

# Сучасні методи синтезу та аналізу



## Лекція 1:

Сучасні тенденції в хімії. «Зелена хімія» та її принципи.

Викладач:

*проф. Чебанов Валентин Анатолійович*

E-mail: [chebanov@karazin.ua](mailto:chebanov@karazin.ua)

Група кафедри прикладної хімії на ФБ:

<https://www.facebook.com/groups/applied.chemi/>



# СУЧАСНІ МЕТОДИ СИНТЕЗУ ТА АНАЛІЗУ

Сучасні методи синтезу  
(кафедра прикладної хімії)  
*проф. Чебанов В.А.*

Сучасні методи аналізу  
(кафедра хімічної метрології)  
*доц. Беліков К.М.*

**Мета курсу:** дати основні знання щодо сучасних методів хімічного синтезу, що використовуються в матеріалознавстві, а органічній, неорганічній, медичній (а також в багатьох інших розділах хімії), навчити (принаймні спробувати це зробити) практично застосовувати основні з них.

**Які знання:** основні сучасні синтетичні методи, нові підходи до хімічних процесів, принципи «зеленої хімії», основи неklasичних методів активації хімічних процесів (мікрохвильова, ультразвукова, механохімічна активація), мікрореактори, проточні реактори тощо)

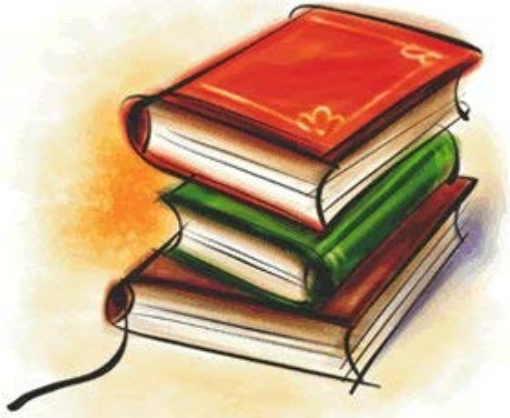
Передбачені практичні заняття в НТК «Інститут монокристалів» НАН України

# КРИТЕРІЇ ОЦІНЮВАННЯ

- ✓ За кожну пропущену без поважної причини лекцію знімається 2 бали від загального рейтингу.
- ✓ За кожну лабораторну роботу дається максимум 5 балів; за контрольну роботу сумарно 10 балів (по 5 за кожний розділ); всього 60 балів.
- ✓ За екзамен дається максимум 40 балів. Для допуску до екзамену треба набрати не менше 30 балів, виконати і здати всі лабораторні роботи!
- ✓ Несвоєчасна здача і оформлення лабораторних робіт може привести (за рішенням викладача) до зняття 25% від оцінки за лабораторну роботу.
- ✓ Питання, що виникають, можна вирішувати з викладачами протягом семестру, але не після нього.

Сума балів	Оцінка в національній шкалі
90 – 100	відмінно
80-89	добре
70-79	
60-69	задовільно
50-59	
1-49	незадовільно

# ДОСТУПНА ЛІТЕРАТУРА



... не перший рік чекаємо, чи може викладачі напишуть книгу...  
та ходимо на лекції 😊

**Кожного року частина лекцій оновлюється; у викладачів є література, яку вони використовують для підготовки занять – її можна взяти в електронному вигляді, але здебільшого вона англійською!**

# СУЧАСНІ НАПРЯМИ, ЯКІ СТИМУЛЮЮТЬ РОЗВИТОК ХІМІЇ

- «Зелена хімія»
- Супрамолекулярна та нанохімія
- Медична хімія та *in silico* методи медичної хімії
- Органічна електроніка
- Створення «інтелектуальних» матеріалів
- Нові люмінесцентні сполуки та матеріали
- Нові каталітичні системи, включаючи ензиматичний, асиметричний та органокаталіз
- Використання неklasичних реакційних середовищ
- Хімія молекулярного різноманіття
- Некласичні методи активації в хімії (ультразвукова та мікрохвильова активація, механохімія, мікрореактори, лазерна активація тощо)
- Проточні реактори
- ...

# «СТРИБКИ» У РОЗВИТКУ ХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ



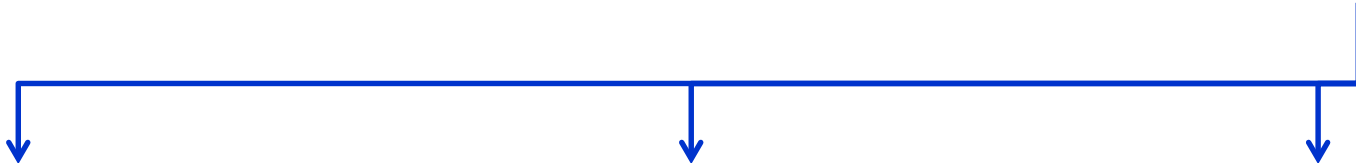
Алхімічні та ранні  
хімічні методи



Направлене  
підведення тепла



Ефективне  
підведення тепла



Фотохімічні  
реакції



Мікрохвильова  
активація



Ультразвукова  
активація



# «СТРИБКИ» У РОЗВИТКУ ХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ

## ➤ Розвиток методів аналізу будови хімічних сполук:

органолептичне – хімічні та фізико-хімічні – спектральні I (УФ, ІЧ) – спектральні II (мас, ЯМР) – рентгеноструктурний аналіз – мікроелектронна дифракція – ...

## ➤ Використання різних типів каталізаторів та каталітичних систем:

кислоти, основи, «прості» солі – кислоти и основи Льюїса – каталізатори на основі платини, паладію, родію, рутенію, іридію тощо – органокаталізатори – ензими – нанокаталізатори - ...

## МЕТОДИ АКТИВАЦІЇ ХІМІЧНИХ И ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

### ➤ Класичні (традиційні):

- ✓ термічний нагрів;
- ✓ механічне перемішування;
- ✓ електрохімія;
- ✓ фотохімічна активація.

