



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΕΘΝΙΚΗΣ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΕΠΕΑΕΚ
ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ
ΣΥΓΧΡΗΜΑΤΟΔΟΤΗΣΗ
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΤΑΜΕΙΟ ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ



Η ΠΑΙΔΕΙΑ ΣΤΗΝ ΚΟΡΥΦΗ
Επιχειρησιακό Πρόγραμμα
Εκπαίδευσης και Αρχικής
Επαγγελματικής Κατάρτισης

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΙΙ

Εργαστηριακές ασκήσεις Πράσινης Χημείας

Συγγραφέας: Καθηγητής Κωνσταντίνος Πούλος

Πάτρα 2014

Εισαγωγή στην Πράσινη Χημεία (Green Chemistry)

Πράσινη Χημεία είναι:

- Χημεία για την υγεία του ανθρώπου
- Χημεία για υγιές περιβάλλον
- Χημεία για Βιώσιμη ανάπτυξη

Στο άκουσμα των λέξεων αυτών στην κοινή γνώμη αποτυπώνεται μόνο η λέξη ΧΗΜΕΙΑ με αποτέλεσμα να αντιδρά ποικιλοτρόπως «Άλλος γελά...και άλλος σκέπτεται!». Η αντίδραση αυτή δικαιολογείται από την στιγμή που θεωρήσουμε ότι η κοινή γνώμη δεν γνωρίζει την Κοινωνική Προσφορά της Χημείας.

Η Χημεία είναι μία κεντρική και δημιουργική επιστήμη που συνδέεται με την ζωή του ανθρώπου και του πλανήτη γη και έχει προσφέρει, άμεσα ή έμμεσα, στα περισσότερα τεχνολογικά επιτεύγματα όπως: αντιβιοτικά, εμβόλια, εξειδικευμένα φάρμακα λιπάσματα, γεωργικά φάρμακα, πλαστικά, πολυμερή, διάφορα συνθετικά υλικά, προηγμένα ηλεκτρονικά καύσιμα καθαρισμός του νερού και πολλά άλλα που έχουν διαμορφώσει την σημερινή ποιότητα ζωής του ανθρώπου.

Αντί να προβάλλονται τα παραπάνω θετικά αποτελέσματα από την εφαρμογή της Χημείας, η κοινή γνώμη εισπράττει αποκλειστικά τα αρνητικά μόνο δηλαδή, Τοξικά στο περιβάλλον, απόβλητα στο περιβάλλον, Seveso, Bohral, πόλεμος, Κλιματική αλλαγή κ.ά. Το ερώτημα είναι γιατί προβάλλονται από τα ΜΜΕ μόνο τα αρνητικά; Μήπως υπάρχει κάποια σκοπιμότητα ή μήπως κάποιοι δεν θέλουν να δεχθούν ότι:

«Ανθρώπινες αποφάσεις και δραστηριότητες είναι υπεύθυνες τόσο για τα ευεργετήματα όσο και τους κινδύνους που συνδέονται με τη Χημεία».

Επίσης η Χημεία είναι πάντα στο πλευρό του ανθρώπου όταν πρόκειται να πάρει αποφάσεις:

«Η Χημεία είναι σε θέση να δείξει και να προβλέψει αν οι ανθρώπινες αποφάσεις και δραστηριότητες θα ρυπάνουν ή όχι το περιβάλλον, αρκεί βέβαια να ερωτηθεί!»

Μήπως ο άνθρωπος εκμεταλλεύτηκε την Ανάπτυξη της Επιστήμης της Χημείας και της Τεχνολογίας στο όνομα της Ποιότητας Ζωής; Αυτό είναι γεγονός διότι ο 20^{ος} αιώνας

χαρακτηρίζεται από τις μαγικές λέξεις «Απεριόριστη και αλόγιστη ανάπτυξη». Η Κοινωνία μας ευαισθητοποιείται και μέσα από τις διεθνείς διασκέψεις διαπιστώνει:

- **ότι η απεριόριστη ανάπτυξη είχε δυσμενείς και μετρήσιμες επιδράσεις στο περιβάλλον και τον άνθρωπο.**
- **ότι δεν διαχειρίστηκε σωστά τα επιτεύγματα της επιστήμης και της τεχνολογίας**

Επίσης αποφασίζεται ότι η κοινωνία μας χρειάζεται αλλαγή τρόπου ζωής για να οδηγηθεί στην Βιωσιμότητα, η οποία ορίστηκε για πρώτη φορά το 1987 από την World Commission on Environment and Development ,με επικεφαλής την πρωθυπουργό της Νορβηγίας Gro Harlem Brundland ως εξής:

«Βιωσιμότητα είναι η ανάπτυξη που ικανοποιεί τις ανάγκες του παρόντος χωρίς να διακινδυνεύεται η δυνατότητα των μελλοντικών γενεών να ικανοποιήσουν τις δικές τους ανάγκες...».

Η μαγική λέξη για τον 21^ο αιώνα, Βιωσιμότητα, γίνεται δεσμευτική για την ανθρωπότητα το 1992 στην Παγκόσμια Διάσκεψη του Rio de Janeiro που έγινε με πρωτοβουλία του ΟΗΕ και 170 κράτη υπέγραψαν την **Διακήρυξη του Ρίο** και την **Agenda '21** το στρατηγικό σχέδιο το οποίο περιγράφει τι πρέπει να γίνει για να πραγματοποιηθεί το όραμα της Βιωσιμότητας.

«Βιωσιμότητα είναι η φροντίδα και καθήκον μας για ασφαλές μέλλον των απογόνων μας, των μελλοντικών γενεών και της ίδιας της γης».

Βιωσιμότητα είναι το κλειδί στη νέα κατεύθυνση του πολιτισμού μας είναι μία κατεύθυνση που εκφράζει μία υψηλή ηθική ιδέα και αναγκάστηκε να πάρει η ανθρωπότητα όταν είδε τις καταστροφές και τους κινδύνους που συσσώρευσε η επιδίωξη του ανέφικτου ονείρου της κοινωνίας της αφθονίας μέσω της απεριόριστης ανάπτυξης.

Βασικοί παράγοντες της Βιωσιμότητας είναι:

- **Το υγιές περιβάλλον και η ανθρώπινη υγεία**
- **Σταθερή οικονομία που χρησιμοποιεί ενέργεια και πρώτες ύλες αποδοτικά**
- **Κοινωνικά και πολιτικά συστήματα που οδηγούν σε μία δίκαιη κοινωνία.**

Η **Agenda '21**, το στρατηγικό σχέδιο για την υλοποίηση της βιωσιμότητας αναφέρει ότι πρέπει:

- **Να χρησιμοποιούνται ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και πρώτων υλών.**

- Οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των αγαθών που χρειάζεται ο άνθρωπος δεν βλάπτουν το περιβάλλον ή την ανθρώπινη υγεία.
- Μετά τη χρήση τους τα υλικά είναι ανακυκλώσιμα εάν δεν είναι βιοαποικοδομήσιμα σε προϊόντα αβλαβή για τον άνθρωπο και το περιβάλλον.
- Βιομηχανικές διεργασίες είναι σχεδιασμένες έτσι ώστε :
 1. Δεν παράγονται απόβλητα ή
 2. Τα απόβλητα ανακυκλώνονται ή
 3. Τα απόβλητα βιοαποικοδομούνται.

Με βάση τα παραπάνω καλείται η Χημεία να δώσει τη λύση και πράγματι τη λύση δίνει η Πράσινη Χημεία.

Η **Πράσινη Χημεία (Green Chemistry)** είναι μία νέα φιλοσοφία της Χημείας με βασική αρχή τη πρόληψη της ρύπανσης του περιβάλλοντος: «Είναι καλύτερα να προλαμβάνουμε τη δημιουργία αποβλήτων και τοξικών ουσιών στην πηγή παρά να τα αντιμετωπίζουμε μετά την δημιουργία τους με διάφορες κατεργασίες».

Η Πράσινη Χημεία (Green Chemistry) εμφανίστηκε δυναμικά στον επιστημονικό χώρο το 1990. Ονομάζεται και Βιώσιμη Χημεία (Sustainable Chemistry) έχει όμως επικρατήσει ο όρος Πράσινη Χημεία που πρωτοεισήχθηκε από τον Paul Anastas και ο οποίος έχει δώσει τον παρακάτω ορισμό. « *Πράσινη Χημεία είναι η χρησιμοποίηση ενός συνόλου αρχών με την εφαρμογή των οποίων μειώνεται ή εξαλείφεται η χρήση ή η δημιουργία επικίνδυνων ουσιών στις διεργασίες σχεδιασμού, παραγωγής και εφαρμογής των χημικών προϊόντων*»

Στόχοι της Πράσινης Χημείας είναι η μείωση επικίνδυνων ουσιών που σχετίζονται με προϊόντα και διεργασίες που είναι απαραίτητα όχι μόνο για την διατήρηση της Ποιότητας Ζωής που έχει πετύχει η κοινωνία μας μέσω της Χημείας αλλά και η περαιτέρω προώθηση των τεχνολογικών επιτευγμάτων της Χημείας κατά τρόπο Βιώσιμο.

