідки таких змін наразі непередбачувані, що ускладнює розвиток реакції. Ці обмеження зупинили багатьох дослідників від розгляду каталітичних асиметричних реакцій без розчинників. Проте потенційні переваги для навколишнього середовища та економічні стимули створили значний попит на такі процеси.

У відповідь на ці виклики все більше дослідницьких груп розробляють асиметричні каталізатори для використання в умовах реакції без розчинників або в умовах високої концентрації. Результати цих досліджень неоднозначні. У деяких випадках каталізатори, які демонструють відмінну енантіоселективність і активність у стандартних умовах розчинника, демонструють нижчу селективність за відсутності розчинника. Навпаки, інші каталізатори реагують із відмінним рівнем енантіоселективності та значно підвищеною активністю, що дозволяє значно зменшити завантаження каталізатора в умовах відсутності розчинників.

**Біоміметика.** Біокаталізатори, є взірцем для створення активних каталітичних систем, і це дало поштовх до розвитку нового напрямку в каталізі — біоміметики, тобто до створення синтетичних каталізаторів, здатних моделювати ферменти і виконувати їх функції. Прикладом таких каталізаторів можна вважати стереоспецифічні каталізатори Циглера-Натта, побудовані з комплексних сполук перехідних металів та металорганічних сполук.

У каталітичних реакціях стереоспецифічної полімеризації на цих каталізаторах утворюються так звані регулярні полімери, де молекули мономерів розташовані впорядковано (наприклад, «голова до хвоста»), на відміну від звичайних полімерів, де розташування мономерів хаотичне.

Прикладом біоміметичного підходу (точніше, біоміметичного напрямку) можна також вважати каталіз закріпленими металокомплексами. Закріплення

металокомплексів на поверхні твердого тіла призводить до появи нових властивостей та переваг. Носій може сприяти певній просторовій орієнтації субстрату біля активного центру каталізатора, що веде до підвищення активності та селективності. Закріплення у ряді випадків дозволяє стабілізувати нестійку структуру комплексу. Поверхня носія також певним чином захищає активні центри металокомплексного каталізатора від дії каталітичної отрути. Природу поверхні носія можна попередньо змінювати шляхом її хімічного модифікування (наприклад, модифікування неорганічного носія металорганічними сполуками). Для закріплення комплексів перехідних металів можуть бути використані різноманітні функціональні групи (Ф) на поверхні носія, що можна схематично зобразити таким чином:



де П — поверхня носія; Я — «якір» (група, яка відповідає за фіксацію на поверхні частинки, що прищеплюється до неї); Н—«ніжка» (група, що забезпечує зв'язок між функціональною групою та якорем). Внаслідок високої реакційної здатності деяких металокомплексів вони можуть бути також використані як прекурсори (попередники) різних поверхневих сполук.

#### 9.4. Екологічний каталіз. Приклади

З огляду на глобальні проблеми, що постають перед людством сьогодні (див вище), дуже актуальним завданням є зменшувати викиди агресивних контамінантів у оточуюче середовище. Це стосується й газів, відповідальних за «парниковий ефект». Найпростішим та одночасно практично важливим прикладом каталітичних реакцій окиснення є реакція окиснення СО. Каталітичні конвертери СО у СО<sub>2</sub>, а також NO<sub>x</sub> та С<sub>x</sub>Н<sub>y</sub> реалізовані для двигунів внутрішнього згоряння у автомобільному транспорті та є продуктом високих технологій. Нагальною проблемою сьогодні є заміна коштовних каталізаторів на основі благородних металів більш дешевими. Альтернативою могли б бути оксиди перехідних металів, однак розробки таких каталітичних систем ще досі

тривають.

**Каталітичний нейтралізатор** або **каталітичний конвертер** — апарат (каталітичний реактор) у вихлопній системі двигуна внутрішнього згорання, що призначений для зменшення токсичності відпрацьованих газів через відновлення оксидів азоту та використання отриманого кисню для допалювання чадного газу та непрореагувавших вуглеводнів, рис. 9.4.

Каталітичний нейтралізатор розташований або на приймальній трубі, або одразу за нею у вихлопній системі. В каталітичних перетворювачах типу TWC (*three-way catalytic converters* — трикомпонентний каталітичний нейтралізатор) для нейтралізації трьох видів шкідливих речовин (див. вище) міститься два різних типи каталізаторів: *відновний та окисний*. Розташовані всередині корпусу, обидва типи каталітичного нейтралізатора виконані у вигляді керамічної структури (блока-носія), покритої металевим каталізатором (зазвичай це платина або її сплав з іридієм, родій та/або паладій). Керамічна основа має щільникову структуру, яка забезпечує збільшення площі контакту вихлопних газів з поверхнею, на яку нанесено тонкий шар металу. Недоспалені залишки (CO, вуглеводні) контактуючи з поверхнею каталітичного шару, окиснюються повністю киснем, що виділяється при реакції відновлення NO, а також, частково міститься у вихлопних газах. В результаті реакції виділяється тепло, що розігріває каталізатор і, тим самим, активується реакція окиснення.

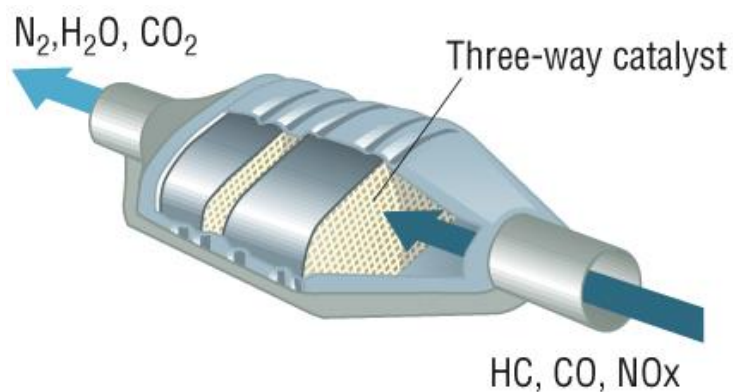
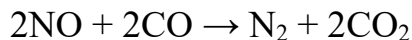
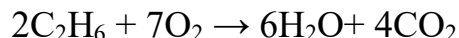
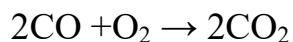


Рисунок 9.4. Каталітичні конвертери перетворюють більшість CO на CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> на N<sub>2</sub>.

*Відновний каталізатор* забезпечує перший етап каталітичного перетворення. Тут використовується платина і родій щоб зменшити викиди NO<sub>x</sub>. Коли молекула NO чи NO<sub>2</sub> зустрічається з активним центром каталізатора від неї відокремлюється атом азоту, вивільняючи кисень. Атоми азоту утворюють газ азот — N<sub>2</sub>. CO може взаємодіяти з вивільненим киснем з утворенням вуглекислого газу.



Окисний каталізатор забезпечує другий етап каталітичного перетворення. На ньому зменшується кількість недогорілого палива та CO в результаті їх спалення (окиснення) за допомогою таких каталізаторів як платина та паладій. Цей каталізатор також допомагає CO вступити у реакцію з невикористаним киснем з утворенням CO<sub>2</sub>.

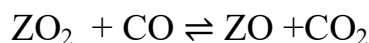
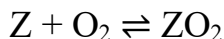


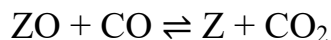
Останнім (третім) етапом роботи перетворювача типу TWC є система керування, яка контролює потік вихлопних газів і використовує цю інформацію для керування системою впорскування палива. Один датчик концентрації кисню встановлений перед автомобільним каталізатором, тобто ближче до двигуна, ніж сам перетворювач. Цей датчик надає електронному блоку керування двигуном (*engine control module, ECM*) інформацію про кількість кисню у вихлопі. Пристрій керування двигуном зменшує/збільшує вміст кисню у вихлопних газах за рахунок регулювання кількості повітря, що надходить до палива. Другий датчик встановлюється після каталітичного конвертера і забезпечує контроль ефективності його роботи. Така схема дозволяє підтримувати роботу двигуна на паливній суміші зі співвідношенням близьким до стехіометричного, а також контролювати кількість кисню у вихлопних газах необхідну для роботи окисного каталізатора. Отже, на виході справного каталітичного нейтралізатора вихлопні гази містять в основному N<sub>2</sub> та CO<sub>2</sub>.

Наведемо дані щодо механізму реакції окиснення CO на найбільш активних каталізаторах з благородних металів. При окисненні CO на паладій-срібних каталізаторах порядки як за CO, так і за O<sub>2</sub> змінні від 1 при малих концентраціях реагенту (CO або O<sub>2</sub>) до 0 при великих концентраціях реагенту. Таку залежність можна описати емпіричним кінетичним рівнянням:

$$V = \frac{k_x \cdot k_y \cdot C_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{CO}}}{k_x \cdot C_{\text{O}_2} + k_y \cdot C_{\text{CO}}}$$

Рівнянню відповідає схема Ілі-Ріділа, що враховує можливість хемосорбції кисню як в атомарній (ZO), так і в молекулярній (ZO<sub>2</sub>) формах. Тоді маємо:





У цій схемі вважається, що CO реагує безпосередньо з газової фази. Це припущення відповідає слабкій (порівняно з киснем) адсорбції CO на цих каталізаторах.

Якщо каталізатор працює в умовах високих температур з локальними перегрівами (наприклад, реакція синтезу аміаку є дуже екзотермічним процесом), то дефекти зникають, крім того, внаслідок рекристалізації зменшується поверхня каталізатора. Усе це веде до зменшення як питомої (на одиницю межі розділу тверде тіло-газ), так і загальної активності каталізатора. Щоб запобігти цьому, до каталізатора додають так звані структуроутворюючі **промотори**. Наприклад, для залізного каталізатора синтезу аміаку таким промотором є оксид алюмінію. Він розташовується тонкою острівковою плівкою в поверхневому шарі каталізатора і захищає його від рекристалізації, зберігаючи дефекти у поверхневому шарі.

Промотори, що впливають на питому активність, називають модифікуючими. Каталізатор  $\text{V}-\text{Al}_2\text{O}_3$  можна модифікувати домішками оксидів лужних металів, зокрема  $\text{K}_2\text{O}$ , додавання якого суттєво збільшує питому активність каталізатора.

*Одним із засобів захищення каталізаторів від рекристалізації, зберігання їх високорозвинutoї поверхні є створення **нанесених каталізаторів**.*

## 9.5. Фотокаталіз як зелена технологія

Виокремлення так званих передових окиснювальних процесів (ПОП), зокрема фотокаталітичних (ФК), є відносно новим явищем в науці та технологіях. Відомо, що використання сонячного випромінювання як відновлюваного джерела енергії має ряд беззаперечних переваг [21]. ФК процеси набули широкого розповсюдження для деградації сполук органічного походження, в тому числі очищенні стічних вод тощо. Залучають зазвичай УФ-світло до 360 нм.

Перевагою та відмінною рисою ПОП є нешкідливість для навколишнього середовища, оскільки вони не переносять забруднюючі речовини з однієї фази в

іншу (як при хімічному осадженні та адсорбції), а також не утворюють величезну кількість небезпечного осаду. При застосуванні ПОП використовують екологічні, однак відносно дорогі реагенти (озон, гідроген пероксид, Fe(II) тощо). Переваги ФК варіанту ПОП в можливості багаторазового використання та регенерації каталізатору.

Інтенсивні дослідження основних причин забруднення води призвели до ідентифікації та розуміння впливу нових забруднювачів (НЗ), моніторинг яких став можливим лише завдяки останнім досягненням у технологіях виявлення та стандартах. НЗ розділяють на різні класи залежно від мети, для якої вони служать, і їх походження, щоб упорядкувати аналіз їх присутності та методів їх видалення. Вони поділяються на такі категорії:

- стійкі органічні забруднювачі;
- фармацевтичні препарати та засоби особистої гігієни;
- хімічні речовини, що порушують роботу ендокринної системи;
- сільськогосподарські хімікати (пестициди, гербіциди) [22].

Фотокаталітичні процеси набули широкого розвитку в технологіях самознезаражувальних/самоочисних поверхонь. Практично всі застосування фотокаталізу спрямовані на окиснювальну мінералізацію небезпечних, екологічно шкідливих молекул, а також мікроорганізмів (бактерії, віруси, спори тощо). Використання водної суспензії фотокаталізатора має ряд недоліків, тому в деяких роботах пропонуються варіанти іммобілізації фотокаталізаторів, в тому числі біополімерами [23].

Актуальним для держави України є повернення земель та міст до нормального життя. Необхідним є проведення робіт з ремедіації, рекультивації територій, що знаходилися/знаходяться в зоні бойових дій. За результатами аналізу літератури нами виділено цільові дані щодо залучення ФК та інших ПОП методів для об'єктів деградації військового походження: *вибухові речовини, компоненти хімічної зброї, ПАВВ (поліциклічні ароматичні вуглеводні), продукти неповного згоряння; пластик, в тому числі мікропластик тощо.*

### 9.5.1. ФК деградація активних компонентів хімічної зброї, вибухових та інших продуктів

Більшість хімічних отруюючих та вибухових речовин є органічними сполуками, що зазвичай важко піддаються біологічній деградації, тому можуть використовуватися методи ПОП, зокрема фотокаталітичні, для більш ефективної ремедіації ґрунтів та забруднених вод. Існує необхідність дотримання економічних критеріїв доцільності обробки, концентраційних діапазонів, що відповідають вмісту менше 2 г/л для успішного використання ПОП та переваги поєднання з біологічними стадіями.

Розглянемо наявні літературні дані щодо деяких вибухових речовин (тротил) та отруйних компонентів хімічної зброї (зарин, зоман, VX). Через високу токсичність і низьку здатність до біологічного розкладання 2,4,6-тринітротолуол (ТНТ, тротил) є однією з найбільш небезпечних вибухонебезпечних сполук, які впливають на систему підземних вод та ґрунтів на територіях активних бойових дій I та II Світових війн і не тільки [24]. За даними армії США понад 1,2 мільйона тон ґрунту було забруднено вибуховими речовинами, і вплив такого забруднення в інших країнах є не меншим за масштабом. Концентрація тротилу у забрудненому ґрунті може досягати 50 г/кг ґрунту з найвищим рівнем забруднення на поверхні ґрунту або поблизу нього. Як наслідок, Агентство з охорони навколишнього середовища США (USEPA) встановило мету рекультивації —  $17,2 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$  тротилу в ґрунтах, критерій для навколишнього середовища —  $0,06 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$  [25], питної води — 2 мкг/л.