### ➤ Некласичні (нетрадиційні):

- ✓ механохімічна активація;
- ✓ ультразвукова активація;
- ✓ мікрохвильове випромінювання;
- ✓ мікрореактори;
- ✓ активація лазерним випромінюванням;
- ✓ ...

# ХІМІЯ ДОВКІЛЛЯ АБО ХІМІЯ ДЛЯ ДОВКІЛЛЯ

*Широко распространяет химия руки свои в дела человеческие*  
(Народная мудрость)

**Екологічна хімія (хімія довкілля)** вивчає джерела, розповсюдження, стійкість та вплив хімічних забруднювачів.

- ✓ Знищувати забруднювачі, що потрапляють до довкілля
- ✓ Обмежувати розповсюдження забруднювачів

**Мінімізація або нейтралізація ризику для довкілля**

**«Зелена хімія» (хімія для довкілля)** забезпечує хімічні рішення, які дозволяють запобігти появі забруднювачів.

- ✓ Припинити «виробництво» забруднювачів

**Запобігання ризику для довкілля**

**«Зелена хімія»** – хімія сталого розвитку земної цивілізації в сприятливому середовищі, що оснований на підборі таких вихідних матеріалів і на створенні таких технологій, які дозволяють виключити використання шкідливих речовин та появу відходів, небезпечних для довкілля.



# СТВОРЮЄМО «ЗЕЛЕНУ ПЛАНЕТУ»

... виникнуть індустріальні колонії без диму і без димових труб... в них будуть проходити фотохімічні процеси. І якщо в далекому майбутньому вугілля буде повністю вичерпане, цивілізація не буде зупинена - вона буде продовжуватись до тих пір, поки світить сонце.

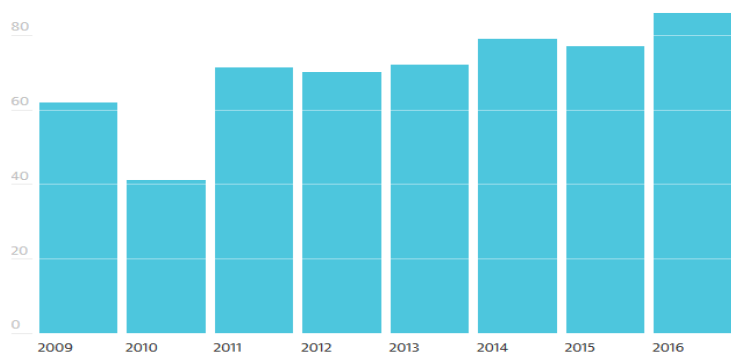
1912 р, Джакомо Луїджі Чамічан, вважається засновником ідей «зеленої хімії»

У 2017 році виробництво електроенергії з відновлюваних джерел енергії склало четверту частину (25%) від загального обсягу в світі.



Дев'ять з десяти нових електростанцій, що побудовані в Європі в останні роки, працюють на відновлюваних джерелах енергії

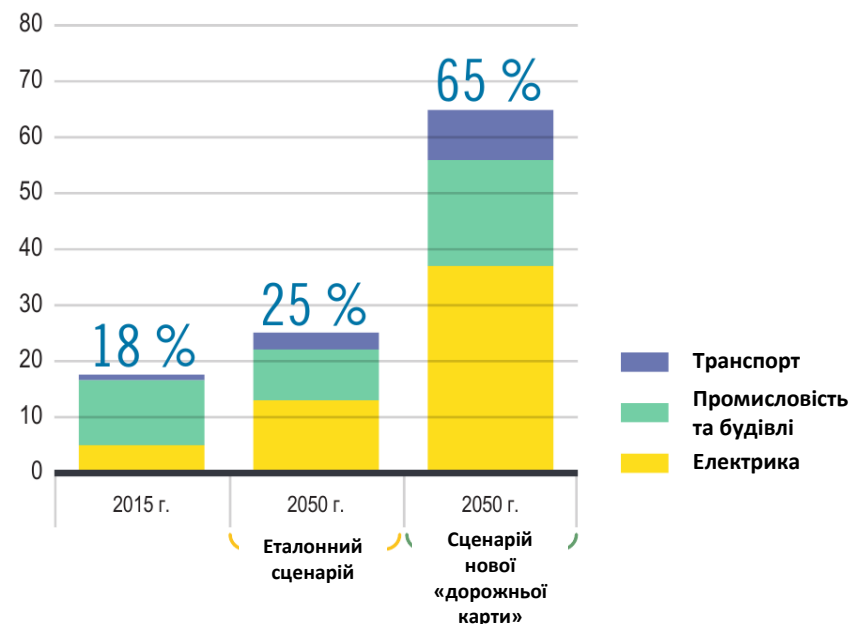
Відсоток нових електростанцій, збудованих в ЄС в 2016 р. на відновлюваних джерелах



Guardian graphic | Source: WindEurope

<https://www.theguardian.com/environment/2017/feb/09/new-energy-europe-renewable-sources-2016>

Частка відновлюваних джерел енергії у сукупному кінцевому вживанні енергії (%)



<https://www.irena.org/publications/2018/Apr/Global-Energy-Transition-A-Roadmap-to-2050>

# ЕТАПИ СТАНОВЛЕННЯ «ЗЕЛЕНОЇ ХІМІЇ»

**70-и роки 20 сторіччя** – у США засновано Environmental Protection Agency (EPA) та прийнято перші природоохоронні закони (Президент Річард Ніксон)

**1984 р.** – за ініціативою Канади створюється програма «Responsible Care» до якої зараз долучились 68 провідних економік світу.

**1990 р.** – перше застосування поняття «зелена хімія» (С. Cathcart // *Chem. Ind.* 1990,5, 684–687); Pollution Prevention Acts (США, Президент Джордж Буш, ст.)