Η υλοποίηση των στόχων της Πράσινης Χημείας επιτυγχάνεται: α) Με την υιοθέτηση και εφαρμογή των 12 Αρχών της Πράσινης Χημείας στην έρευνα και την βιομηχανία και β) Με την Διεπιστημονικότητα, διότι η Πράσινη Χημεία δημιουργεί καινοτομίες τις οποίες η Πράσινη Χημική Τεχνολογία τις μετατρέπει σε έξυπνες λύσεις τις οποίες υιοθετεί η βιομηχανία για την παραγωγή χημικών προϊόντων με Καθαρή Τεχνολογία που σημαίνει μείωση της ρύπανσης, αύξηση της ασφάλειας και αποδοχή από την κοινωνία.

Οι 12 Αρχές της Πράσινης Χημείας

1. **Πρόληψη:** Είναι προτιμότερο να προλαμβάνουμε τα απόβλητα από το να κατεργαζόμαστε ή να καθαρίζουμε τα απόβλητα αφού σχηματιστούν.
2. **Οικονομία Ατόμου:** Οι μέθοδοι σύνθεσης πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ώστε όλα τα άτομα των αντιδρώντων ή όσον το δυνατόν περισσότερα να συμμετέχουν στο τελικό προϊόν.
3. **Λιγότερο επικίνδυνες χημικές συνθέσεις:** Σχεδιασμός συνθετικών μεθόδων ώστε να χρησιμοποιούν και να δημιουργούν ουσίες που έχουν ελάχιστη ή καθόλου τοξικότητα στον άνθρωπο και το περιβάλλον.
4. **Σχεδιασμός ασφαλέστερων χημικών προϊόντων:** Τα χημικά προϊόντα πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ώστε να είναι αποτελεσματικά για τον σκοπό που σχεδιάστηκαν με ελαχιστοποίηση της τοξικότητάς των.
5. **Ασφαλέστεροι διαλύτες και βοηθητικά μέσα:** Η χρήση διαλυτών να αποφεύγεται ή όπου χρησιμοποιούνται να είναι αβλαβείς.
6. **Σχεδιασμός για ενεργειακή αποτελεσματικότητα:** Μείωση της απαιτούμενης ενέργειας στις διάφορες χημικές διεργασίες και όπου είναι δυνατόν συνθέσεις να γίνονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ατμοσφαιρική πίεση.
7. **Χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών:** Οι πρώτες ύλες πρέπει να είναι ανανεώσιμες.
8. **Μείωση ενδιάμεσων παραγώγων:** Μη απαραίτητα παράγωγά όπως προστατευτικές ομάδες, προστασία αποπροστασία, προσωρινές τροποποιήσεις φυσικών και/ή χημικών διεργασιών πρέπει να ελαχιστοποιηθούν ή να αποφεύγονται διότι τα στάδια αυτά απαιτούν επιπλέον αντιδραστήρια και δημιουργούν απόβλητα.
9. **Κατάλυση:** Καταλυτικά αντιδραστήρια, κατά το δυνατόν εκλεκτικά, υπερέχουν των αντιδραστηρίων που επιβάλλει η στοιχειομετρία της αντίδρασης.
10. **Σχεδιασμός αποικοδομήσιμων προϊόντων:** Προϊόντα που αποικοδομούνται στο περιβάλλον προς μη τοξικά προϊόντα και δεν διατηρούνται ανέπαφα για μεγάλο χρονικό διάστημα.
11. **Ανάλυση πραγματικού χρόνου για πρόληψη της ρύπανσης:** Ανάπτυξη μεθόδων ανάλυσης πραγματικού χρόνου που θα επιτρέπουν τον έλεγχο των διεργασιών όσον αφορά το σχηματισμό επικίνδυνων ουσιών
12. **Ασφαλέστερη χημεία για την πρόληψη ατυχημάτων:** Οι χρησιμοποιούμενες και παραγόμενες ουσίες σε μία χημική διεργασία πρέπει να επιλέγονται έτσι ώστε να

υπάρχει ελάχιστη πιθανότητα χημικών ατυχημάτων συμπεριλαμβανομένων των εκπομπών, των εκρήξεων και της ανάφλεξης.

Βασικό ερώτημα είναι, γιατί η Πράσινη Χημεία εμφανίζεται την τελευταία δεκαετία του 20^{ου} αιώνα ενώ οι επιδράσεις στο περιβάλλον και στον άνθρωπο από την παραγωγή και χρήση των χημικών προϊόντων είναι γνωστές εδώ και πολλά χρόνια; Βασικοί λόγοι που απαντούν στο παραπάνω ερώτημα είναι:

- Σήμερα οι χημικοί έχουν την γνώση ώστε να σχεδιάζουν χημικές ενώσεις και χημικές παραγωγικές διεργασίες οι οποίες είναι λίγο ή καθόλου επικίνδυνες στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον ως αποτέλεσμα της συνεχώς αυξανόμενης ικανότητας των χημικών να διαχειρίζονται εκλεκτικά και επιτυχώς τις χημικές ενώσεις σε μοριακό επίπεδο και να δημιουργούν τις κατάλληλες μη-τοξικές ενώσεις που χρειαζόμαστε.
- Γνωρίζουν και διαχειρίζονται την τοξικότητα ως αποτέλεσμα της νέας γνώσης για το τι είναι επικίνδυνο και τι ακίνδυνο.
- Το συνεχώς αυξανόμενο υψηλό κόστος της χρήσης και διάθεσης επικίνδυνων ουσιών.

Μέσα από τις Αρχές της Πράσινης Χημείας προκύπτει ότι:

Η Πράσινη Χημεία σχεδιάζει διεργασίες παραγωγής που:

- Χρειάζονται λιγότερη ενέργεια.
- Παράγουν λιγότερα ή καθόλου απόβλητα.
- Δεν χρησιμοποιούν ούτε παράγουν επικίνδυνες ή τοξικές χημικές ουσίες
- Χρησιμοποιούν ανανεώσιμες πρώτες ύλες.
- Χρησιμοποιούν μη τοξικούς διαλύτες

Η Πράσινη Χημεία στην πράξη - Βιομηχανικές εφαρμογές.

Ο μέσος όρος ζωής του ανθρώπου στις αρχές του 20^{ου} αιώνα ήταν 45 έτη σήμερα ο μέσος όρος ζωής είναι 80 έτη ένα γεγονός στο οποίο η συμβολή της χημείας είναι τεράστια συμμετέχοντας με το σχεδιασμό και τη σύνθεση φαρμάκων. Η βιομηχανία των φαρμάκων μπορεί να θεωρηθεί από τις πλέον ρυπογόνες καθόσον για κάθε χιλιόγραμμα παραγόμενου φαρμάκου παράγονται από 25-250 χιλιόγραμμα αποβλήτων, έτσι η Πράσινη Χημεία ήταν και είναι μία πρόκληση για τη φαρμακοβιομηχανία. Μερικά παραδείγματα φαρμάκων που συντίθενται με βάση τις αρχές της Πράσινης Χημείας είναι: Το **Ibuprofen (Nurofen)** που το 1992 επανασχεδιάζεται η σύνθεσή του με βάση τις αρχές της Πράσινης

Χημείας με αποτέλεσμα την μείωση των παραγομένων αποβλήτων κατά 94% σε σχέση με τη προηγούμενη μέθοδο παραγωγής του. Το φάρμακο για τη κατάθλιψη **Sertraline (Zoloft)**, επανασχεδιάστηκε η σύνθεσή του σύμφωνα με τις αρχές της Πράσινης Χημείας, και παράγεται με εξοικονόμηση 140 τόνων/έτος $TiCl_4$, 150 τόνων/έτος διαλύματος 50% υδροξειδίου του νατρίου και ταυτόχρονα μειώνονται τα απόβλητα διαλύματος 35% υδροχλωρικού οξέος κατά 150 τόνους/έτος και του οξειδίου του τιτανίου κατά 440 τόνους/έτος ενώ ταυτόχρονα διπλασιάζεται η απόδοση και εξοικονομείται ενέργεια. Άλλα παραδείγματα είναι το **Cytovene**, η **ταξόλη (Taxol)** κ.ά.

Οι **διαλύτες** είναι το βασικό συστατικό μιας χημικής αντίδρασης αλλά και πολλών καταναλωτικών αγαθών, χρησιμοποιούνται σε πολλή μεγάλη αναλογία σε σχέση με τα αντιδρώντα, σε όλα τα στάδια της παραγωγής και μετά το πέρας της αντίδρασης απομακρύνονται και αποτελούν τον κύριο όγκο των αποβλήτων τα οποία συνήθως είναι επικίνδυνα και/ή περιέχουν τοξικές ουσίες. Η Πράσινη Χημεία προτείνει και χρησιμοποιεί «Αντιδράσεις χωρίς διαλύτη ή διαλύτες που είναι μη-τοξικοί και επαναχρησιμοποιούνται όπως το νερό, υπερκρίσιμα υγρά, ιονικοί διαλύτες κ.α.». Οι χρησιμοποιούμενοι διαλύτες είναι συνήθως οι πτητικοί οργανικοί διαλύτες (VOC), οι χλωριωμένοι διαλύτες (PCBs), τα CFCs και τα HCFCs οι οποίοι έχουν αντικατασταθεί από το **υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα ($scCO_2$)**, το οποίο εισήχθη από τον Joseph DeSimone δεν είναι τοξικό, ανακυκλώνεται και επαναχρησιμοποιείται. Τέτοιες εφαρμογές είναι: **οικολογικό στεγνό καθάρισμα, ο καθαρισμός μετάλλων, καθαρισμός ημιαγωγών, η εκχύλιση φυσικών προϊόντων (καφές χωρίς καφεΐνη, μπαχαρικά και γενικά παραλαβή φυσικών προϊόντων), η χρήση του ως διογκωτικού του πολυστυρολίου κ.ά.**

Η Πράσινη Χημεία προτείνει και αντικαθιστά στοιχειομετρικές αντιδράσεις με καταλυτικές με αποτέλεσμα τη μείωση των αποβλήτων και τη μείωση ενδιάμεσων τοξικών αντιδραστηρίων ενώ ταυτόχρονα εξοικονομείται ενέργεια. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι η παραγωγή **υδροκινόνης** (καλλυντικά, φωτογραφία, αντιοξειδωτικό) σε ένα στάδιο με **καταλύτη Ζεόλιθο** και ένα πράσινο οξειδωτικό το **υπεροξειδίου του υδρογόνου, το κουμένιο(παραγωγή φαινόλης και ακετόνης)** που παράγεται με **καταλύτη ζεόλιθο, 4-ADPA αντιοξειδωτικό/αντιοζονολυτικό των ελαστικών, το αδιπικό οξύ** που παράγεται με **βιοκατάλυση** κ.ά.