Ділліерт та ін. [26] вивчали деградацію тротилу в опромінених ( $\lambda = 320 \text{ нм}$ ) розчинах а також у суспензіях  $\text{TiO}_2$ , змінюючи концентрацію  $\text{H}_2\text{O}_2$  та pH, а також показали, що в нейтральному та лужному розчинах (за відсутності  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 78% і 57% початкового тротилу прореагували протягом 2 годин при pH 7 і 11 відповідно. Однак у суспензіях  $\text{TiO}_2$ , швидкість розкладання значно підвищується порівняно з гомогенними розчинами при всіх досліджених pH. Шмеллінг і Грей [27] досліджували фотокаталітичну мінералізацію тротилу ( $\text{TNT} = 0,22 \text{ мМ}$ ,  $\text{O}_2 = 40,0 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$  та  $\lambda > 340 \text{ нм}$ ) у  $250 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$  суспензії  $\text{TiO}_2$ . Результати демонструють, що забруднені тротилом води досягають майже повної мінералізації.

У тому ж розрізі, Son et al. [28] досліджували вплив різних параметрів, таких як вихідна концентрація ТНТ та початковий рН, на швидкість деградації за наявності УФ-світла, так і  $\text{TiO}_2$ -каталізатора. Вони зробили висновок, що швидкість реакції описується псевдопершим порядком за кінетичною моделлю Ленгмюра–Хіншельвуда. Ступінь перетворення ТНТ внаслідок фотолізу і фотокаталітичної реакції, що проводилися протягом 150 хв, становили 72% і 100% відповідно (після того ж періоду часу зниження концентрації ТОС становило 40% і 80%).

Хармон [29] дослідив фотокаталітичне деметилування тротилу за допомогою тетрафенілпорфіринсульфонату (TPPS). Дійсно, освітлення TPPS, CuTPPS і FeTPPS у розчині з 0,53 М тротилу при рН 7 при кімнатній температурі за допомогою вольфрамової лампи розкладає ТНТ до тринітробензойної кислоти і тринітробензолу. Швидкість деградації тротилу відповідає серії  $\text{TPPS} > \text{FeTPPS} > \text{CuTPPS}$ .

Знищення існуючих арсеналів або запасів хімічної зброї є важливою умовою успішного виконання Конвенції про хімічну зброю, яка була відкрита для підписання в 1993 році. Методи ПОП, в тому числі ФК, пропонуються як економічно доцільний варіант у випадках унеможливленого транспортування або віддаленої локалізації [30, 31].

ФК метод деградації бойових отруйних речовин — компонентів хімічної зброї описано в роботі [30]. Наведено традиційні стратегії до демілітаризації хімічної зброї. Вони описані детально в додатках статті на основі досвіду США (окрім базової технології спалювання). Перша стратегія включає низькотемпературну рідкофазну детоксикацію та окиснення вологим повітрям (WAO). Другою стратегією є мінералізація. У цю категорію включені окиснення у надкритичній воді (SCWO), низькотемпературні процеси окиснення та за низького тиску; високотемпературні процеси піролізу та під тиском.

Досліджено деструкцію аналогу відомих нервово-паралітичних агентів методом ФК [33]. Показано, що активоване вугілля (5–25 мас.%) активізує легований азотом діоксид титану щодо деградації. Запропоновано пояснення, що переважне утворення активних форм кисню відбувається на фотокаталізаторі, а адсорбція молекули бойового хімічного агента — на вуглеці. Ефективне фотокаталітичне розкладання бойових хімічних речовин є процесом, який може



знайти застосування у доочистці після деградації іншими методами, в надзвичайних ситуаціях або для контрольованого знищення запасів бойових хімічних речовин. Ряд гетерогенних фотокаталізаторів, що містять композити  $\text{TiO}_2$ –активоване вугілля або  $\text{N-TiO}_2$ –активоване вугілля, демонструють чудову фотокаталітичну активність для повного розкладання іприту, зоману та VX у високих концентраціях. Така активність виникає внаслідок синергізму між адсорбцією на активному вугіллі та фотоактивністю діоксиду титану. Азотування робить композит також активним під впливом видимого світла.

Дослідження щодо дезактивації бойового хімічного іприту переслідують декілька цілей, зокрема нейтралізацію звільнених боєприпасів, очищення уражених районів, а також розробку захисного обладнання чи інструментів. Нейтралізація пухирчастого сірчаного іприту передбачає різні хімічні шляхи, такі як гідроліз, дегідрохлорування, окиснення або повну мінералізацію [32].

Повідомляється про мезопористий композитний матеріал MIL-101(Cr) з молекулами порфірину (позначається як  $\text{T CPP@MIL-101(Cr)}$ ,  $\text{T CPP}$  = тетра(4-карбоксифеніл)порфірин), який можна використовувати як гетерогенний фотокаталізатор для детоксикації симуляторів іприту 2-хлоретил етилсульфіду (CEES) до 2-хлоретил етилсульфоксиду (CEESO) з періодом напіврозпаду 1 хв. Каталітичні характеристики  $\text{T CPP@MIL-101(Cr)}$  можна порівняти з характеристиками гомогенного молекулярного порфірину. Механістичні дослідження показують, що як  $^1\text{O}_2$ , так і  $\text{O}_2^{\cdot -}$  ефективно генеруються та відіграють життєво важливу роль у реакції окислення. Наночастинки золота (AuNP) приєднували до  $\text{T CPP@MIL-101(Cr)}$  для подальшого посилення каталітичної активності з контрольним періодом напіврозпаду 45 с, що є найшвидшим рекордом на сьогодні.

ПАВВ є повсюдними забруднювачами навколишнього середовища, які є побічними продуктами переробки або спалювання викопного палива. Через гідрофобні та стійкі властивості ПАВВ легко адсорбуються на твердих частинках, є нелеткими та не піддаються біологічному розкладанню. ПОП поступово демонструють свої переваги у видаленні ПАВВ із забруднених ґрунтів.

Проведено роботи з модифікації та збільшення поверхні  $\text{TiO}_2$ . Вивчено фотокаталітичну деградацію суміші 16 ПАВВ у забрудненому ґрунті з

використанням каталізатора  $\text{TiO}_2$  великої площі поверхні та досягнуто 93-99% вилучення. *Нанорозмірний (10-30 нм) анатаз  $\text{TiO}_2$  є здатним до рекультивації забруднених стійкими органічними забруднювачами ґрунтів* [33]. Підвищення швидкості ФК деградації ПАВВ при додаванні  $\text{H}_2\text{O}_2$  було підтверджено пізнішим дослідженням.

Прикладом інших перспективних ФК матеріалів є  $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$  композити. Завдяки забороненій зоні  $\text{MnO}_2$  в межах 0,26 — 2,7 еВ, вони можуть поглинати видиме та, теоретично, навіть інфрачервоне світло. Такі композитні матеріали  $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$  успішно синтезували у вигляді вертикально орієнтованих самоорганізованих масивів нанотрубок за допомогою одноетапного анодного окиснення сплавів  $\text{Ti} - \text{Mn}$  у розчині електроліту на основі етиленгліколю [34]. Досліджували вплив прикладеного потенціалу (30 — 50 В), вмісту мангану в сплаві (5 — 15 мас.%) і вмісту води в електроліті (2 — 10 об.%) на морфологію та фотокаталітичні властивості. Фотоактивність оцінювали в реакції видалення толуолу у видимому світлі, використовуючи малопотужні світлодіоди як джерело опромінення ( $\lambda_{\text{max}} = 465$  нм). Морфологічний аналіз показав, що нанотрубки на поверхні сплаву мають діаметр 76 — 118 нм, довжиною 1,0 — 3,4 мкм і товщиною стінки 8 — 11 нм. Усі зразки були фотоактивними під впливом видимого світла, і досягнута найвища деградація становила 43% після 60 хв. опромінення. Є повідомлення про окреме використання мезопористих, допованих  $\text{Ce}/\text{Zr}$  каталізаторів на основі  $\delta\text{-MnO}_2$  для мінералізації активних компонентів хімічної зброї (зарін, зоман, VX) [35].

### 9.5.2. Технології відмивання ґрунтів для ремедіації територій

Методики відмивання ґрунтів є досить продуктивними для видалення важких металів [36] — типових забруднювачів мілітарного походження, що не настільки успішно видаляються ФК методами. Проте ФК можуть успішно розкласти стічні води з «відмитими» з ґрунту важкими металами за допомогою хелатних агентів тощо для вирішення аналогічного завдання. Наприклад, Satiro та ін. [37] для вилучення важких металів із забрудненого ґрунту використовували етилендіамін-N,N'-діянтарну кислоту (ЕДДЯК). Стічні води від промивання

грунту очищали за допомогою послідовності фотокаталітичних та адсорбційних процесів, щоб знизити концентрацію металів (Cu, Zn, Fe та Mn) нижче ГДК для скидання в муніципальну каналізацію та видалення ЕДДЯК. Контроль результатів виконували з використанням живих організмів (*Daphnia magna*, *Vibrio fischeri*, *Pseudokirchneriella subcapitata* та *Lepidium sativum*) на стоках промивання ґрунту до та після обробки, щоб оцінити вплив запропонованого комбінованого процесу.

Відмивання ґрунтів базується на використанні водних розчинів поверхнево-активних речовин (ПАР) з можливістю солюбілізації міцел та зменшення поверхневого натягу між промивною рідиною та частинками ґрунту, і, таким чином, на десорбцію розчиненої речовини та її вихід з пор ґрунту. Неіонні ПАР пропонуються з причини низької критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) та високої здатності до солюбілізації. Однак до цього часу широко застосовувалися аніонні ПАР, що мають значно вищі значення ККМ та залишкові концентрації. Водні розчини, що містять неіоногенний ПАР Brij 35, використовували для вилучення забруднюючих речовин із зразків ґрунту.

Фотокаталітична обробка отриманих відходів промивання, виконана в присутності суспензій  $\text{TiO}_2$ , опромінених імітованим сонячним світлом, показала повільне зменшення токсичних сполук через відповідні концентрації органіки у відходах. Суттєве покращення продуктивності процесу отримане в присутності доданого  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

Ґрунти колишніх промислових та військових об'єктів забруднені вуглеводневими сполуками нафти, ПАВВ, поліхлорбіфенілами або хлорованими розчинниками та ін. гідрофобними органічними сполуками (ГОС). В роботі [38] розроблений посилений використанням екстрагентів (ПАР або циклодекстрини) процес промивання ґрунту. Однак використання великої кількості екстрагентів також є критичним недоліком, в тому числі економічної ефективності. Додаткова стадія очищення розчинів відмитих ґрунтів може здійснюватися шляхом деградації методами ПОП, в тому числі ФК, або анодним окисненням.

Досліджено фотодеградацію пентахлорфенолу (ПХФ) у складній системі, що містить одиночні або змішані ПАР з використанням ФК графен- $\text{TiO}_2$ , щоб краще зрозуміти поведінку ПАР у ФК системі з графеном для відновлення ґрунту, забрудненого гідрофобними органічними сполуками [39]. Випробування

з промивання ґрунту/ФК довели, що промивання ґрунту аніонно-неіонними змішаними ПАР в поєднанні з ФК на графен- $\text{TiO}_2$  може бути однією з перспективних технологій для рекультивації ґрунту, забрудненого гідрофобними органічними сполуками.

Гетерогенний фотокаталіз має ряд переваг для обробки відходів після промивання ґрунту. Цей процес дозволяє не тільки здійснювати ефективну деградацію великої кількості органічних забруднювачів, *присутніх у помірних рівнях концентрації у водних відходах, але в більшості випадків призводить до повної мінералізації таких сполук* [31]. Отже, принципово можливо за допомогою вищевказаних ФК підходів та технологій відмивання ґрунтів видаляти комбіновані забруднювачі на основі важких металів та органічних сполук, що можуть бути модельними щодо мілітарних об'єктів.

### 9.5.3. Фотокаталіз у боротьбі з пластиком та мікропластиком

За останнє століття використання пластикових матеріалів експоненціально зросло, і пластикові відходи стали однією з найпоширеніших форм забруднення у світі. Негативна роль мікропластику в оточуючому середовищі стає очевидною проблемою [40, 41]. Руйнування внаслідок військових дій на території України за останні 2 роки призводять до значно більших масштабів забруднення полімерними матеріалами. Виробництво та використання виробів на основі пластику, таких як упаковка для продуктів харчування та витратних матеріалів, значно зростає, щоб задовольнити потреби військових. Крім того, утилізація пластикових відходів стає проблемою через порушення систем управління відходами та інфраструктури.

Найбільш розповсюдженими шляхами утилізації пластику, зокрема поліетилену, є механічна, хімічна переробка та піроліз. Ці методи, на ряду із перевагами, мають дуже вагомі недоліки, серед яких варто зазначити високі енергетичні потреби процесу, що може зробити його економічно недоцільним, а також процес може вимагати присутності токсичних реагентів чи генерувати небезпечні побічні продукти, які чинять негативний вплив на навколишнє середовище та здоров'я людини. Застосування фотокаталітичних методів для

деградації полімерних плівок описано в літературі [42, 43]. Нами раніше показано ефективність механічних сумішей оксидів мангану/титану для фотокаталітичної деградації ПЕ плівок [44].  $\text{MnO}_2$  повільно розкладає пластик навіть у темряві та активізує дію  $\text{TiO}_2$  анатазу під дією УФ- та сонячного світла.