**1995 р.** – видання книги *Introduction to Green Chemistry* (Т. J. Collins)

**1997 р.** – заснування *Green Chemistry Institute*, як частини Американського хімічного товариства

**1998 р.** – формулюються 12 принципів «зеленої хімії» (P.T. Anastas, J.C. Warner)

**1999 р.** – Королівське хімічне товариство починає публікувати журнал *Green Chemistry*

**с 2006 р.** – IUPAC проводиться регулярна (раз на два роки) конференція *Green and Sustainable Chemistry*

**2011 р.** – UNESCO и IUPAC об'явили роком хімії (хімія – це творча наука, що має важливе значення для сталого розвитку цивілізації та покращення життя людей)

**2012 – 2013 навчальний рік** – у Харківському національному університеті ім. В.Н. Каразіна почали викладати курс «Сучасні методи синтезу та аналізу»

## 12 ПРИНЦИПІВ «ЗЕЛЕНОЇ ХІМІЇ»

*(P.T. Anastas, J.C. Warner. Green Chemistry: Theory and Practice. Oxford University Press. New York, 1998, 30)*

- 1. Запобігання виникненню відходів замість боротьби з наслідками забруднення відходами та пошуку способів утилізації, очистки тощо.**
- 2. Атомна економія – методи синтезу обираються таким чином, що б всі матеріали, що використовувались в його процесі, були максимально переведені у кінцевий продукт.**
- 3. Найменш шкідливий хімічний синтез.**
- 4. Створення найменш токсичних хімічних продуктів.**
- 5. Безпечні розчинники та допоміжні речовини.**
- 6. Енергитична ефективність процесів.**
- 7. Використання відновлюваних ресурсів.**
- 8. Запобігання синтезу похідних та стадійна ефективність процесу.**

## 12 ПРИНЦИПІВ «ЗЕЛЕНОЇ ХІМІЇ»

*(P.T. Anastas, J.C. Warner. Green Chemistry: Theory and Practice. Oxford University Press. New York, 1998, 30)*

9. Перевага каталітичних процесів над стехіометричними.
10. Розробка продуктів, що самостійно розкладаються.
11. Розвиток аналітичних методів моніторингу утворення шкідливих продуктів у реальному часі.
12. Безпечна хімія для зменшення ризиків та запобігання нещасних випадків.
  
13. Якщо ви робити так, як звикли, то й одержите те, що зазвичай одержуєте.