Η Πράσινη Χημεία προωθεί την χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών για την παραγωγή διαφόρων προϊόντων. Η Βιομάζα, το άχρηστο υλικό της αγροτοβιομηχανίας και της βιομηχανίας ξύλου, είναι μία ανανεώσιμη πρώτη ύλη άφθονη και χωρίς κόστος από την

οποία μπορούν να παραληφθούν βασικές πρώτες ύλες όπως αλκοόλες, πολυαλκοόλες, οξέα, φουρφουράλη, φαινολικά παράγωγα κ.ά. Η Βιομάζα επίσης μέσω της βιοδιύλισης μας δίνει διαλύτες, πλαστικά και πολυμερή βιοαποικοδομήσιμα (PLA, PHA), υφάνσιμες ίνες, φάρμακα, έλαια, βιοκαύσιμα κ.ά.

Η Πράσινη Χημεία παίζει ένα πολύ σημαντικό ρόλο στην προώθηση της Βιώσιμης Γεωργίας με την ανάπτυξη φυτοφαρμάκων που δρουν μόνο στον οργανισμό-στόχο, αποικοδομούνται σε μη τοξικά προϊόντα, δεν βιασσοσσωρεύονται και χρησιμοποιούνται σε ελάχιστες ποσότητες σε σχέση με τα συμβατικά φυτοφάρμακα. Τέτοια παραδείγματα είναι: το **Spinosad** , το **CONFIRM** , το **MACH2**, το **στριγκόλ** κ.ά

Η Πράσινη Χημεία συμβάλλει στην ανάπτυξη των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας με την σύνθεση κατάλληλων υλικών για **φωτοβολταϊκά στοιχεία**, κατάλληλων πολυμερών για τις μεμβράνες **κελιών υδρογόνου**.

Η Πράσινη Χημεία δίνει λύσεις σε Παγκόσμια Προβλήματα της Κοινωνίας μας που έχουν σχέση με την Υγεία του ανθρώπου, το Περιβάλλον και τη Βιωσιμότητα του Πλανήτη Γη.

Απόβλητα - Επικίνδυνες χημικές ουσίες: Παράγονται κατά την Βιομηχανική παραγωγή αγαθών που χρειάζεται ή ζητά η Κοινωνία μας. Η Πράσινη Χημεία μειώνει ή εξαλείφει, στη πηγή τους, τη δημιουργία αποβλήτων, επικίνδυνων χημικών ουσιών με επανασχεδιασμό σε μοριακό επίπεδο των χημικών προϊόντων και των διεργασιών.

Τοξικά: Παράγονται κατά την Βιομηχανική παραγωγή αγαθών, την παραγωγή και χρήση ενέργειας και την μη βιώσιμη αγροτική παραγωγή. Η Πράσινη Χημεία έχει την δύναμη και την ικανότητα να σχεδιάζει και να αντικαθιστά τοξικές χημικές ουσίες ή προϊόντα με αντίστοιχα μη-τοξικά.

Ενέργεια: Η συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση ενέργειας (ηλεκτρική, οικιακή, βιομηχανική, μεταφορές) η οποία σήμερα παράγεται κυρίως από μη-ανανεώσιμες πηγές προκαλεί βλάβες στο περιβάλλον: Διοξείδιο του άνθρακα, Εξάντληση φυσικών πόρων, Εξορύξεις και γεωτρήσεις, Τοξικές ουσίες. Η Πράσινη Χημεία συμβάλλει στη μείωση της ενέργειας από μη-ανανεώσιμες πηγές με την αποδοτική ανάπτυξη εναλλακτικών μορφών ενέργειας (Φωτοβολταϊκά στοιχεία, υδρογόνο, κελιά καυσίμων, βιοκαύσιμα). Επίσης η Πράσινη Χημεία εξοικονομεί ενέργεια με τη χρήση καταλυτικών μεθόδων και σχεδιασμό μεθόδων με λιγότερα στάδια για τα ήδη παραγόμενα προϊόντα.

Μείωση πρώτων υλών από φυσικούς πόρους. Η χρήση μη-ανανεώσιμων πρώτων υλών για παραγωγή ενέργειας και αγαθών μειώνει τους φυσικούς πόρους και δημιουργεί προβλήματα στο περιβάλλον. Η Πράσινη Χημεία προωθεί την παραγωγή αγαθών και βασικών πρώτων υλών με ανανεώσιμες πρώτες ύλες: Βιομάζα, Διοξείδιο του άνθρακα κ.ά.

Παγκόσμια Κλιματική Αλλαγή. Η διοχέτευση στο περιβάλλον χημικών ουσιών και κυρίως διοξείδιο του άνθρακα δημιουργεί όλα τα παραπάνω προβλήματα. Η Πράσινη Χημεία μετατρέπει το διοξείδιο του άνθρακα από απόβλητο σε πρώτη ύλη και αντικαθιστά τοξικούς πτητικούς διαλύτες με άλλους φιλικούς προς το περιβάλλον..

Παραγωγή τροφής: Υπάρχει αυξημένη ζήτηση τροφής λόγω αύξησης του πληθυσμού της γης αν και υπάρχει άφθονη τροφή η οποία όμως δεν είναι δίκαια κατανεμημένη. Αυτό σημαίνει χρησιμοποίηση όλο και μεγαλύτερων ποσοτήτων λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων που ρυπαίνουν το περιβάλλον. Η Πράσινη Χημεία αναπτύσσει φυτοφάρμακα που επιδρούν μόνο στο οργανισμό στόχο, χρησιμοποιούνται σε πολύ μικρότερες ποσότητες σε σχέση με τα συμβατικά φυτοφάρμακα και αποικοδομούνται σε ασφαλή παραπροϊόντα.

Σκουπίδια: Η συσσώρευση μεγάλων ποσοτήτων σκουπιδιών έχει δυσμενείς επιδράσεις στο περιβάλλον λόγω έλλειψης ανακύκλωσης και υλικών (πλαστικά, πολυμερή) που δεν βιοαποικοδομούνται. Η Πράσινη Χημεία προωθεί την ανακύκλωση και παράγει υλικά που βιοαποικοδομούνται, ανακυκλώνονται ή μετατρέπονται σε βασικές πρώτες ύλες.

Καθαρό νερό Η ποσότητα του καθαρού νερού στο πλανήτη μας είναι πολύ μικρή και η διατήρησή του είναι ζωτικής σημασίας. Το καθαρό νερό μειώνεται διότι χρησιμοποιείται στην βιομηχανία και μετά την χρήση του είναι απόβλητο που περιέχει διάφορες επικίνδυνες χημικές ουσίες. Ρυπαίνεται από τα λιπάσματα, τα φυτοφάρμακα και όλες εν γένει τις δραστηριότητες στο πλανήτη μας που συνδέονται με την αυξημένη ζήτηση καθαρού νερού. Η Πράσινη Χημεία προστατεύει το καθαρό νερό με το σχεδιασμό μεθόδων παραγωγής που δεν χρησιμοποιούν το νερό ή άλλους επικίνδυνους διαλύτες ή δεν παράγουν επικίνδυνες και τοξικές ενώσεις που μπορούν να εισέλθουν στο υδρολογικό κύκλο.

Η Πράσινη Χημεία αποτελεί βασικό παράγοντα της Βιώσιμης Ανάπτυξης και μπορεί να οδηγήσει την Κοινωνία σας στο όραμα της Βιωσιμότητας. Για την πραγματοποίηση του οράματος απαιτείται διάχυση της Πράσινης Χημείας στην Εκπαίδευση, την Κοινωνία και την Βιομηχανία ώστε να υπάρξει αλλαγή τρόπου σκέψης και κουλτούρας. Η επίτευξη όλων των ανωτέρω προϋποθέτει την εισαγωγή στην εκπαίδευση της φιλοσοφίας της Πράσινης Χημείας. Με βάση τα νέα δεδομένα οι ερευνητές καλούνται να αναθεωρήσουν τις παραμέτρους που λαμβάνουν υπόψη στο σχεδιασμό και διεξαγωγή της ερευνάς τους και η επόμενη γενεά

επιστημόνων πρέπει να συνειδητοποιήσει την φιλοσοφία της Πράσινης Χημείας και να εκπαιδευτεί στις μεθοδολογίες, στις τεχνικές και στις αρχές της ώστε να σκέφτεται και να παράγει σύμφωνα με τις αρχές της Πράσινης Χημείας και αυτό μπορεί να επιτευχθεί μόνο μέσα από την εκπαίδευση.

