

*«Η συμπεριφορά του ανθρώπου απέναντι στη φύση αποκτά σήμερα ιδιαίτερη σημασία, αφού διαθέτει πλέον εκείνες τις δυνάμεις με τις οποίες μπορεί να αλλάξει και να καταστρέψει τη φύση. Αλλά ο άνθρωπος είναι μέρος της φύσης και ο πόλεμος του ενάντια στη φύση είναι αναπόφευκτα ένας πόλεμος ενάντια στον εαυτό του.... Ο άνθρωπος είναι σήμερα, όσο ποτέ άλλοτε, αντιμέτωπος με την πρόκληση να αποδείξει την ωριμότητα του και την κυριαρχία του, όχι πάνω στη φύση αλλά πάνω στον εαυτό του».*

**Rachel Carson**

## Πρόλογος

Η εργασία που ακολουθεί πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του μαθήματος « Χημεία και καθημερινή ζωή – Η Πράσινη προσέγγιση» του μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών στη Διδακτική της Χημείας και στις Νέες Εκπαιδευτικές Τεχνολογίες. Σκοπός μας ήταν η μελέτη και παρουσίαση της δεύτερης αρχής της Πράσινης Χημείας, της αρχής της οικονομίας ατόμου. Προσπαθήσαμε να δείξουμε ότι η εφαρμογή της αρχής αυτής στις βιομηχανικές συνθέσεις μπορεί να συμβάλλει δραστικά στην αντιμετώπιση του προβλήματος της ρύπανσης του περιβάλλοντος.

Θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε για την αμέριστη βοήθεια τους, τους καθηγητές μας κ . Απόστολο Μαρούλη και κ . Κωνσταντίνα Χατζηαντωνίου που αποτέλεσαν συνεχή πηγή παρότρυνσης και ενθάρρυνσης για την πραγματοποίηση του πονήματος αυτού.

Θεσσαλονίκη, Ιούνιος 2005

Ελισάβετ Κορδονίδου

Απόστολος Γκανάς

## Περίληψη

Μια από τις σημαντικότερες αρχές της Πράσινης Χημείας είναι αυτή της οικονομίας ατόμου. Η έννοια της οικονομίας ατόμου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση της αποδοτικότητας μιας αντίδρασης, με έναν τρόπο που λαμβάνει υπ' όψιν την ποσότητα των ατόμων των αντιδρώντων σωμάτων, τόσο εκείνων που ενσωματώνονται στο επιθυμητό προϊόν, όσο και εκείνων που τελικά καταλήγουν στα απόβλητα. Η οικονομία ατόμου μιας αντίδρασης είναι ένα μέγεθος, η τιμή του οποίου μπορεί να υπολογισθεί κατά το στάδιο σχεδιασμού της αντίδρασης και ως εκ τούτου να χρησιμοποιηθεί ως εργαλείο για την επιλογή μιας βιομηχανικής διεργασίας, από ένα πλήθος διεργασιών που μπορούν να δώσουν ένα συγκεκριμένο προϊόν. Η εφαρμογή της αρχής αυτής στις βιομηχανικές συνθέσεις είναι ικανή να βελτιώσει την ποσότητα του παραγόμενου προϊόντος ανά μονάδα μάζας των χρησιμοποιούμενων αντιδραστηρίων, όπως και να οδηγήσει στη μείωση των ανεπιθύμητων παραπροϊόντων.

## Περιεχόμενα

Εισαγωγή	1
1.1 Μια ζωή Χημεία – ο λόγος	3
1.2 Και ο αντίλογος	5
1.3 Τελικά ποιος έχει δίκιο;	7
1.4 Η κοινωνία	9
1.5 Και η αυτοκριτική	10
1.6 Υπάρχει λύση;	11
1.7 Μπορεί η λύση να έχει πράσινο χρώμα;	13
1.8 Οι 12 αρχές της Πράσινης Χημείας	14
1.9 Μείωση και οικολογική συνείδηση	17
1.10 Πράσινο κόντρα στο παλιό	18
<b>2. Αποδοτικότητα αντίδρασης (efficiency of a reaction)</b>	
Εισαγωγή	21
2.1 Απόδοση αντίδρασης (yield of a reaction)	22
2.2 Οικονομία ατόμου	26
2.3 Χρήση ατόμου	31
2.4 Πειραματική Οικονομία Ατόμου (ΠΟΑ)	31
2.5 % Απόδοση x Πειραματική Οικονομία Ατόμου	34
<b>3. Χημικές αντιδράσεις και οικονομία ατόμου</b>	
Εισαγωγή	36
3.1 Χημικές αντιδράσεις με υψηλή οικονομία ατόμου	36
3.1.1 Αναδιατάξεις-Μεταθέσεις	40
3.1.2 Προσθήκες	43
3.2 Χημικές αντιδράσεις με χαμηλή οικονομία ατόμου	43
3.2.1 Υποκαταστάσεις	43

3.2.2 Αποσπάσεις	44
------------------	----

#### **4. Η αρχή της οικονομίας ατόμου στις βιομηχανικές συνθέσεις**

Εισαγωγή	49
4.1 Σύνθεση αιθυλενοξειδίου	50
4.2 Σύνθεση μηλεϊνικού ανυδρίτη	51
4.2α % εκλεκτικότητα μιας αντίδρασης	55
4.3 Σύνθεση του Ibuprofen	56
4.3α Παράγοντας E (E-factor)	60
Επίλογος	63

#### **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ**

A. Γλωσσάρι	66
B. Βιογραφικά στοιχεία	71
Paul Anastas	71
Barry Martin Trost	74
John Warner	76
Roger. A. Sheldon	77
Rachel L. Carson	78
Γ. Βιβλιογραφία	80

# 1. Πράσινη Χημεία και χημική βιομηχανία

## Εισαγωγή

Η ανάπτυξη της επιστήμης της χημείας και η εφαρμογή της στη βιομηχανία παραγωγής προϊόντων καθημερινής χρήσεως έχει συνεισφέρει σημαντικά στη βελτίωση του βιοτικού επιπέδου των ανθρώπων και στην αύξηση του μέσου όρου ζωής τις τελευταίες δεκαετίες.

Παρά τον καθοριστικό της αυτό ρόλο είναι η ίδια η χημική βιομηχανία που θεωρείται σε μεγάλο βαθμό υπεύθυνη για την διαρκή υποβάθμιση του περιβάλλοντος. Η κατασπατάληση των πρώτων υλών, ο τεράστιος όγκος των χημικών αποβλήτων και τα πολλά θανατηφόρα ατυχήματα είναι μερικές μόνο από τις αιτίες που δημιουργούν μια ζοφερή εικόνα γύρω από ότι έχει σχέση με τη χημεία και έχουν βάλει τη χημική βιομηχανία στο στόχαστρο έντονης κοινωνικής κριτικής. Το ερώτημα στο οποίο καλούνται να δώσουν απάντηση, επιστήμονες, πολιτικοί, κοινωνικοί φορείς, οικολογικές ομάδες και οργανισμοί είναι κατά πόσο η οικονομική και βιομηχανική ανάπτυξη μπορεί να πραγματοποιηθεί στο μέλλον με όρους συμβατούς προς το περιβάλλον αφ' ενός και αφ' ετέρου χωρίς να τίθεται σε κίνδυνο η ύπαρξη και η απρόσκοπτη ανάπτυξη των επόμενων γενεών. Κοντολογίς να απαντήσουν αν είναι δυνατή η **Βιώσιμη Ανάπτυξη**.

Τι είναι Βιώσιμη Ανάπτυξη και πόσο εφικτή είναι η εφαρμογή της σε μια κοινωνία που λειτουργεί κυρίως με βάση οικονομικούς κανόνες; Μπορεί να αποτελέσει λύση στα συσσωρευμένα περιβαλλοντικά προβλήματα; Είναι δυνατόν η ανάπτυξη της χημικής βιομηχανίας να συνοδεύεται και από την οικολογική συνείδηση αυτών που την υπηρετούν; Μπορούν οι χημικοί και με ποιόν τρόπο να συμβάλλουν σε μια τέτοια προσπάθεια; Τελικά η **Πράσινη Χημεία** είναι ένα ακόμη επικοινωνιακό

τρικ της χημικής βιομηχανίας ή ένα ισχυρό όπλο στην προσπάθεια για μια πιο ορθολογική διαχείριση του περιβάλλοντος και καλύτερη ποιότητα ζωής;

Στα θέματα αυτά που επιτακτικά εμφανίζονται πλέον στην ημερήσια διάταξη της ανθρώπινης δραστηριότητας, θα παρατεθούν κάποιες απόψεις, όχι για να δώσουν σαφείς και άμεσες λύσεις αλλά με την ελπίδα μιας μικρής συνεισφοράς στον προβληματισμό που έχει ήδη έντονα αναπτυχθεί.

Θα γίνει επίσης μια εκτεταμένη αναφορά στους τρόπους με τους οποίους είναι δυνατή η μελέτη της **αποδοτικότητας μιας αντίδρασης**. Θα αναλυθεί η έννοια της απόδοσης μιας αντίδρασης ως η κλασική μέθοδος μιας τέτοιας μελέτης. Κατόπιν θα επιχειρηθεί μια προσέγγιση του ίδιου θέματος στηριγμένη στην έννοια της **οικονομία ατόμου**, που αποτελεί μια από τις σημαντικότερες συνιστώσες της Πράσινης Χημείας και που φαίνεται να δίνει μια πιο ορθολογιστική προοπτική, τόσο στο θέμα της χρησιμοποίησης των πρώτων υλών, όσο και στο πρόβλημα των αποβλήτων κατά τις διάφορες χημικές διεργασίες.

Η κατάταξη των χημικών αντιδράσεων με κριτήριο την οικονομία ατόμου που αυτές εμφανίζουν μπορεί να αποτελέσει, για τον χημικό της βιομηχανίας, ένα επιπλέον εργαλείο στην επιλογή της διεργασίας εκείνης που αφ' ενός θα οδηγεί στην παραγωγή του επιθυμητού προϊόντος και αφ' ετέρου θα προκαλεί τις ελάχιστες επιβαρύνσεις στο περιβάλλον.

Η προσέγγιση των παραπάνω θεμάτων θα ολοκληρωθεί με την παρουσίαση ορισμένων βιομηχανικών συνθέσεων στις οποίες εφαρμόστηκαν ορισμένες από τις αρχές της Πράσινης Χημείας. Από τη σύγκριση, των νέων αυτών πιο « πράσινων » χημικών διεργασιών με τις αντίστοιχες παραδοσιακές, γίνεται σαφές ότι η βιομηχανική ανάπτυξη μπορεί να πάψει να είναι ο κύριος παράγοντας υποβάθμισης του περιβάλλοντος και της ποιότητας ζωής των ανθρώπων. Η πρόκληση ήδη



υπάρχει ταυτόχρονα με την αναγκαιότητα κινητοποίησης όλων των ανθρώπων, στην κατεύθυνση ανακοπής της καταστροφικής πορείας στην οποία εμείς οι ίδιοι έχουμε θέσει τον Πλανήτη μας.

## **1.1 Μια ζωή Χημεία – ο λόγος**

Η χημεία έχει σημαδέψει ανεξίτηλα την αναπτυξιακή πορεία της ανθρωπότητας κατά τη διάρκεια του 20<sup>ου</sup> αιώνα, επηρεάζοντας ουσιαστικά τον τρόπο ζωής, όλων των κατοίκων αυτού του πλανήτη. Είναι τόσο ολοκληρωτική η παρουσία και χρήση χημικών προϊόντων στην καθημερινή ζωή όλων ανεξαιρέτως των ανθρώπων, που δύσκολα μπορεί να βρει κανείς κάποιο τομέα της ανθρώπινης δραστηριότητας, που δεν έχει επηρεαστεί στον έναν ή στον άλλον βαθμό, από προϊόντα της χημικής βιομηχανίας. Ενδεικτικά μόνο αναφέρονται:

- Υγεία – Ιατρικά εργαλεία
- Αγροτική παραγωγή
- Τρόφιμα – Ποτά
- Καθαριότητα – Υγιεινή
- Γραφείο – Εργασία
- Ένδυση – Υπόδηση
- Τέχνες
- Αθλητισμός
- Ασφάλεια
- Μεταφορές
- Εξερεύνηση διαστήματος

Σε καθένα από τους παραπάνω τομείς μπορεί κανείς πολύ εύκολα να διακρίνει ένα τεράστιο πλήθος προϊόντων της χημικής βιομηχανίας που παίζει καθοριστικό ρόλο στην ποιότητα ζωής των σύγχρονων ανθρώπων.

Στο τομέα της Υγείας μόνο, η ανακάλυψη και η παραγωγή νέων φαρμακευτικών σκευασμάτων σε βιομηχανική κλίμακα, έχει απαλλάξει την ανθρωπότητα από πλήθος επιδημιών, που επί αιώνες εξολόθρευαν συστηματικά εκατομμύρια ανθρώπων. Πολλών ανθρώπων η ζωή είναι άμεσα συνδεδεμένη και εξαρτώμενη με την καθημερινή χρήση κάποιου φαρμάκου.

Τα λιπάσματα και τα φυτοφάρμακα συνετέλεσαν δραστικά στην αύξηση της αγροτικής παραγωγής και ως εκ τούτου στην επίλυση του προβλήματος επάρκειας αγαθών, στον ανεπτυγμένο τουλάχιστον κόσμο. Τον 20<sup>ο</sup> αιώνα ο πληθυσμός της Γης αυξήθηκε από 1.6 σε 6 δισεκατομμύρια, ενώ ταυτόχρονα αυξήθηκε κατά 60% περίπου ο μέσος όρος της ανθρώπινης ζωής, παρά τους δυο παγκοσμίους πολέμους και τα όπλα μαζικής καταστροφής που χρησιμοποιήθηκαν σε όλες τις πολεμικές συγκρούσεις.

## 1.2 Και ο αντίλογος

Θα πίστευε κανείς ότι με τα τόσα χειροπιαστά επιτεύγματα της χημείας και τη καθοριστική συνεισφορά της στο καθημερινό γίνεσθαι, θα υπήρχε και η ανάλογη αποδοχή και αναγνώριση από την κοινή γνώμη. Παρ' όλα αυτά, η συντριπτική πλειοψηφία του πληθυσμού πολλών χωρών θεωρεί ότι η ανάπτυξη της χημικής βιομηχανίας προκαλεί περισσότερο κακό παρά καλό. Με εξαίρεση τους πληθυσμούς κάποιων οικονομικά και βιομηχανικά ανεπτυγμένων χωρών όπως οι ΗΠΑ και η Γερμανία, υπάρχει μια έντονα διαδεδομένη αρνητική αντίληψη για ότι έχει να κάνει με τη χημεία και κυρίως με τα χημικά (chemicals). Η λέξη χημικά είναι ταυτισμένη στη συνείδηση των περισσότερων ανθρώπων με κάτι επιβλαβές και χρησιμοποιείται σχεδόν πάντα με αρνητική σημασία. Πρόσφατα δημοσιεύθηκε και διαφημίστηκε στον ημερήσιο τύπο η νέα μέθοδος περιποίησης της κόμης των γυναικών χωρίς χημικά!

Μια πανευρωπαϊκή έρευνα το 2000 επιβεβαίωσε την παραπάνω αρνητική για τη χημεία άποψη, ενώ σε ορισμένες χώρες το ποσοστό των ανθρώπων με αρνητική άποψη για τις επιπτώσεις της χημικής βιομηχανίας υπερτερούσε σημαντικά εκείνου των ανθρώπων που είχαν θετική άποψη. Συγκεκριμένα στη Σουηδία η σχέση ήταν 2.8 : 1, στη Γαλλία 2.2 : 1, στην Ισπανία 1.5 : 1 και στο Βέλγιο 1.3 : 1.