#### 9.5.4. Знешкодження мікроорганізмів

Найкращу антимікробну активність демонструє нанорозмірний  $\text{TiO}_2$  [45] і може використовуватися як дезінфікуючий матеріал у воді. Імобілізація  $\text{TiO}_2$  усуває потребу у відновленні та регенерації каталізатора, але також пов'язана зі зниженням фотокаталітичної ефективності порівняно зі звичайними суспензіями. *Salmonella typhimurium* і *Listeria monocytogenes* були розщеплені фотокаталізатором під ультрафіолетовим світлом. Однак остання виявилася більш стійкою до деградації порівняно з першою. Механізм включав пошкодження клітинної стінки та мембрани, що призвело до розливу внутрішнього вмісту. Концентрація наночастинок  $\text{TiO}_2$  значною мірою впливала на каталітичну реакцію, при цьому концентрація 1 г/л давала найкращі результати [46]. Доведено, що допування азотом призводить до посиленої інактивації бактерій *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* та *Bacillus cereus*. Допування проводили з використанням різних азотовмісних сполук, таких як сечовина, аміак і триетиламін.

#### 9.5.5. Фотокаталіз для стійкого сільського господарства

Кінцевою метою ремедіації, рекультивації середовища уражених військовими діями територій є відновлення та повернення цих ресурсів, в тому числі до ведення сільського господарства. Однак роль ФК не обмежується тільки стадією рекультивації/ремедіації. Відомо, що фотокаталітичні матеріали привертають увагу як нові ресурси для сільського господарства. Наявні розробки щодо використання фотокаталітичних наноматеріалів на основі біосумісного  $\text{TiO}_2$  для вирішення проблем зростання сільського господарства, збору врожаю та періоду після нього.

Додаткове залучення біологічних підходів та ретельний аналіз структурних пошкоджень мають сприяти прискоренню практичного внеску  $\text{TiO}_2$  у стале сільське господарство в поєднанні з рослинними заводами та технологією плазмової фіксації азоту [47]. Завантаження  $\text{TiO}_2$  з розміром наночастинок 40 нм ( $< 10$  мкг/л) сприяють проростанню насіння та додатковому подовженню коренів. Однак лише приблизно 5% поточних досліджень було проведено в реальних сільськогосподарських умовах [48].

Пророщування насіння для досягнення економічно ефективного процесу збирання може бути ускладненим через можливе зараження насіння під час зберігання грибами або бактеріями, які можуть пошкодити проростання або розвиток рослин або коренів, впливаючи на якість продукції. Крім того, добрива є джерелами мікробного та токсичного забруднення, яке має згубний вплив. Використання фотокаталітичних матеріалів  $\text{TiO}_2$  для цілей стійкого сільського господарства позитивно вплине на харчовий цикл людини для подолання сільськогосподарської кризи, яка виникає внаслідок кліматичних змін, спричинених перенаселеністю світу.

#### 9.5.6. Промислове застосування та перспективи

Наведені в літературі фотокаталізатори є досить різноманітними. Вибір залежить від природи забруднювача (вибухові, отруюючі речовини, ПАВВ тощо).

Фотокаталіз з використанням діоксиду титану є широко дослідженою сферою з дуже великим потенціалом, про що свідчить велика кількість публікацій та експериментів, проведених на промислових та інших стічних водах, вимитих з ґрунтів водах з використанням ПАР, ФК, адсорбентів розглянуті в цьому огляді. *Синтезовані матеріали на основі  $\text{TiO}_2$  мають переваги можливості повторного використання та ефективної деградації.* Серед інших варіантів, нанорозмірні матеріали виявилися найбільш ефективними результатами модифікації  $\text{TiO}_2$  для цілей фотокаталізу. Відомо, що наноструктури значно активніше мінералізують органічні сполуки при більш м'яких умовах експлуатації. Вони також більш економічні (після синтезу), і тому кращі для великомасштабного та промислового застосування.

*Незважаючи на це, фактичне застосування  $\text{TiO}_2$  у промислових масштабах при очищенні стічних вод наразі є незначним. Ймовірно, це пов'язано з тим, що  $\text{TiO}_2$  є відносно дорогим. Забезпечення нанорозмірності, а також виготовлення композитів, допованих, модифікованих матеріалів на його основі є досить складним процесом. Значні енергетичні витрати пов'язані із забезпеченням освітлення в УФ-діапазоні.*

Вимоги відповідності параметрів енергетичної забороненої зони напівпровідника-фотокаталізатора термодинамічним характеристикам деградації цільового процесу, мінімізація рекомбінації носіїв заряду дозволяють прогнозувати та обирати ефективні матеріали та область випромінювання, умови реакції. Ефективність у процесах знешкодження вибухових речовин, отруйних речовин хімічної зброї та ПАВВ довели такі фотокаталізатори як титан діоксид та композити на його основі.

Накопичено значний експериментальний матеріал використання фотокаталізу та інших передових процесів окиснення в лабораторних умовах, однак практичне застосування просувається досить повільно. Потребують вирішення проблеми економіки та енерговитрат на створення випромінювання. Лише відходи з відносно невеликим вмістом ГПК ( $<2$  г/л) можуть бути належним чином оброблені за допомогою цих методів. Застосування в питаннях ремедіації є доцільними внаслідок високих ступенів забруднення та унікальних можливостей методів на стадіях доочищення.

При великих екологічних перевагах, гетерогенні відпрацьовані фотокаталізатори легко розділяються із очищеною від забруднювачів водною фазою, однак для найбільш ефективних нанорозмірних ФК процедура буде технічно складнішою. Для уникнення подібних проблем необхідно здійснити вибір оптимальної підкладки для фотокаталізаторів. Це також допоможе вирішити проблеми стабільності та масштабування від лабораторної комірки.

## 9.6. Нанокаталіз

Сьогодні все частіше у каталітичних перетвореннях використовують не просто наночастинки каталізаторів, а наночастинки певного розміру та форми,

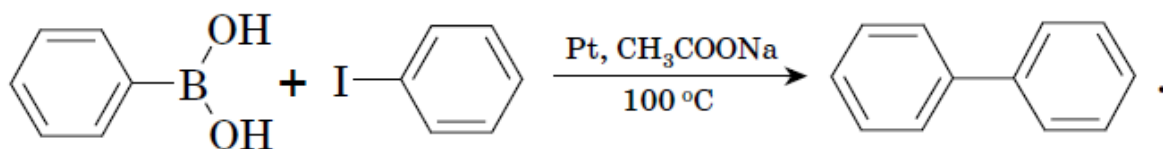


враховуючи так званий розмірний ефект. Синтетичні процедури наразі не завжди можуть забезпечити дуже жорсткі вимоги щодо розподілу за розміром частинок та уніфікованої форми для проведення таких досліджень, що створює певні виклики для дослідників. Однак привертає увагу та посилює інтерес той факт, що зазначені вище ефекти мають квантову природу. Отже, сформувався окремий напрямок — **нанокаталіз**, в якому розвиваються як теоретичні так і практичні аспекти використання наночастинок в каталізі.

Інновації щодо впровадження нанокаталізу у практику ми не відносимо до зелених підходів, однак в загальному розумінні збільшення ефективності процесу за рахунок тільки зменшення розміру частинок каталізатору (вплив квантових ефектів в даному разі, якщо змінами у кількості відходів нехтуємо ) збільшує вихід продукту та швидкість процесу, що позитивно впливає на Е-фактор та інші «зелені показники».

Внаслідок великої питомої поверхні наночастинок можна очікувати їхньої значно вищої каталітичної активності порівняно з об'ємними каталізаторами. Очевидно, що *висока каталітична активність наночастинок зумовлена не лише максимальною кількістю атомів (активних центрів каталізу), доступних для перетворення, а й розмірами, формою, кристалографічними площинами, що формують поверхню наночастинок. Важливу роль активних центрів нанокаталізу відіграють також дефекти поверхні різних типів. Активними центрами виступають сприятливі енергетично позиції поверхні каталізатора від ребер граней, самих кристалографічних площин, до границь зерен, точкових, лінійних, 3D-дефектів, які можуть змінюватися під час каталітичної реакції. Доказовими методами дослідження таких закономірностей є електронна мікроскопія високої роздільної здатності та її аналоги, зараз впроваджені у практику експерименту (скануюча тунельна мікроскопія тощо), електронна дифракція від мікроділянок поверхні або групи наночастинок зразка або монокристалів.*

Розглянемо приклад реакції фенілборної кислоти з йодбенzenом (реакція Сузукі):





Каталізатором цієї реакції можуть слугувати стабілізовані в полівінілпіролідонівій матриці наночастинки платини. Серед синтезованих частинок 55 % мали тетраедричну форму, 22 % були деформованими тетраедрами, а форма 23 % була близька до сферичної. Під час каталітичного циклу форма наночастинок змінюється, при цьому простежується тенденція перетворення тетраедричних частинок у термодинамічно вигідніші сферичні і, як наслідок, каталітична активність наночастинок у реакції Сузукі зменшується [49].

Іншим прикладом нанокаталізу може виступати каталітичне окиснення карбон (II) оксиду на перехідних металах — одна з основних реакцій при контролі забруднення повітря. Цю реакцію можна використовувати як модельну для порівняння активності наночастинок залежно від їхньої величини та природи металу. Як видно з рис. 9.5, наночастинки золота з відкритими електронними оболонками ( $\text{Au}_8$ ) найактивніші при низьких температурах (140 і 200 К), тоді як кластери  $\text{Au}_{13}$  з замкненими електронними оболонками практично неактивні. Сильна залежність від розміру частинок характерна також для платини та родію. Зокрема, при переході від  $\text{Pt}_8$  до  $\text{Pt}_{20}$  кількість утвореного  $\text{CO}_2$  збільшується в 9 разів, при цьому у випадку великих частинок ( $\text{Pt}_n$ ,  $n > 14$ ) утворення  $\text{CO}_2$  простежується при нижчих температурах. Зіставлення даних для частинок однакових розмірів дало змогу з'ясувати вплив природи металу. При величині кластера  $n = 13$  каталітична активність паладію і родію суттєво вища за золото та платину. Отже, розглянутий приклад є ілюстрацією щодо розмірного ефекту у властивостях наноматеріалів, в даному разі каталітичних.

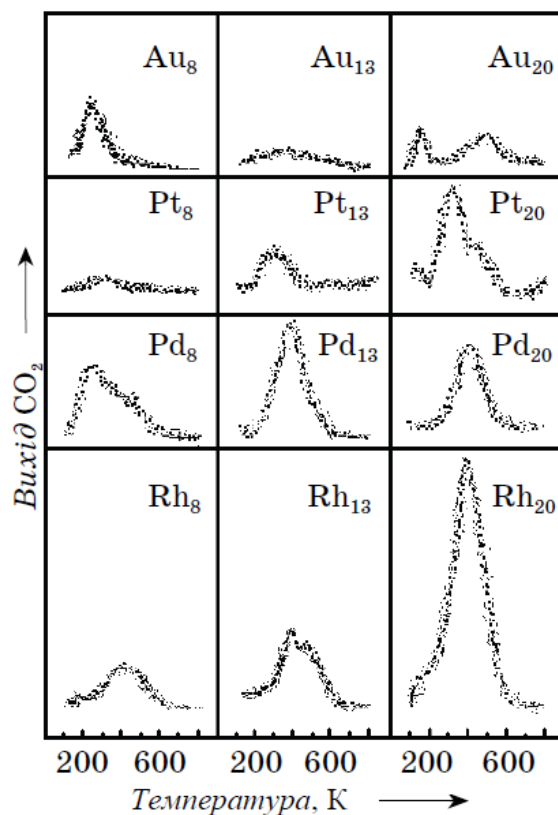


Рисунок 9.5. Залежність виходу  $\text{CO}_2$  при окисненні  $\text{CO}$  від температури та величини кластерів металевих каталізаторів.

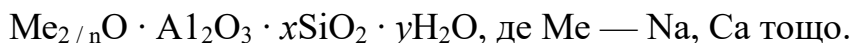
## 9.7. Молекулярні сита у каталізі. Роль цеолітів

Цеоліти відіграють найважливішу роль у нафтопереробних процесах сьогодні. Роль цеолітів та інших сполук з властивостями молекулярних сит буде змінюватися в перспективі. Розглянемо дані питання у підрозділі.

Найбільш важливі промислові напрями розвитку технологій цеолітних каталізаторів — це удосконалення каталізаторів існуючих процесів (каталітичний крекінг, гідрокрекінг), одержання синтетичного палива, знешкодження  $\text{NO}_x$  у викидах відпрацьованого палива двигунів внутрішнього згорання і розширення числа можливих каталітичних процесів за їх участю. У 1998 році промислово розвинуті країни виробили 102 тис. т цеолітів для приготування каталізаторів (до 98% цеолітів Y і ZSM-5 використовуються для крекінгу і гідрокрекінгу). Завданням розробок по створенню нових каталізаторів є забезпечення максимального виходу цільового продукту (бензину або нафтохімічної сировини) при утворенні мінімальної кількості коксу.

Всі цеоліти мають кристалічну будову, характерною особливістю якої є наявність порожнин, які сполучаються між собою через прохідні вікна (пори). Розмір порожнин та пор надзвичайно малий. Для різних типів цеолітів розмір порожнин коливається від 0,3 до 1,3 нм. Крізь них можуть проходити молекули тільки певного розміру, що не перевищують діаметр пор даного цеоліту. Завдяки чому цеоліти іноді ще називають *молекулярними ситами*.

Цеоліти — це природні або штучні алюмосилікати, які мають тонкопористу структуру. Загальна формула цеолітів:



Зараз відомо близько 600 цеолітів (з них 50 природних), іноді без природних аналогів. Найбільш розповсюдженими є типи синтетичних цеолітів A, X, Y.

Тип A. Базовий матеріал - алюмосилікат натрію з діаметром пор 4 ангстрем, що відповідає цеоліту з комерційною назвою 4A (NaA).

Тип X (фожазит). Кристалічна структура цього типу має більш широкі вхідні отвори. Вихідною структурою є натрієва форма з вхідним отвором близько 10 ангстрем. Відповідає молекулярним ситам 13X (NaX).

Тип Y. За структурою є аналогом типу X, однак має інший хімічний склад. Тип Y застосовують переважно в області каталізу (каталітичний крекінг).

ZSM-5 (Цеоліт Socony Mobil-5) — алюмосилікатний цеоліт, що належить до сімейства пентасилів. Його хімічна формула  $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < n < 27$ ). ZSM-5 каталізатор був вперше синтезований Ергауером та Ландольтом в 1969 р.