Η Κοινωνία πρέπει να εμπιστευθεί την Πράσινη Χημεία

Η Βιομηχανία να υιοθετήσει και να εφαρμόσει την Πράσινη Χημεία διότι προσφέρει καινοτομίες με το σχεδιασμό νέων προϊόντων και/ή βελτίωση υπαρχόντων διεργασιών που είναι ελκυστικές για την βιομηχανία διότι:

- Δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον
- Μειώνουν τη χρήση ενέργειας
- Χρησιμοποιούν ανανεώσιμες πρώτες ύλες
- Μειώνουν τα απόβλητα στην πηγή και δεν απαιτείται τελική επεξεργασία
- Μειώνουν το κόστος
- Βελτιώνουν την εικόνα της βιομηχανίας

Η Πολιτεία να υιοθετήσει την Πράσινη Χημεία και να στηρίξει Κοινωνία και Βιομηχανία. Αυτό προϋποθέτει:

- Χάραξη σταθερής πολιτικής για Βιώσιμη Ανάπτυξη.
- Στενή συνεργασία Ακαδημαϊκής Κοινότητας, Πολιτείας και Βιομηχανίας.
- Ενημέρωση/Εκπαίδευση της Κοινωνίας/καταναλωτή.
- Οικονομική στήριξη

Πράσινη Χημεία και Κανονισμός REACH.

Η διαχείριση των χημικών που κυκλοφορούν στη αγορά, είτε μεμονωμένα είτε με την μορφή αντικειμένων, διέπεται από Νομοθεσία. Η υπάρχουσα νομοθεσία δεν εξασφαλίζει επαρκώς όλους τους ενδιαφερόμενους διότι είναι ελλιπής και ο καταναλωτής δεν έχει πρόσβαση στα δεδομένα υγιεινής και ασφάλειας των προϊόντων τα οποία αγοράζει.

Ο Κανονισμός **REACH** και είναι μία σημαντική πολιτική απόφαση της ΕΕ για την Βιωσιμότητα του πλανήτη γη. Το 2001 και μετά την δημοσίευση της Λευκής Βίβλου παρουσιάστηκε το προσχέδιο του Κανονισμού **REACH (Registration, Evaluation, Authorization of Chemicals)**, που σημαίνει **Καταχώρηση, Αξιολόγηση, Αδειοδότηση των Χημικών** το οποίο ρυθμίζει και ελέγχει νομοθετικά τις χημικές ουσίες που κυκλοφορούν με στόχο την προστασία της υγείας του ανθρώπου και του περιβάλλοντος στα πλαίσια της Βιωσιμότητας.

Η εφαρμογή του Κανονισμού **REACH** ξεκίνησε από 1^{ης} Ιουλίου 2007. Με βάση τον Κανονισμό REACH όλα τα χημικά που παράγονται ή εισάγονται σε ποσότητες μεγαλύτερες από 1 τόνο ετησίως δηλώνονται (Καταχώρηση) από τον παραγωγό ή τον εισαγωγέα σε ειδική υπηρεσία της ΕΕ με συγκεκριμένες πληροφορίες περιλαμβανομένης της επικινδυνότητας και της τοξικότητας στον άνθρωπο και το περιβάλλον. Η Ειδική Υπηρεσία της ΕΕ που εδρεύει στο Ελσινκι προβαίνει σε Αξιολόγηση των καταχωρήσεων και όσα από τα χημικά είναι ακίνδυνα για την υγεία του ανθρώπου και το περιβάλλον συνεχίζουν να κυκλοφορούν χωρίς όμως να σταματά η παρακολούθησή τους. Αν είναι επικίνδυνα αποσύρονται από την κυκλοφορία ή αντικαθίστανται ή προστίθενται στη λίστα για αδειοδότηση..

Η Πράσινη Χημεία και η Πράσινη Χημική Τεχνολογία αποτελούν την μοναδική διέξοδο για την αντικατάσταση των επικίνδυνων χημικών ουσιών με άλλες ακίνδυνες για τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Αυτό σημαίνει ότι η έρευνα και η ανάπτυξη της Πράσινης Χημείας πρέπει να ενισχυθούν από την Πολιτεία ώστε έγκαιρα να παραχθούν κενотоμίες με εναλλακτικά προϊόντα για να αντικαταστήσουν εκείνα που θα αποσυρθούν με βάση την αξιολόγηση στην διαδικασία του REACH, και τα προϊόντα αυτά προβλέπεται να είναι πολλά.

Η Πράσινη Χημεία έχει πλέον εδραιωθεί παγκοσμίως αν και ο δρόμος είναι ακόμη μακρύς. Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει υιοθετήσει την Πράσινη και Βιώσιμη Χημεία την έχει εντάξει στην Έρευνα και Ανάπτυξη και οι αρχές της έχουν συμπεριληφθεί στην Στρατηγική της για την Βιώσιμη Ανάπτυξη. Αντίστοιχα τα Κράτη Μέλη την έχουν εντάξει στην Εθνική Στρατηγική τους για την Βιώσιμη Ανάπτυξη από το 2001.

Είναι ενθαρρυντικό το γεγονός ότι μεγάλο ποσοστό του Ελληνικού επιστημονικού δυναμικού δραστηριοποιείται στον τομέα της Πράσινης Χημείας και Πράσινης Χημικής Τεχνολογίας. Το γεγονός αυτό οδήγησε την Ακαδημαϊκή Κοινότητα στην σύσταση του Ελληνικού Δικτύου Πράσινης Χημείας (βλέπε στη συνέχεια περισσότερες πληροφορίες) με έδρα το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Πατρών και βασικούς στόχους την προώθηση της Πράσινης Χημείας στην εκπαίδευση όλων των βαθμίδων, στην έρευνα, στην βιομηχανία και στην κοινωνία.

Αντίδραση DIELS-ALDER του ανθρακενίου με τον μηλεϊνικό ανυδρίτη και με τη βοήθεια μικροκυμάτων

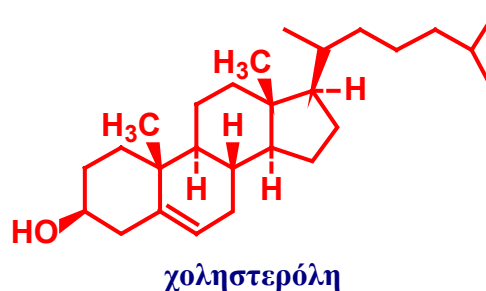
Αντικείμενο

Αντιδράσεις $2\pi+4\pi$ κυκλοπροσθήκης

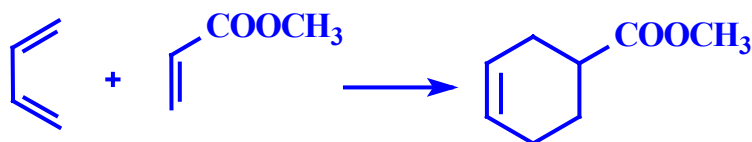
Θεματολογία Πράσινης Χημείας

- Οικονομία ατόμου
- Ελαχιστοποίηση χρησιμοποιούμενης ενέργειας
- Αύξηση ταχύτητας αντίδρασης με χρήση μικροκυμάτων

Οι εξαμελείς δακτύλιοι απαντώνται συχνά στην φύση εξαιτίας της σταθερότητάς τους. Χαρακτηριστικό παράδειγμα η χοληστερόλη (Σχήμα 1) και άλλα στεροειδή. Συνθετικές μέθοδοι με τις οποίες παράγονται εξαμελείς δακτύλιοι είναι ιδιαίτερα σημαντικοί στην φαρμακευτική βιομηχανία, επειδή πολλά φάρμακα περιέχουν δακτυλίους κυκλοεξανίου.



Μία από τις πιο γνωστές αντιδράσεις κατά την οποία σχηματίζονται εξαμελείς δακτύλιοι είναι η αντίδραση Diels-Alder, κατά την οποία ένα διένιο συνδέεται με ένα διενόφιλο προς ένα κυκλοεξένιο (Σχήμα 2).

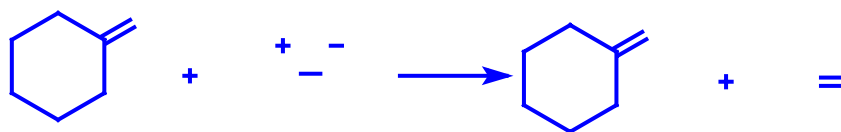


Σχήμα 2. Diels-Alder αντίδραση μεταξύ 1,3-βουταδιενίου και ακρυλικού μεθυλεστέρα

Η αντίδραση είναι εξαιρετικά ευμετάβλητη, επιτρέποντας την χρήση μιας ποικιλίας διενίων και διενοφίλων για την δημιουργία υποκατεστημένων κυκλοεξενικών δακτυλίων. Η αντίδραση Diels-Alder λαμβάνει χώρα σε ένα και μοναδικό βήμα χωρίς ενδιάμεσα προϊόντα.