Στο Ηνωμένο Βασίλειο μάλιστα διαπιστώθηκε ότι οι νεαρές ηλικίες από 16 – 24 ετών έχουν διαμορφώσει τη χειρότερη εικόνα αναφορικά με τη χημική βιομηχανία. Ταυτόχρονα παρατηρείται μια διαρκής μείωση των νέων εκείνων που δηλώνουν ότι ενδιαφέρονται να ασχοληθούν πιο συστηματικά με τη χημεία και ειδικά με την εφαρμοσμένη στη βιομηχανία μορφή της.

Θα μπορούσε κανείς να υποθέσει πολλούς λόγους για να εξηγήσει τις απόψεις αυτές, όπως άγνοια για τα επιτεύγματα της χημικής επιστήμης και

μη συνειδητοποίηση του γεγονότος ότι τα περισσότερα αντικείμενα που χρησιμοποιούμε και ερχόμαστε σε επαφή καθημερινά είναι χημικά προϊόντα. Η έλλειψη επίσης ουσιαστικής χημικής εκπαίδευσης, αφού πάντα η χημεία αποτελούσε ένα πονοκέφαλο για την πλειοψηφία των μαθητών, ένα μάθημα με δυσνόητη θεωρία και με μια εργαστηριακή πράξη ελλιπή ή και πολλές φορές εντελώς απύσα από τη σχολική καθημερινότητα. Στην πραγματικότητα όμως, η βασική αιτία για όλη αυτή την κριτική είναι η άμεση σύνδεση της λειτουργίας μιας χημικής βιομηχανίας με τη ρύπανση του περιβάλλοντος και την πρόκληση τεραστίων οικολογικών καταστροφών.

### 1.3 Τελικά ποιος έχει δίκιο;

Δυστυχώς τα πεπραγμένα της χημικής βιομηχανίας δικαιώνουν σε μεγάλο βαθμό την παραπάνω σύ νδεση. Συστηματικές και εμπειριστατωμένες μετρήσεις κατατάσσουν την χημική βιομηχανία ανάμεσα στους σημ αντικότερους ρυπαντές του περιβάλλοντος. Η καθημερινή εικόνα που παρουσιάζουν όλα τα μεγάλα βιομηχανικά κέντρα, με φουγάρα που εκπέμπουν ατμούς κάθε χρώματος, θάλασσες δύσοσμες, χωρίς ζωή, ποτάμια οχετοί, εδάφη ακατάλληλα για καλλιέργεια, πόλεις πνιγμένες από το φωτοχημικό νέφος, κλιματολογικές αλλαγές, τρύπα του όζοντος έρχονται να επιβεβαιώσουν του λόγου το αληθές.

Συνηθισμένα είναι τα τελευταία χρόνια τα ατυχήματα σε εργοστάσια χημικών που είχαν σαν αποτέλεσμα εκτός από τις εκτεταμένες περιβαλλοντικές επιπτώσεις και την απώλεια χιλιάδων ανθρώπινων ζωών. Ας θυμηθούμε το ατύχημα στο εργοστάσιο παρασιτοκτόνων της Union Carbide, στη Bophal της Ινδίας το 1984, με 2000 νεκρούς και περισσότερους από 20.000 τυφλούς και τραυματίες, τη δηλητηρίαση των κατοίκων της Μιναμάτα της Ιαπωνίας από υδραργυρούχα απόβλητα το 1959, τη απελευθέρωση διοξινών στο Σεβέζο το 1976 και τόσα άλλα.

Κάθε μέρα τεράστιες ποσότητες αποβλήτων παράγονται κατά τη διάρκεια των χημικών διεργασιών που στη συνέχεια απελευθερώνονται στον αέρα, στο έδαφος και στο νερό. Ήδη πολλές από τις ουσίες που συνθέτουν τα απόβλητα έχουν χαρακτηριστεί τοξικές και επικίνδυνες για τη δημόσια υγεία. Ο αριθμός των ουσιών αυτών αυξάνεται καθημερινά με ραγδαίο ρυθμό γεγονός που καθιστά το πρόβλημα των αποβλήτων ίσως το σημαντικότερο από όλα τα περιβαλλοντικά προβλήματα. Αυτό εκτός των άλλων σημ αίνει ότι θα αυξηθεί δραμ ατικά το ήδη υψηλό κόστος που απαιτείται για τη διαχείριση τους. Υπολογίζεται ότι σήμερα το κόστος διαχείρισης των αποβλήτων ανέρχεται στο 40% του συνολικού κόστους

παραγωγής σε μια τυπική διαδικασία παραγωγής ενός ειδικού χημικού προϊόντος.

Συνοπτικά η χημική βιομηχανία κατηγορείται για:

- Εξάντληση μη ανανεώσιμων πηγών πρώτων υλών και ενέργειας
- Παραγωγή τεράστιων ποσοτήτων αποβλήτων
- Χημικά ατυχήματα
- Τρύπα του όζοντος
- Φαινόμενο θερμοκηπίου
- Φωτοχημικό νέφος
- Ρύπανση εδάφους - νερών – αέρα
- Καταστροφή οικοσυστημάτων
- Ασθένειες – Καρκινογενέσεις
- Διατροφικά προβλήματα - Ντόπινγκ

## 1.4 Η κοινωνία

Παρά την αρνητική κοινωνική κριτική για τη χημική βιομηχανία, η απαίτηση για παραπέρα πρόοδο και για περαιτέρω εντατικοποίηση της παραγωγικής διαδικασίας εξακολουθεί να είναι έντονη, ώστε η επικείμενη άνοδος του βιοτικού επιπέδου να αγκαλιάσει όσο το δυνατόν περισσότερους ανθρώπους. Όλο και περισσότερα κράτη του αναπτυσσόμενου κόσμου πασχίζουν για βιομηχανική ανάπτυξη διεκδικώντας μια καλύτερη θέση στο παγκόσμιο οικονομικό σύστημα. Η Κίνα αλλά και πολλά κράτη της Νοτιοανατολικής Ασίας αξιοποιούν πλέον ανεκμετάλλευτες μέχρι τώρα πλουτοπαραγωγικές πηγές, διεκδικώντας δυναμικά ένα μεγάλο μέρος της παγκόσμιας αγοράς. Αυτή η εξέλιξη καθιστά αναπόφευκτη τη συνεχή αύξηση της χημικής βιομηχανικής παραγωγής και συνεπώς θα οδηγήσει σε παραπέρα υποβάθμιση του περιβάλλοντος, κυρίως λόγω της δημιουργίας τεράστιων ποσοτήτων απόβλητα.

Η χημική βιομηχανία έχει από τη μια λοιπόν χρεωθεί το έργο για ταχύτερη ανάπτυξη, από την άλλη όμως η συνεχώς αυξανόμενη πληροφόρηση, η ευαισθητοποίηση της κοινής γνώμης σε θέματα προστασίας του περιβάλλοντος, οι διάφορες οικολογικές ομάδες, οι πολυάριθμες κοινωνικές ομάδες πίεσης, τη θέτουν αντιμέτωπη με το περιβαλλοντικό πρόβλημα. Η βιομηχανική δραστηριότητα δεν μπορεί πλέον να αγνοεί την παράμετρο περιβάλλον και καλείται με επιτακτικό τρόπο να καθαρίσει άμεσα το “βρώμικο” παρελθόν της.

## 1.5 Και η αυτοκριτική

Αποτελεί γεγονός ότι τα τελευταία πενήντα χρόνια παρατηρήθηκε σημαντική βελτίωση του βιοτικού επιπέδου σε παγκόσμια κλίμακα λόγω της, με καλπάζοντα ρυθμό, εξέλιξης της τεχνολογίας και της άμεσης εφαρμογής της στη βιομηχανική παραγωγή. Η αναντίρρητη αυτή ανάγκη για βελτίωση όμως, κάλυπτε για μεγάλο χρονικό διάστημα την αναμφισβήτητη στις μέρες μας διαπίστωση, ότι αυτή η προς τα εμπρός πορεία του ανθρώπινου είδους, δημιούργησε και εξακολουθεί να δημιουργεί σωρεία προβλημάτων στο ευρύτερο περιβάλλον, μέρος του οποίου είναι και ο ίδιος ο άνθρωπος.

Σ' αυτά λοιπόν τα χρόνια η χημική βιομηχανία αγνόησε τις μακροχρόνιες επιπτώσεις, στο περιβάλλον και στην ποιότητα ζωής, που προκύπτουν από την παραμονή στο περιβάλλον μη συμβατών με αυτό χημικών προϊόντων, μετά το τέλος της χρήσης τους. Επίσης υποτιμήθηκε η ανάγκη να χρησιμοποιηθούν διεργασίες τέτοιες που εκτός από την ασφάλεια των εργαζομένων θα εξασφάλιζαν μια συνετή χρήση των πρώτων υλών αλλά και την ελαχιστοποίηση των αποβλήτων. Η χημική βιομηχανία χρησιμοποιήθηκε σαν βασικός μοχλός για μια ανεξέλεγκτη οικονομική ανάπτυξη, χωρίς να έχουν μελετηθεί οι μακροχρόνιες επιπτώσεις της ανάπτυξης αυτής τόσο στον άνθρωπο όσο και στο περιβάλλον, ανθρωπογενές και φυσικό. Στις συνειδήσεις των ανθρώπων η ρύπανση ήταν, για μεγάλο χρονικό διάστημα, μια διαδικασία αναπόφευκτα συνδεδεμένη με την οικονομική πρόοδο. Οι διάφορες προβληματικές καταστάσεις και τα κατά καιρούς ατυχήματα, θεωρούνταν και αντιμετωπίζονταν ως τοπικής μονάχα σημασίας.

Στις μεγάλες πλέον διαστάσεις του προβλήματος συνετέλεσε και η πλήρης σχεδόν απουσία νομοθεσίας, μέχρι τη δεκαετία του 60, που να αφορά στην προστασία του περιβάλλοντος και στη σώφρονα χρήση των πλουτοπαραγωγικών πηγών. Οι λίγοι δε νόμοι που υπήρχαν δεν είχαν



κανένα προληπτικό χαρακτήρα, απλά προέβλεπαν κάποιες οικονομικές κυρώσεις σε περιπτώσεις που κάποια βιομηχανία τους παραβίαζε.

## 1.6 Υπάρχει λύση;

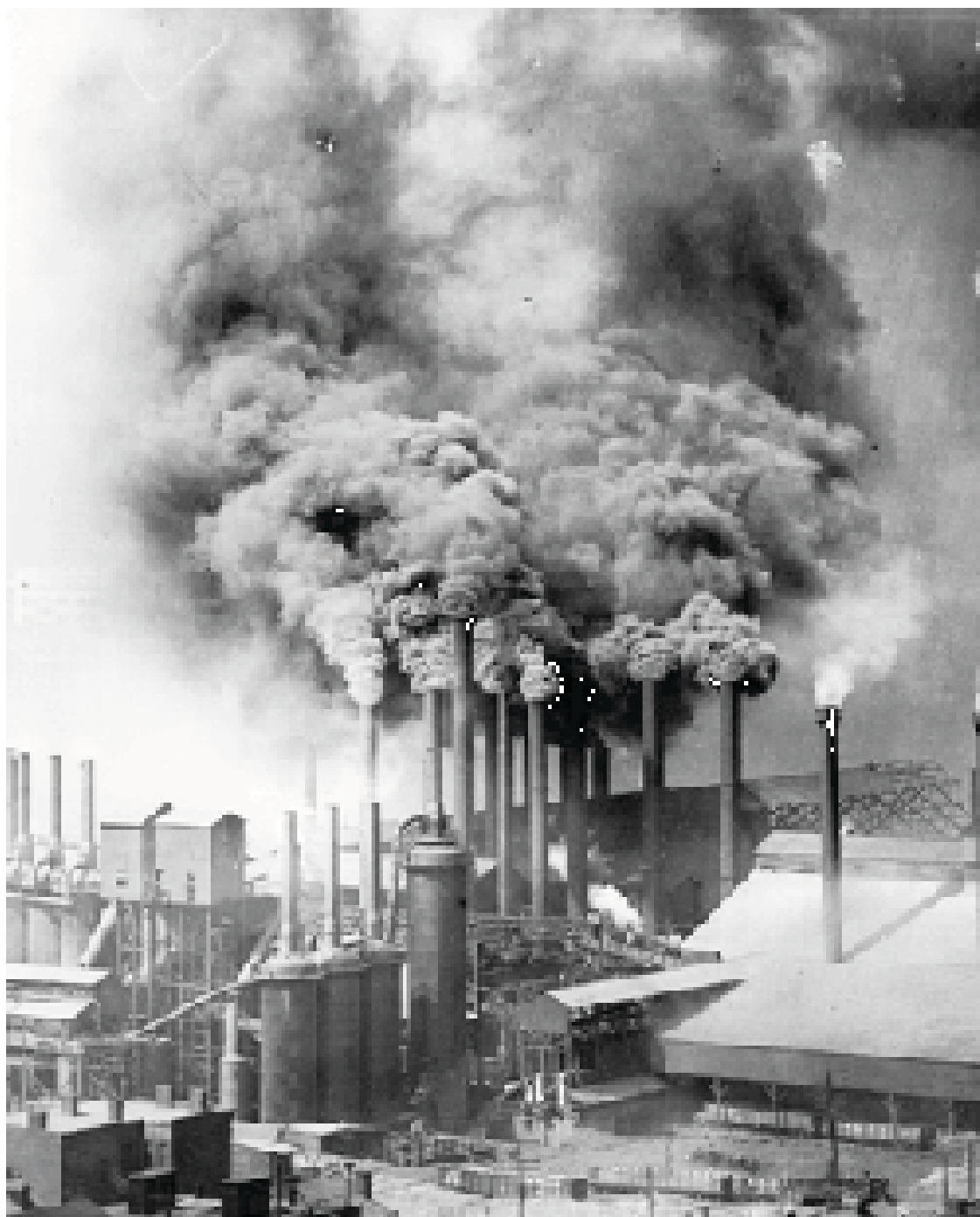
Η συσσώρευση λοιπόν πληθώρας προβλημάτων με εμφανή επίπτωση στην ποιότητα ζωής, τα προειδοποιητικά μηνύματα της φύσης και ο κίνδυνος η κατάσταση να γίνει πλέον μη αναστρέψιμη, απαιτούν τη λήψη άμεσων και αποτελεσματικών μέτρων. Η αναβάθμιση του περιβάλλοντος πρέπει να αποτελέσει την πρώτη προτεραιότητα, για κυβερνήσεις, οργανισμούς, φορείς και οικονομικούς παράγοντες. Στα πλαίσια αυτά, η Επιτροπή για το Περιβάλλον και την Ανάπτυξη, του Οργανισμού Ηνωμένων Εθνών (Επιτροπή Bruntland), προσδιόρισε, το 1987, την **Βιώσιμη Ανάπτυξη** (Sustainable Development) όχι μόνο ως μια δυνατή αλλά ταυτόχρονα και επιβεβλημένη απάντηση.

*Ως Βιώσιμη Ανάπτυξη ορίζεται η ικανοποίηση των σημερινών ανθρώπινων αναγκών, με τέτοιο τρόπο που να μη διακυβεύεται το δικαίωμα των επερχόμενων γενεών να ικανοποιήσουν και αυτές τις δικές τους ανάγκες.*

Είναι σαφές ότι η χημική βιομηχανία καλείται να ανταποκριθεί θετικά στην πρόκληση όσο και αν αυτό συνεπάγεται αλλαγή σε όλα σχεδόν τα επίπεδα της βιομηχανικής παραγωγής. Τα δυο μεγάλα προβλήματα που πρέπει να μελετήσει και να αντιμετωπίσει με επιτυχία η χημική βιομηχανία στα πλαίσια της βιώσιμης ανάπτυξης είναι: α) ο ρυθμός κατανάλωσης μη ανανεώσιμων πηγών πρώτων υλών και ενέργειας και β) η ποσότητα των ρύπων που επιτρέπεται να απελευθερώνει στο περιβάλλον.