Структура ZSM-5 складається з пентасильних ланок, з'єднаних між собою кисневими містками, наслідком чого є утворення пентасильних ланцюгів. Блок пентасилу складається з восьми п'яти-членних кілець. У цих кільцях, вершинами є Al або Si та оксигенові атоми поєднують інші атоми у вершинах. Розмір порожнин каналів становить 5,4—5,6 Å (0,54—0,56 нм). ZSM-5 — це синтетичний цеоліт. Загальний метод синтезу ZSM-5 подається такою реакцією:  $\text{SiO}_2 + \text{NaAlO}_2 + \text{NaOH} + \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4\text{Br} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZSM-5} + \text{анальцим} + \alpha\text{-кварц}$  ZSM-5, як правило, отримують при високій температурі і високому тиску в автоклаві з тефлоновим покриттям і можуть бути отримані з використанням різних співвідношеннях  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ . Запатентований Mobil Oil Company в 1975 році, він широко використовується в нафтовій промисловості як гетерогенний каталізатор реакцій ізомеризації вуглеводнів.

Сьогодні з'явилися публікації щодо поєднання технологій молекулярних сит з багатокомпонентними реакціями. Цеоліти привертають все більшу увагу через їх регульовану кислотність, розмір пор і введення додаткових металів у каркас. Багатокомпонентні реакції з'явилися як важливий інструмент, що дозволяє синтезувати в одному резервуарі структурно різноманітні та молекулярні складні сполуки. Багатокомпонентні процеси, що каталізуються цеолітами, обмінними з лужними або перехідними металами або в протонній формі комбінують переваги обох підходів [50].

**Багатокомпонентні реакції** — це процеси, в яких три або більше реагентів вводяться одночасно для отримання єдиного продукту, який містить основні частини вихідних матеріалів, і вони з'явилися в останні кілька років як важливий інструмент для розробки більш стійких процесів синтетичної органічної хімії. Враховуючи значну увагу, що приділяється цеолітам як ефективним і

селективним каталізаторам органічних перетворень, застосування цеолітів як каталізаторів у багатокомпонентних реакціях виглядає логічним розвитком каталітичних технологій щодо синтезу органічних сполук.

## Контрольні запитання

1. Число та частота оборотів каталізатора. Приклади та визначення.
2. Механізми каталітичних процесів. В чому особливість фотокаталізу?
3. Чому рекомбінація пари електрон-дірка є несприятливим ефектом у фотокаталізі?
4. Чому у нанокаталізі спостерігається нелінійна зміна активності залежно від форми та розміру наночастинок каталізатору?
5. Які сучасні тенденції розвитку принципів зеленої хімії у каталізі Вам відомі?
6. Як розвивається напрямок багатокомпонентних (one-pot) каталітичних реакцій в органічній хімії?
7. «Зелені» тенденції щодо асиметричного каталізу. Які вони?
8. Який зв'язок існує між термінами «біоміметика» та «біокаталізатори»?
9. Сутність екологічного каталізу. Поясніть принцип дії каталітичного конвертера викидів двигуна внутрішнього згорання.
10. Нанокаталіз та розмірні ефекти у каталізі.
11. Яким чином можна застосувати фотохімічні процеси у екологічному каталізі?
12. Назвіть фотокаталітичні процеси, що можна використати для післявоєнної ремедіації території України. Які саме забруднювачі є цільовими для технологій ремедіації?
13. Що таке пентасил, ZSM-5? Чому цеоліти називають молекулярними ситами? Чи відомі Вам інші матеріали — молекулярні сита?

## Література

1. Rothenberg, G. Catalysis: concepts and green applications / G. Rothenberg. – John Wiley & Sons. — 2017. — 295 p.
2. Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC Recommendations 2006) // *Pure and Applied Chemistry*. – 2007. – Vol. 3. – P. 293.
3. Степаненко, О.М. Загальна та неорганічна хімія / Степаненко О.М., Рейтер Л.Г., Ледовських В.М., Іванов С.В. У двох частинах. Київ: Педагогічна преса. — 2002. — Кн. 1. — 518 с.
4. Fujishima, A., Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode / A. Fujishima, K. Honda. – *Nature*, 1972. – Vol. 238. – P. 37–38. – DOI: 10.1038/238037a0.

5. Irshad, M.A. Synthesis, characterization and advanced sustainable applications of titanium dioxide nanoparticles: A review / M.A. Irshad, R. Nawaz, Ur. Rehman, M. Adrees, M. Rizwan, S. Ali, S. Ahmad, S. Tasleem. – *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021. – Vol. 212. – P. 111978.
6. Sanjines, R., Tang, H., Berger, H., Gozzo, F., Margaritondo, G., Lévy, F. Electronic structure of anatase TiO<sub>2</sub> oxide / R. Sanjines, H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, G. Margaritondo, F. Lévy. – *Journal of Applied Physics*, 1994. – Vol. 75, № 6. – P. 2945-2951.
7. Velichenko, A. The effect of Ti/TiO<sub>2</sub> treatment on morphology, phase composition and semiconductor properties / A. Velichenko, V. Kordan, O. Shmychkova, V. Knysh, P. Demchenko. – *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2022. – № 4. – P. 18-23.
8. Siah, W.R. High photocatalytic activity of mixed anatase-rutile phases on commercial TiO<sub>2</sub> nanoparticles / W.R. Siah, H.O. Lintang, M. Shamsuddin, L. Yuliati. – *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2016. – Vol. 107, № 1. – P. 012005.
9. Bessegato, G.G. Achievements and trends in photoelectrocatalysis: from environmental to energy applications / G.G. Bessegato, T.T. Guaraldo, J.F. de Brito, M.F. Brugnera, M.V. Zanoni. – *Electrocatalysis*, 2015. – Sep. – P. 415-41.
10. Крюков, А.И. Наноперіодика / А.И. Крюков, О.Л. Стрюк, С.Я. Кучмий, В.Д. Походенко. – К.: Академперіодика, 2013.
11. Chen, X. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications / X. Chen, S.S. Mao // *Chemical Reviews*. - 2007. - v. 107. - pp. 2891-2959.
12. Zahornyi, M. Nanosized titania composites for reinforcement of photocatalysis and photoelectrocatalysis / Zahornyi, M., Sokolsky, G. Monograph: Cambridge Scholars Publishing. — 2022. — 265 p.
13. L. Ding. The vital role of surface Brönsted acid/base sites for the photocatalytic formation of free OH· radicals / L. Ding // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2020. — v. 266. — pp.118634.
14. Zhong, M. Tuning the crystallinity of MnO<sub>2</sub> oxidant to achieve highly efficient pollutant degradation / M. Zhong, M. Li, Z. Fan, W. Huang, H. Hao, Z. Xia, Q. Zhang, H. Peng, Y. Zhang // *Chin. Chem. Lett.* —2022. — P. S1001841722000985.
15. Ivanova, N. D. High-Performance Manganese Oxide Catalysts for CO Oxidation / N. D. Ivanova, S. V. Ivanov, E. I. Boldyrev, G. V. Sokol'skii & I. S. Makeeva // *Russ. J. Appl. Chem.* 2002. — Vol. 75, no. 9. — pp. 1420–1423.
16. Sokol'skii, G.V. Doped manganese (IV) oxide in processes of destruction and removal of organic compounds from aqueous solutions /G.V. Sokol'skii, S.V. Ivanov, N.D. Ivanova, E.I. Boldyrev, T.F. Lobunets and T.V. Tomila // *Journal of Water Chemistry and Technology*. —2012. — v. 34. — pp. 227-233.
17. Bedia, J. Review on the Synthesis and Characterization of Metal Organic Frameworks for Photocatalytic Water Purification / V. Muelas-Ramos, M. Peñas-Garzón, A. Gómez-Avilés, J.J. Rodríguez, C.A. Belver // *Catalysts*. 2019. — v. 9(1), p. 52. <https://doi.org/10.3390/catal9010052>
18. Kim, Y. Perspectives on green synthesis and catalysis / Y. Kim, and C.J. Li // *Green Synthesis and Catalysis*. — 2020. — 1(1). — pp.1-11.
19. R. Noyori. Asymmetric catalysis: science and opportunities (Nobel lecture) / Noyori, R. // *Angewandte Chemie. International Edition*. — 2002. — 41(12). — pp. 2008-2022.
20. Tavakolian, M. Review, Recent Advances in Solvent-Free Asymmetric Catalysis / M. Tavakolian, S. Vahdati-Khajeh, S. Asgari // *ChemCatChem*. — 2019. —v. 11. — p. 2943.

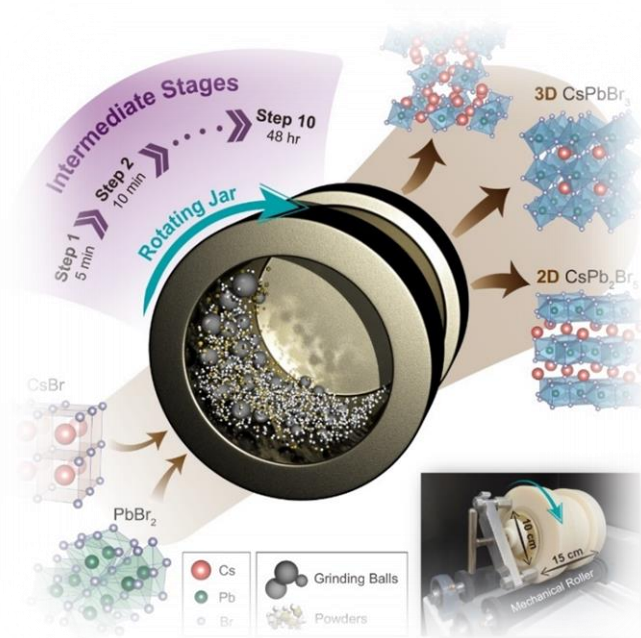
21. Lacombe, S. Photocatalysis: fundamentals and applications in JEP 2011 / S. Lacombe, N. Keller // *Environ. Sci. Pollut. Res.* — 2011. — vol. 19, no. 9. — pp. 3651–3654.
22. Gopinath, K.P. Present applications of titanium dioxide for the photocatalytic removal of pollutants from water: A review / K. P. Gopinath, N. V. Madhav, A. Krishnan, R. Malolan, G. Rangarajan // *Journal of Environmental Management.* — 2020. — Vol. 270, pp. 110906, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110906>.
23. Ivanova, E.P. Natural polymer biomaterials: advanced applications / E.P. Ivanova, K. Bazaka, and R.J. Crawford // *New Functional Biomaterials for Medicine and Healthcare.* — 2014. — Woodhead Publishing. — pp. 32–70.
24. Ayoub, K. Application of advanced oxidation processes for TNT removal: A review / K. Ayoub, E. D. van Hullebusch, M. Cassir, A. Bermond // *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 178, No 1–3, pp. 10–28, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.042>.
25. Alnaizy, R. Oxidative treatment of high explosives contaminated wastewater / R. Alnaizy, A. Akkgerman // *Water Res.* — 1999. — Vol. 33. — pp. 2021–2030.
26. Dillert, R. Photocatalytic degradation of trinitrotoluene and trinitrobenzene: influence of hydrogen peroxide / R. Dillert, I. Fornefett, U. Siebers, D. Bahnemann // *J. Photochem. Photobiol. A.* — 1996. — Vol. 94. — pp. 231–236.
27. Schmelling, D.C. Photocatalytic transformation and mineralization of 2,4,6 trinitrotoluene in TiO<sub>2</sub> Slurries / D.C. Schmelling, K.A. Gray // *Water Res.* — 1995. — Vol. 29. — pp. 2651–2662.
28. Son, H. Kinetics and mechanism of TNT degradation in TiO<sub>2</sub> photocatalysis / H. Son, S. Lee, I. Cho, K. Zoh // *Chemosphere.* — 2004. — Vol. 57. — pp. 309–317.
29. Harmon, H.J. Photocatalytic demethylation of 2,4,6-trinitrotoluene by porphyrins / H.J. Harmon // *Chemosphere.* — 2006. — Vol. 63. — pp. 1094–1097, 2006.
30. Hitchman, M.L. A feasibility study of the destruction of chemical weapons by photocatalytic oxidation / M.L. Hitchman, R.A. Spackman, F.J. Yusta & B. Morel // *Science & Global Security.* 1997. — Vol. 6, No2, pp. 205–237. DOI: [10.1080/08929889708426438](https://doi.org/10.1080/08929889708426438).
31. Kim, K. Destruction and Detection of Chemical Warfare Agents / K. Kim, D.A. Atwood, and D.G. Churchill // *Chem. Rev.* — 2011. — vol. 111, No.9. — pp. 5345–5403. <https://doi.org/10.1021/cr100193y>.
32. Oheix, E. Catalytic Processes for the Neutralization of Sulfur Mustard / E. Oheix, E. Gravel, E. Doris // *Chem. Eur. J.* — 2021. — Vol. 27. — pp. 54.
33. Cheng, M. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review / M. Cheng, G. Zeng, D. Huang, C. Lai, P. Xu, C. Zhang, and Y. Liu // *Chem. Eng. J.* — 2016. — Vol. 284. — pp. 582–598.
34. Nevárez-Martínez, M.C. Self-organized TiO<sub>2</sub>–MnO<sub>2</sub> nanotube arrays for efficient photocatalytic degradation of toluene / M.C. Nevárez-Martínez, M.P. Kobylański, P. Mazierski, J. Wólkiewicz, G. Trykowski, A. Malankowska et al // *Molecules.* — 2017. — Vol. 22, No. 4. — pp. 564.
35. Wu, L. Mesoporous Mn-based multi-component metal oxide for fast chemical warfare agent degradation / L. Wu, X.L. Kong, G. Yueting, S. Yaxin, Z. Chonglin, C. Wenming, Z. Yanjun, L. Congju // *AIP Advances.* — 2022. — vol. 12, 3 — p. 12. 035038. [10.1063/5.0083018](https://doi.org/10.1063/5.0083018).
36. Dermont, G. Soil washing for metal removal: a review of physical/chemical technologies and field applications / G. Dermont, M. Bergeron, G. Mercier, M. Richer-Lafèche // *J. Hazard. Mater.*, vol. 52, No1, pp. 1–31, 2008. doi: [10.1016/j.jhazmat.2007.10.043](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.043).