Ο σχεδιασμό μιας «πράσινης» σύνθεσης προϋποθέτει, σύμφωνα με τις 12 αρχές της Πράσινης Χημείας, π.χ. μείωση της απαιτούμενης ενέργειας, οικονομία ατόμων, χρήση λιγότερο τοξικών διαλυτών. Ο όρος οικονομία ατόμου αναφέρεται στην ικανότητα μίας αντίδρασης να συμπεριλαμβάνει στο τελικό επιθυμητό προϊόν όλα τα άτομα των αντιδρώντων. Η οικονομία ατόμων υπολογίζεται με την σχέση:

Παράδειγμα

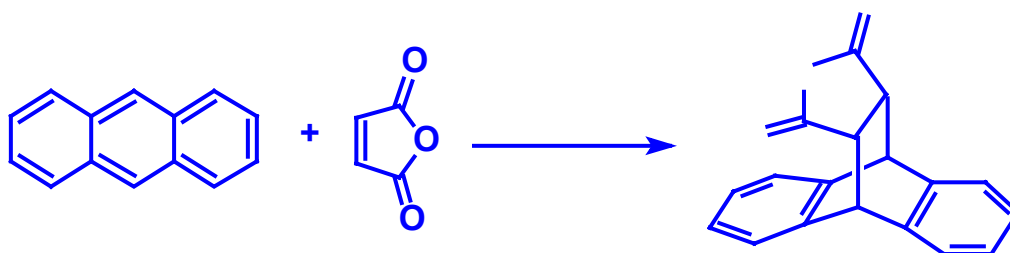


Ενεργοβόρες διαδικασίες όπως η θέρμανση, η ψύξη και η απόσταξη χρησιμοποιούνται σε μεγάλη έκταση στη Χημεία. Το ιδανικό θα ήταν για μια αντίδραση να γίνεται σε συνθήκες περιβάλλοντος ώστε να ελαχιστοποιούνται οι ενεργειακές απαιτήσεις.

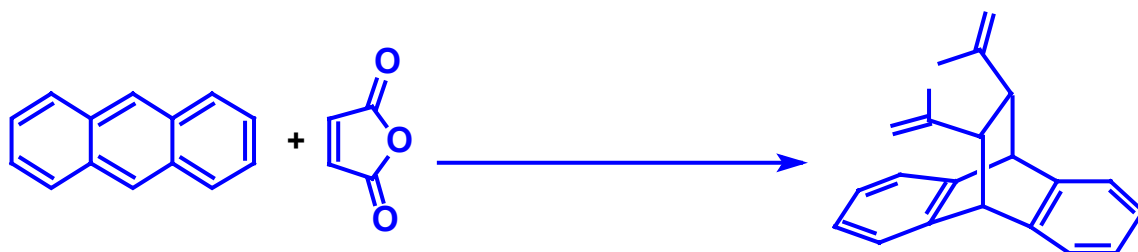
Τα τελευταία χρόνια για την αύξηση της ταχύτητας μιας αντίδρασης, αντί για θέρμανση, έχουν αρχίσει και χρησιμοποιούν τα μικροκύματα σαν πηγή ενέργειας. Οι αντιδράσεις ενεργοποιούνται από τα μικροκύματα όταν πολικά μόρια απορροφούν την ενέργεια αυτή. Σε μερικές περιπτώσεις έχει βρεθεί ότι τα μικροκύματα επιταχύνουν τις αντιδράσεις και βελτιώνουν την εκλεκτικότητα. Η βελτίωση της εκλεκτικότητας και της αυξημένης δραστηριότητας κατά τις αντιδράσεις με μικροκύματα είναι κάτι ασαφές ακόμα, μα πιθανόν είναι να οφείλεται στην αστραπιαία υπερθέρμανση πολικών διαλυτών.

Θα εξετάσουμε, την κλασσική και την πράσινη αντίδραση Diels-Alder που δίνουν το ανθρακένιο και ο μηλεϊνικός ανυδρίτης.

Κλασσική



Πράσινη



Με βάση τις δύο παραπάνω αντιδράσεις δημιουργούμε τον παρακάτω πίνακα:

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ	ΕΝΕΡΓΕΙΑ	ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΑΤΟΜΟΥ	ΔΙΑΛΥΤΗΣ
Κλασσική	E ₁ , χρήση πηγής ισχύος 800W για 2h.	100%	π-ξυλόλιο
Πράσινη	E ₂ , χρήση πηγής ισχύος 800W για 3min.	100%	διγλύμη

Όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα η **πράσινη μέθοδος** καταναλώνει πολύ λιγότερη ενέργεια ($E_2 < E_1$) από την κλασσική μέθοδο και χρησιμοποιεί λιγότερο τοξικό διαλύτη (βλέπε Δελτίο Δεδομένων Ασφαλείας, MSDS, των αντιστοιχών διαλυτών). Και οι δύο αντιδράσεις έχουν την ίδια οικονομία ατόμου.

Πειραματική διαδικασία

Χημικά αντιδραστήρια	Εξοπλισμός
Ανθρακένιο Μηλεϊνικός ανυδρίτης Διγλύμη π-Ξυλόλιο Μεθανόλη	Σφαιρική 25 mL φιάλη Γουδί πορσελάνης και γουδοχέρι Κωνική 25 mL φιάλη Ογκομετρικός κύλινδρος 10 mL Φιάλη διήθησης με κενό Χωνί Buchner Διηθητικό χαρτί Φούρνος μικροκυμάτων Υαλος ωρολογίου

Κλασσική μέθοδος

Σε σφαιρική φιάλη 25 mL εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα προστίθενται 1,8g ανθρακενίου, 0,98g μαλεϊνικού ανυδρίτη, 10 mL π-ξυλολίου και το μίγμα θερμαίνεται σε ηλεκτρικό μανδύα για 2h. Η πορεία της αντίδρασης παρακολουθείται με TLC. Μετά το πέρας της αντίδρασης το μίγμα αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου και το προϊόν που

καταβυθίζεται συλλέγεται με διήθηση υπό κενό και πλένεται επί του ηθμού με 5 mL κρύας μεθανόλης. Προσδιορίστε το σημείο τήξης και υπολογίστε την % απόδοση.

Πράσινη Μέθοδος

Σε ποτήρι ζέσεως 100 mL τοποθετείται μίγμα 1,8g ανθρακενίου και 0,98g μαλεϊνικού ανυδρίτη το οποίο προηγουμένως έχει κονιοποιηθεί και ομογενοποιηθεί σε γουδί πορσελάνης. Στο ποτήρι ζέσεως προστίθενται 7 mL διγλύμης, καλύπτεται με ύαλο ωρολογίου και τοποθετείται μέσα σε φούρνο μικροκυμάτων, όπου ακτινοβολείται για 2 min. με ισχύ 800 Watt. ώστε να γίνουν λεπτή σκόνη. Το προϊόν αρχίζει να καταβυθίζεται με το τέλος της θέρμανσης. Το διάλυμα αφήνεται να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου και συλλέγεται το προϊόν με διήθηση υπό κενό και πλένεται επί του ηθμού το προϊόν με κρύα μεθανόλη (3X5mL). Προσδιορίστε το Σ.Τ. και υπολογίστε την απόδοση.

Ερωτήσεις/Εργασίες

- Προετοιμάστε ένα πίνακα με τα αντιδρώντα, τα μοριακά τους βάρη, τις χρησιμοποιούμενες ποσότητες και την θεωρητική απόδοση.
- Αναζητήσατε τα Δελτία Δεδομένων Ασφαλείας των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιείτε.
- Πόση ενέργεια απαιτείται για την δημιουργία μικροκυμάτων;
- Προσδιορίσετε δύο τεχνικές οι οποίες θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στον προσδιορισμό της καθαρότητας του προϊόντος.
- Δοκιμάστε την αντίδραση για διαφορετικούς χρόνους: 2min, 2min 15s, 2min 30s, και 3min. Η απόδοση σχετίζεται με το χρόνο;
- Φτιάξτε ένα μίγμα όπου ο διαλύτης θα είναι ελάχιστος. Να είναι δηλαδή μια πάστα των ενώσεων. Υπάρχει διαφορά στην απόδοση της αντίδρασης;
- Συγκρίνετε τις δύο διαδικασίες και τις αποδόσεις

Βιβλιογραφία

1. Bari, S. S., Bose, A. K., Chaudhary, A. G., Manhas, M., S., Raju, V. S., Robb, E. W. *J. Chem. Educ.* 1992, 69, 938-939
2. Varma, R. S. In *Green Chemical Syntheses and Processes*, Anastas, P. T., Heine, L. G., Williamson, T. C., Eds., American Chemical Society: Washington, DC, 2000, Chapter 23

Αντίδραση τύπου Grignard σε υδατικό διάλυμα

Αντικείμενο

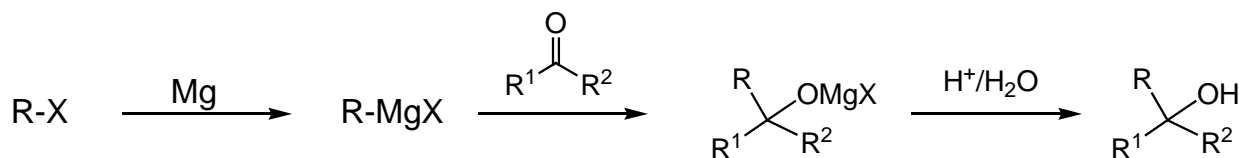
- Σχηματισμός δεσμού C-C
- Κατάλυση με μέταλλα

Θεματολογία Πράσινης Χημείας

- Ασφαλέστεροι διαλύτες
- Κατάλυση

Εισαγωγή

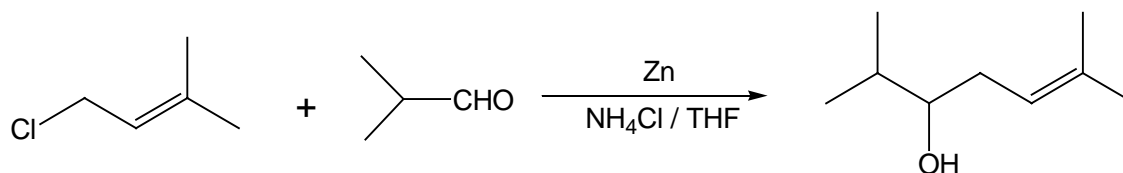
Ο σχηματισμός δεσμού C-C είναι ένας από τους πιο σπουδαίους μετασχηματισμούς στην οργανική χημεία. Μερικές αντιδράσεις σχηματισμού δεσμού C-C επιτυγχάνονται μέσω οργανομεταλλικών ενδιάμεσων. Εξαιτίας της πολικότητας του δεσμού C-M (M, μέταλλο), ο άνθρακας αποκτά αρνητικό φορτίο και μπορεί να λειτουργήσει σαν πυρηνόφιλο απέναντι σε ορισμένα ηλεκτρόφιλα. Τέτοιο παράδειγμα αποτελεί η αντίδραση Grignard (Σχήμα 1).