Όπως χαρακτηριστικά αναφέρει ο Paul Anastas: « στο παρελθόν δημιουργήσαμε ένα χάλι και τώρα προσπαθούμε με επιδέσμους να το κάνουμε λιγότερο κακό ». Είναι ευθύνη και υποχρέωση των χημικών αντί

να αποτελούν μέρος του προβλήματος, να αναλάβουν πρωταγωνιστικό ρόλο στη διαδικασία επίλυσης του.



## 1.7 Μπορεί η λύση να έχει πράσινο χρώμα;

Ήδη η πλατφόρμα για να αντιμετωπίσει ο χημικός την καρδιά του περιβαλλοντικού προβλήματος έχει βρεθεί και είναι αυτό που όλο και πιο συχνά ακούγεται πλέον ως **Πράσινη Χημεία**. Ο όρος καθιερώθηκε στις αρχές της δεκαετίας του 90 από την Αμερικάνικη Υπηρεσία για την Προστασία του Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency-EPA).

*Πράσινη χημεία είναι ο σχεδιασμός χημικών προϊόντων και η παρασκευή τους με διεργασίες που ελαττώνουν ή εξαλείφουν τη χρήση και την παραγωγή επικίνδυνων ουσιών.*

Η Πράσινη Χημεία δεν είναι ένας νέος κλάδος της χημείας αλλά μια φιλοσοφία και ένας νέος τρόπος σκέψης και προσέγγισης του χημικού γίνεσθαι. Συνδυάζει εργαλεία, τεχνικές και τεχνολογίες που μπορούν να βοηθήσουν τους χημικούς και τους χημικούς μηχανικούς στην έρευνα και παραγωγή προϊόντων και στην επιλογή διεργασιών φιλικών προς τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Δεν έχει να κάνει απλά και μόνο με τη βιομηχανική παραγωγή αλλά επίσης με την έρευνα και την εκπαίδευση.

Η πρόκληση είναι: Να βρεθούν πιο καθαροί, πιο φθηνοί και πιο έξυπνοι τρόποι παραγωγής των αναγκαίων για τον άνθρωπο προϊόντων.

Το 1997, οι **Paul Anastas** και **John Warner**, καθόρισαν επακριβώς το πλαίσιο της χημικής δραστηριότητας στην κατεύθυνση της βιώσιμης ανάπτυξης, με τη διατύπωση των 12 αρχών της Πράσινης χημείας.

## **1.8 Οι 12 αρχές της Πράσινης Χημείας**

### **1. Πρόληψη**

Είναι προτιμότερο να εμποδίζουμε τον σχηματισμό αποβλήτων από το να κατεργαζόμαστε τα απόβλητα αφότου σχηματισθούν.

### **2. Οικονομία ατόμου**

Οι συνθετικές μέθοδοι πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ώστε να μεγιστοποιούν την ενσωμάτωση στο τελικό προϊόν, όλων των υλικών που χρησιμοποιούνται στη διεργασία.

### **3. Λιγότερο επικίνδυνες χημικές συνθέσεις**

Όπου είναι δυνατό, οι συνθετικές διεργασίες πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ώστε να χρησιμοποιούν και να παράγουν ουσίες που έχουν ελάχιστη ή καθόλου τοξικότητα για τον άνθρωπο και το περιβάλλον.

### **4. Σχεδιασμός ασφαλέστερων χημικών προϊόντων**

Τα χημικά προϊόντα πρέπει να σχεδιάζονται ώστε να είναι αποτελεσματικά για το σκοπό που σχεδιάστηκαν με ταυτόχρονη μείωση της τοξικότητάς τους.

### **5. Ασφαλέστεροι διαλύτες και βοηθητικά μέσα**

Η χρήση βοηθητικών ουσιών (π.χ. διαλυτών ή παραγόντων χημικού διαχωρισμού) πρέπει να αποφεύγεται όπου είναι δυνατό και όπου δεν είναι δυνατό να είναι αβλαβείς.

### **6. Σχεδιασμός για ενεργειακή αποδοτικότητα**

Οι ενεργειακές απαιτήσεις των χημικών διεργασιών πρέπει να χαρακτηρίζονται από τον οικονομικό και περιβαλλοντικό τους αντίκτυπο και ταυτόχρονα να ελαχιστοποιούνται. Οι συνθέσεις όπου είναι δυνατό να

πραγματοποιούνται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και κάτω από ατμοσφαιρική πίεση.

### **7. Χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών**

Οι ακατέργαστες πρώτες ύλες πρέπει να είναι ανανεώσιμες όποτε είναι τεχνικά και οικονομικά δυνατά.

### **8. Μείωση ενδιάμεσων παραγώγων**

Η μη αναγκαία παραγωγή ενδιάμεσων ουσιών (χρήση προστατευτικών ομάδων, προστασία/αποπροστασία, προσωρινές τροποποιήσεις φυσικών και χημικών διεργασιών) πρέπει να ελαχιστοποιείται ή και να αποφεύγεται, διότι τέτοια στάδια απαιτούν επιπλέον αντιδραστήρια και παράγουν παραπροϊόντα.

### **9. Χρήση καταλυτών αντί για στοιχειομετρικά αντιδραστήρια**

Η χρήση καταλυτών, κατά προτίμηση με μεγάλη εκλεκτικότητα και σε μικρές ποσότητες μειώνει τη ποσότητα των αποβλήτων σε σχέση με τις αντιδράσεις όπου τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται είναι σε στοιχειομετρικές ποσότητες.

### **10. Σχεδιασμός αποικοδομήσιμων προϊόντων**

Δηλαδή προϊόντων που μετά τη χρησιμοποίησή τους μπορούν να αποικοδομηθούν σε αβλαβείς ουσίες, αποτρέποντας τη συσσώρευση τους στο περιβάλλον.

### **11. Ανάλυση πραγματικού χρόνου για την πρόληψη της ρύπανσης**

Ανάπτυξη μεθόδων χειρισμού και ελέγχου των χημικών διεργασιών κατά τη διάρκεια που αυτές πραγματοποιούνται (real-time), ώστε να προλαμβάνεται η παραγωγή επικίνδυνων ουσιών.

## **12. Ασφαλέστερη Χημεία, ελαχιστοποίηση της πιθανότητας ατυχημάτων**

Οι ουσίες που χρησιμοποιούνται ή που παράγονται σε μια χημική διεργασία πρέπει να επιλέγονται έτσι ώστε να ελαχιστοποιείται ο κίνδυνος χημικών ατυχημάτων συμπεριλαμβανομένων των διαρροών, των εκρήξεων και των πυρκαγιών.

## 1.9 Μείωση και οικολογική συνείδηση

Η Πράσινη Χημεία μπορεί λοιπόν γενικά να θεωρηθεί ως μια διαδικασία « μείωσης » . Μείωσης, σταδίων παραγωγής, εγκαταστάσεων, ενέργειας, κόστους, πρώτων υλών, τοξικών ενδιάμεσων και διαλυτών, αποβλήτων, περιβαλλοντικών επιδράσεων και κινδύνων. Εφαρμογή της διαδικασίας αυτής στην καθημερινή ερευνητική και παραγωγική δραστηριότητα της χημικής βιομηχανίας αποτελεί το άλφα και το ωμέγα στην προσπάθεια αναβάθμισης του περιβάλλοντος και ίσως βοηθήσει να γίνει ευρύτερα αποδεκτός ο όρος **Βιομηχανική Οικολογία** που εμφανίστηκε τα τελευταία χρόνια.

Ήδη πολλές βιομηχανικές μονάδες έχουν οδηγηθεί σε αναθεώρηση τόσο της γενικότερης πολιτικής τους όσο και των πρακτικών λειτουργίας τους, υιοθετώντας πιο οικολογικά σενάρια στα πεδία δραστηριότητας τους. Σαν στόχους θέτουν πλέον:

- Την οικονομική τους ανάπτυξη.
- Την επίτευξη καλών σχέσεων με τους απασχολούμενους σ' αυτές όπως επίσης και με το κοινωνικό τους περιβάλλον.
- Τη μείωση της κατανάλωσης των μη ανανεώσιμων πηγών πρώτων υλών και ενέργειας και την προστασία του περιβάλλοντος, τοπικού και παγκόσμιου.

Οι τρεις αυτοί φιλόδοξοι στόχοι που μέχρι πρότινος θεωρούνταν πρακτικά ασύμβατοι αποτελούν πλέον το γνωστό ως τον τριπλό ρεαλιστικό στόχο (triple bottom line) της χημικής βιομηχανίας.

## 1.10 Πράσινο κόντρα στο παλιό

Αναφέρθηκε ήδη παραπάνω ότι είναι προϋπόθεση για τη βιώσιμη ανάπτυξη οι αλλαγές που θα συντελεστούν να αγγίζουν όλα τα επίπεδα δραστηριότητας της χημικής βιομηχανίας. Στη λογική αυτή παρατίθενται στη συνέχεια τα στάδια μιας τυπικής βιομηχανικής διεργασίας παραγωγής χημικών προϊόντων του εικοστού αιώνα και μια αντίστοιχη πράσινη προσέγγιση.

- Σχεδιασμός προϊόντων που καλύπτουν συγκεκριμένες ανάγκες χωρίς να λαμβάνονται υπ' όψη οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη χρήση τους αλλά και μετά απ' αυτή.

*Σχεδιασμός προϊόντων που έχουν ελάχιστη επίδραση στο περιβάλλον (μη τοξικά, με μικρό χρόνο ζωής, βιοαποικοδομήσιμα)*

- Κάλυψη ενεργειακών αναγκών κυρίως από ορυκτά καύσιμα  
*Χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και όπου είναι δυνατόν πραγματοποίηση των διεργασιών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και κάτω από ατμοσφαιρική πίεση.*

- Πρώτη ύλη προερχόμενη από το πετρέλαιο.

*Πρώτη ύλη προερχόμενη από ανανεώσιμες πηγές.*

- Χρήση κατάλληλου διαλύτη για την πρώτη ύλη.

*Αποφυγή χρήσης διαλυτών ή χρήση ανακυκλώσιμων μη τοξικών διαλυτών.*

- Διεργασίες πολλών σταδίων με παραγωγή ενδιάμεσων χημικών.

*Αντιδράσεις που ολοκληρώνονται σε λίγα στάδια, με τη βοήθεια μικρών ποσοτήτων καταλυτών, μεγάλης διάρκειας ζωής.*



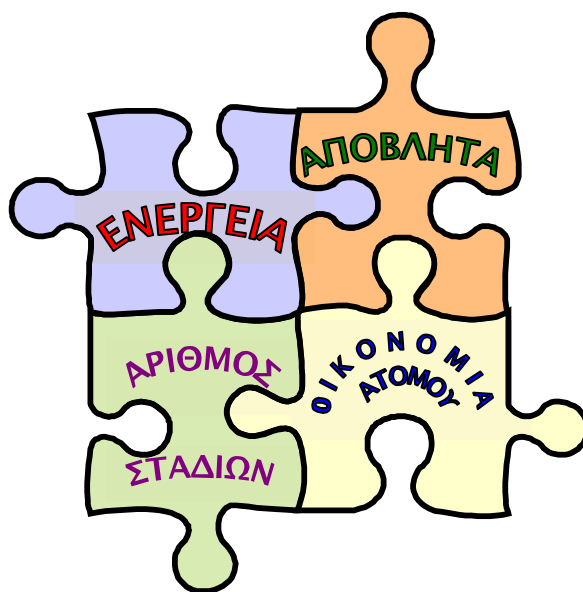
- Απομάκρυνση αποβλήτων και μη χρησιμοποιηθέντων αντιδραστηρίων.

*Διεργασίες που ενσωματώνουν στο τελικό προϊόν το μεγαλύτερο δυνατό ποσοστό των χρησιμοποιούμενων υλικών.*

- Μεταφορά και αποθήκευση προϊόντος για μεγάλο χρονικό διάστημα, συνήθως μακριά από τον τόπο παραγωγής του.

*Παραγωγή αναγκαίας ποσότητας προϊόντος σε εγκαταστάσεις όσο το δυνατό πιο κοντά στον τόπο κατανάλωσης.*

Κλείνοντας την ενότητα αυτή θα ήταν χρήσιμο να επισημάνουμε ότι καθένα από τα στάδια μιας βιομηχανικής διεργασίας επηρεάζει και επηρεάζεται ταυτόχρονα από τα υπόλοιπα στάδια με άμεσο και σαφή συνήθως τρόπο. Μεγάλος αριθμός π.χ ενδιάμεσων αντιδράσεων από την πρώτη ύλη στο τελικό προϊόν έχει τις περισσότερες φορές σαν αποτέλεσμα την μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας, πιο πολλά απόβλητα κ.ο.κ. Στο επόμενο κεφάλαιο θα γίνει μια προσέγγιση της αποδοτικότητας των χημικών αντιδράσεων τόσο σε εργαστηριακό όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο με βάση την οικονομία ατόμων και παράλληλα θα επιχειρηθεί μια πρώτη επαφή με τον τρόπο που η οικονομία ατόμων αλληλεπιδρά με τους υπόλοιπους παράγοντες.



# ΑΠΑ ΜΑΘΗΜΑΤΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑΣ

## οικονομία ατόμου

Παράγοντας Ε

Χρήση ατόμου

Υπόδοση

ΑΠΟΔΟΤΙΚΟΤΗΤΑ

Εκλεκτικότητα

Βιώσιμη Ανάπτυξη

Πράσινη Χημεία

Οικολογική Βιομηχανία

## 2. Αποδοτικότητα αντίδρασης (efficiency of a reaction)

### Εισαγωγή

Η ύπαρξη και το μέλλον της χημικής βιομηχανίας, από τις πρώτες μέρες της εμφάνισής της, υπήρξαν άρρηκτα συνδεδεμένα με την ερευνητική δραστηριότητα των χημικών. Οι χημικοί έχουν επωμισθεί την ευθύνη να ανακαλύπτουν, να προτείνουν και να εφαρμόζουν στην παραγωγική διαδικασία μεθόδους, που αφ' ενός μεν, θα ανταποκρίνονται στις ποιοτικές προδιαγραφές των εκάστοτε προϊόντων και αφ' ετέρου, θα μπορούν να καλύπτουν τις διαρκώς αυξανόμενες καταναλωτικές ανάγκες. Η έρευνα λοιπόν θεωρείται αναπόσπαστο κομμάτι του βιομηχανικού γίνεσθαι, αφού μέσω αυτής μπορεί να επιτευχθεί η επιλογή εκείνης της μεθόδου, που θα οδηγήσει στη βελτίωση των παραγόμενων αγαθών και στη μεγιστοποίηση των οικονομικών κερδών.

Από νωρίς επομένως οι χημικοί όφειλαν να βρουν τρόπους μέτρησης της ποσοτικής απόδοσης ή αποδοτικότητας μιας αντίδρασης. Η μεγάλη αποδοτικότητα μιας αντίδρασης, σε συνδυασμό βέβαια και με άλλους παράγοντες, όπως η ταχύτητα της διαδικασίας, οι ανάγκες της αγοράς και το κόστος παραγωγής (πάγιες δαπάνες, κόστος πρώτων υλών, ενεργειακές ανάγκες κτλ) υπήρξαν για πολλές δεκαετίες οι σημαντικότεροι παράμετροι για την επιλογή μιας βιομηχανικής διεργασίας. Μόνο τα τελευταία χρόνια, εξ' αιτίας της συσσώρευσης πληθώρας περιβαλλοντικών προβλημάτων και της διαρκώς διογκούμενης κοινωνικής πίεσης, παράγοντες σχετικοί με την προστασία του περιβάλλοντος και τη δυνατότητα ανανέωσης των πρώτων υλών και των ενεργειακών πηγών, άρχισαν δειλά δειλά να θεωρούνται επίσης σημαντικοί και να παίρνονται υπ' όψη κατά το βιομηχανικό σχεδιασμό.