# 12 ПРИНЦИПІВ «ЗЕЛЕНОЇ ХІМІЇ»

12. Запобігання  
нещасних випадків

11. Аналіз забруднень в  
реальному часі

10. Продукти, що самостійно  
розкладаються

9. Каталіз

8. Зменшення похідних  
та кількості стадій

7. Використання  
відновлюваних реагентів

6. Енергетична ефективність

1. Запобігання відходів

2. Атомна економія

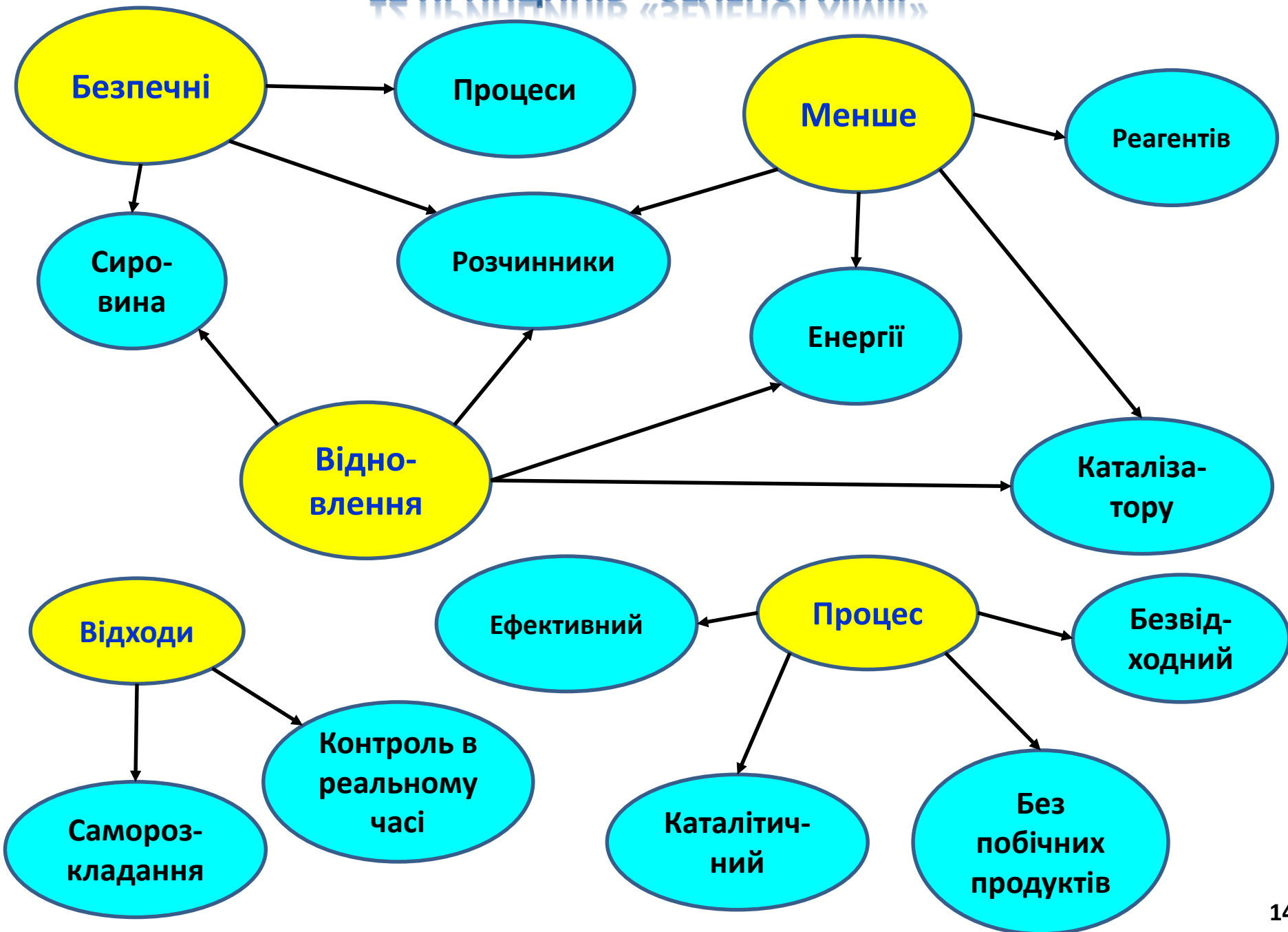
3. Безпечний хімічний  
синтез

4. Безпечний хімічний  
дизайн

5. Використання безпечних  
розчинників та реагентів



# 12 ПРИНЦИПІВ «ЗЕЛЕНОЇ ХІМІЇ»



# «ЗЕЛЕНА ХІМІЯ» - ЧИ ТІЛЬКИ ЦЕ ХІМІЯ?





# «ЗЕЛЕНА ХІМІЯ» И СУСПІЛЬСТВО



# АТОМНА ЕКОНОМІЯ – МЕТОДИ СИНТЕЗУ ТРЕБА ОБИРАТИ ТАКИМ ЧИНОМ, ЩО Б УСІ МАТЕРІАЛИ, ЯКІ ВИКОРИСТОВУВАЛИСЬ В ПРОЦЕСІ, БУЛИ МАКСИМАЛЬНО ПЕРЕВЕДЕНІ В КІНЦЕВИЙ ПРОДУКТ

## Кількісні критерії хімічних процесів з точки зору зеленої хімії:

$$\text{Вихід(\%)} = \frac{\text{Експериментальна кількість продукту}}{\text{Макимальна теоретично можлива кількість продукту}} \times 100$$

$$\text{Атомна економія (\%)} = \frac{\text{Молярна маса продукту}}{\text{Молярна маса всіх реагентів}} \times 100$$

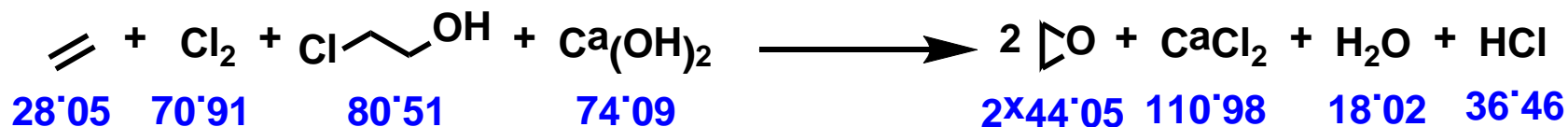
$$\text{Експ. атомна економія (\%)} = \frac{\text{Максимальна теоретично можлива кількість продукту}}{\text{Дійсна кількість всіх реагентів, що використовуються}} \times 100$$

$$\text{Загальна ефективність реакції} = \frac{\text{Вихід (\%)} \times \text{Експ. атомна економія (\%)}}{100}$$

$$E - \text{фактор} = \frac{\text{Кількість відходів}}{\text{Кількість продукту}} = \frac{\text{Кількість всіх реагентів} - \text{кількість продукту}}{\text{Кількість продукту}}$$

# АТОМНА ЕКОНОМІЯ

## Синтез оксирану:



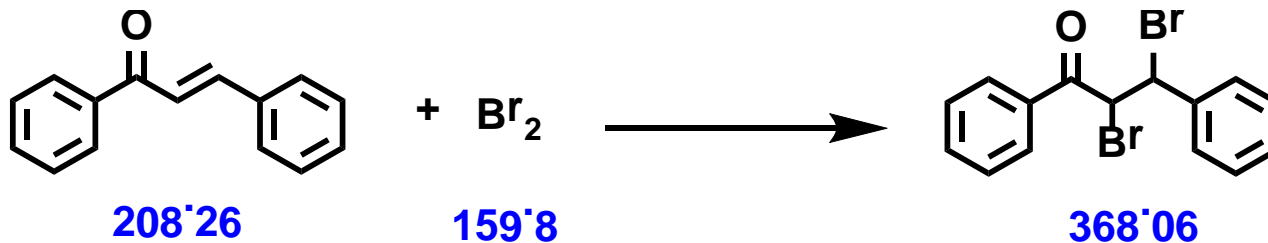
$$\text{Атомна економія (\%)} = \frac{88,1}{253,56} \times 100 = 34,7 \%$$



$$\text{Атомна економія (\%)} = \frac{44,05}{44,05} \times 100 = 100 \%$$

# АТОМНА ЕКОНОМІЯ

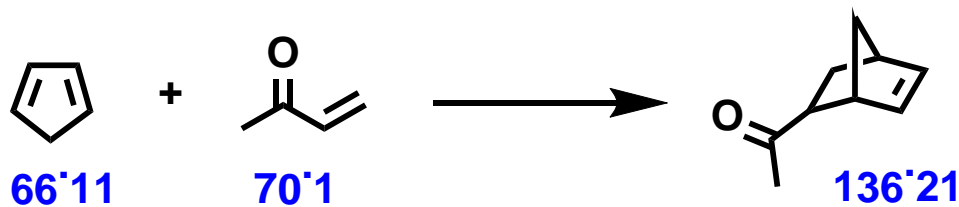
## Електрофільне приєднання до енону:



$$\text{Атомна економія (\%)} = \frac{368,06}{208,26 + 159,8} \times 100 = \mathbf{100 \%}$$