Σχήμα 1. Αντίδραση Grignard

Οι συνθήκες για την αντίδραση είναι αντιπροσωπευτικές αρκετών οργανομεταλλικών αντιδράσεων. Μεγάλη σπουδαιότητα παίζουν οι άνυδρες συνθήκες στην αντίδραση. Μικρά ποσά υγρασίας μπορούν να αντιδράσουν με το μαγνήσιο πριν αυτό προστεθεί στο καρβονύλιο. Ιστορικά, οι αντιδράσεις Grignard γίνονται σε οργανικούς διαλύτες που περιέχουν συνήθως αιθερικά διαλύματα τα οποία συμπλοκοποιούν τα οργανικά ενδιάμεσα του μαγνησίου.

Πρόσφατα, μερικές χημικές αντιδράσεις σχεδιάστηκαν ώστε να πραγματοποιούνται χωρίς την ύπαρξη οργανικών διαλυτών. Το πείραμα αυτό παρουσιάζει μια αντίδραση παρόμοια με την αντίδραση Barbier - Grignard, στην οποία σαν μέταλλο χρησιμοποιείται ο Zn.



1-χλωρο-3-μεθυλ-2-βουτένιο ισοβουτυραλδεΐδη

Μια μικρή ποσότητα τετραϋδροφουρανίου, ένας κυκλικός αιθέρας είναι επίσης απαραίτητη για την αντίδραση, αλλά ο κύριος διαλύτης είναι το νερό. Στην αντίδραση αυτή, ο ψευδάργυρος εισέρχεται στο δεσμό άνθρακα - χλωρίου του 1-χλωρο-3-μεθυλ-2-βουτενίου.

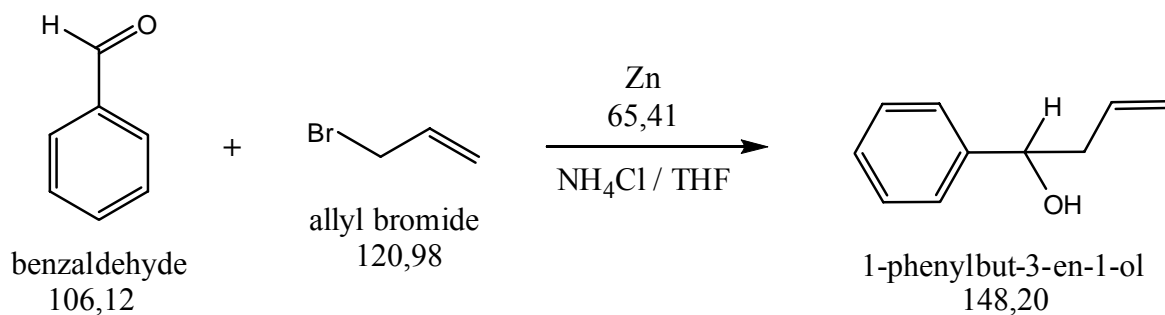
Αυτό το οργανομεταλλικό αντιδραστήριο προστίθεται στο καρβονύλιο της ισοβουτυραλδεΐδης ώστε να παραχθεί η υποκατεστημένη αλκοόλη.

Πειραματική Διαδικασία Α

Σε κωνική φιάλη 50 mL εφοδιασμένη με μαγνήτη, προσθέτουμε 0.78 g σκόνης ψευδαργύρου και 10 mL κορεσμένου διαλύματος NH_4Cl . Στο μίγμα που προκύπτει προστίθεται ένα διάλυμα ισοβουτυρικής αλδεΐδης (0.91 mL) και THF (1 mL) που παρασκευάστηκε σε ένα μικρό δοκιμαστικό σωλήνα. Το μίγμα αναδεύεται έντονα ενώ προστίθενται στάγδην 1.4 mL του 1-χλωρο-3-μεθυλ-2-βουτενίου. Η ανάδευση συνεχίζεται για 45 min. Η πρόοδος της αντίδρασης ελέγχεται με TLC. Στο τέλος των 45 min προστίθενται 2 mL αιθέρα. Το μίγμα διηθείται υπό κενό ώστε να απομακρυνθούν τα υπολείμματα του ψευδαργύρου και αλάτων του. Το στερεό πλένεται επί του ηθμού με 2 mL αιθέρα. Το διήθημα μεταγγίζεται σε μια μικρή διαχωριστική, διαχωρίζεται η οργανική φάση η οποία ξηραίνεται με άνυδρο θεικό νάτριο. Ακολουθεί διήθηση με πτυχωτό ηθμό και συμπύκνωση για την παραλαβή του προϊόντος 3-υδροξυ-2,6-διμεθυλ-5-επτένιο. Ελέγχουμε το IR και το NMR φάσμα του προϊόντος.

Πειραματική Διαδικασία Β

Η διαφορά από την Πειραματική Διαδικασία Α είναι η χρήση ενός διαφορετικού αλκυλαλογονιδίου, του αλλυλοβρωμιδίου, το οποίο είναι πολύ φθηνότερο από το 1-χλωρο-3-μεθυλ-2-βουτενίου και η αντικατάσταση της ισοβουτυρικής αλδεΐδης από βενζαλδεΐδη, ένα επίσης φθηνότερο αντιδραστήριο.



1. Σε κωνική φιάλη των 25 mL εφοδιασμένη με το μεγάλο μαγνητάκι ανάδευσης, προσθέτουμε 0.80 g (12.2 mmol) σκόνης ψευδαργύρου και 10 mL κορεσμένου διαλύματος NH_4Cl .

Παρατήρηση: Μετά από ανάδευση για ~3 λεπτά (1000 rpm) το αιώρημα του Zn αλλάζει υφή και γίνεται πιο σκούρο και πιο χονδρόκοκκο.

2. Στη συνέχεια προστίθενται με σιφώνια 1 mL THF, και 1.0 mL (9.9 mmol) βενζαλδεΐδη.
3. Το αιώρημα ανακινείται ελαφρώς κυκλικά και η τελική προσθήκη του αλλυλοβρωμιδίου 0.7 mL (8.10 mmol) γίνεται με σιφώνι **στον απαγωγό!**^[1]
4. Το αιώρημα πωματίζεται χαλαρά^[2] και ανακινείται κυκλικά για 2 λεπτά (**στον απαγωγό**).

Παρατήρηση: Στο στάδιο αυτό παρατηρείται ελαφριά θέρμανση του διαλύματος.

5. Μετά, τοποθετείται μέσα σε ποτήρι ζέσεως των 250 mL το οποίο βρίσκεται στο κέντρο ενός αναδευτήρα και περιέχει 45 mL^[3] νερό βρύσης^[4] μετρημένα με ογκομετρικό κύλινδρο.
6. Το μίγμα αναδεύετε έντονα (1100 rpm) για 30 min ενώ κάθε 3-5 λεπτά ανακινείται κυκλικά και επιβεβαιώνεται ότι το πόμα παραμένει χαλαρά συνδεδεμένο.^[2]
Παρατήρηση: Μετά 10-15 περίπου λεπτά το αιώρημα αποτελείται από διεσπαρμένα στο άχρωμο υδατικό διάλυμα κιτρινωπά σταγονίδια, άσπρο-γκρι στερεό (άλατα του Zn) και παραμένουσα ποσότητα μαύρου Zn.
7. Μετά το πέρας των 30 min το αιώρημα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (απομάκρυνση του υδατόλουτρου) για 15 λεπτά ακόμη.
8. Ακολούθως, προστίθενται 8 mL αιθέρα, ψύχεται καλά σε παγόλουτρο^[5] ενώ ανακινείται κυκλικά.
9. Ακολουθεί γρήγορη^[6] διήθηση υπό κενό, ενώ το στερεό εκπλένεται γρήγορα^[6] επί του ηθμού με επιπλέον 5 mL αιθέρα.
Παρατήρηση: Με τη διήθηση απομακρύνονται τα υπολείμματα του ψευδαργύρου και αλάτων του.
10. Το διήθημα μεταγγίζεται σε μια μικρή διαχωριστική, εκχυλίζεται και διαχωρίζεται η οργανική φάση (πάνω) η οποία ξηραίνεται με άνυδρο θειικό νάτριο.
Παρατήρηση: Ο έλεγχος της καθαρότητας του προϊόντος πραγματοποιείται με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC) και εκλούτη CH₂Cl₂.^[7]
11. Ακολουθεί διήθηση στον απαγωγό με πτυχωτό ηθμό και συμπύκνωση υπό κενό για την παραλαβή του προϊόντος 1-φαινυλοβουτ-3-εν-1-ολη.