Παραδοσιακά λοιπόν ως κριτήριο της αποδοτικότητας μιας αντίδρασης χρησιμοποιείται η έννοια της εκατοστιαίας της απόδοσης. Σχετικές έννοιες επίσης, που με τον ένα ή άλλο τρόπο καθορίζουν την αποδοτικότητα μιας αντίδρασης, όπως είναι η εκλεκτικότητα, καθώς και οι πιο σύγχρονες, όπως ο παράγοντας E, η χρήση ατόμων, θα παρουσιασθούν εν συντομία παρακάτω. Θα γίνει επίσης μια εκτεταμένη αναφορά, στην πράσινη προσέγγιση του θέματος της αποδοτικότητας μιας αντίδρασης, με βάση την έννοια της οικονομίας ατόμου.

## 2.1 Απόδοση αντίδρασης (yield of a reaction)

Πολλές φορές η ποσότητα του προϊόντος που παράγεται από μια αντίδραση, στο εργαστήριο ή στη βιομηχανία, είναι μικρότερη από αυτή που υπολογίζεται από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης με βάση τις ποσότητες των αντιδρώντων που χρησιμοποιήθηκαν. Αυτό μπορεί να οφείλεται σ' έναν από τους παρακάτω λόγους:

- Η αντίδραση είναι αμφίδρομη και ολοκληρώνεται, με την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας, χωρίς να καταναλωθεί ολόκληρη η ποσότητα των αντιδρώντων σωμάτων. Αμφίδρομες είναι πολλές μοριακές αντιδράσεις των ανόργανων κυρίως αλλά και των οργανικών ενώσεων (π.χ η σύνθεση του υδροϊωδίου, η εστεροποίηση κτλ).
- Η αντίδραση είναι πολύπλευρη, δηλαδή παράλληλα με την κύρια, γίνονται και άλλες αντιδράσεις σε μικρότερο βαθμό που οδηγούν στην παραγωγή διαφορετικών, από τα επιδιωκόμενα, προϊόντων (π.χ οι οξειδώσεις).
- Υπάρχουν απώλειες κατά την επεξεργασία των πρώτων υλών καθώς και κατά τη διαδικασία καθαρισμού και απομόνωσης του προϊόντος.

Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις η απόδοση της αντίδρασης είναι μικρότερη από 100% αφού η απόδοση προκύπτει από σύγκριση της

μεγίστης δυνατής (θεωρητικής) και της πραγματικής απομ ονωθείσας ποσότητας του προϊόντος.

Για διάφορους πρακτικούς λόγους που έχουν σχέση, με το κόστος των πρώτων υλών, το ρυθμό παραγωγής, τη θέση ισορροπίας, τις παράπλευρες αντιδράσεις κτλ οι οργανικές κυρίως αντιδράσεις συνήθως διεξάγονται με τη χρησιμοποίηση μη στοιχειομετρικών ποσοτήτων των αντιδρώντων.

*Ως στοιχειομετρικές χαρακτηρίζονται οι ποσότητες των σωμάτων, που συμμετέχουν σε μια αντίδραση, όταν βρίσκονται υπό στοιχειομετρική αναλογία. Δηλαδή, όταν η αναλογία των moles των ενώσεων αυτών είναι ίδια με την αναλογία των συντελεστών των σωμάτων στην εξίσωση που περιγράφει τη χημική αντίδραση.*

Όταν τα αντιδρώντα δε βρίσκονται σε στοιχειομετρική αναλογία, έχουμε το ένα από αυτά, που ονομάζεται περιοριστικό αντιδραστήριο (limiting reagent), να βρίσκεται σε έλλειμμα και τουλάχιστον ένα σε περίσσεια. Η ποσότητα του αντιδραστηρίου που βρίσκεται σε έλλειμμα είναι σε σχέση με τις ποσότητες των άλλων αντιδραστηρίων μικρότερη από αυτή που προβλέπεται από τη στοιχειομετρική αναλογία. Η ποσότητα λοιπόν του αντιδραστηρίου αυτού θα μπορούσε θεωρητικά να αντιδράσει όλη και συνεπώς είναι αυτή που καθορίζει τη θεωρητική απόδοση ή ποσότητα του προϊόντος (theoretical amount or yield).

## Ορισμός

*Εκατοστιαία απόδοση μιας αντίδρασεως ονομάζεται ο λόγος της πραγματικής προς τη θεωρητική απόδοση ή ποσότητα (μάζα ή moles) του προϊόντος επί εκατό.*

Δηλαδή:

$$\% \text{ απόδοση (\% yield)} = \frac{\text{πραγματική ποσότητα προϊόντος}}{\text{θεωρητική ποσότητα προϊόντος}} \times 100$$

όπου:

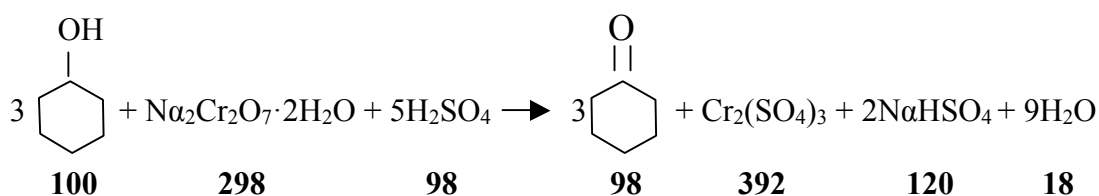
Θεωρητική απόδοση ή ποσότητα είναι η ποσότητα του προϊόντος που θα σχηματιζόταν αν η ποσότητα του περιοριστικού αντιδραστηρίου αντιδρούσε πλήρως.

## Εφαρμογή

Για την καλύτερη κατανόηση της έννοιας της απόδοσης μιας αντίδρασης θα μελετήσουμε την αντίδραση παρασκευής της κυκλοεξανόνης κατά την οξείδωση της κυκλοεξανόλης με το διχρωμικό νάτριο  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ένυδρο άλας) σύμφωνα με την παρακάτω ισοσταθμισμένη χημική εξίσωση 1.

Δίνονται επίσης οι σχετικές μοριακές μάζες των αντιδραστηρίων.

### Εξίσωση 1



Ένα τυπικό μίγμα των αντιδρώντων περιέχει 20g (0.20mol) κυκλοεξανόλης, 21g (0.07mol) ένυδρου διχρωμικού νατρίου και 20mL (37g, 0.38mol) θεικού οξέος και οδηγεί στην απομόνωση τελικώς 15g (0.153mol) κυκλοεξανόνης.

### Έλεγχος περίσσειας

Έστω ότι η κυκλοεξανόλη είναι το αντιδρών που βρίσκεται σε έλλειμμα. Με βάση τη στοιχειομετρική αναλογία 3:1:5 των αντιδρώντων, υπολογίζεται ότι τα 0.20mol της κυκλοεξανόλης, χρειάζονται για να αντιδράσουν  $0.2 \times 1/3 = 0.06\text{mol}$  ένυδρου διχρωμικού νατρίου και  $0.2 \times 5/3 = 0.33\text{mol}$  θεικού οξέος, ποσότητες μικρότερες από αυτές που περιέχονται στο αρχικό μίγμα. Άρα η ποσότητα της κυκλοεξανόλης μπορεί

θεωρητικά να αντιδράσει πλήρως και συνεπώς αυτή είναι το περιοριστικό αντιδραστήριο.

### Υπολογισμός της θεωρητικής απόδοσης

Θεωρητική απόδοση είναι η ποσότητα της κυκλοεξανόνης που θα σχηματιζόταν αν η ποσότητα (0.20mol) της κυκλοεξανόλης αντιδρούσε πλήρως. Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης υπολογίζεται:

$$\text{Θεωρητική ποσότητα κυκλοεξανόνης} = 0.2 \times 3/3 = 0.2\text{mol} \text{ ή } 0.2 \times 98 = 19.6\text{g}$$

### Υπολογισμός της απόδοσης

Η μέγιστη λοιπόν ποσότητα της κυκλοεξανόνης που μπορεί να παραχθεί είναι 19.6g (απόδοση 100%). Στην εργαστηριακή όμως πράξη απομονώνονται μόνο 15g (0.15mol) κυκλοεξανόνης οπότε η % απόδοση της παραπάνω αντίδρασης είναι 76.5%.

$$\% \text{ απόδοση (\% yield)} = \frac{\text{πραγματική απόδοση προϊόντος}}{\text{θεωρητική απόδοση προϊόντος}} \times 100$$

$$\begin{aligned} & \frac{\text{πραγματική απόδοση κυκλοεξανόνης}}{\text{θεωρητική απόδοση κυκλοεξανόνης}} \times 100 \\ & = \frac{15}{19.6} \times 100 \\ & = 76.5\% \end{aligned}$$

Η % απόδοση μιας οργανικής αντίδρασης θεωρείται ως εξαιρετική αν είναι μεγαλύτερη από 90%, μέτρια αν κυμαίνεται μεταξύ 20% -90% και χαμηλή αν είναι μικρότερη από 20%. Η απόδοση συνεπώς που υπολογίστηκε θεωρείται σε γενικές γραμμές αρκετά καλή και μπορεί μάλιστα να βελτιωθεί σε σημαντικό βαθμό επειδή ένα μέρος της ποσότητας (0.20-0.15=0.05mol ή 0.05 x 100 = 5g) της κυκλοεξανόλης που δεν αντέδρασε, είναι δυνατόν να ανακτηθεί. Στη συγκεκριμένη οξείδωση

4g της κυκλοεξανόλης μπορούν να ανακτηθούν και να ξαναχρησιμοποιηθούν. Σ' αυτήν την περίπτωση η ποσότητα της κυκλοεξανόλης που χρησιμοποιείται τελικά είναι  $20-4=16\text{g}$  ή  $16/100=0.16\text{mol}$ , που δίνει με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης επίσης  $0.16\text{mol}$  ή  $0.16 \times 98=15.7\text{g}$  θεωρητικής ποσότητας κυκλοεξανόλης.

## Ορισμός

$$\% \text{ απόδοση με βάση την πρώτη ύλη που καταναλώνεται} = 100 \times \frac{\text{πραγματική απόδοση προϊόντος}}{\text{θεωρητική απόδοση προϊόντος με βάση την ποσότητα της πρώτης ύλης που καταναλώνεται}}$$

Έτσι η % απόδοση της αντίδρασης, υπολογιζόμενη με βάση την ποσότητα της πρώτης ύλης που καταναλώθηκε, αυξάνεται στο 96%.

$$\% \text{ απόδοση} = 15/15.7 \times 100 = 96\%.$$

Η απόδοση αυτή μπορεί να θεωρείται ιδιαίτερα ικανοποιητική σε μια βιομηχανική διεργασία.

## 2.2 Οικονομία ατόμου

Η παραπάνω ανάλυση της αποδοτικότητας μιας αντίδρασης, με βάση την απόδοση της, δίνει μια σαφή απάντηση στο ερώτημα "πόση ποσότητα κυκλοεξανόλης μπορεί να παρασκευασθεί από ορισμένη ποσότητα αντιδρώντων;". Δεν γίνεται όμως καμία αναφορά στο τι ακριβώς απέγιναν οι υπόλοιπες ποσότητες των αντιδρώντων που χρησιμοποιήθηκαν.

Η συνολική μάζα των αντιδρώντων που πήρε μέρος στην αντίδραση ήταν 78g (20g κυκλοεξανόλης + 21g ένυδρου διχρωμικού νατρίου + 37g θειικού οξέος). Η μέγιστη ποσότητα κυκλοεξανόλης (απόδοση 100%) που θα μπορούσε να παραχθεί ήταν 0.20mol ή 19.6g. Υπάρχουν συνεπώς  $78 - 19.6 = 58.4\text{g}$  των αντιδρώντων που τελικά δεν χρησιμοποιήθηκαν για την



παραγωγή του επιδιωκόμενου προϊόντος. Λογικά μπορεί κάποιος να συμπεράνει ότι αυτά τα 58.4g μετατράπηκαν σε παραπροϊόντα, δηλαδή  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{NaHSO}_4$  και  $\text{H}_2\text{O}$ . Τα παραπροϊόντα πολλές φορές είναι ουσίες ακατάλληλες προς χρήση, μη ανακυκλώσιμες και τοξικές. Αποτελούν λοιπόν ένα επιπλέον πρόβλημα για τη χημική βιομηχανία που συνήθως «λύνεται» με την αποθήκευση τους σε κάποιο χώρο ή με τη διοχέτευση τους στο εγγύς φυσικό περιβάλλον. Αυτό μπορεί να γίνει είτε απ' ευθείας, είτε αφού πρώτα υποστούν κάποια επεξεργασία. Σε κάθε περίπτωση όμως η περιβαλλοντική επιβάρυνση είναι δεδομένη.

Στην καλύτερη επομένως περίπτωση, (αυτή δηλαδή της θεωρητικής απόδοσης) μόνο το 25.1% ( $19.6\text{g}/78\text{g} \times 100$ ) της αρχικής μάζας των αντιδρώντων είναι δυνατόν να μετατραπεί στο επιθυμητό προϊόν, ενώ το υπόλοιπο 75% περίπου, κυριολεκτικά πετιέται.. Στην εφαρμογή μας όμως που η % απόδοση σε κυκλοεξανόνη είναι 76.5% το ποσοστό της μάζας των αντιδρώντων που στην ουσία αξιοποιείται πέφτει ακόμη πιο χαμηλά στο 19.2% ( $0.765 \times 19.6\text{g}/78\text{g} \times 100$ ).

Το ερώτημα που γεννιέται μετά από αυτή την θεώρηση, είναι πόσο ικανοποιημένος μπορεί να αισθάνεται ένας χημικός από μια τέτοια διαχείριση των πρώτων υλών;

Διαπιστώνει κανείς τελικά ότι η % απόδοση μιας αντίδρασης δεν επαρκεί για να δείξει πόσο αποδοτικά έχουν χρησιμοποιηθεί οι ποσότητες των αντιδρώντων για την παραγωγή του κύριου προϊόντος και συνεπώς ούτε πόσο δραστικά έχουν μειωθεί τα απόβλητα.

Σε μια προσπάθεια λοιπόν καλλιέργειας της επίγνωσης του γεγονότος ότι ορισμένα μόνο άτομα από τα αντιδρώντα σώματα καταλήγουν στα προϊόντα της αντίδρασης ενώ τα υπόλοιπα σπαταλιούνται ο **Barry Trost**, καθηγητής στο Πανεπιστήμιο του Stanford, ανέπτυξε το 1991, την έννοια της **οικονομίας ατόμου** (atom economy).



Για την εισαγωγή και ανάπτυξη της έννοιας της οικονομίας ατόμου, που σχετίζεται άμεσα με τις δυο πρώτες αρχές της Πράσινης Χημείας, ο Barry Trost τιμήθηκε το 1998 με το Presidential Green Chemistry Challenge Award. Το ετήσιο αυτό βραβείο έχει καθιερωθεί το 1997 από την Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας (Environmental Protection Agency- EPA) των ΗΠΑ και απονέμεται σε ιδιώτες, φορείς, ή βιομηχανίες που συμβάλουν στην προώθηση «πράσινων»

**Barry Trost** λύσεων σε προβλήματα που σχετίζονται με τη χημική βιομηχανία. Η έννοια της οικονομίας ατόμου διατυπώθηκε για πρώτη φορά από το B. Trost το 1973, χωρίς να υιοθετηθεί όμως ούτε από την ακαδημαϊκή κοινότητα ούτε και από τη βιομηχανία. Αρκετοί στη βιομηχανία όμως εφαρμόζαν την αρχή χωρίς να το εκφράζουν κατηγορηματικά. Άλλοι πάλι δεν λάμβαναν υπ' όψιν τους την αρχή εφ' όσον δεν φαινόταν να έχει οικονομικές συνέπειες.