37. Satyro, S. Simultaneous removal of heavy metals from field-polluted soils and treatment of soil washing effluents through combined adsorption and artificial sunlight-driven photocatalytic processes / S. Satyro, M. Race, F. Di Natale, A. Erto, M. Guida, R. Marotta // *Chemical Engineering Journal*. — 2019. — Vol. 283, pp. 1484-1493. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.039>.
38. Trellu, C. Remediation of soils contaminated by hydrophobic organic compounds: How to recover extracting agents from soil washing solutions? / C. Trellu, Y. Pechaud, N. Oturan, E. Mousset, E. D. van Hullebusch, D. Huguenot et al // *J. Hazard. Mater.* 2021. — Vol. 404, Part A. — pp. 124137 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124137>.
39. Zhang, Y. Enhanced photodegradation of pentachlorophenol by single and mixed nonionic and anionic surfactants using graphene-TiO<sub>2</sub> as catalyst / Y. Zhang, X. He, G. Zeng, T. Chen, Z. Zhou, H. Wang, W. Lu // *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* — 2015. — Vol. 22, No 22. — pp. 18211-18220. doi: 10.1007/s11356-015-4785-z.
40. Ghanadi, M. Revealing the long-term impact of photodegradation and fragmentation on HDPE in the marine environment: Origins of microplastics and dissolved organics / M. Ghanadi, L.P. Padhye // *J. Hazard. Mater.* — 2024. — Vol. 465. — pp. 133509.
41. Lin, Z. Current progress on plastic/microplastic degradation: Fact influences and mechanism / Z. Lin, T. Jin, T. Zou, L. Xu, B. Xi, D. Xu et al // *Environm. Pollution*. — 2022. — Vol. 304. — pp. 119159.
42. Liu, G. Solid-phase photocatalytic degradation of polyethylene film with manganese oxide OMS-2 / G. Liu, S. Liao, D. Zhu, J. Cui, W. Zhou // *Solid St. Sci.* — 2011. — Vol. 13, No1. — pp. 88-94.
43. Ali, S.S. Photocatalytic degradation of low-density polyethylene (LDPE) films using titania nanotubes / S.S. Ali, I.A. Qazi, M. Arshad, Z. Khan, T.C. Voice, C.T. Mehmood // *Environmental nanotechnology, monitoring & management*. — 2016. — vol. 5. — pp. 44-53.
44. Kovinchuk, I. Enhanced photocatalytic degradation of PE film by anatase/ $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> / I. Kovinchuk, N. Haiuk, G. Lazzara, G. Cavallaro, and G. Sokolsky // *Polym. Degrad. Stab.* — 2023. — Vol. 210. — pp. 110295.
45. Matsunaga, T. Photoelectrochemical Sterilization of Microbial-Cells by Semiconductor Powders / T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, H. Wake // *FEMS Microbiology Letters*. — 1985. — Vol. 29. — pp. 211-214. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1574-6968.1985.tb00864.x>
46. Long, M. Performance and —mechanism of standard nano-TiO<sub>2</sub> (P-25) in photocatalytic disinfection of foodborne microorganisms—*Salmonella typhimurium* and *Listeria monocytogenes* / M. Long, J. Wang, H. Zhuang, Y. Zhang, H. Wu, J. Zhang // *Food Control*. — 2014. — Vol. 39. — pp.68-74.
47. Lei, X. Plasma-catalytic NO<sub>x</sub> production in a three-level coupled rotating electrodes air plasma combined with nano-sized TiO<sub>2</sub> / X. Lei, H. Cheng, L. Nie, Y. Xian, and X. Lu // *J of Phys. D: Applied Physics*. — 2021. — vol. 55, No11. — pp.115201.
48. Rodríguez-González, V. Applications of photocatalytic titanium dioxide-based nanomaterials in sustainable agriculture / V. Rodríguez-González, C. Terashima, A. Fujishima // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* — 2019. — Vol. 40. — pp. 49-67. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2019.06.001>.
49. Ковальчук, Є. П. Решетняк О. В. Фізична хімія / Є.П. Ковальчук, О.В. Решетняк: Підручник. – Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2007. – 800 с.
50. Lima, C.G. Heterogenous green catalysis: Application of zeolites on multicomponent reactions / C.G. Lima, N.M. Moreira, M. Paixao, A.G. Correa. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. — 2019. — V. 15, pp.7-12.



# ТЕМА 10

## МЕХАНОХІМІЯ



|                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------|-----|
| ВСТУП                                                     | 285 |
| 10.1 Історія механохімії. Загальні поняття                | 285 |
| 10.2 Переваги та недоліки механохімічного методу обробки  | 293 |
| 10.3 Застосування механохімічних підходів в промисловості | 295 |
| Висновки                                                  | 305 |
| Контрольні запитання                                      | 305 |
| Література                                                | 306 |



# ТЕМА 10 МЕХАНОХІМІЯ

## Лекція 18

### Вступ

Одним із напрямків розвитку зеленої хімії є механохімічні перетворення. Саме завдяки механохімії багато хімічних реакцій та перетворень отримали можливість проходити без зайвих стадій, та не забруднюючи навколишнє середовище.

Механохімія займається хімічними перетвореннями, викликаними механічними засобами, такими як стиснення, зсув, або тертя. Хімічний вплив при механічній дії відрізняється від впливу тепла, а усвідомлення, пояснення та використання цього факту є важливою в історії механохімії.

Механічний помел можна вважати першою інженерною технологією і його традиційний інструмент, ступка і товкач використовувався вже в кам'яному віці. Як деякі операції шліфування напевно супроводжувалися ненавмисними хімічними змінами, є підстави стверджувати, що практична механохімія з нами вже дуже давно. Перше застосування помелу було для приготування харчових продуктів; пізніше це було розширено для лікування, інших видів матеріалів, таких як мінерали, фарби та ліки.

Як неможливо було виділити чисто фізичне зменшення розміру від хімічних змін, неможливо визначити, коли була визнана хімічна ефективність тонкого помелу. Тим не менш, враховуючи поширене використання ступки та товкачика, спостереження та навмисна індукція механохімічних змін повинні були статися врешті-решт.

### 10.1 Історія механохімії. Загальні поняття

Перші механохімічні реакції, наприклад розведення вогню тертям або шляхом удару по залізу кременем, були відомі людству досить давно [1].

Теофраст Ерезійський, учень і наступник Арістотеля керманіча ліцею, написав коротку книжечку «На каменях» приблизно в 315 р. до н.е. Це найдавніший збережений документ, пов'язаний із хімією, який містить довідку про відновлення кіноварі до ртуті при розтиранні в мідній ступці мідним товкачем. Хоча цей процес є явно механохімічним, згідно сучасної класифікації, включення її в книгу Теофраста звичайно не означає, що стародавні греки свідомо займалися механохімією. Тим не менш, це демонструє, що застосування ступки та товкачика, а отже, можливість ініціювання хімічних реакцій шляхом подрібнення, розширена від зерен до неорганічних матеріалів досить рано [1].

Нічого явного не відомо про використання механохімії протягом наступних 2000 років. Але ми знаємо, що шліфування або помел широко використовувалися для обробки зерна, мінералів, будівельних матеріалів, фармацевтичних препаратів, чорного порошу і т. п., і ці процеси обов'язково супроводжувалися хімічними змінами. Крім того, ступка і товкач були стандартним інструментом у лабораторії алхіміків та ранніх хіміків.

У першій статті, опублікованій у 1820 році, Фарадей описав відновлення хлористого срібла розтиранням цинком, оловом, залізом і міддю у ступці. Він назвав це «сухим способом» спонукання реакції, вживаючи цей термін дуже випадково [2]. Його вибір слів підтверджує думку, що існували навіть знання про механохімічні реакції, хоча в літературі про це записів мало. Джонстон і Адамс зробили подібну оцінку в огляді, опублікованому в 1913 р., та згадали, подрібнення в ступці час від часу викликає певний ступінь хімічної дії між твердими речовинами [3]. Однак вони не пропонували іншого прикладу та посилання, які вказують на те, що цей факт був поширеним знанням, але погано документованим.

Американський хімік Метью Кері Лі (M. Carey Lea) провів ще один випадковий експеримент поєднання механічної дії та хімічної реакції в 1866 р. Він показав, що під тиском від заокругленого кінця скляної палички можна «намалювати» розгорнуті візерунки на сенсibiliзованій фотопластинці.

Перше задокументоване застосування механічного подразника, що викликає хімічні реакції в органічних системах, є робота Лінга і Бейкера, опублікована в 1893 р. Вони отримали галогенпохідні хінгідрону кількома методами, в т.ч. розтиранням сухих сумішей і розтиранням в присутності води

або петролей як розчинників. Хоча ними не цитовано звіт про використання ступки та товчачика для ініціації хімічної реакції, тим не менш, по суті вони звернулися до відомого ними знаряддя для здійснення хімічних змін.

Перші широкі дослідження хімічних ефектів механічної дії були здійснені бельгійським хіміком-експериментатором, професором Льєжського університету Вальтером Віктором Спрінгом (Walther Spring, 1848-1911 р.р.), та М. Кері Лі на декілька років пізніше у Філадельфії, штат Пенсільванія [3].

В. Спрінг народився в 1848 р. в інтелігентській родині; його батько, Антуан Спрінг, був видатним професором фізіології. Але Вальтер зайнявся вивченням фізики і хімії за наполяганням видатного хіміка і близький друга сім'ї. У його першій статті на цю тему, Спрінг описав вплив стиснення на велику кількість різноманітних речовин. Наприклад, він використовував тиск для сполучення міді з сіркою та відновлення хлористої ртуті з міддю. Він також повідомив про реакції сполучення кількох металів із сіркою чи миш'яком у 1883 р. Реакція була викликана рядом кроків: спочатку вихідну порошкову суміш пресували в гранули, потім подрібнювали, щоб отримати більш однорідний порошок, знову пресували у гранули, знову піддавали тиску, поки не було отримано кінцевий продукт. На жаль, за таких складних умов виконання експерименту важко було визначити точну причину реакції.

Найвідоміший експеримент В. Спрінга включає наступну відому реакцію:



яка була викликана повторним стисненням і подрібненням. Іншими вченими цей експеримент був розкритикований. Незважаючи на запитання щодо дійсності спостереженнями В.Спрінга, його робота, безсумнівно, була першим широкомасштабним систематичним дослідженням ефектів механічної дії на хімічні процеси, і це стимулювало подальші дослідження кількома дослідниками. Йому приписують створення «механохімії геології» [3].

М. Кері Лі був «вченим-джентльменом», який розвивав науку заради радості відкриття. Він народився в 1823 році в сім'ї родини зі значними привілеями. Його батько, Ісаак Лі, був шанованим натуралістом і членом Академії природничих наук. Мама Лі, Френсіс Енн Кері, була інтелектуальною

жінкою, дочкою Метью Кері, ірландського біженця і засновника успішної компанії .

М. К. Лі було майже 70 років, коли його інтерес повернувся до механохімії. Його підхід і вибір матеріалів відображають його ранню область досліджень, а саме хімію. Його єдина книга під назвою «Посібник з фотографії» стала стандартним довідником на цю тему в 1870-ті роки. Наприкінці 1880-х років увагу Лі звернув на підготовку і перетворення «алотропного» срібла або колоїдів срібла. Він помітив схожість між перетворення алотропного срібла і відновлення галогеніду срібла, незалежно від форми енергії – тепла, світла, механічного впливу, електричної іскри. Перша публікація Лі з механохімії була продовженням цього спостереження. Він був повний ідей та новаторських експериментів. Вивчав хлорид, бромід і йодид срібла, та використовував одночасно статичний тиск і розтирання в ступці як джерело механічної енергії. На подив Лі, слабкі зсувні сили під час розтирання були набагато активнішими хімічно, ніж великі статичні зусилля, створювані пресом.

Лі поширив свої дослідження на значну кількість сполук. Він встановив, що механічне подрібнення може викликати реакції, відмінні від звичних термохімічних реакцій в одній системі. Найпомітніші приклади включають хлорид ртуті та хлорид срібла. Вони обидва розкладаються під час розтирання в ступці, хоча хлорид ртуті сублімується, а хлорид срібла плавиться без розкладання при нагріванні. Це найважливіші відкриття Лі, зробили його «батьком механохімії». Він не лише показав, що механічна дія може викликати хімічні зміни, а також те, що зміни можуть бути унікальними, різними в залежності від типу реакцій, що викликані теплом. Цей результат досі часто цитують як один із яскравих прикладів різниці між впливом тепла та механічної деформації. Проте варто зробити застереження: коли Лі пише про розкладання, це означає утворення невеликої кількості субгалогеніду, тоді як більша частина матеріалу залишається незмінною.

Важливо усвідомлювати, що В. Спрінг, М.К.Лі та інші, які проводили механохімічні досліди до і на рубежі 19-20 століть, були класичними хіміками. На той час на озброєнні вони мали тільки візуальне спостереження та можливість перевірки реакцій і вологи доступним хімічним аналізом, а прилади в їхніх лабораторіях були обмежені вагами та оптичним мікроскопом. Очевидно, що

розуміння будови речовин і механізму хімічних процесів також були недостатніми та обмеженими. Тому – хоча їхні зусилля відкрилися революційно нові шляхи в механохімії – деякі з їхніх ідей є наївними і неточним за сучасними стандартами.

Прийнято стверджувати, що механохімія стала прийнятою окремою галуззю хімії, коли вперше з'явилася в класифікації підручника. Це сталося в 1919 році, коли Оствальд включив механохімію в свою хімічну систематику разом із термохімією, електрохімією та фотохімією. Але йому не довелося винайти термін цього явища, тому він не назвав «механохімією» та не визначив її як нову галузь хімії.

*Перша половина 20 ст.* Прогрес у механохімії був відносно повільним протягом першої половини 20 ст.; в цей час більш важливі події відбулися в інших основних науках та експериментальній техніці. Була винайдена рентгенівська кристалографія та стала зрозумілою ідеальна атомна структура, природа дефектів решітки та їх зв'язок до механічних властивостей. Квантова механіка принесла фундаментальне розуміння атомів і зв'язків.