Τελικά απομονώνεται ένα κίτρινο υγρό που αποτελείται (με βάση το TLC) κυρίως από προϊόν, παραμένουσα ποσότητα βενζαλδεΰδης και ίχνη από άλλα παραπροϊόντα (θεωρητικό βάρος 1,20 g).

Σημειώσεις:

^[1] Το αλλυλοβρωμίδιο είναι επικίνδυνο όταν εισπνέεται ενώ είναι αρκετά πτητικό (Σ.Ζ. 71°C).

^[2] Σε μία χημική αντίδραση θα πρέπει πάντα να υπάρχει έξοδος για τη περίπτωση υπερπίεσης.

^[3] Προσοχή μεγαλύτερη ποσότητα νερού θα οδηγήσει λόγω άνωσης σε ανατροπή της κωνικής!

^[4] Υδρόλουτρο για απορρόφηση της εκλυόμενης θερμότητας.

^[5] Η ψύξη θα ελαχιστοποιήσει εξάτμιση τυχόν παραμένουσας ποσότητας αλλυλοβρωμιδίου.

^[6] Παρατεταμένο κενό θα οδηγήσει στη πλήρη εξάτμιση της αιθερικής φάσης που περιέχει το προϊόν.

^[7] Προϊόν $R_f=0.43$, εμφάνιση με charring (35% H₂SO₄), βενζαλδεΰδη εμφάνιση με UV₂₅₄ $R_f=0.63$.

Ερωτήσεις

1. Η χρήση του νερού είναι φιλικότερη για το περιβάλλον από την χρήση οργανικού διαλύτη. Μπορείτε να σκεφτείτε κάποια προβλήματα που μπορεί το νερό να προκαλεί στο περιβάλλον.
2. Ποίος είναι ο ρόλος του τετραϋδροφουρανίου;

3. Δώστε τη δομή του προϊόντος αν αντί για ισοβουτυρική αλδεΐδη χρησιμοποιηθεί βενζαλδεΐδη;
4. Πως μπορούμε μέσω του IR να βρούμε το επιθυμητό προϊόν;
5. Μπορείτε να προτείνετε κάποια άλλη πορεία;

Βιβλιογραφία

1. Li, C. J., Chan, T.-H., *Organic Reactions in Aqueous Media*, John Wiley and Sons: New York, 1997
2. J. Org. Chem. 50(6) , **1985**, 910-912.
3. Synthesis 17, **2005**, 2838-2844.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΙΙ

ΥΓΙΕΙΝΗ ΚΑΙ ΑΣΦΑΛΕΙΑ ΣΤΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ/ΕΡΓΑΣΙΑΚΟ ΧΩΡΟ

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΠΑΤΡΩΝ

- Νίκος Σαραφόπουλος, «*Οδηγός Υγιεινής και Ασφάλειας της Εργασίας*», Μεταίχμιο, Αθήνα 2002.
- Αθ. Π. Βαλαβανίδης, «*Χημικοί Παράγοντες στο Εργασιακό Περιβάλλον*», Έκδοση Σύγχρονα Θέματα, Αθήνα 1995.

ΓΡΑΦΕΙΟ ΤΕΧΝΙΚΟΥ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΠΑΤΡΩΝ

<http://www.upatras.gr/osh/>

ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΥΓΙΕΙΝΗΣ – ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

<http://www.elinyae.gr/>

Δελτίο Δεδομένων Ασφαλείας Υλικού
(MSDS, Material Safety Data Sheet)

Αναζήτηση σε μία από τις παρακάτω διευθύνσεις στο διαδίκτυο:

<http://physchem.ox.ac.uk/MSDS/>

<http://www.cdc.gov/niosh/ipcs/icstart.html>

<http://www.ilo.org/public/english/protection/>

<http://www.ilpi.com/msds/>

ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΚΑΙ ΣΗΜΑΝΣΗ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

ΣΥΜΒΟΛΑ ΚΙΝΔΥΝΟΥ	ΕΝΔΕΙΞΕΙΣ ΚΙΝΔΥΝΟΥ	ΣΥΜΒΟΛΑ ΚΙΝΔΥΝΟΥ	ΕΝΔΕΙΞΕΙΣ ΚΙΝΔΥΝΟΥ
	E Εκρηκτικό Explosive Explosif Explosionsgefährlich		O Οξειδωτικό Oxidizing Comburant Brandfördernd
	F Πολύ εύφλεκτο Highly flammable Facilement inflammable Leichtentzündlich		F+ Εξαιρετικά εύφλεκτο Extremely flammable Extrêmement inflammable Hochentzündlich
	T Τοξικό Toxic Toxique Giftig		T+ Πολύ τοξικό Very toxic Très toxique Sehr giftig
	C Διαβρωτικό Corrosive Corrosif Ätzend		Xn Επιβλαβές Harmful Nocif Mindergiftig
	Xi Ερεθιστικό Irritant Irritant Reizend		N Επικίνδυνο για το περιβάλλον Dangerous for the environment Dangereux pour l'environnement Umweltgefährlich

ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΚΑΙ ΣΗΜΑΝΣΗ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

ΦΡΑΣΕΙΣ ΕΙΔΙΚΩΝ ΚΙΝΔΥΝΩΝ R-ΦΡΑΣΕΙΣ

- | | | |
|--|---|--|
| <p>R1. Εκρηκτικό σε ξηρή κατάσταση.</p> <p>R2. Κίνδυνος έκρηξης από κρούση, τριβή, φωτιά ή άλλες πηγές ανάφλεξης.</p> <p>R3. Πολύ μεγάλος κίνδυνος έκρηξης από κρούση, τριβή, φωτιά ή άλλες πηγές ανάφλεξης.</p> <p>R4. Σχηματίζει πολύ ευαίσθητες εκρηκτικές μεταλλικές ενώσεις.</p> <p>R5. Θέρμανση μπορεί να προκαλέσει έκρηξη.</p> <p>R6. Εκρηκτικό σε επαφή ή χωρίς επαφή με τον αέρα.</p> <p>R7. Μπορεί να προκαλέσει πυρκαγιά.</p> <p>R8. Η επαφή με καύσιμο υλικό μπορεί να προκαλέσει πυρκαγιά</p> <p>R9. Εκρηκτικό όταν αναμιχθεί με καύσιμα υλικά.</p> <p>R10. Εύφλεκτο.</p> <p>R11. Πολύ εύφλεκτο.</p> <p>R12. Εξαιρετικά εύφλεκτο.</p> <p>R14. Αντιδρά βίαια με νερό.</p> <p>R15. Σε επαφή με το νερό εκλύει εξαιρετικά εύφλεκτα αέρια.</p> <p>R16. Εκρηκτικό όταν αναμιχθεί με οξειδωτικές ουσίες.</p> <p>R17. Αυτοαναφλέγεται στον αέρα.</p> <p>R18. Κατά τη χρήση μπορεί να σχηματίσει εύφλεκτα / εκρηκτικά μείγματα ατμού-αέρος.</p> <p>R19. Μπορεί να σχηματίσει εκρηκτικά υπεροξειδία.</p> <p>R20. Επιβλαβές όταν εισπνέεται.</p> <p>R21. Επιβλαβές σε επαφή με το δέρμα.</p> <p>R22. Επιβλαβές σε περίπτωση κατάποσης.</p> <p>R23. Τοξικό όταν εισπνέεται.</p> <p>R24. Τοξικό σε επαφή με το δέρμα.</p> <p>R25. Τοξικό σε περίπτωση κατάποσης.</p> <p>R26. Πολύ τοξικό όταν εισπνέεται.</p> | <p>R27. Πολύ τοξικό σε επαφή με το δέρμα.</p> <p>R28. Πολύ τοξικό σε περίπτωση κατάποσης.</p> <p>R29. Σε επαφή με το νερό ελευθερώνονται τοξικά αέρια.</p> <p>R30. Κατά τη χρήση γίνεται πολύ εύφλεκτο.</p> <p>R31. Σε επαφή με οξέα ελευθερώνονται τοξικά αέρια.</p> <p>R32. Σε επαφή με οξέα ελευθερώνονται πολύ τοξικά αέρια.</p> <p>R33. Κίνδυνος αθροιστικών επιδράσεων.</p> <p>R34. Προκαλεί εγκαύματα.</p> <p>R35. Προκαλεί σοβαρά εγκαύματα.</p> <p>R36. Ερεθίζει τα μάτια.</p> <p>R37. Ερεθίζει το αναπνευστικό σύστημα.</p> <p>R38. Ερεθίζει το δέρμα.</p> <p>R39. Κίνδυνος πολύ σοβαρών μονίμων επιδράσεων.</p> <p>R40. Ύποπτο καρκινογένεσης.</p> <p>R41. Κίνδυνος σοβαρών οφθαλμικών βλαβών.</p> <p>R42. Μπορεί να προκαλέσει ευαισθητοποίηση όταν εισπνέεται</p> <p>R43. Μπορεί να προκαλέσει ευαισθητοποίηση σε επαφή με το δέρμα.</p> <p>R44. Κίνδυνος έκρηξης αν θερμανθεί υπό περιορισμό.</p> <p>R45. Μπορεί να προκαλέσει καρκίνο.</p> <p>R46. Μπορεί να προκαλέσει κληρονομικές γενετικές βλάβες.</p> <p>R48. Κίνδυνος σοβαρής βλάβης της υγείας ύστερα από παρατεταμένη έκθεση.</p> <p>R49. Μπορεί να προκαλέσει καρκίνο όταν εισπνέεται.</p> <p>R50. Πολύ τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς.</p> | <p>R51. Τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς.</p> <p>R52. Επιβλαβές για τους υδρόβιους οργανισμούς.</p> <p>R53. Μπορεί να προκαλέσει μακροχρόνιες δυσμενείς επιπτώσεις στο υδάτινο περιβάλλον.</p> <p>R54. Τοξικό για τη χλωρίδα.</p> <p>R55. Τοξικό για την πανίδα.</p> <p>R56. Τοξικό για τους οργανισμούς του εδάφους.</p> <p>R57. Τοξικό για τις μέλισσες.</p> <p>R58. Μπορεί να προκαλέσει μακροχρόνιες δυσμενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον.</p> <p>R59. Επικίνδυνο για τη στιβάδα του όζοντος.</p> <p>R60. Μπορεί να εξασθενήσει τη γονιμότητα.</p> <p>R61. Μπορεί να βλάψει το έμβρυο κατά τη διάρκεια της κύησης.</p> <p>R62. Πιθανός κίνδυνος για εξασθένηση της γονιμότητας.</p> <p>R63. Πιθανός κίνδυνος δυσμενών επιδράσεων στο έμβρυο κατά τη διάρκεια της κύησης.</p> <p>R64. Μπορεί να βλάψει τα βρέφη που τρέφονται με μητρικό γάλα.</p> <p>R65. Επιβλαβές: μπορεί να προκαλέσει βλάβη στους πνεύμονες σε περίπτωση κατάποσης.</p> <p>R66. Παρατεταμένη έκθεση μπορεί να προκαλέσει ξηρότητα δέρματος ή σκάσιμο</p> <p>R67. Η εισπνοή ατμών μπορεί να προκαλέσει υπνηλία και ζάλη</p> <p>R68. Πιθανοί κίνδυνοι μονίμων επιδράσεων</p> |
|--|---|--|

ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΚΑΙ ΣΗΜΑΝΣΗ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

ΦΡΑΣΕΙΣ ΑΣΦΑΛΟΥΣ ΧΡΗΣΗΣ S-ΦΡΑΣΕΙΣ

- S1.** Να φυλάσσεται κλειδωμένο.
- S2.** Μακριά από παιδιά.
- S3.** Να φυλάσσεται σε δροσερό μέρος.
- S4.** Μακριά από κατοικημένους χώρους.
- S5.** Να διατηρείται το περιεχόμενο μέσα σε...
(το είδος του κατάλληλου υγρού, καθορίζεται από τον παραγωγό.)
- S6.** Να διατηρείται σε ατμόσφαιρα...
(το είδος του αδρανούς αερίου καθορίζεται από τον παραγωγό.)
- S7.** Το δοχείο να διατηρείται ερμητικά κλεισμένο.
- S8.** Το δοχείο να προστατεύεται από την υγρασία
- S9.** Το δοχείο να διατηρείται σε καλά αεριζόμενο μέρος.
- S12.** Μη διατηρείτε το δοχείο ερμητικά κλεισμένο.
- S13.** Μακριά από τρόφιμα, ποτά και ζωοτροφές.
- S14.** Μακριά από...
(ασύμβατες ουσίες που καθορίζονται από τον παραγωγό).
- S15.** Μακριά από θερμότητα.
- S16.** Μακριά από πηγές ανάφλεξης - Απαγορεύεται το κάπνισμα.
- S17.** Μακριά από καύσιμα υλικά.
- S18.** Χειριστείτε και ανοίξτε το δοχείο προσεκτικά.
- S20.** Μην τρώτε ή πίνετε όταν το χρησιμοποιείτε.
- S21.** Μην καπνίζετε όταν το χρησιμοποιείτε.
- S22.** Μην αναπνέετε τη σκόνη.
- S23.** Μην αναπνέετε αέρια/αναθυμιάσεις/ατμούς/εκνεφώματα (η κατάλληλη διατύπωση καθορίζεται από τον παραγωγό)
- S24.** Αποφεύγετε την επαφή με το δέρμα.
- S25.** Αποφεύγετε την επαφή με τα μάτια.
- S26.** Σε περίπτωση επαφής με τα μάτια πλύνετε τα αμέσως με άφθονο νερό και ζητήστε ιατρική συμβουλή.
- S27.** Αφαιρέστε αμέσως όλα τα ενδύματα που έχουν μολυνθεί.
- S28.** Σε περίπτωση επαφής με το δέρμα, πλυθείτε αμέσως με άφθονο...
(το είδος του υγρού καθορίζεται από τον παραγωγό).
- S29.** Μην αδειάζετε το υπόλοιπο του περιεχομένου στην αποχέτευση.
- S30.** Ποτέ μην προσθέτετε νερό στο προϊόν αυτό.
- S33.** Λάβετε προστατευτικά μέτρα έναντι ηλεκτροστατικών εκκενώσεων.
- S35.** Το υλικό και ο περιέκτης του πρέπει να διατεθούν με ασφαλή τρόπο.
- S36.** Να φοράτε κατάλληλη προστατευτική ενδυμασία.
- S37.** Να φοράτε κατάλληλα γάντια.
- S38.** Σε περίπτωση ανεπαρκούς αερισμού, χρησιμοποιείτε κατάλληλη αναπνευστική συσκευή.
- S39.** Χρησιμοποιείτε συσκευή προστασίας ματιών / προσώπου.
- S40.** Για τον καθαρισμό του δαπέδου και όλων των αντικειμένων που έχουν μολυνθεί από το υλικό αυτό χρησιμοποιείτε...
(το είδος καθορίζεται από τον παραγωγό).
- S41.** Σε περίπτωση πυρκαγιάς και/ή έκρηξης μην αναπνέετε τους καπνούς.
- S42.** Κατά τη διάρκεια υποκαπνισμού / ψεκάσματος χρησιμοποιείτε κατάλληλη αναπνευστική συσκευή (η κατάλληλη διατύπωση καθορίζεται από τον παραγωγό).
- S43.** Σε περίπτωση πυρκαγιάς χρησιμοποιείτε...
(αναφέρεται το ακριβές είδος μέσων πυρόσβεσης. Εάν το νερό αυξάνει τον κίνδυνο, προστίθεται: "Μη χρησιμοποιείτε ποτέ νερό").
- S45.** Σε περίπτωση ατυχήματος ή αν αισθανθείτε αδιαθεσία ζητήστε αμέσως ιατρική συμβουλή (δείξτε την ετικέτα αν είναι δυνατό).
- S46.** Σε περίπτωση κατάποσης ζητήστε αμέσως ιατρική συμβουλή και δείξτε αυτό το δοχείο ή την ετικέτα.
- S47.** Να διατηρείται σε θερμοκρασία που δεν υπερβαίνει τους... °C
(καθορίζεται από τον παραγωγό).
- S48.** Να διατηρείται υγρό με...
(το κατάλληλο υλικό καθορίζεται από τον παραγωγό).
- S49.** Διατηρείται μόνο μέσα στο αρχικό δοχείο.
- S50.** Να μην αναμιχθεί με...
(καθορίζεται από τον παραγωγό).
- S51.** Να χρησιμοποιείται μόνο σε καλά αεριζόμενο χώρο.
- S52.** Δεν συνιστάται η χρήση σε ευρείες επιφάνειες σε εσωτερικούς χώρους.
- S53.** Αποφεύγετε την έκθεση - εφοδιαστείτε με τις ειδικές οδηγίες πριν από τη χρήση.
- S56.** Το υλικό αυτό και ο περιέκτης του να εναποτεθούν σε χώρο συλλογής επικινδύνων ή ειδικών αποβλήτων.
- S57.** Να χρησιμοποιηθεί ο κατάλληλος περιέκτης για να αποφευχθεί μόλυνση του περιβάλλοντος.
- S59.** Ζητήστε πληροφορίες από τον παραγωγό / προμηθευτή για ανάκτηση / ανακύκλωση.
- S60.** Το υλικό και ο περιέκτης του να θεωρηθούν κατά τη διάθεσή τους επικίνδυνα απόβλητα.
- S61.** Αποφύγετε την ελευθέρωσή του στο περιβάλλον. Συμβουλευθείτε τις ειδικές οδηγίες / δελτίο δεδομένων ασφαλείας.
- S62.** Σε περίπτωση κατάποσης να μην προκληθεί εμετός: ζητήστε αμέσως ιατρική συμβουλή και δείξτε αυτό το δοχείο η την ετικέτα του.
- S63.** Σε περίπτωση ατυχήματος λόγω εισπνοής: απομακρύνετε το θύμα από το μολυσμένο χώρο και αφήστε το να ηρεμήσει.
- S64.** Σε περίπτωση κατάποσης, ξεπλύνετε το στόμα με νερό (μόνο εφόσον το θύμα διατηρεί τις αισθήσεις του).