## Ορισμός

Η οικονομία ατόμου είναι μια έννοια που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ποσότητας των ατόμων, όλων των αντιδρώντων, που ενσωματώνεται στο επιθυμητό προϊόν. Ο Barry Trost όρισε την οικονομία ατόμου ως το πηλίκο της μάζας των ατόμων που ενσωματώνεται στο επιθυμητό προϊόν προς τη συνολική μάζα των ατόμων όλων των αντιδρώντων. Στην πράξη χρησιμοποιείται η εκατοστιαία οικονομία ατόμου που προκύπτει από το γινόμενο του παραπάνω πηλίκου με το εκατό.

Δηλαδή:

$$\% \text{ οικονομία ατόμων (\% atom economy)} = \frac{\text{μάζα ατόμων στο επιθυμητό προϊόν}}{\text{μάζα ατόμων σ' όλα τα αντιδρώντα}} \times 100$$

Ένας ισοδύναμος με τον παραπάνω ορισμό είναι και ο εξής:

$$\% \text{ οικονομία ατόμων (\% atom economy)} = \frac{\text{μάζα επιθυμητού προϊόντος}}{\text{μάζα όλων των αντιδρώντων}} \times 100$$

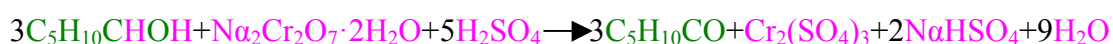
Ο υπολογισμός της % οικονομίας ατόμου:

- A. Δεν προϋποθέτει την πραγματοποίηση της αντίδρασης.
- B. Δεν απαιτεί τη γνώση των πραγματικών ποσοτήτων των αντιδρώντων.
- Γ. Έχει ως προϋποθέσεις:
  - α. την 100% απόδοση της αντίδρασης.
  - β. οι ποσότητες των αντιδρώντων να βρίσκονται υπό στοιχειομετρική αναλογία.
- Δ. Στηρίζεται στη στοιχειομετρία της αντίδρασης.

### **Εφαρμογή: Υπολογισμός της % οικονομίας ατόμου κατά την παρασκευή της κυκλοεξανόνης.**

Η οξείδωση της κυκλοεξανόλης σε κυκλοεξανόνη μπορεί τώρα να επανεξετασθεί υπό το πρίσμα της έννοιας της οικονομίας ατόμου. Σε όλες τις επόμενες εφαρμογές για τον ευκολότερο εντοπισμό των ατόμων που ενσωματώνονται στο τελικό προϊόν και συνεπώς συνεισφέρουν με θετικό τρόπο στην οικονομία ατόμων της αντίδρασης, αυτά θα εμφανίζονται με πράσινο χρώμα. Με πράσινο χρώμα θα εμφανίζονται επίσης οι ποσότητες των ατόμων αυτών. Αντίθετα για τα άτομα και τις ποσότητες τους που καταλήγουν τελικά σε παραπροϊόντα και επομένως συντελούν στη μείωση της οικονομίας ατόμου της αντίδρασης, θα χρησιμοποιείται το κόκκινο χρώμα. Έτσι η εξίσωση 1 παίρνει την παρακάτω χρωματικά κωδικοποιημένη μορφή:

### **Εξίσωση 2**



Με βάση την εξίσωση 2 και θεωρώντας ότι ισχύουν οι προϋποθέσεις που αναφέρθηκαν, μπορεί να κατασκευαστεί ο παρακάτω πίνακας.

**Πίνακας 1: Οικονομία ατόμου** της αντίδρασης οξείδωσης της κυκλοεξανόλης σε κυκλοεξανόνη.

	$C_6H_{11}OH$	$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$	$H_2SO_4$	Σύνολο
Moles	3	1	5	
Άτομα που χρησιμοποιήθηκαν/ $N_A$	$3 \times (6C, 10H, 1O)$	—	—	$3 \times (6C, 10H, 1O)$
Μάζα ατόμων που χρησιμοποιήθηκαν/g	$3 \times (6 \times 12 + 10 \times 1 + 1 \times 16) = 294$	—	—	$3 \times (6 \times 12 + 10 \times 1 + 1 \times 16) = 294$
Άτομα που δεν χρησιμοποιήθηκαν/ $N_A$	$3 \times (2H)$	$2Na, 2Cr, 9O, 4H$	$5 \times (2H, 1S, 4O)$	$2Na, 2Cr, 29O, 5S, 20H$
Μάζα ατόμων που δε χρησιμοποιήθηκαν/g	$3 \times (2 \times 1) = 6$	$2 \times 23 + 2 \times 52 + 9 \times 16 + 4 \times 1 = 298$	$5 \times (2 \times 1 + 1 \times 32 + 4 \times 16) = 490$	$6 + 298 + 490 = 794$
Μάζα αντιδρώντων/g	$294 + 6 = 300$	298	490	$300 + 298 + 490 = 1088$

Από μια πρώτη παρατήρηση του πίνακα 1 προκύπτει ότι ολόκληρες οι ποσότητες των δύο από τα τρία αντιδρώντα (διχρωμικό νάτριο και θειικό οξύ) χρησιμοποιούνται για την παρασκευή παραπροϊόντων, γεγονός που προϋποθέτει για τη φτωχή οικονομία ατόμων της αντίδρασης. Αντίθετα από τα άτομα της κυκλοεξανόλης ( $6C, 12H, 1O$ )  $\times$  3 μόνο  $2H$  για κάθε μόριο καταλήγουν σε παραπροϊόντα. Γενικά όμως πρόκειται για μια αντίδραση με μικρή οικονομία ατόμων που υπολογίζεται στο 27%.

### Υπολογισμός της οικονομίας ατόμου

$$\begin{aligned} \% \text{ οικονομία ατόμων} &= \frac{\text{μάζα ατόμων στο επιθυμητό προϊόν}}{\text{μάζα ατόμων σ' όλα τα αντιδρώντα}} \times 100 \\ &= \frac{294}{1088} \times 100 \\ &= 27\%. \end{aligned}$$

Η τιμή αυτή δείχνει ότι μόλις 27 από κάθε 100g των αντιδρώντων χρησιμοποιούνται για τη παραγωγή της κυκλοεξανόνης, ενώ τα υπόλοιπα 73g, συμμετέχουν στο σχηματισμό ανεπιθύμητων προϊόντων.

## 2.3 Χρήση ατόμου

Ταυτόχρονα σχεδόν με τον Barry Trost, ένας άλλος χημικός, ο **Roger Sheldon**, καθηγητής στο Πανεπιστήμιο Delft, εισήγαγε μια έννοια παραπλήσια με την οικονομία ατόμου, την **χρήση ατόμου** (atom utilization). Επιδίωξη του Sheldon ήταν η δημιουργία ενός μεγέθους που θα βοηθούσε στη σύγκριση τη μάζας του επιθυμητού προϊόντος με τη συνολική μάζα των προϊόντων.

### Ορισμός

*Η εκατοστιαία χρήση ατόμου ορίσθηκε από το Sheldon ως το πηλίκο της μάζας των ατόμων που σχηματίζουν το επιθυμητό προϊόν προς τη μάζα των ατόμων όλων των προϊόντων επί εκατό.*

Επομένως:

$$\% \text{ χρήση ατόμου (\% atom utilization)} = \frac{\text{Μάζα ατόμων στο επιθυμητό προϊόν}}{\text{Μάζα ατόμων σ' όλα τα προϊόντα}} \times 100$$

Σε μια χημική αντίδραση επειδή ισχύει η αρχή διατήρησης της μάζας, η μάζα των ατόμων σ' όλα τα προϊόντα είναι ίση με τη μάζα των ατόμων σ' όλα τα αντιδρώντα. Συνεπώς οι ορισμοί της οικονομίας ατόμων και της χρήσης ατόμων στην ουσία ταυτίζονται. Επειδή όμως είναι συχνά δύσκολο να προσδιορίσουμε την ακριβή ταυτότητα όλων των παραπροϊόντων, επικράτησε τελικά η χρήση της έννοιας της οικονομίας ατόμου.

## 2.4 Πειραματική Οικονομία Ατόμου (ΠΟΑ)

Στη μελέτη της έννοιας της οικονομίας ατόμων της αντίδρασης, που περιγράφεται από την εξίσωση 2, θεωρήσαμε ότι οι ποσότητες των

αντιδρώντων βρισκόταν σε στοιχειομετρική αναλογία 3:1:5. Στην πραγματικότητα όμως οι ποσότητες των αντιδρώντων (0.20mol κυκλοεξανόλης, 0.07mol ένυδρου διχρωμικού νατρίου και 0,38mol θεικού οξέος), που χρησιμοποιούνται είναι σε διαφορετική αναλογία ( $0.20:0.07:0.38 = 2.8:1:5.4$ ) από τη στοιχειομετρική (3:1:5), αφού όπως έχει δειχθεί προηγουμένως το ένυδρο διχρωμικό νάτριο και το θεικό οξύ βρίσκονται σε περίσσεια. Το γεγονός ότι η κυκλοεξάνολη είναι το περιοριστικό αντιδραστήριο προκύπτει και από τη σύγκριση της στοιχειομετρικής με την πραγματική αναλογία.

Θεωρώντας εκ νέου την απόδοση της αντίδρασης ίση με 100%, είναι δυνατόν να κατασκευαστεί ένας πίνακας παρόμοιος με τον πίνακα 1, που θα περιέχει τις πραγματικές (πειραματικές) ποσότητες των αντιδρώντων. Η ουσιαστική διαφορά ανάμεσα στους πίνακες 1 και 2, είναι ότι στον πίνακα 2 καταγράφεται και η περίσσεια της ποσότητας κάθε αντιδρώντος.

**Πίνακας 2: Πειραματική οικονομία ατόμων** της αντίδρασης οξείδωσης της κυκλοεξανόλης σε κυκλοεξανόνη.

	$C_6H_{12}O$	$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$	$H_2SO_4$	Σύνολο
Moles	0.20	0.07	0.38	
Άτομα που χρησιμοποιήθηκαν/ $N_A$	$0.20 \times (6C, 10H, 1O)$	—	—	$0.20 \times (6C, 10H, 1O)$
Μάζα ατόμων που χρησιμοποιήθηκαν/g	$0.20 \times (6 \times 12 + 10 \times 1 + 1 \times 16) = 19.6$	—	—	$0.20 \times (6 \times 12 + 10 \times 1 + 1 \times 16) = 19.6$
Άτομα που δεν χρησιμοποιήθηκαν/ $N_A$	$0.20 \times (2H)$	$0.07 \times (2Na, 2Cr, 9O, 4H)$	$0.38 \times (2H, 1S, 4O)$	$0.14Na, 0.14Cr, 2.15O, 0.38S, 1.44H$
Μάζα ατόμων που δε χρησιμοποιήθηκαν/g	$0.20 \times (2 \times 1) = 0.4$	$0.07 \times (2 \times 23 + 2 \times 52 + 9 \times 16 + 4 \times 1) = 21$	$0.38 \times (2 \times 1 + 1 \times 32 + 4 \times 16) = 37$	$0.4 + 21 + 37 = 58.4$
Μάζα αντιδρώντων/g	$19.6 + 0.4 = 20$	21	37	$20 + 21 = 78$

Με βάση τα πειραματικά στοιχεία του πίνακα 2, μπορούμε να υπολογίσουμε τη τιμή ενός καινούργιου μεγέθους με ιδιαίτερη πρακτική σημασία, την **Πειραματική Οικονομία Ατόμου** (Experimental Atom Economy).

## Ορισμός

*Ως εκατοστιαία πειραματική οικονομία ατόμων (%ΠΟΑ) έχει οριστεί ο λόγος της μάζας των αντιδρώντων που αναμένεται να ενσωματωθεί στο κύριο προϊόν προς τη συνολική πραγματική μάζα όλων των αντιδρώντων επί εκατό.*

Επομένως:

$$\% \text{ Πειραματική Οικονομία Ατόμου} = \frac{\text{Μάζα αντιδρώντων που ενσωματώνεται στο κύριο προϊόν}}{\text{Συνολική πειραματική μάζα των αντιδρώντων}} \times 100$$

Ισοδύναμα, αφού η απόδοση της αντίδρασης θεωρείται 100%, στη θέση της μάζας των αντιδρώντων που αναμένεται να ενσωματωθεί στο κύριο προϊόν, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η θεωρητική μάζα του κύριου προϊόντος.

$$\% \text{ Πειραματική Οικονομία Ατόμου} = \frac{\text{Θεωρητική μάζα προϊόντος}}{\text{Συνολική πειραματική μάζα των αντιδρώντων}} \times 100$$

## Υπολογισμός της % ΠΟΑ

$$\% (\text{ΠΟΑ}) = \frac{\text{Μάζα αντιδρώντων που ενσωματώνεται στο κύριο προϊόν}}{\text{Συνολική πειραματική μάζα των αντιδρώντων}} \times 100$$

$$= \frac{\text{θεωρητική ποσότητα προϊόντος}}{\text{Συνολική πειραματική μάζα των αντιδρώντων}} \times 100$$

$$= \frac{19.6 \text{ g}}{78 \text{ g}} \times 100$$

$$= 25.1\%$$

Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει ότι η μέγιστη ποσότητα των αντιδρώντων, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή του επιθυμητού προϊόντος (κυκλοεξανόλη), είναι μόλις το ένα τέταρτο της συνολικής τους

ποσότητας. Στο ίδιο ακριβώς συμπέρασμα είχαμε καταλήξει στην ενότητα για την οικονομία ατόμου, με έναν όχι τόσο τυπικό τρόπο. Η διαδικασία με βάση την έννοια της πειραματικής οικονομίας ατόμου πλεονεκτεί αφού καταδεικνύει με σαφή τρόπο ότι αντιδρώντα που βρίσκονται σε περίσσεια «ευθύνονται» σε μεγάλο βαθμό για τη χαμηλή οικονομία ατόμου μιας αντίδρασης.

## 2.5 % Απόδοση x Πειραματική Οικονομία Ατόμου

Από τη μέχρι τώρα μελέτη τόσο της οικονομίας ατόμου όσο και της πειραματικής οικονομίας ατόμου μιας αντίδρασης, φαίνεται ότι για τον υπολογισμό των μεγεθών αυτών, δεν είναι απαραίτητο να πραγματοποιηθεί η αντίδραση είτε σε εργαστηριακή είτε σε βιομηχανική κλίμακα. Ο υπολογισμός της οικονομίας ατόμου μπορεί να γίνει με βάση τη χημική εξίσωση της αντίδρασης και θεωρώντας % απόδοση ίση με 100% ενώ για τον υπολογισμό της πειραματικής οικονομίας ατόμου χρειάζεται επιπλέον η γνώση των ποσοτήτων των αντιδρώντων. Αντίθετα για τον υπολογισμό της % απόδοσης της αντίδρασης απαιτείται η γνώση της πραγματικής παραγόμενης ποσότητας του κύριου προϊόντος. Είναι επίσης φανερό ότι ένας συνδυασμός των μεγεθών αυτών θα συνιστούσε μια πληρέστερη προ σέγγιση του θέματος της αποδοτικότητας των διαφόρων αντιδράσεων.

Τα τελευταία χρόνια έχει αρχίσει να χρησιμοποιείται ο όρος, **Εκατοστιαία Απόδοση x Πειραματική Οικονομία Ατόμων** (Percentage Yield x Experimental Atom Economy) . Με τον όρο αυτό γίνεται συσχέτιση της πραγματικής ποσότητας του προϊόντος και της συνολικής μάζας των αντιδρώντων.