Хімічний аналіз був революційним завдяки винаходу нових спектроскопічних методів. Таким чином, хоча механохімія пережила період відносно повільного зростання, це принесло надзвичайну користь для загального прогресу фізичної хімії. Більш швидкий розвиток механохімії почався приблизно в 1960-х роках.

Дослідження високого тиску є одним із напрямків, що стабільно прогресували протягом першої половини 20 ст. Стимулом цього прогресу було зрозуміти утворення мінералів всередині Землі. Ранні дослідження Спрінга та деяких інших дослідників вже надихала геологія. В цей час важливими стали роботи Бріджмена, які зробили внесок у науку про високий тиск на наступні кілька десятиліть [3].

Тоді як початок «ненавмисної (спонтанної) механохімії» відходить у передісторію, перші систематичні дослідження механохімічних реакцій були проведені лише наприкінці 19 ст. століття і швидке просування було відкладено до 1960-х років.

Об'єднуючі принципи, межі та методології механохімії ще до кінця не встановлені. Важлива причина для пізнього і повільного розвитку - це широке

розмаїття областей, таких як мінералогії, неорганічного й органічного синтезу, трибології, де механохімічні питання виникають у дуже різних контекстах. Це різноманіття призвело до значного паралельного розвитку, і переважні форуми для поширення результатів також були різними. Найбільший крайнім прикладом є випадок механічного легування. Це було винайдено у 1966 році незалежно від решти механохімії, і обидві галузі розвивалися без усвідомлення існування іншого близько двадцяти років, тоді як сотні було опубліковано доповідей та регулярні спеціальні конференції проводилися з обох сторін.

В останні десятиліття 20 століття дослідження високого тиску переросли в окрему галузь наукових зусиль із далекою ширше програмою, ніж його зв'язок з механохімією. .

Тонке подрібнення ставало все більш важливим протягом останніх кількох десятиліть. 19 століття для обробки цементного клінкеру і руд, а згодом його використовували також у порошковій металургії.

Фрезерування (помел) вимагав значної кількості енергії, тому покращення його ефективності було дуже бажаним. Завдяки роботам Ребіндера було встановлено, що поверхнево-активні добавки в промислових процесах.

Друга світова війна перервала багато зусиль у механохімії, але активізувала ті, що мали пряме військове значення. Механічне ініціювання та чутливість вибухових речовин стало предметом інтенсивних досліджень. Прийнята модель припускала, що механічний вплив або ударна хвиля створювали гарячі точки, звідки термічно починалося займання. Насправді механохімічний, нетепловий механізм детонації серйозно розглядався лише відносно недавно.

Модель гарячої точки була розширена для пояснення хімічних реакцій спричинене ковзанням. Хоча багато вчених погоджувалися з цією тезою, інші стверджували, що ковзання розриває зв'язки безпосередньо, а утворення вільних зв'язків викликали хімічну реакційну здатність. Вже в у 1933 році Фінк і Гофман заявили, що швидке окислення поверхні металу під час ковзання відбувається за рахунок механічної дії, і стверджували, що спостережуване підвищення температури було причиною реакції окислення, а не прямого результату тертя.

Смекаль спостерігав, що реакційна здатність твердих речовин зростає внаслідок механічної деформації, навіть якщо вона не призводить до негайної хімічної реакції. Цей процес він назвав механічною активацією.

*Успіхи фрезерних пристроїв.* Найважливішим знаряддям практичної механохімії є кульовий млин. Таким чином прогрес у механохімії тісно пов'язаний з новими досягненнями в технології подрібнення та конструкції млинів.

Ступка і товкач були основним інструментом шліфування з кам'яного віку, і воно все ще корисне сьогодні. Хоча вхідна потужність низька і важко піддається кількісній оцінці, розчин і товкач цілком підходить для деяких якісних досліджень механічно індукованих реакцій, як показано кількома важливими історичні експерименти. Retsch розробив перший моторизований млин, що імітував ручний помел у ступі 1923 р.

Ручне подрібнення за допомогою ступки з товкачиком відбувається дуже повільно. Наприклад, для гомогенізації невеликої партії фарби потрібні тижні безперервної роботи. Коли індустріальний виробництво потребувало методу подрібнення багатьох тон цементного клінкеру і металеві руди до субміліметрового розміру, було потрібне ефективне рішення. Це спонукало до створення нових продуктивних приладів та установок для промислового використання.

Тумблерні млини, що були абсолютно новим рішенням того часу, використовували кулі (або можливо, галька або стрижні) як помольні тіла, які створювали великий рівень енергії за рахунок висоти падіння. Близько шести десятиліть великі барабанні млини були єдиним обладнанням, доступний для подрібнення великих кількостей до дрібного розміру частинок; вони і зараз є все ще найбільш часто використовуваним варіантом. Перші вібраційні млини були розроблені в Німеччині приблизно в 1930 році. Невеликі за розміром варіанти використовуються в лабораторних експериментах.

Більш енергійного впливу можна досягти, поставивши фрезерний барабан на центрифугу, щоб імітувати значно більше прискорення сили тяжіння. Це ідея, що лежить в основі роботи планетарного млину, винайдена компанією Fritsch у 1961 р.

Планетарні млини є робочими конячками багатьох лабораторій з механохімії. Вони забезпечують комплекс впливу і тертя, яке можна змінювати вибором параметрів фрезерування.

Відомі також лабораторні шейкерні млини, які дуже підходять для механохімічної обробки невеликих зразків. Дещо пізніше з'явився трясучий млин, міксер/млин SPEX 8000, який став найпопулярнішим інструментом для механічного легування і механохімічної обробки. Типовий розмір партії становив близько 5 г, достатній для дослідження структури, термічної стабільності і багато фізичних властивостей продукту. SPEX 8000 був розроблений у 1957 році як інструмент для гомогенізації зразків для спектроскопічних вимірювань; деградації, використовується для утворення співполімерів та модифікації структури і властивостей полімерів.

Механічні сили створюються різними типами обладнання, переважно ступкою та товкачем, кульовими млинами або екструдерами. Зараз механосинтезовано багато сімейств органічних молекул, і ці поточні розробки йшли разом із розширенням інструментарію механосинтезу. Комбінована ступка/товкачик є першим обладнанням для здійснення механохімічних реакцій, зараз використовується вібраційні і планетарні кульові млини (vbm і pbm відповідно). Усі ці прилади містять ємність, в яку завантажуються кулі, виготовлені або з металу, або скла, або кераміки. Сучасні лабораторні прилади для помелу сировини мають велике різноманіття та широко використовуються в дослідницьких лабораторіях установ та підприємств (рис. 10.1).

Міжнародний союз теоретичної та прикладної хімії (IUPAC) визначив механохімію як одну з десяти технологій майбутнього в хімії, які роблять позитивний внесок у сталий розвиток планети та революціонізують світ.

Цей підхід відповідає важливому принципу серед 12 принципів зеленої хімії, а саме уникнення відходів.



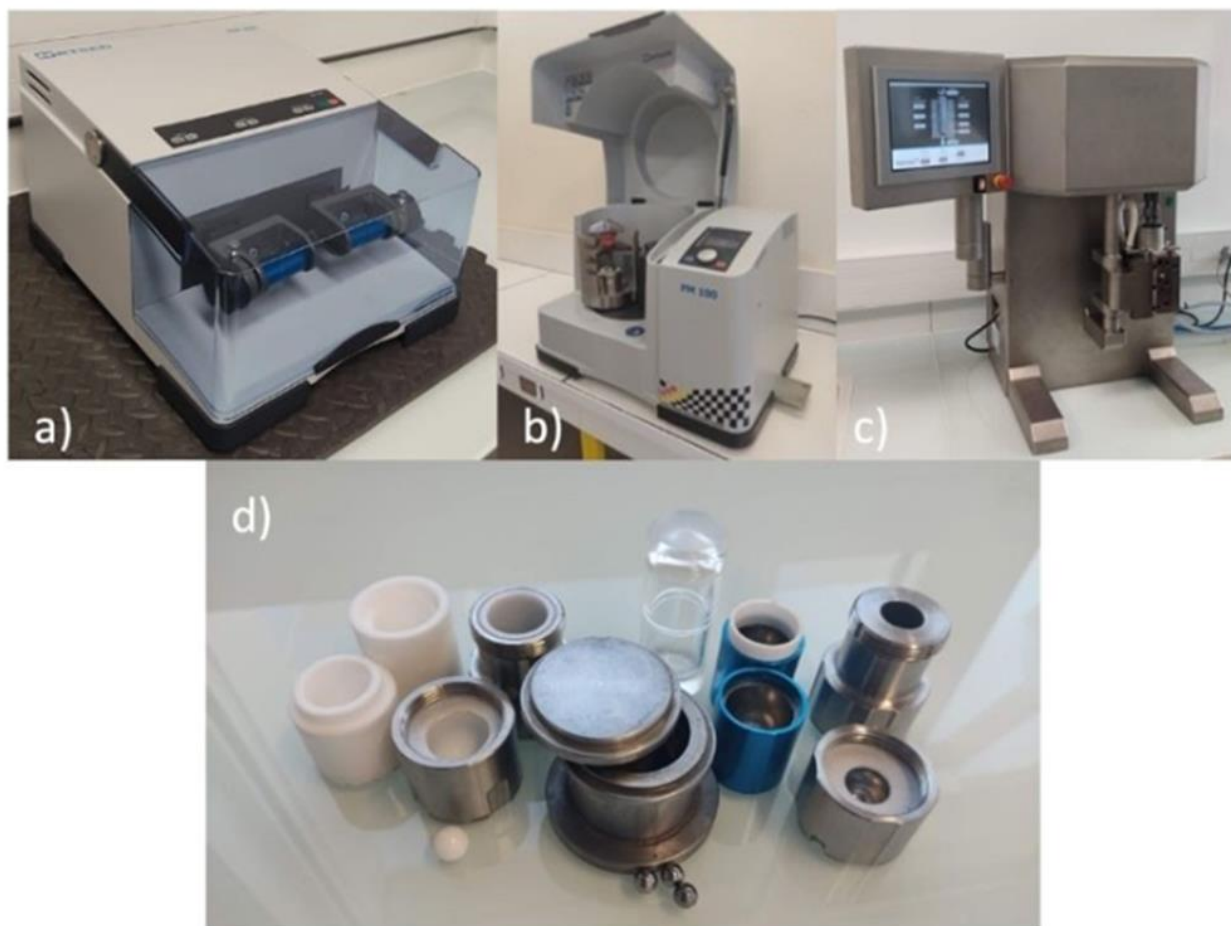


Рисунок 10.1 Приклади механохімічного обладнання: а) вібраційний кульовий млин; б) планетарний кульовий млин; с) двошнековий екструдер; d) фрезерні банки для vbm та pbm.

## 10.2 Переваги та недоліки механохімічного методу обробки

Механохімічні методи в даний час використовуються для вирішення екологічних завдань у різних галузях, серед яких основними є:

- переробка мінеральної, відновлюваної рослинної, харчової сировини та скорочення відходів;
- переробка техногенної сировини, у тому числі у будівельні матеріали;
- створення маловідходних твердофазних хімічних технологій;
- очищення води та атмосфери.

У деяких випадках застосування механохімічних методів дає змогу розробити технології нового екологічного рівня. Можливість відмовитися від застосування розчинників у технологічних процесах та використовувати замість реакцій у розчинах твердофазні перетворення виключає джерела утворення рідких забруднень. Особливо ефективні нові твердофазні технології для переробки органічних та неорганічних відходів різних виробництв, коли продукти можна використовувати, наприклад, у складі в'язучих матеріалів або кормовиробництва. Продукція, одержувана за допомогою нової технології, також має суттєві екологічні переваги. Наприклад, одержувані біологічно активні препарати піддаються меншому хімічному впливу в порівнянні з екстракційними методами виділення, зберігають близький до вихідного натурального складу та виявляються більш прийнятними для тварин [4,5].

Механохімічний синтез у галузі створення оксидних наноматеріалів має *ряд переваг*, такі як відносно проста операція, легкість масштабування та легкість створення однорідного реакційного середовища, що призводить до однакового розміру та форми наночастинок. Навпаки, коли рідкофазні методи розширюються, реакційне середовище часто перевищує розмір склянки, і його однорідність стає проблемою.

До *недоліків* механохімічного синтезу оксидів металів перед іншими методами можна віднести наступне:

- Кінцеві продукти піддаються забрудненню з фази побічного продукту, кульок або контейнерів для подрібнення. Навпаки, газофазний синтез може отримувати наночастинок, наприклад оксидів металу, надзвичайно високої чистоти [6].

- Кінцевий продукт може страждати від низької кристалічності через залишкові дефекти та аморфізацію, викликану надходженням механічної енергії. Навпаки, парофазний синтез може давати наночастинок, наприклад оксиду або солей металу з надзвичайно високою кристалічністю через високу температуру. В той же час процес нагрівання може спричинити агрегацію частинок або міграцію домішок із фази побічного продукту в наночастинок.

За останні три десятиліття розвиток механохімічної обробки для синтезу наночастинок оксидів металу досяг значного прогресу. Універсальна природа механохімічної обробки була продемонстрована через її здатність виробляти

різноманітні наночастинки оксидів металів, включаючи леговані оксиди та складні оксиди, а також здатність виробляти монокристалічні наночастинки з невеликою агломерацією у спосіб, у який розмір і форма частинок є контрольовані. Зокрема, механохімія пропонує позитивні аспекти зеленої хімії, яка почала отримувати широке визнання в останні роки.

### .10.3 Застосування механохімічних підходів в промисловості

*Використання процесів механохімії для синтезу наночастинок.* Методи синтезу наночастинок зазвичай класифікують на два підходи; зверху вниз і знизу вгору. Підходи «зверху вниз» є розширенням традиційних методів, які використовуються для виробництва надтонких порошків із сипучої сировини шляхом подрібнення їх на дрібніші частини або на повітрі, у рідкому середовищі або у фазі твердого розчинника. У підходах «знизу вгору» наночастинки утворюються з невеликих будівельних блоків, таких як атоми або молекули, у вакуумі або в газовому, рідкому чи твердому середовищі. Механохімічна обробка є одним із висхідних підходів до синтезу наночастинок [7].