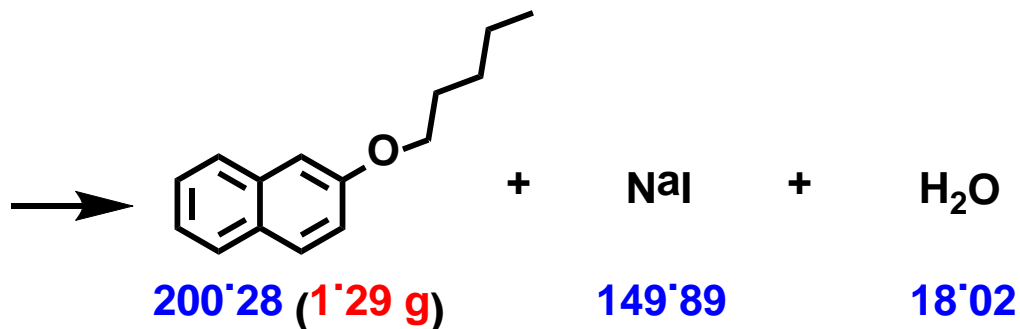
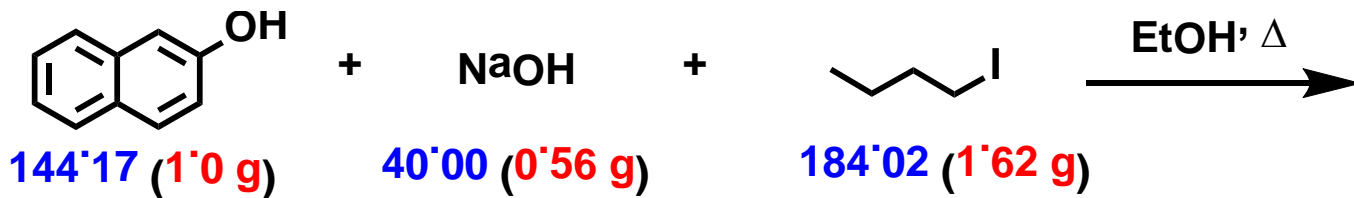
---

## Реакція Дільса-Альдера:



$$\text{Атомна економія (\%)} = \frac{136,21}{66,11 + 70,1} \times 100 = \mathbf{100 \%}$$

# КІЛЬКІСНІ КРИТЕРІЇ (ПРИКЛАД)



$$\text{Вихід (\%)} = \frac{1.29}{1.36} \times 100 = \mathbf{95\%}$$

$$\text{E-фактор} = \frac{(1.0 + 0.56 + 1.62) - 1.29}{1.29} = \mathbf{1.5}$$

$$\text{Атомна економія (\%)} = \frac{200.28}{144.17 + 40.00 + 184.02} \times 100 = \mathbf{54\%}$$

$$\text{Експерим. атом. ефективність (\%)} = \frac{1.36}{1.0 + 0.56 + 1.62} \times 100 = \mathbf{43\%}$$

$$\text{Загальна ефективність реакції} = \mathbf{95\% \times 43\% / 100 = 41\%}$$

# ЗАПОБІГАННЯ ВИНИКНЕННЯ ВІДХОДІВ



E – фактор = 5

таким чином, на кожний кілограм корисного продукту  
приходиться **5 кг відходів!!!**

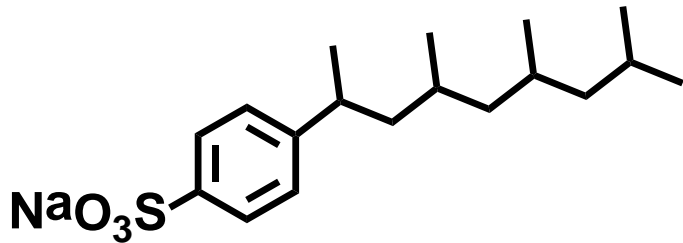


E – фактор = 0.3

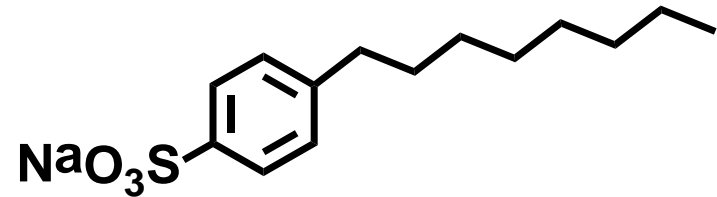
таким чином, на кожний кілограм корисного продукту  
приходиться **300 гр відходів!!!**

# РОЗРОБКА ПРОДУКТІВ, ЩО САМОСТІЙНО РОЗКЛАДАЮТЬСЯ

Поверхнево-активні речовини для миючих засобів (один з перших прикладів дизайну сполук, що біорозкладаються)



Розгалужений алкілбезолсульфонат  
(погано розкладається)



Лінійний алкілбезолсульфонат  
(добре розкладається)

## Виробництво пластиків в рамках «зеленої хімії»:

- ✓ Виробництво із відновлюваних джерел
- ✓ Включення до полімеру сегментів, що біорозкладаються (крохмаль, целюлоза тощо)
- ✓ Полімери, як «їжа» для бактерій
- ✓ Включення до полімеру сегментів сполук, які сприяють швидкому фото- або хімічному розкладанню

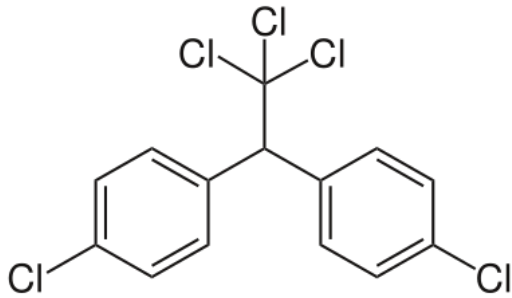


# РОЗРОБКА ПРОДУКТІВ, ЩО САМОСТІЙНО РОЗКЛАДАЮТЬСЯ

Деякі «правила» створення продуктів, що саморозкладаються, що отримані емпіричним шляхом:

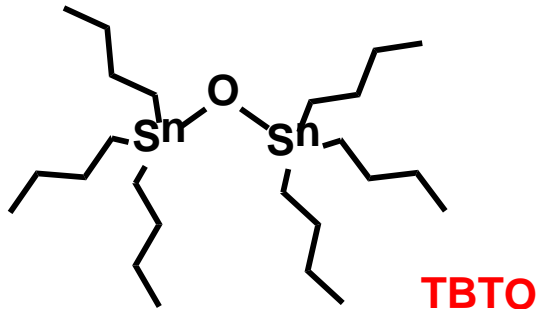
- ✓ Продукти природного походження зазвичай біорозкладаються; продукти, які близькі за структурою к природних, скоріше за все також будуть мати гарну здатність до розкладання.
- ✓ Більшість гетероциклічних сполук розкладаються погано.
- ✓ Сильно розгалужені аліфатичні сполуки розкладаються гірше, ніж їх лінійні аналоги.
- ✓ Електроноакцепторні групи (наприклад, нітро-група) зменшують швікість розкладення ароматичних сполук.
- ✓ Сполуки, що містять етерну (естерну) групу, фрагменти C-F або C-Cl розкладаються повільно.
- ✓ Матеріали, які нерозчинні у воді, розкладаються повільно.
- ✓ Швидкість біорозкладання, зазвичай, зменшується з ростом молекулярної маси.

# СТВОРЕННЯ МЕНШ ТОКСИЧНИХ ХІМІЧНИХ ПРОДУКТІВ



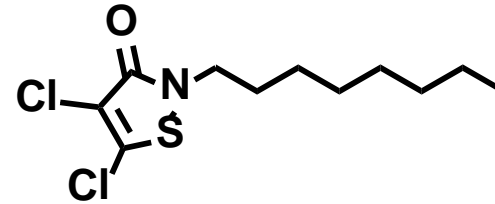
ДДТ – дихлордифенілтрихлоретан – інсектицид, який активно використовувався у період 1940-1950 рр завдяки широкому спектру дії и дешевизні. **Дуже погано розкладається у довкіллі, накопичується у ґрунті, рослинах та тваринах. У людини викликає генні мутації та ендокринні захворювання!** Заміщений рядом інших, більш дорогих інсектицидів.

## Хімічні сполуки для запобігання обростання мікроорганізмами морських суден



ТВТО

Висока токсичність, акумулюються в живих організмах, високий Е-фактор при виробництві



ДСОІ

Низька токсичність, практично не акумулюються в живих організмах, низький Е-фактор при виробництві

# ЕНЕРГЕТИЧНА ЕФЕКТИВНІСТЬ ПРОЦЕСІВ

Підведення енергії для хімічних та фізико-хімічних процесів традиційно здійснюється термічно, електро- або фотохімічно.

З точки зору «зеленої хімії» слід розробляти процеси, які:

- ✓ взагалі не потребують нагріву (біохімічні процеси в природі, зазвичай, перебігають при температурі навколишнього середовища або при температурі тіла);
- ✓ активуються альтернативними способами підведення енергії, які мають більш високий ККД (мікрохвильове випромінення, ультразвук, механоактивація, кавітація тощо);
- ✓ є каталітичними та біокаталітичними;



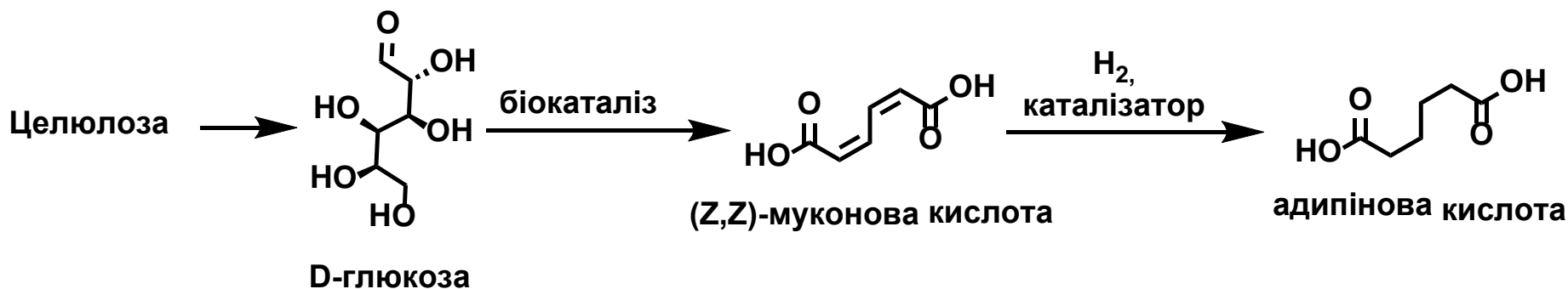
# ВИКОРИСТАННЯ ВІДНОВЛЮВАНИХ РЕСУРСІВ

Джерела енергії, вихідні та інші матеріали, що використовуються, мають бути відновлювальними в усіх випадках, коли це технічно можливо

## «Зелені» джерела енергії (замість викопних):

- ✓ Біомаса (складна суміш целюлози, лігніну, крохмалю, хітину тощо).  
Методи переробки – спалювання, термоліз и пироліз, газифікація, гідротермоліз, анаеробне розкладення, одержання біопалива та біоетанолу тощо.
- ✓ Енергія природних джерел (сонце, вітер, приливи, термальні джерела тощо)
- ✓ Паливні елементи (водневі, твердо-оксидні, протоно-обмінні мембранни, лужні тощо)