## Ορισμός

*% Απόδοση x Πειραματική Οικονομία Ατόμων (%A x ΠΟΑ) ορίζεται το πηλίκο της πραγματικής ποσότητας (μάζας) του προϊόντος προς τη συνολική πειραματική μάζα των αντιδρώντων επί το εκατό.*

Αυτός προκύπτει ως εξής:

**% Απόδοση x Πειραματική Οικονομία Ατόμων =**

$$=100 \times \frac{\text{πραγματική ποσότητα προϊόντος}}{\text{θεωρητική ποσότητα προϊόντος}} \times \frac{\text{θεωρητική ποσότητα προϊόντος}}{\text{συνολική πειραματική μάζα των αντιδρώντων}}$$

η ισοδύναμα:

$$\% A \times \text{ΠΟΑ} \star \frac{\text{Πραγματική μάζα προϊόντος}}{\text{Συνολική πειραματική μάζα των αντιδρώντων}} \times 100$$

## Υπολογισμός της % A x ΠΟΑ

Για την αντίδραση λοιπόν οξείδωσης της κυκλοεξανόλης υπολογίζεται:

$$\begin{aligned} \% \text{ Απόδοση x ΠΟΑ} &= 15\text{g}/78 \times 100 \\ &= 19.2\% \end{aligned}$$

Στο ίδιο αποτέλεσμα είχαμε καταλήξει και στην ενότητα 2.2 με έναν άτυπο τρόπο, μέσω απλών συλλογισμών.

# 3. Οικονομία ατόμου στις χημικές αντιδράσεις

## 3.1 Χημικές αντιδράσεις με υψηλή οικονομία ατόμου

Κάποιες από τις πιο γνωστές κατηγορίες αντιδράσεων, λόγω του τρόπου διεξαγωγής τους, χαρακτηρίζονται από μια εγγενή υψηλή οικονομία ατόμου.

Τέτοιες είναι:

- οι αναδιατάξεις -μεταθέσεις
- οι προσθήκες (στα αλκένια - κυκλοπροσθήκες Diels – Alder κτλ)
- άλλες προσχεδιασμένες αντιδράσεις

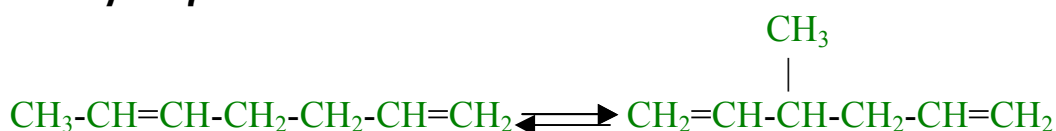
### 3.1.1 Αναδιατάξεις-Μεταθέσεις

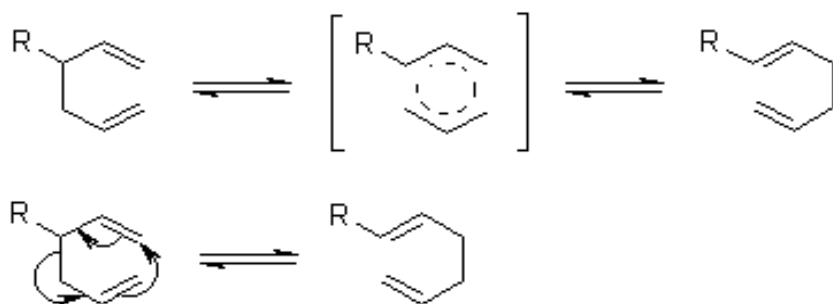
Οι αντιδράσεις αναδιάταξης περιλαμβάνουν αναδιοργάνωση των ατόμων ενός μορίου. Γενικά, εφ' όσον στο μόριο που πραγματοποιείται αναδιάταξη δεν γίνεται ταυτόχρονα απόσπαση ή υποκατάσταση ατόμων και οι ποσότητες των απαιτούμενων καταλυτών είναι μικρές και όχι στοιχειομετρικές, η οικονομία ατόμων στις αντιδράσεις αυτές είναι 100%. Συνήθως οι αναδιατάξεις είναι αντιδράσεις θερμικές ή φωτοχημικές.

➤ Μετάθεση Cope

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η μετατροπή του 1,5-επταδιενίου σε 3-μεθυλο-1,5-εξαδιένιο σύμφωνα με την αντίδραση 1.

*Αντίδραση 1*



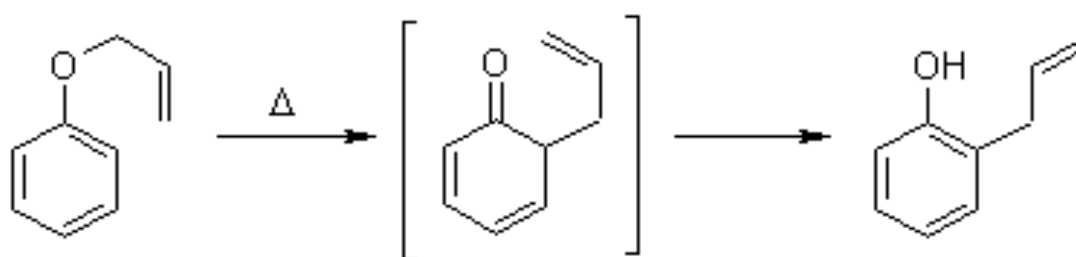


Η αντίδραση αυτή, που είναι γνωστή και ως μετάθεση Core, είναι μια αμφίδρομη αντίδραση που πραγματοποιείται πολύ εύκολα με θέρμανση. Φαίνεται καθαρά ότι η ενσωμάτωση των ατόμων του αντιδρώντος είναι πλήρης στο προϊόν, οπότε πρόκειται για μια αντίδραση με 100% οικονομία ατόμου.

#### ➤ Μετάθεση Claisen

Η αντίδραση αυτή περιλαμβάνει την αναδιάταξη ενός αλλυλοφαινυλαιθέρα προς ο-αλλυλοφαινόλη ή ενός αλλυλοβινυλαιθέρα σε ακόρεστη καρβονυλική ένωση όπως φαίνεται στα παρακάτω σχήματα.

### **Αντίδραση 2**



Αλλυλοαρυλαιθέρας

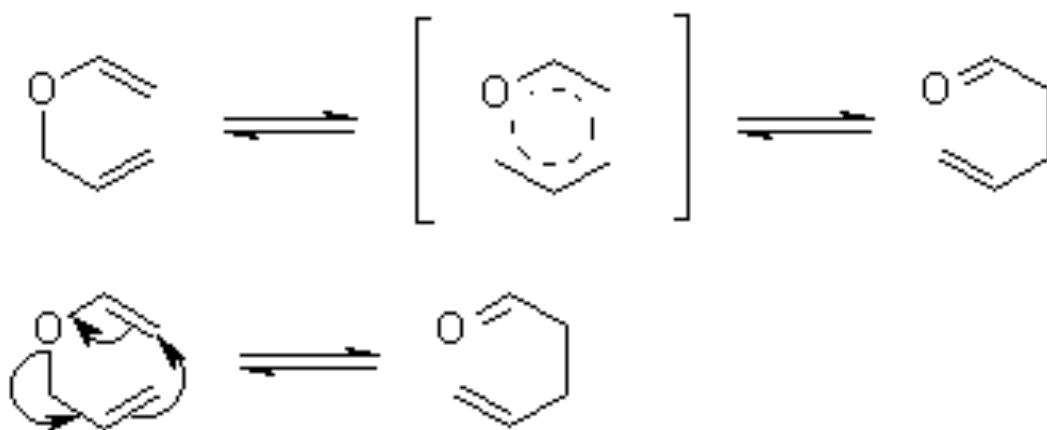
ο-Αλλυλοφαινόλη

### **Αντίδραση 3**



Αλλυλοβινυλοαιθέρας

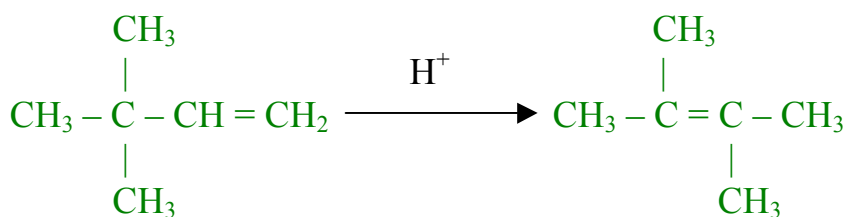
Ακόρεστη αλδεΐδη



Οι μεταθέσεις Claisen γίνονται με απλή θέρμανση και εμφανίζουν απόλυτη οικονομία ατόμου.

➤ Μια χαρακτηριστική ακόμη αντίδραση αναδιάταξης, με απόλυτη οικονομία ατόμου, είναι η μετατροπή του 3,3-διμεθυλο-1-βουτενίου σε 2,3-διμεθυλο-2-βουτένιο παρουσία οξέος ως καταλύτη σύμφωνα με την αντίδραση:

#### Αντίδραση 4

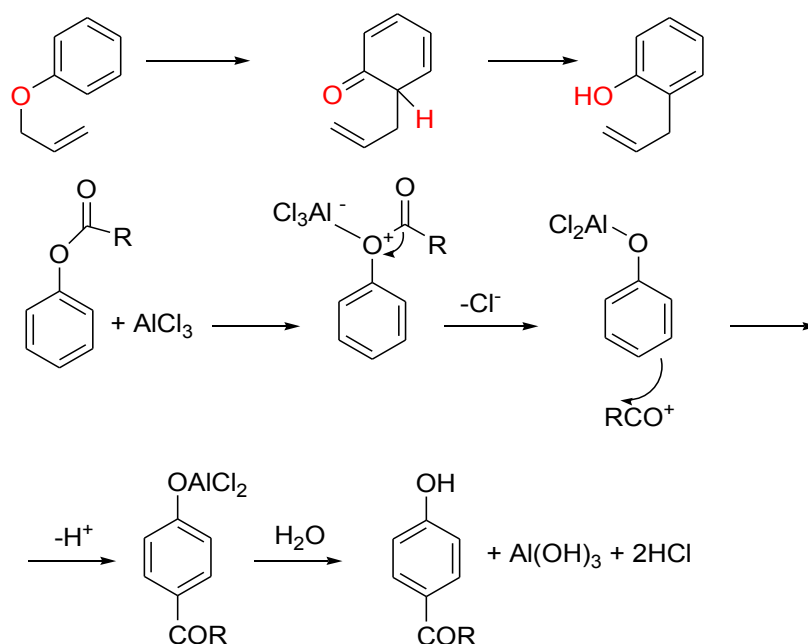


Αν και το  $\text{H}^+$  που χρησιμοποιείται στην αντίδραση δεν ενσωματώνεται στο προϊόν, επειδή χρησιμοποιείται σαν καταλύτης σε μικρή ποσότητα, δεν λαμβάνεται υπ' όψη στον υπολογισμό της οικονομίας ατόμου.

#### ➤ Αντίδραση Fries

Η αντίδραση Fries περιλαμβάνει την ανα διάταξη των φαινολικών εστέρων, με την καταλυτική παρουσία ενός οξέος κατά Lewis ( $\text{AlCl}_3$ ), που

έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή κετονών. Η αντίδραση αυτή χρησιμοποιείται αντί της απ' ευθείας ακυλίωσης για τη σύνθεση φαινολικών κετονών. Επειδή ο καταλύτης δημιουργεί σύμπλοκο με το προϊόν, απαιτείται αυτός να βρίσκεται σε στοιχειομετρική αναλογία. Υδρόλυση του συμπλόκου έχει σαν αποτέλεσμα ταυτόχρονα με την παραγωγή του προϊόντος να δημιουργούνται και αρκετά μεγάλες ποσότητες αποβλήτων σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφεται στο παρακάτω σχήμα.



### Η αναδιάταξη Fries

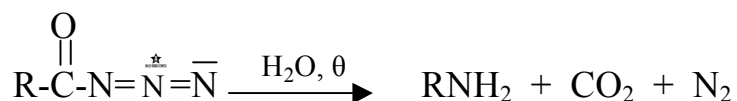
Η αναδιάταξη Fries είναι μια παραγωγική διαδικασία με σχετικά μικρή οικονομία ατόμου εξ αιτίας των παραγόμενων υδροξειδίου του αργιλίου και υδροχλωρίου. Αισθητή βελτίωση στην τιμή της οικονομίας ατόμου, επιτυγχάνεται στη φωτοχημική αναδιάταξη Fries. Σ' αυτή δημιουργούνται κατ' αρχή, με την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, ρίζες  $\text{RCO}\cdot$  και  $\text{pHO}\cdot$  και η αντίδραση προχωρεί μέσω μιας διαδικασίας ελευθέρων ριζών.

Άλλες αντιδράσεις αναδιάταξης με υψηλές τιμές οικονομίας ατόμου είναι η αντίδραση Beckmann, η μετατροπή του 1-φαινυλο-2-

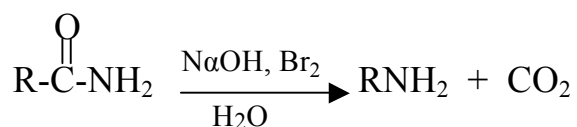
βινυλοκυκλοπροπανίου σε φαινυλοκυκλοπεντένιο καθώς και η παρασκευή αλδεϋδών και κετονών από τις διόλες.

Αντίθετα οι μεταθέσεις Curtius και Hofmann εμφανίζουν μειωμένη οικονομία ατόμου αφού και οι δύο διεξάγονται με ταυτόχρονη αποικοδόμηση της ανθρακικής αλυσίδας και συνεπώς συνοδεύονται από τη δημιουργία παραπροϊόντων.

Μετάθεση Curtius



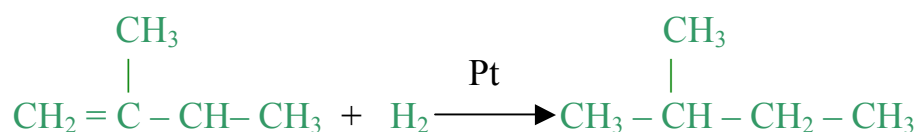
Μετάθεση Hofmann



### 3.1.2 Προσθήκες

Επειδή γενικά στις προσθήκες τα άτομα των αντιδρώντων συμμετέχουν στο σύνολο τους στη δημιουργία του προϊόντος, οι αντιδράσεις αυτές κατατάσσονται μεταξύ εκείνων με πολύ μεγάλη οικονομία ατόμου. Από περιβαλλοντικής πλευράς είναι σαφώς προτιμότερες (πάντα σε σχέση με την οικονομία ατόμου) από τις αντιδράσεις υποκατάστασης και απόσπασης. Ως παράδειγμα ας θεωρήσουμε την καταλυτική υδρογόνωση του 2-μεθυλο-1-βουτενίου προς μεθυλοβουτάνιο (αντίδραση 5).

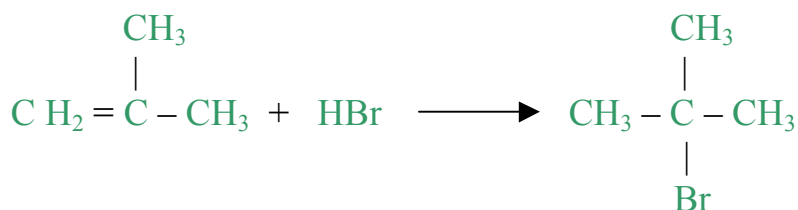
**Αντίδραση 5**



Η υδρογόνωση πραγματοποιείται με καταλύτη διοξειδίο του λευκοχρύσου (καταλύτης Adams) και εμφανίζει μια σχετικά καλή % απόδοση της τάξης του 70%. Επειδή η ποσότητα του καταλύτη που χρησιμοποιείται είναι μικρή (καταλυτική), δε λαμβάνεται υπ' όψη στον υπολογισμό της οικονομίας ατόμου. Επομένως, όπως φαίνεται και από τη χημική εξίσωση, όλα τα άτομα των αντιδρώντων συμμετέχουν στην παραγωγή του προϊόντος με αποτέλεσμα η προσθήκη αυτή να έχει 100% οικονομία ατόμου.