Механічне подрібнення (підхід «зверху вниз») іноді неправильно розуміють як механохімічну обробку. Наприклад, одним із способів отримання наночастинок оксидів металів є подрібнення матеріалів-попередників за допомогою кульового помелу в твердій матриці та подальша термічна обробка для розкладання попередників на оксиди металів. Однак, якщо хімічні зміни не викликані в частинках прекурсора під час помелу, процес не є механохімічним. Подібним чином механохімічну обробку часто неправильно розуміють як низхідний підхід через процес подрібнення. Процес подрібнення бере участь у механохімічній обробці лише для подрібнення вихідних реагентів. Суть механохімічної обробки полягає в *індукції хімічних реакцій між сировиною шляхом підведення механічної енергії* [8].

Під час зіткнення кулька/порошок відбувається повторна деформація, руйнування та зварювання реагентів. Це призводить до утворення нанорозмірної композитної структури реагентів. У структурі нанокомпозиту хімічні реакції ініціюються через межі зерен суміжних фаз реагентів. Ця умова різко покращує кінетику реакції головним чином у наступних трьох аспектах. По-перше,

нанорозміри зерен значно зменшують довжину дифузійного шляху атомів реагентів. По-друге, висока залишкова енергія у вигляді структурних дефектів або радикалів у нанокompозиті-реагенті знижує порогову енергію реакції. По-третє, багаторазове зварювання та руйнування сировини постійно створює свіжі реакційні поверхні. Таким чином, механохімічна обробка дозволяє індукувати хімічні реакції при близькій до кімнатної температури, які інакше відбуваються лише при підвищених температурах після тривалої термічної обробки. Навіть у тих випадках, коли хімічна реакція не завершується під час помелу, реакцію можна завершити шляхом термічної обробки після помелу лише при помірних температурах, оскільки порогова енергія реакції істотно знижується під час механічної обробки.

*Механічне подрібнення як спосіб підвищення реакційної здатності вихідних шихтових та рослинних матеріалів.* Застосовують в різних процесах, зокрема для процесів вилуговування, для яких було встановлено змінення фізико-хімічних властивостей компонентів та кінетики процесу. Наприклад, залишок від вилуговування цинкового кальцину механічно активували, що привело до збільшення вилучення цинку. Збільшення вилучення пов'язують зі змінням фізико-хімічних властивостей за рахунок зменшення розміру частинок, збільшення питомої поверхні, що підвищує реакційну здатність процесу вилуговування.

При механохімічній обробці різноманітної сировини викопних копалин, в тому числі, руд на основі оксидів, сульфідів та ін. збільшується швидкість реакції, покращується селективність вилуговування нанокристалів. Механохімічним методом в енергонапруженому подрібнюючому апараті (планетарному млині) під впливом механохімічної активації виготовляють нано- та мікропорошки розчинних та нерозчинних оксидів ( $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ) з активацією поверхні цих порошоків.

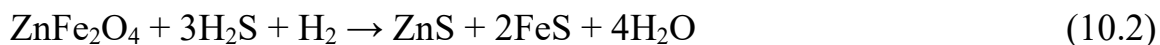
*Використання механічної активації для очищення газів від сірки.* Очищення газів від сірки дуже важливе з екологічної та технічної точки зору. Газоподібні сполуки сірки потрапляють в атмосферу в результаті ряду широко використовуваних технологій при переробці поліметалевих руд, виготовленні коксу, видобутку та використанні нафти та газу. Природний та одержуваний промислово в ході пірогенного процесу коксовий газ містить сполуки сірки, такі

як тіофен, меркаптани, сірковуглець і т.д. Ці речовини є сильними біологічними і каталітичними отрутами та при використанні такого газу в хімічній промисловості для синтезу аміаку, метанолу та в інших аналогічних виробництвах повинні бути обов'язково видалені.

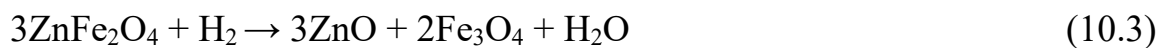
Відомий і широко використовується спосіб очищення від сірки, який полягає в каталітичному гідруванні сірчистих сполук, зазвичай які містяться у промислових і природних газах. В результаті гідрування утворюється сірчистий водень, який потім поглинається різними поглиначами. Із запропонованих нині гетерогенних поглиначів сірчистого водню, здатних проводити очищення газу без його попереднього охолодження, найкращі результати показали оксиди цинку, заліза та фериту цинку. Останній із названих поглиначів вважається найбільш придатним для цієї мети [9].

При механічній активації фериту цинку відбувається перерозподіл катіонів цинку та заліза між окта- та тетрапустотами у відповідних ґратах. Завдяки цьому процесу було отримано високоефективний поглинач сірки з промислових та природних сірковмісних газів.

Взаємодія сірчистого водню, що міститься в газі, з феритом цинку відбувається за такою загальною схемою:



Загальна схема процесу представлена послідовністю елементарних стадій:



Таким чином, спочатку відбувається відновлення феритів, а потім сульфидування утворюваних при цьому оксидів цинку і заліза.

Виявилося, що механічне активування фериту в планетарному млині призводить до суттєвого збільшення як швидкості сорбції, так і сорбційної ємності поглинача. За оптимальних умов попередньої механічної обробки фериту досягається збільшення кількості поглиненої сірки більш ніж удвічі [10].

Ще суттєвіша здатність до поглинання сірчистого водню проявляється у зразків фериту цинку, синтезованих механохімічним шляхом. Виявилося, що подібний ферит цинку характеризується таким самим нерівноважним розподілом катіонів по окта- і тетрапустотам, як і механічно активований ферит [10].

*Селективне вилучення та відновлення цінних металів із відпрацьованих літій-іонних батарей.* Запропоновано процес селективного вивільнення та відновлення літію з відпрацьованих акумуляторів  $\text{LiFePO}_4$  шляхом механохімічного твердофазного окислення. Було встановлено, що коли твердофазний окислювач  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  використовувався як агент для спільного подрібнення, 99,7 мас.% літію в  $\text{LiFePO}_4$  можна було вибірково вивільнити з каркасу фосфату заліза та перетворювати на водорозчинний  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . За новою технологією  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  було перетворено на  $\text{LiNaSO}_4$ . Осадження літію, який вивільняється шляхом механохімічного твердофазного окиснення, досягалося за допомогою вилуговування  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Завдяки перевагам нульового використання кислоти та лугу, нульового скидання стічних вод, продукції з високою доданою вартістю, високого прибутку та хорошої екологічності, запропонована система механохімічного твердофазного окиснення може бути новою екологічно чистою системою, яка вибірково вивільняє та відновлює літій із використаних матеріалів  $\text{LiFePO}_4$  [11-12].

Механохімічне твердофазне окислення є перспективним підходом для селективного вилучення та відновлення цінних металів із відпрацьованих літій-іонних батарей. За допомогою твердофазного окислення цінні метали у відпрацьованих літій-іонних батареях можна безпосередньо перетворювати на розчинні металеві продукти, досягаючи високоефективного вилучення. Нарешті, запропонований підхід також може значно скоротити використання корозійних реагентів, таких як кислоти та луги, відповідно до концепції зеленої хімії [13].

*Підвищення реакційної здатності та екстрактивності рослинної сировини при вилученні біологічно активних речовин.* Механохімія останнім часом знайшла застосування в питаннях органічного синтезу та екстрагування [14]. Традиційні технології органічних синтезів потребують великої кількості розчинників на стадіях виробництва або очищення, що є суттєвим недоліком.

Наприклад величезна кількість рослин вміщують широкий перелік біологічно активних речовин, які використовуються при виготовленні вітамінів,

лікувальних речовин та ін. Так, наприклад, широко розповсюджена тропічна і субтропічна рослина бамбук, поширений у Південно-Східній Азії. Листя бамбука протягом століть використовувалося в традиційній китайській медицині для зниження температури та полегшення запалення. Було встановлено, що листя є корисним для лікування гіпертонії, атеросклерозу, серцево-судинних захворювань і деяких форм раку. Етаноловий екстракт листя бамбука є антиоксидантом та продемонстрував сильну інгібіторну ефективність щодо іонів перехідних металів і вільних радикалів, які викликають руйнування макромолекул *in vitro* [15]. До антиоксидантного складу листя бамбука входять флавоноїди, фенольні кислоти та лактон. Серед них флавон С-глікозиди, такі як орієнтин, гомоорієнтин, вітексин та ізовітексин (рис. 10.2), які є ключовими представниками флавоноїдів і мають антимікробну дію, протівірусну, протизапальну, протиракову дію.

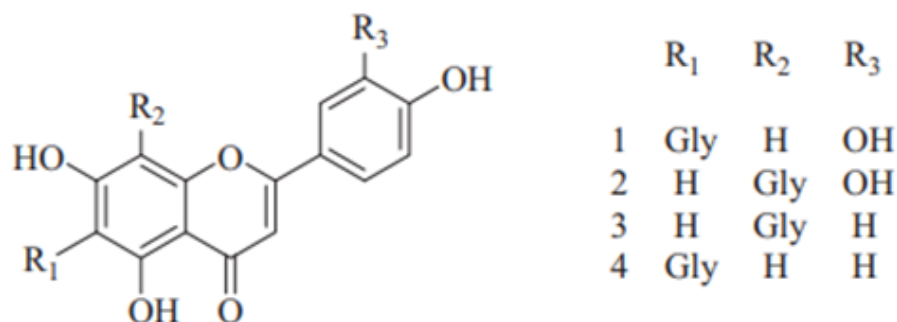


Рисунок 10.2. Хімічні структури гомоорієнтину (1), орієнтину (2), вітексину (3) та ізовітексину (4) [15]

Результати порівняльних досліджень щодо ефективності різних способів екстрагування флавоноїдів з листя бамбуку (табл. 10.2) показали, що механохімічна обробка рослин з твердими реагентами при однакових інших параметрах подрібнення призводить до значного підвищення кількості екстрагованих флавоноїдів, навіть в умовах холодної екстракції (за умов стандартної температури).

Таблиця 10.1 Характеристика досліджуваних методів екстракції [15]

|                                              | Механохімічна екстракція        | Екстракція лугом | Екстракція зворотним холодильником |
|----------------------------------------------|---------------------------------|------------------|------------------------------------|
| Попередня обробка                            | Подрібнюють твердими реагентами | Подрібнення      | Подрібнення                        |
| Розчинник                                    | Вода                            | Розчин лугу      | 80% етанол                         |
| Співвідношення рідина/тверда речовина (мл/г) | 20                              | 20               | 20                                 |
| Температура екстракції (°C)                  | 25                              | 25               | 80                                 |
| Час вилучення (хв.)                          | 15                              | 15               | 180                                |
| Загальний вміст флавоноїдів (мг/мл)          | 16.03±0,20                      | 13.35±0,10       | 11.62±0,08                         |
| Показовий вміст флавоноїдів (мг/мл)          | 5.93±0,11                       | 4.66±0,10        | 4.42±0,07                          |

Тверді реагенти відіграють вирішальну роль у процесі екстракції за допомогою механохімічного методу. Флавоноїди мають гідроксильні групи на їх ароматичних кільцях і тому мають потенціал трансформуватися в більш полярні структури під високоенергетичною механічною дією. Встановлено, що більш високою відновлюваною здатністю володіють більш сильні луги. Наприклад порівняння  $\text{NaHCO}_3$  і  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  показало, що більш ефективним є  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , який забезпечує більш високий вихід екстрагованих флавоноїдів [15]. Крім того, під час попереднього механохімічного помелу з твердими реагентами усуваються дифузійні перешкоди, забезпечується тісний контакт між компонентами, що сприяє полегшенню подальшої екстракції.

Збільшення хімічної активності було виявлено при застосуванні короткочасного помелу рослинної сировини, такої як шкаралупа волоського горіха, кісточкові відходи фруктів та ін. Це сприяє значному підвищенню хімічної активності, що проявляється в збільшенні їх протикорозійної ефективності як антикорозійних наповнювачів у складі лакофарбових покриттів.

Запобігання утворенню відходів є, мабуть, найважливішим принципом Зеленої хімії (наприклад, вихідні матеріали, розчинники, каталізатори,



допоміжні речовини), які не стають частиною бажаного продукту. Щодо відходів запобігання, будь-який хімік-синтетик негайно визнав би що розчинники використовуються для хімічних реакцій і під час етапів розділення та очищення основними джерелами є відходи. Історично використання розчинників у хімічних реакціях є постійною практикою, оскільки вони можуть:

- діяти як поглиначі тепла в екзотермічних процесах,
- дозволяють подавати тепло шляхом нагрівання розчину у випадках ендотермічних реакцій,
- впливати на положення хімічної рівноваги або
- керувана хімічна реакційна здатність, тощо.

Таким чином, не дивно, що під час будь-якого синтетичного процесу необхідно визначити відповідний розчинник для хімічної речовини.

Проведення хімічної реакції під час сухої обробки зазвичай є одним із перших завдань механохімічних перетворень. Наприклад, у механохімічних реакціях у кульовому млині рідкі, газоподібні або тверді реагенти механічно змішуються і обробляються за допомогою прискорених розмелювальних кульок усередині розмелювальних реакторів (рис.10.3 а,b).