## «Зелені» джерела хімічних продуктів

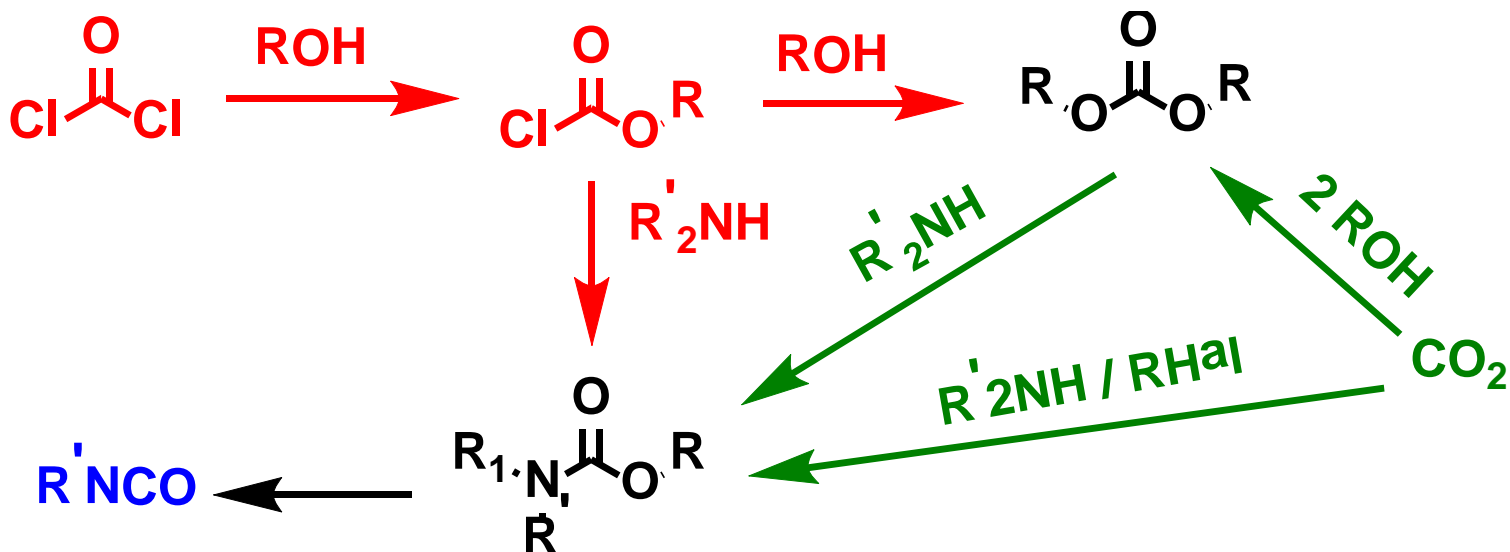


# НАЙМЕНШ ШКІДЛИВИЙ ХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ: БЕЗПЕЧНІ РЕАГЕНТИ ТА РОЗЧИННИКИ

Традиційні токсичні розчинники, що використовуються в синтезі (хлороформ, дихлорметан, дихлоретан, тетрахлорметан, бензол, піридин, диметилформаїд)

можна замінити умовами, які відповідають критеріям «зеленої хімії» (твердофазний синтез і синтез без розчинника, синтез у воді, надкритичні рідини, іонні рідини, синтез на полімерних підложках тощо).

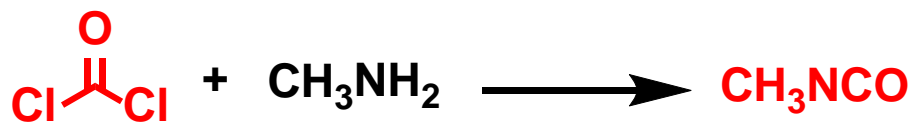
Заміна токсичних реагентів на більш безпечні:



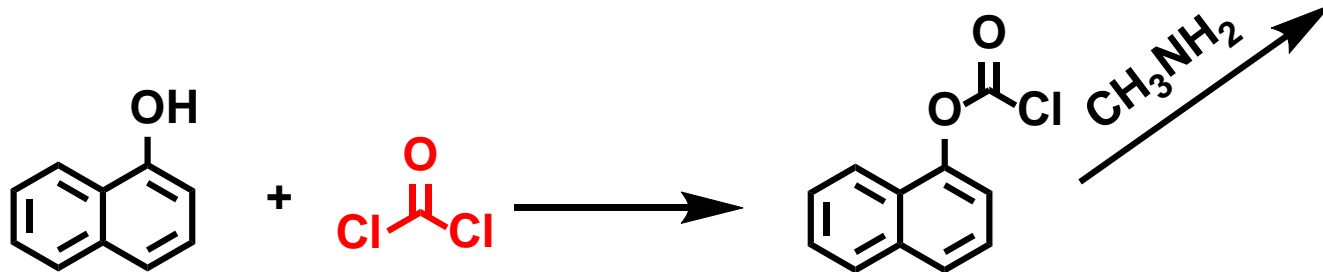
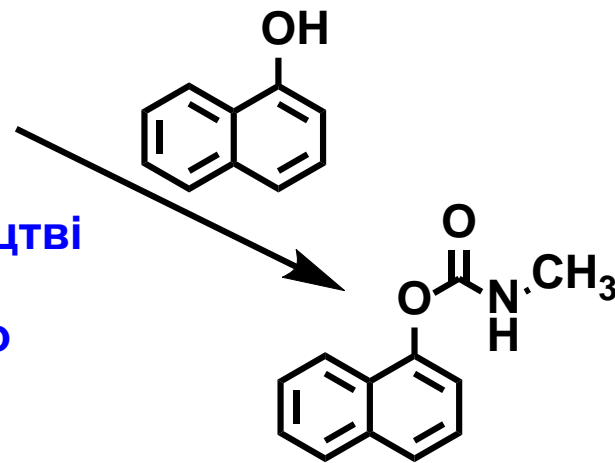
Заміна **фосгену** на **діоксид вуглецю** у виробництві ізоціанатів

# НАИМЕНЕЕ ВРЕДНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ: БЕЗОПАСНЫЕ РЕАГЕНТЫ И РАСТВОРИТЕЛИ

Мінімізація використання токсичних реагентів:



Даний шлях використовувався у виробництві (Індія, М. Бхопал). У 1984 році відбувся вихід метилізоціанату, що призвело до смерті тисяч мешканців міста



Альтернативний **НОВИЙ** шлях

- ✓ Спрощення синтетичної процедури
- ✓ Модифікація токсичних реагентів в менш токсичну форму
- ✓ Обмеження використання токсичних реагентів і розчинників

# ПЛАНУЄМО «ЗЕЛЕНИЙ» СИНТЕЗ

## Вихідні реагенти:

- ✓ Відновлювані
- ✓ Доступні, мають просту будову
- ✓ Безпечні

## Реакційні умови:

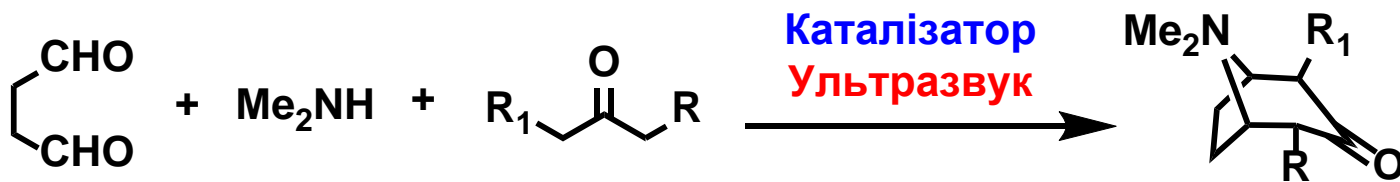
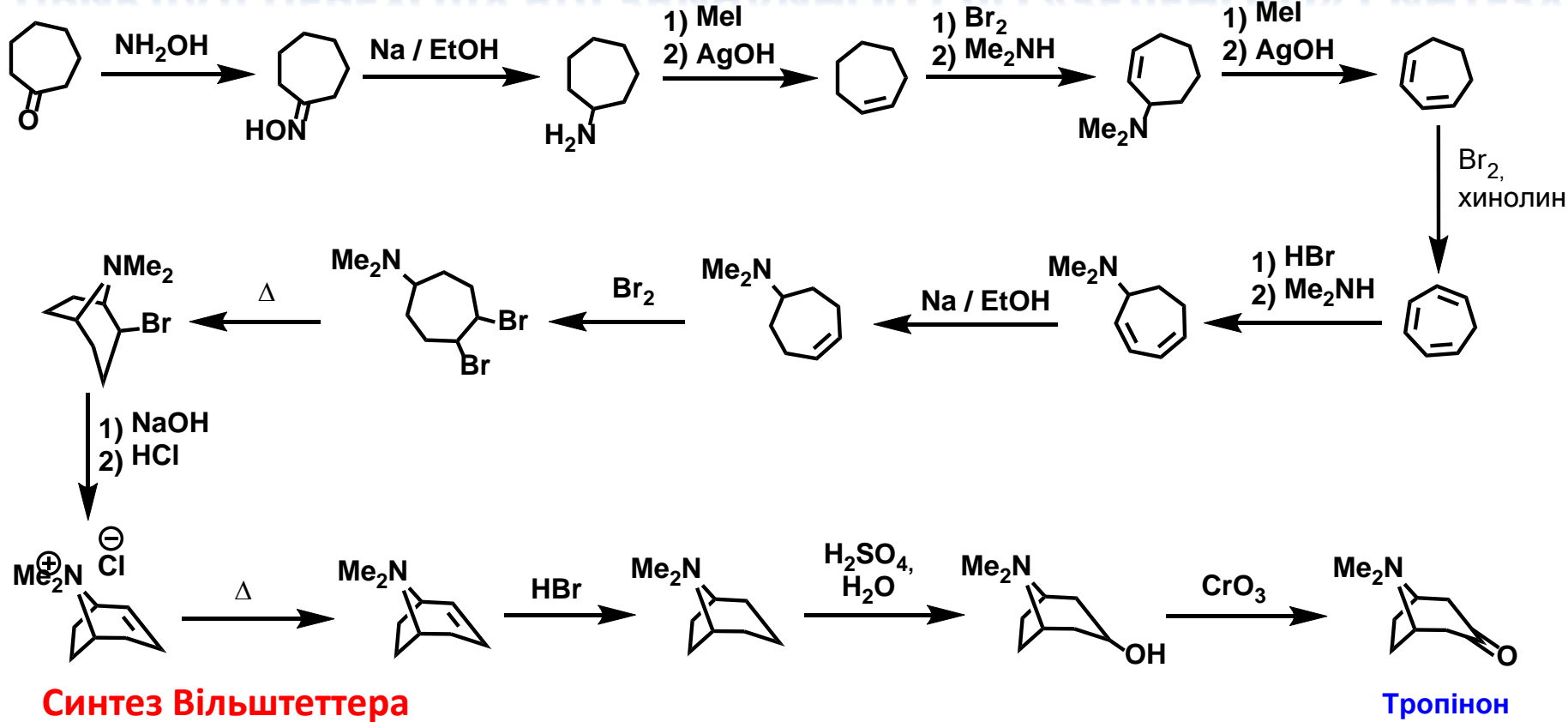
- ✓ Мінімальна кількість синтетичних стадій
- ✓ Мінімізація відходів та побічних продуктів (атомна економія)
- ✓ Твердофазний синтез, водне середовище, нетоксичні розчинники
- ✓ Низьке енергоспоживання
- ✓ Використання каталізаторів, коли це можливо

## Продукт:

- ✓ Заміняє забруднюючі матеріали
- ✓ Заміняє матеріали, що оновані на використанні нафти та інших викопних
- ✓ Біорозкладається



# ПРИКЛАД ПЕРЕХОДУ ВІД ЗВИЧАЙНОГО ДО «ЗЕЛЕНОГО» СИНТЕЗУ



**Багатокомпонентний синтез Робінсона та його модифікації**