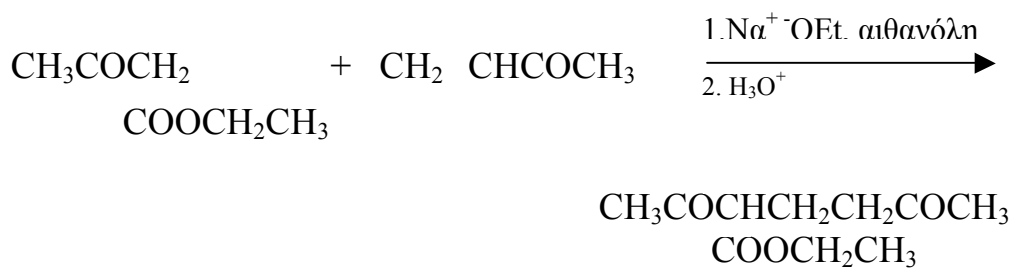
Απόλυτη οικονομία ατόμων εμφανίζουν και οι προσθήκες στα αλκένια και άλλων αντιδραστηρίων εκτός από το υδρογόνο, που πραγματοποιούνται με βάση τον κανόνα του Markovnikov. Σαν παράδειγμα αναφέρεται η προσθήκη υδροβρωμίου στο μεθυλοπροπένιο (αντίδραση 6).

### **Αντίδραση 6**

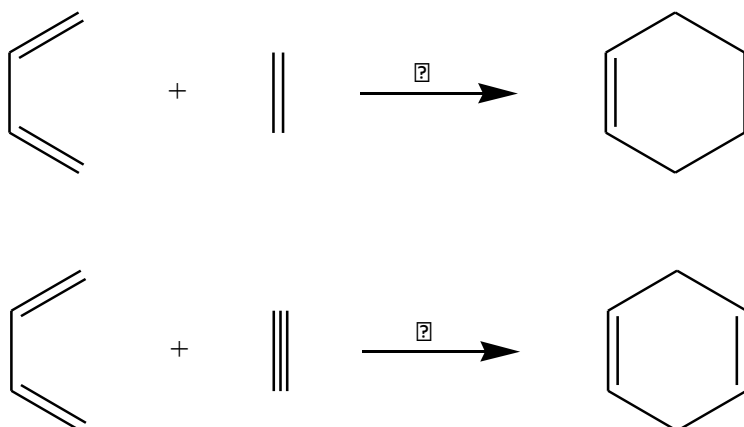


Εκτός από τις παραπάνω προσθήκες στα αλκένια είναι χαρακτηριστική, για την υψηλή οικονομία ατόμου, και η καταλυόμενη από βάση προσθήκη ενολικών ανιόντων σε συζυγιακούς διπλούς δεσμούς, γνωστή ως προσθήκη Michael. Οι αντιδράσεις Michael λαμβάνουν χώρα με την προσθήκη ενός πυρηνόφιλου ενολικού ιόντος στον άνθρακα β μιας α, β-ακόρεστης καρβονυλικής ένωσης. Η προσθήκη ενολικών ιόντων που λαμβάνονται από β-κετοεστέρες ή από μηλονικούς εστέρες, γίνεται εύκολα σε μη παρεμποδισμένες α,β-ακόρεστες κετόνες, όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση.

## Προσθήκη Michael



Ξεχωριστό ενδιαφέρον, τόσο για την παραγωγή κυκλικών ενώσεων, όσο και για την οικονομία ατόμου που προσφέρει, παρουσιάζει η προσθήκη διενόφιλων αντιδραστηρίων (μηλεϊνικός ανυδρίτης, βενζοκινόνη, ακρυλονιτρίλιο κλπ), σε συζυγή αλκαδιένια. Οι τελευταίες αντιδράσεις είναι γνωστές ως κυκλοπροσθήκες Diels – Alder.



Οι κυκλοπροσθήκες Diels – Alder



## 3.2 Χημικές αντιδράσεις με χαμηλή οικονομία ατόμου

Εκτός από τις προαναφερθείσες αντιδράσεις, των οποίων η οικονομία ατόμου κρίνεται ιδιαίτερα ικανοποιητική, υπάρχουν και εκείνες κατά τις οποίες δεν αξιοποιείται πλήρως η ποσότητα των αντιδρώντων, γεγονός που έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση μικρών τιμών οικονομίας ατόμου.

Τέτοιες αντιδράσεις είναι οι:

- Υποκαταστάσεις
- Αποσπάσεις
- Άλλες αντιδράσεις (Wittig, Grignard κτλ)

### 3.2.1 Υποκαταστάσεις

Οι υποκαταστάσεις είναι από τις πιο συνηθισμένες αντιδράσεις της χημείας, οι οποίες από τη φύση τους οδηγούν στην παραγωγή δυο τουλάχιστον προϊόντων, από τα οποία το ένα συνήθως είναι ανεπιθύμητο. Ένα απλό παράδειγμα είναι η παρασκευή του 2-βρωμοπροπανίου από τη 2-προπανόλη σύμφωνα με την αντίδραση 1.

#### Αντίδραση 1



Ένα μίγμα αντιδρώντων, που αποτελείται από 40g 2-προπανόλης και 460g υδροβρωμίου, μπορεί να δώσει 66g 2-βρωμοπροπανίου. Αυτό σημαίνει ότι η % απόδοση της αντίδρασης είναι 81%.

**Πίνακας 1: Οικονομία ατόμου της παρασκευής του 2-βρωμοπροπανίου.**

	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	HBr	Σύνολο
Άτομα που χρησιμοποιήθηκαν/N <sub>A</sub>	3C, 7H	1Br	3C, 7H, 1Br
Μάζα ατόμων που χρησιμοποιήθηκαν/g	3x12+7x1=43	1x80=80	3x12+7x1+1x80=123
Άτομα που δεν χρησιμοποιήθηκαν/N <sub>A</sub>	1O, 1H	1H	1O, 2H
Μάζα ατόμων που δε χρησιμοποιήθηκαν/g	1 x 16+1x1=17	1x1=1	1 x 16+2x1=18
Μάζα αντιδρώντων/g	43+17=60	80+1=81	60+81=141

### Υπολογισμός της % οικονομίας ατόμου

$$\begin{aligned}\% \text{ οικονομία ατόμου} &= \frac{\text{μάζα ατόμων στο επιθυμητό προϊόν}}{\text{μάζα ατόμων σ' όλα τα αντιδρώντα}} \times 100 \\ &= 123/141 \times 100 \\ &= 87.2\%.\end{aligned}$$

Όπως φαίνεται, όλα τα άτομα του βρωμίου (άτομα με μεγάλη σχετική ατομική μάζα), που βρίσκονται στα αντιδρώντα, ενσωματώνονται στο τελικό προϊόν. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, η υπολογισθείσα πιο πάνω οικονομία ατόμου της αντίδρασης, να είναι αρκετά μεγάλη αν και πρόκειται για μια αντίδραση υποκατάστασης.

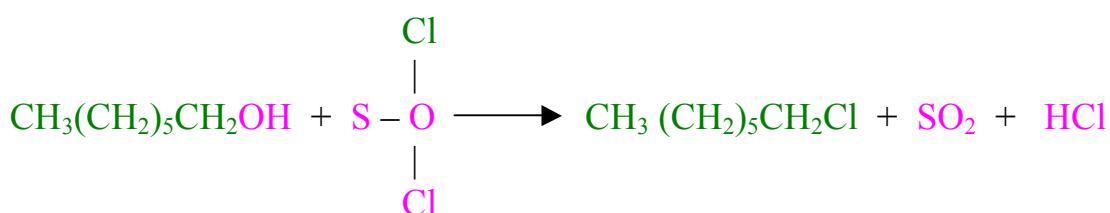
Η παραπάνω αντίδραση υποκατάστασης χαρακτηρίζεται λοιπόν, τόσο από υψηλή απόδοση όσο και από μεγάλη οικονομία ατόμου, το δε μοναδικό παραπροϊόν (νερό), δεν είναι τοξικό.

Οι περισσότερες όμως αντιδράσεις υποκατάστασης εμφανίζουν χαμηλότερη οικονομία ατόμου από την προηγούμενη, ενώ συνήθως παράγονται πιο πολλά και πιο τοξικά παραπροϊόντα.

Οι τριτοταγείς αλκοόλες μετατρέπονται εύκολα σε αλκυλαλογονίδια κατά την κατεργασία τους με υδροχλώριο ή υδροβρώμιο. Οι πρωτοταγείς

και δευτεροταγείς αλκοόλες είναι πιο αδρανείς στα οξέα και μετατρέπονται ευκολότερα σε αλογονίδια, όταν υποστούν κατεργασία με θειονυλοχλωρίδιο ή τριβρωμιούχο φωσφόρο. Η επτανόλη δίνει πιο δύσκολα αντιδράσεις υποκατάστασης από ότι η 2-προπανόλη. Έτσι για τη χλωρίωση της, αντί για υδροχλωρικό οξύ, χρησιμοποιείται θειονυλοχλωρίδιο, όπως φαίνεται παρακάτω, στην αντίδραση 2:

### Αντίδραση 2



Αν χρησιμοποιηθούν 58g επτανόλης (0.5mol) και 179g (1.5mol) θειονυλοχλωριδίου, απομονώνονται τελικά 52g επτανόλης. Η % απόδοση της αντίδρασης με βάση τα δεδομένα αυτά, υπολογίζεται ίση με 77%.

**Πίνακας 2: Οικονομία ατόμου** της χλωρίωσης της 1- επτανόλης

	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> OH	SOCl <sub>2</sub>	Σύνολο
Ατομα που χρησιμοποιήθηκαν/N <sub>A</sub>	7C, 15H	1Cl	7C, 15H, 1Cl
Μάζα ατόμων που χρησιμοποιήθηκαν/g	7x12+15x1=99	1x35.5=35.5	7x12+15x1+1x35.5=134.5
Ατομα που δεν χρησιμοποιήθηκαν/N <sub>A</sub>	1O, 1H	1S, 1O, 1Cl	2O, 1H, 1S, 1Cl
Μάζα ατόμων που δε χρησιμοποιήθηκαν/g	1 x 16+1x1=17	32+16+35.5=83.5	2x16+1x1+1x32+1x35.5=100.5
Μάζα αντιδρώντων/g	99+17=116	35.5+83.5=119	116+119 =235

Στην αντίδραση αυτή τα ανεπιθύμητα παραπροϊόντα, υδροχλώριο και διοξείδιο του θείου, είναι υπεύθυνα για τη χαμηλή τιμή της οικονομίας ατόμου, η οποία όπως υπολογίζεται πιο κάτω, είναι 57% περίπου.

## Υπολογισμός της οικονομίας ατόμου

$$\begin{aligned} \% \text{ οικονομία ατόμου} &= \frac{\text{μάζα ατόμων στο επιθυμητό προϊόν}}{\text{μάζα ατόμων σ' όλα τα αντιδρώντα}} \times 100 \\ &= 134.5/235 \times 100 \\ &= 57.2\%. \end{aligned}$$

Επειδή όμως χρησιμοποιήθηκε περίσσεια θειονυλοχλωριδίου, για να αυξηθεί η απόδοση της αντίδρασης, η πειραματική οικονομία ατόμου είναι σημαντικά χαμηλότερη (28% περίπου). Στην πράξη λοιπόν είναι πιθανό ακόμη και σε απλές αντιδράσεις ένα μεγάλο ποσοστό των ατόμων των αντιδρώντων να σπαταλιέται παράγοντας απόβλητα.

### 3.2.2 Αποσπάσεις

Στην προηγούμενη αντίδραση υποκατάστασης φάνηκε ότι η μειωμένη οικονομία ατόμου, οφείλεται στο γεγονός ότι το υποκατασταθέν υδροξύλιο μαζί με το μεγαλύτερο μέρος του θειονυλοχλωριδίου, σχηματίζουν μη επιθυμητά παραπροϊόντα. Γνωρίζοντας ότι, κατά τις αποσπάσεις, το αντιδρών χάνει άτομα (χωρίς να κερδίζει κανένα), είναι επόμενο οι αντιδράσεις αυτές να χαρακτηρίζονται γενικά από μικρότερη οικονομία ατόμων από τις υποκαταστάσεις.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αντίδρασης απόσπασης είναι η αφυδραλογόνωση των αλκυλαλογονιδίων. Τα αλκυλαλογονίδια όπως είδαμε στην προηγούμενη ενότητα μπορούν να δώσουν εκτός από αντιδράσεις απόσπασης και αντιδράσεις υποκατάστασης. Για να ευνοηθεί η απόσπαση έναντι της υποκατάστασης χρησιμοποιούνται διαλύματα βάσεων. Έτσι για την απόσπαση υδροβρωμίου από το πρωτοταγές 1-βρωμοβουτάνιο, χρησιμοποιείται η ογκώδης βάση *tert*-βουτοξείδιο του καλίου που ευνοεί την απόσπαση μέσω μηχανισμού E<sub>2</sub>. Η αντίδραση αυτή

που αποτελεί έναν απλό τρόπο παρασκευής 1-βουτενίου, περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση 3, εμφανίζει δε, % απόδοση ίση με 85%.

### Αντίδραση 3



**Πίνακας 3: Οικονομία ατόμου** της αφυδραλογόνωσης του 1-βρωμοβουτανίου

	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COK	Σύνολο
Άτομα που χρησιμοποιήθηκαν/N <sub>A</sub>	4C, 8H	—	4C, 8H
Μάζα ατόμων που χρησιμοποιήθηκαν/g	4x12+8x1=56	—	4x12+8x1=56
Άτομα που δεν χρησιμοποιήθηκαν/N <sub>A</sub>	1Br	4C, 9H, 1O, 1K	4C, 9H, 1O, 1K, 1Br
Μάζα ατόμων που δε χρησιμοποιήθηκαν/g	1x80=80	4x12+9x1+1x16+1x39=112	4x12+9x1+1x16+1x39+1x80=192
Μάζα αντιδρώντων/g	56+80=136	112	136+112=248

### Υπολογισμός της οικονομίας ατόμου

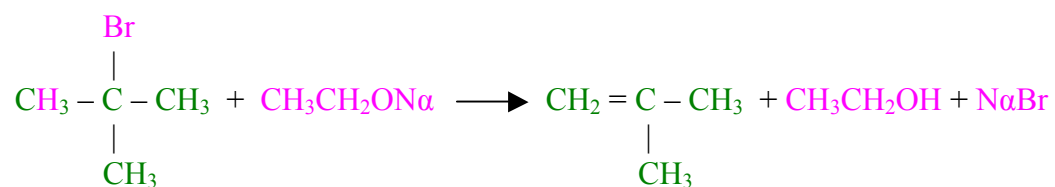
$$\begin{aligned} \% \text{ οικονομία ατόμου} &= \frac{\text{μάζα ατόμων στο επιθυμητό προϊόν}}{\text{μάζα ατόμων σ' όλα τα αντιδρώντα}} \times 100 \\ &= \frac{56}{248} \times 100 \\ &= 22.5\%. \end{aligned}$$

Η παραπάνω λοιπόν απόσπαση είναι μια αντίδραση με χαμηλή οικονομία ατόμου, αφού τόσο το βρώμιο του αλκυλαλογονιδίου, όσο και ολόκληρη η ποσότητα της απαιτούμενης, για τη διεξαγωγή της αντίδρασης βάσης (*tert*-βουτοξείδιο του καλίου), καταλήγουν στα παραπροϊόντα.

Οι αποσπάσεις υδραλογόνου από τα δευτεροταγή και τριτοταγή αλκυλαλογονίδια πραγματοποιούνται συνήθως με αιθοξείδιο του νατρίου και χαρακτηρίζονται επίσης από χαμηλή οικονομία ατόμου. Παρακάτω

φαίνεται η αντίδραση παρασκευής του μεθυλοπροπενίου από το *tert*-βουτυλοβρωμίδιο παρουσία αιθοξειδίου του νατρίου (αντίδραση 4).