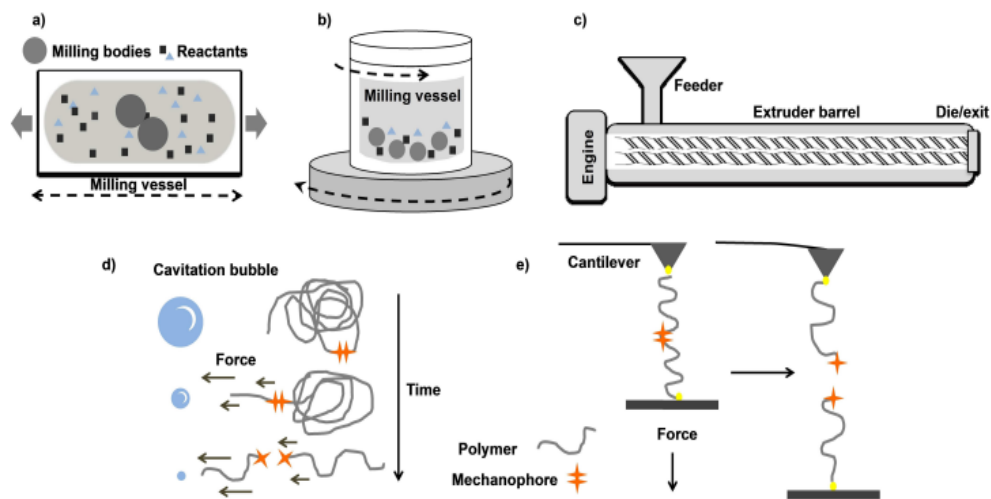


Рисунок 10.3 Схематичні зображення різних механохімічних методів та обладнання:

а) Млин-змішувач. б) Планетарний кульовий млин. в) Двошнековий екструдер д) Подовжений потік, викликаний кавітацією в імпульсному ультразвуку. д) Принцип роботи атомно-силової мікроскопії, яка використовується для перетворення механічної сили [16].

Як згадувалося вище, важливо, щоб цей процес помелу проводити без додавання розчинників або з використанням рідини в мінімальній кількості. Це дозволяє шляхом механохімічного синтезу отримувати співкристали, супрамолекулярні структури і координаційні сполуки. У цих випадках обмеження розчинності, проблеми зі швидкістю розчинення та необхідність ізоляції продуктів з рідкого реакційного середовища можна подолати. У випадку утворення співкристалів механохімія дозволяє отримувати стехіометрично різні за складом продукти реакційної суміші.

Крім того, в умовах без розчинників утворення багатокомпонентних кристалічних систем є швидшими, та дозволяє уникнути комплексоутворення з розчинником. Всі ці переваги характеризують механохімію як привабливу альтернативу для отримання доступу до відомих і нових твердих форм у галузі фармацевтики та матеріалознавства.

Хоча деякі механохімічні реакції і призводять до утворення розчинника (наприклад води), у цих випадках потрібно приймати додаткові рішення щодо виділення та очищення кінцевих продуктів. Добре обізнані з цією проблемою дослідники поєднали реакцію кульового помелу без розчинника з процедурами подальшого очищення, щоб зробити механохімічні процеси повністю без розчинників.

Одним із шляхів очищення може бути сублімація, хоча цей процес є енерговитратним. Проте це дозволяє отримувати в механохімічних реакціях чистий нелеткий продукт.

Крім сублімації, можна використовувати менш витратні методи очищення, такі як фільтрація з мінімальною кількістю органічних розчинників або води.

Крім того, механохімічні багатокомпонентні реакції можуть бути багатоступінчастими механосинтезами. Зменшення відходів в цьому випадку може бути здійснено за рахунок зменшення кількості проміжних етапів розділення та очищення.

Одним із прикладів механохімічного синтезу без розчинника є отримання антикорозійного наповнювача на основі кісточкової сировини, отриманої після переробки фруктів та горіхів для ґрунтових лакофарбових покриттів. В основі кісточкової сировини лежить целюлозні волокна, залишки лігніну. При цьому екстрактивна частина складається з широкого переліку органічних сполук, серед

яких таніни, пірокатехіни, фенольні сполуки, аліфатичні карбонові кислоти та альдегіди. Для процесу подрібнення у виробництві наповнювачів і пігментів застосовують механічний помел на кульових, газоструминних і інших млинах.

Процес помелу матеріалів органічного походження досить сильно відрізняється від подрібнення неорганічних речовин. Встановлено, що при трибомеханічній деструкції карболанцюгових полімерів, до яких відносяться лігнін і целюлоза, утворюються вільні радикали. Вони мають надлишкову вільну енергію, що обумовлює ряд вторинних реакцій.

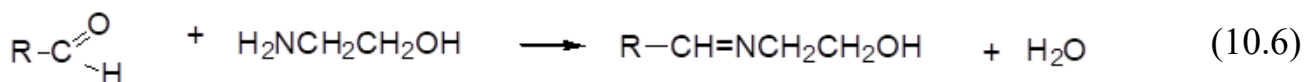
Вивчення впливу короткочасного додаткового механічного помелу проведено на кульовому млині при співвідношенні розмеленого матеріалу і куль 1:5 і швидкості обертання 100-120 об/хв. Було встановлено, що інгібуюча здатність екстрактивної частини кісточкових порошків з підвищенням часу помелу збільшувалася на понад 20%. При цьому підвищувалася і питома поверхня порошку [17].

Проте рівень інгібуючої здатності кісточкових порошків був недостатній. Для збільшення інгібуючої здатності екстрактивної частини було проведено механохімічну обробку рослинного порошку із твердими речовинами, які теоретично могли вступити в реакцію з рослинною сировиною з утворенням нових хімічно активних речовин.

Суть цього процесу полягає в механічній дії на речовини у присутності хімічних реагентів, в результаті якого відбуваються необоротні перетворення механічної енергії в хімічні і інші реакції, що супроводжуються підвищенням ентропії всієї системи. Подрібнення природних і синтетичних полімерів приводить до деструкції і зменшення молекулярної маси макромолекул рослинної сировини. При цьому деструкція макромолекул викликає зміну основних властивостей рослинного полімеру, серед яких розчинність. Під час механічного подрібнення, окрім зменшення розміру частинок, відбувається також істотне розм'якшення вторинної структури матеріалу. У цих умовах молекули хімічних реагентів можуть порівняно швидко і легко дифундувати всередину частинок рослинного порошку.

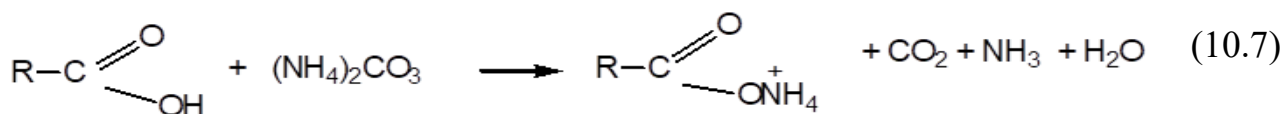
Після механохімічного помелу рослинної сировини на кульовому млині планетарного типу сумісно з N-вмісними хімічними реагентами (амоній двовуглекислим і моноетаноламіном) встановлено зміну хімічного складу

екстракту натуральних кісточкових порошків. Так, у водних екстрактах подрібнених кісточкових порошків присутній широкий спектр органічних сполук, серед яких аліфатичні жирні кислоти, альдегіди, похідні пірокатехіну, гваяколу, алкілбензоли, фенолові і S-вмісні сполуки. Після механохімічної обробки сумісно з МЕА хімічний склад екстрактивної частини суттєво змінився. При цьому в ньому виявлено нові сполуки, а саме основи Шифа – альдимін [17]. Оскільки в горіховій шкаралупі міститься велика кількість жирних кислот, то під час помелу порошку в сухому вигляді відбулася хімічна реакція :



R : a). 4-(HO),3-(CH<sub>3</sub>O)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-; b).Alk-

При взаємодії с амоній двовуглекислим під час механічного помелу в порошку шкаралупи волоського горіха ідентифіковано появу амонійних солей, які утворюються за хімічною реакцією (10.7).



R : a).3,4,5-(OH)<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-; b).Alk-

На користь утворення нових сполук при механохімічній обробці шкаралупи волоського горіха свідчить і збільшення екстрактивності кісточкового порошку. Так, обробка вуглекислим амонієм підвищує екстрактивність на 4 %, а МЕА – на 8 %. Очевидно, що механохімічна обробка приводить до зміни не тільки хімічного складу частини екстракції шкаралупи волоського горіха, але і її кількісного виходу, що є важливим при використанні у складі лакофарбових матеріалів [17].

Шляхом використання механохімічної технології можна отримати високодисперсні порошки з рослинної плодоовочевої сировини, в яких максимально збережено весь комплекс біологічно активних речовин. Отримані порошки є безпечними для отримання різноманітних харчових продуктів та безалкогольних напоїв. Суть технології полягає в диспергуванні та одночасному

висушуванні сировини в аеродинамічному млині, в конструкцію якого входить нагрівач теплоносія, помольна камера, класифікатор, пиловловлювач і бункер готового продукту. Матеріал рослинної сировини поступає в помольну камеру, розганяється і підлягає ударному руйнуванню, а за рахунок подачі теплоносія відбувається також одночасне висушування матеріалу до вологості 6-7%.

## Висновки

Одним із основних принципів зеленої хімії є необхідність розробки нових безвідходних технологій та процесів. Механохімічні процеси дозволяють реалізовувати подібні технології. Сутність механохімічних реакцій передбачає проведення хімічного синтезу під час механічного помелу. В умовах механохімічної активації більшість традиційних хімічних реакцій можуть перебігати за іншими механізмами, ніж традиційні, що відкриває можливості до пошуку нових підходів у створенні матеріалів з унікальними властивостями. Ці підходи є перспективними і широко використовуються при розробці нових технологій або окремих їх стадій.

## Контрольні запитання

1. Поясніть логічний історичний хід розвитку механохімічної науки.
2. Перерахуйте перших вчених, які внесли внесок у створення механохімії як нового відгалуження загальної хімічної науки.
3. Перерахуйте області застосування механохімічних підходів для обробки сировини.
4. Що таке механохімічна активація?
5. Вкажіть особливості будови та механізму подрібнення фрезерувальних приладів як лабораторних, так і промислових.
6. Наведіть приклади використання механохімічного методу для підвищення хімічної активності сировини.
7. Перерахуйте чинники, які впливають на хімічну активність під час механохімічної обробки сировини.
8. Які особливості рослинної сировини та процесу її механохімічної обробки?
9. Які принципи зеленої хімії реалізуються під час механохімічного процесу?
10. Наведіть переваги механохімічного підходу по відношенню до інших технологічних процесів переробки.

## Література

1. The History of Grinding, Society of Mining / A. J. Lynch and C. A. Rowland/ Metallurgy and Exploration, Inc., Littleton: Colorado, 2005. – 209 p.
2. Takacs L. The mechanochemical reduction of AgCl with metals / L. Takacs // J. Therm. Anal. Calorim. – 2007. – Vol. 90. – P. 81 - 84. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8479-8> (date of access: 22.10.2007)
3. Takacs Laszlo The historical development of mechanochemistry/ Laszlo Takacs // The Royal Society of Chemistry. – 2013. – <https://doi.org/10.1039/C2CS35442J> (date of access: 23.01.2003).
4. Bento O. Sustainable Mechanochemistry of Biologically Active Molecules / O. Bento // European Journal of Organic Chemistry. – 2022. – Vol. 21. <https://doi.org/10.1002/ejoc.202101516> (date of access: 09.02.2022).
5. Xie, J. Mechanochemical-assisted extraction of flavonoids from bamboo (*Phyllostachys edulis*) leaves./ J. Xie et al. // Industrial Crops and Products. – 2013. – Vol. 43. – P. 276–282. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.07.041> (date of access: 18.07.2012).
6. Tsuzuki T. Mechanochemical synthesis of metal oxide nanoparticles / T. Tsuzuki // Communications chemistry. – 2021. – Vol. – 4. – no. 1. URL: <https://doi.org/10.1038/s42004-021-00582-3> (date of access: 12.10.2021).
7. T. Tsuzuki Commercial scale production of inorganic nanoparticles./ Tsuzuki T. // International journal of nanotechnology. – 2009. – Vol. 6. – no. 5/6. – P. 567. URL: <https://doi.org/10.1504/ijnt.2009.024647> (date of access: 14.04.2009).
8. Tribochemistry, mechanical alloying, mechanochemistry: what is in a name? / A. A. L. Michalchuk et al. // Frontiers in chemistry. – 2021. – Vol. 9. URL: <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.685789> (date of access: 26.05.2021)
9. Sepelak V. Thermal stability and reactivity of mechanically activated zinc ferrite. *Resume of PhD Thesis. Kosice-Novosibirsk.* – 1995. – 30 p.
10. Sepelak, V. Mechanically disturbed structure of zinc ferrite and its influence on reactivity / V. Sepelak, U. Steinike, K. Tkacova // Zeitschrift für Kristallographie. Suppl. – 1996. no. 8. – P. 673 - 676. <https://doi.org/10.1006/jssc.1996.0157> (date of access: 22.01.1996).
11. X. Chen. Gradient and facile extraction of valuable metals from spent lithium ion batteries for new cathode materials re-fabrication / Chen X. // J. Hazard. Mater. – 2019. – 121887. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121887> (date of access: 14.12.2019).
12. Y. Chen Toxicity identification and evolution mechanism of thermolysis driven gas emissions from cathodes of spent lithium-ion batteries / Chen Y. et al. // ACS Sustainable Chem. Eng. – 2019. – n. 7 – P. 18228 – 18235. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b03739> (date of access: 01.11.2019).
13. E. Fan Sustainable Recycling Technology for Li-Ion Batteries and Beyond: Challenges and Future Prospects/ Fan E. et al. // Chem. Rev. 2020. – Vol. – 120. – P. 7020–7063. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00535> (date of access: 28.01.2020).
14. Bento O. Sustainable Mechanochemistry of Biologically Active Molecules. / O. Bento, F. Luttringer // European Journal of Organic Chemistry. – 2022. – Vol. 21. <https://doi.org/10.1002/ejoc.202101516> (date of access: 09.02.2022).
15. Xie J. Mechanochemical-assisted extraction of flavonoids from bamboo (*Phyllostachys edulis*) leaves./ J. Xie, Y. S. Lin, X. J. Shi, X. Y. Zhu, W. K. Su, & P. Wang, / Industrial Crops and Products. – 2013. – 43. – 276 – 282. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.07.041> (date of access: 10.09.2013). — Title from screen
16. Karen J. Sustainability Assessment of Mechanochemistry by Using the Twelve Principles of Green Chemistry/ J. Karen, Ardila-Fierro and G. José // ChemSusChem. – 2021. – Vol. 14. – P. 1– 19. <https://doi.org/10.1002/cssc.202100478> (date of access: 09.04.2021).
17. Чигиринець О. Е. Наукові основи створення антикорозійних наповнювачів з рослинних відходів для ґрунтових лакофарбових покриттів : автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Львів, 2006. 40 с.