#### ***Αντίδραση 4***



Χρησιμοποιώντας την ίδια διαδικασία με πριν, υπολογίζεται ότι η αντίδραση αυτή παρουσιάζει % οικονομία ατόμου ίση με 27.3%.

## 4. Η αρχή της οικονομίας ατόμου στις βιομηχανικές συνθέσεις

### Εισαγωγή

Η έννοια της οικονομίας ατόμου είδαμε ότι μπορεί να εφαρμοσθεί σε αντιδράσεις εργαστηριακού επιπέδου και να οδηγήσει σε θετικά αποτελέσματα, τόσο όσον αφορά στην καλύτερη αξιοποίηση των πρώτων υλών όσο και στη μείωση του όγκου των παραγόμενων παραπροϊόντων.

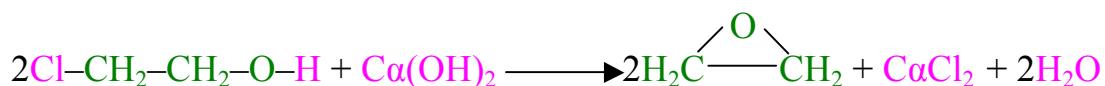
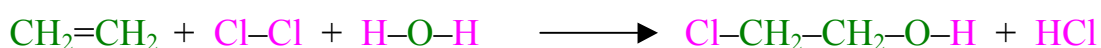
Εκεί όμως που η εφαρμογή της οικονομίας ατόμου μπορεί να αποκτήσει ιδιαίτερη βαρύτητα, είναι ο τομέας των βιομηχανικών συνθέσεων. Οι βιομηχανικές συνθέσεις απαιτούν μεγάλες ποσότητες πρώτων υλών και αντιδραστηρίων για την παρασκευή ανάλογων ποσοτήτων εξειδικευμένων χημικών ουσιών, ενώ ταυτόχρονα δημιουργούν και μεγάλες ποσότητες αποβλήτων. Η μέχρι τώρα εμπειρία δείχνει ότι η εφαρμογή της οικονομίας ατόμου στις βιομηχανικές συνθέσεις είναι όχι μόνο εφικτή, αλλά και συνοδεύεται όπου αυτή επιχειρήθηκε, με εντυπωσιακά αποτελέσματα που άπτονται και των τριών κατευθυντήριων γραμμών δράσης της σύγχρονης χημικής βιομηχανίας. Έχει δηλαδή άμεση συνεισφορά, σε μεγαλύτερα οικονομικά οφέλη, κοινωνική αναγνώριση αλλά και μικρότερη επιβάρυνση του περιβάλλοντος.

Οι βιομηχανικές συνθέσεις είναι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται συνήθως σε περισσότερα από ένα στάδια, οπότε για τη μελέτη και τον υπολογισμό της οικονομίας ατόμου σε μια σύνθεση, θα πρέπει να ληφθούν υπ' όψη τα άτομα όλων των αντιδρώντων που ενσωματώνονται στο επιθυμητό προϊόν, σε κάθε ένα από τα στάδια της συνθετικής διαδικασίας. Στα παραδείγματα που ακολουθούν γίνονται μια συγκριτική μελέτη διαφόρων εναλλακτικών συνθετικών διεργασιών με βάση την οικονομία ατόμου.

## 4.1 Σύνθεση αιθυλενοξειδίου

Το αιθυλενοξείδιο αποτελεί την πρώτη ύλη για την παραγωγή μιας πληθώρας βιομηχανικών προϊόντων όπως, αιθυλενογλυκόλης (αντιψυκτικό), πολυμερών πολυεστέρων (PET), αιθοξειδίων, αιθέρων της γλυκόλης, και τασσενεργών ουσιών. Υπολογίζεται ότι περίπου τέσσερα εκατομμύρια τόνοι αιθυλενοξειδίου παρασκευάζονται παγκοσμίως σε ετήσια βάση. Ο κλασικός τρόπος σύνθεσης του αιθυλενοξειδίου είναι μια αντίδραση που πραγματοποιείται σε δύο στάδια, γνωστή ως χλωροϋδρυνική σύνθεση. Στην εξίσωση που ακολουθεί ισχύει η γνωστή σύμβαση με τους χρωματισμούς.

**Συνθετική πορεία 1:** Χλωροϋδρυνική σύνθεση του αιθυλενοξειδίου

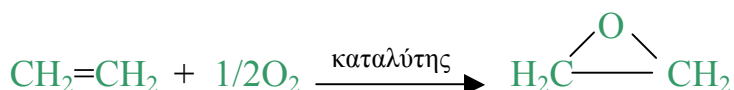


Από τα παραπάνω στάδια παραγωγής του αιθυλενοξειδίου, φαίνεται ότι ολόκληρες οι ποσότητες του χλωρίου και του υδροξειδίου του ασβεστίου καταλήγουν τελικά σε παραπροϊόντα, με αποτέλεσμα η σύνθεση αυτή να εμφανίζει μικρή οικονομία ατόμου.

Ήδη όμως η παραπάνω συνθετική διαδικασία έχει αντικατασταθεί από μια άλλη η οποία πραγματοποιείται παρουσία καταλύτη. Έτσι η σύνθεση ολοκληρώνεται σε ένα και μόνο στάδιο, με τη χρησιμοποίηση ως πρώτης ύλης του αιθυλενίου και της απαιτούμενης ποσότητας ατμοσφαιρικού οξυγόνου.



## Συνθετική πορεία 2: Καταλυτική σύνθεση αιθυλενοξειδίου



Το αποτέλεσμα είναι η σύνθεση αυτή να εμφανίζει 100% οικονομία ατόμου. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο αφού η αντίδραση αυτή είναι μια αντίδραση προσθήκης, οι οποίες όπως έχει αναφερθεί πιο πάνω παρουσιάζουν απόλυτη οικονομία ατόμων.

### 4.2 Σύνθεση μηλεϊνικού ανυδρίτη

Ο μηλεϊνικός ανυδρίτης χρησιμοποιείται ευρέως στην παρασκευή πολυεστερικών ρητινών και χρωμάτων. Αποτελεί επίσης ένα πολύτιμο ενδιάμεσο για την σύνθεση της 1,4-βουτανοδιόλης (απαραίτητη στην παραγωγή πολυουρεθάνης), καθώς και της βουτυρολακτόνης, (διαλύτης, αποχρωστικό και σημ αντικό ενδιάμεσο). Σε ετήσια βάση παράγονται παγκοσμίως περί τους 900.000 τόνους μηλεϊνικού ανυδρίτη.

Βιομηχανικά η παραγωγή του μηλεϊνικού ανυδρίτη πραγματοποιείται με τρεις τεχνικά παρόμοιες συνθετικές διαδικασίες, οι οποίες απλώς διαφοροποιούνται ως προς τη χρησιμοποιούμενη πρώτη ύλη. Η διαδικασία περιλαμβάνει τη διαβίβαση ρεύματος αέρος, υπό πίεση 3-5 bar, μέσα από τη πρώτη ύλη που μπορεί να είναι βενζόλιο, βουτένιο ή βουτάνιο. Η πραγματοποιούμενη οξείδωση καταλύεται από το πεντοξειδίο του βαναδίου σε θερμοκρασία 400°C περίπου.

Πριν το 1960, ο μηλεϊνικός ανυδρίτης ήταν ένα ακριβό προϊόν με περιορισμένη αγορά και μικρό ανταγωνισμό. Καθώς η χρήση των πολυεστερικών ρητινών και χρωμάτων επεκτείνεται, αυξάνεται και ο αριθμός των βιομηχανιών που παράγουν μηλεϊνικό ανυδρίτη. Η βιομηχανία Denka, χρησιμοποιεί ως πρώτη ύλη το βουτένιο, όχι για

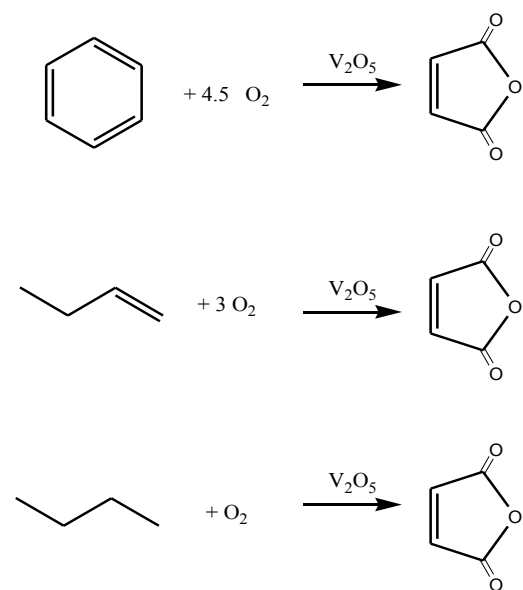
περιβαλλοντικούς λόγους αλλά γιατί ήταν φτηνότερο από το βενζόλιο. Όταν αργότερα ακριβαίνει το βουτένιο, μετατρέπει τις εγκαταστάσεις της ώστε να χρησιμοποιεί την παλαιά τεχνολογία από το βενζόλιο.

Με την πετρελαϊκή κρίση του 1970, η Monsanto εισάγει μια καινούργια μέθοδο που χρησιμοποιεί ως πρώτη ύλη το βουτάνιο και όλα αλλάζουν. Για να μείνει ανταγωνιστική η Denka υιοθετεί γρήγορα τη μέθοδο από το βουτάνιο. Τη δεκαετία του 1980, όλες οι βιομηχανίες που ασχολούνται με την παραγωγή του μηλεϊνικού ανυδρίτη ή κλείνουν ή μετατρέπονται ώστε να χρησιμοποιούν αλειφατικούς υδρογονάνθρακες ως πρώτη ύλη.

Τη δεκαετία του 1990, η φροντίδα του περιβάλλοντος έχει γίνει πλέον επιτακτική ανάγκη. Δυο εταιρείες, η BASF και η UCB Chemicals, παράγουν τον ανυδρίτη ως παραπροϊόν της οξειδωσης του ναφθαλινίου σε φθαλικό οξύ.

Σήμερα η σύνθεση του μηλεϊνικού ανυδρίτη είναι τόσο "πράσινη" όσο η σύγχρονη τεχνολογία το επιτρέπει.

### Συνθετικές πορείες 3, 4 και 5: Σύνθεση του μηλεϊνικού ανυδρίτη



Η οικονομία ατόμου των τριών αυτών συνθετικών διαδικασιών είναι αντίστοιχα:

Από το βενζόλιο: %OA =  $100 \times 98 / (78 + 144) = 44.1\%$

Από το βουτένιο: %OA =  $100 \times 98 / (56 + 96) = 64.5\%$

Από το βουτάνιο: %OA =  $100 \times 98 / (58 + 112) = 57.6\%$

Επειδή γενικά οι οξειδώσεις συνοδεύονται από παράπλευρες αντιδράσεις, η οικονομία ατόμου από μόνη της δεν μπορεί να αποτελέσει σαφές κριτήριο για την αποδοτικότητα των παραπάνω συνθέσεων. Οι εκλεκτικότητες (δες παρακάτω) των τριών συνθέσεων είναι αντίστοιχα, 75%, 65% και 75%. Αν πολλαπλασιάσουμε τις οικονομίες ατόμου με τις αντίστοιχες εκλεκτικότητες των παραπάνω συνθέσεων, προκύπτουν οι πρακτικές οικονομίες ατόμου.

Έχουμε λοιπόν:

Από το βενζόλιο: %ΠΟΑ =  $0.75 \times 44.1 = 33\%$

Από το βουτένιο: %ΠΟΑ =  $0.65 \times 64.5 = 41.9\%$

Από το βουτάνιο: %ΠΟΑ =  $0.75 \times 57.6 = 43.2\%$

Η μελέτη της αποδοτικότητας μιας αντίδρασης με βάση την οικονομία ατόμου ενώ παρέχει μια σαφή εικόνα για τον όγκο των αποβλήτων, δεν δίνει καμιά πληροφορία τόσο για τη φύση τους όσο και για την τοξικότητα τους. Μια αντίδραση που παράγει τόνους διοξειδίου του άνθρακα, δημιουργεί σαφώς μεγαλύτερα περιβαλλοντικά προβλήματα από μια που παράγει ίση ποσότητα νερού.

Μια εναλλακτική προσέγγιση της αποδοτικότητας της σύνθεσης του μηλεϊνικού ανυδρίτη μπορεί να πραγματοποιηθεί με βάση την οικονομία ατόμου κάθε ατόμου ξεχωριστά και όχι για τις συνολικές αντιδράσεις. Αυτό θα βοηθήσει στον εντοπισμό των ατόμων εκείνων που δεν ενσωματώνονται στο κύριο προϊόν, άρα και στη φύση των αποβλήτων.

## Ορισμός

Ως % οικονομία ατόμου για κάθε άτομο ορίζεται το πηλίκο του αριθμού των ατόμων του στοιχείου που περιέχονται στο κύριο προϊόν προς τον αριθμό των ατόμων του στοιχείου στα αντιδρώντα, πολλαπλασιασμένο επί εκατό.

Δηλαδή:

$$\% \text{ οικονομία ατόμου} = 100 \times \frac{\text{Αριθμός ατόμων στοιχείου στο επιθυμητό προϊόν}}{\text{Αριθμός ατόμων στοιχείου σ' όλα τα αντιδρώντα}}$$

Έτσι για τον άνθρακα στη σύνθεση που χρησιμοποιεί ως πρώτη ύλη βενζόλιο υπολογίζεται:

$$\% \text{ οικονομία ατόμου του C} = 100 \times (4 / 6) = 67\%$$

Με όμοιο τρόπο υπολογίζονται οι οικονομίες ατόμου και των υπόλοιπων στοιχείων (H, O). Έτσι καταλήγουμε στον πίνακα 1.

Πίνακας 1: Οικονομία ατόμου των στοιχείων στις διαδικασίες σύνθεσης του μηλεϊνικού ανυδρίτη.

	Άνθρακας	Υδρογόνο	Οξυγόνο
Από βενζόλιο	67	33	33
Από βουτένιο	100	25	50
Από βουτάνιο	100	20	43

Στην πρώτη διαδικασία, που ό πως είδαμε παραπάνω παρουσιάζει τη μικρότερη πρακτική οικονομία ατόμου, χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη το ιδιαίτερα τοξικό βενζόλιο. Επίσης η διαδικασία αυτή εμφανίζει τη χαμηλότερη οικονομία ατόμου, τόσο για τον άνθρακα όσο και για το οξυγόνο. Ταυτόχρονα είναι η μοναδική σύνθεση από τις τρεις κατά την οποία παράγεται ως παραπροϊόν, εκτός του νερού και διοξειδίου του

άνθρακα, που θεωρείται ο κύριος υπεύθυνος για το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Παρ' όλα αυτά, για μεγάλες χρονικές περιόδους, χρησιμοποιήθηκε η συνθετική αυτή διαδικασία για λόγους που είχαν να κάνουν αποκλειστικά με την χαμηλή τιμή της πρώτης ύλης (βενζολίου).

Οι άλλες δύο διαδικασίες εμφανίζουν παρόμοια πρακτική οικονομία ατόμου, λίγο πάνω από 40%, ενώ έχουν απόλυτη οικονομία ατόμου για τον άνθρακα. Παρουσιάζουν ελαφρώς μειωμένες τιμές οικονομίας ατόμου, σε σύγκριση με την πρώτη, για το υδρογόνο και σχετικά μεγαλύτερες για το οξυγόνο. Είναι ιδιαίτερα σημαντικό όμως, ότι οι δυο αυτές διαδικασίες δημιουργούν ως παραπροϊόν, μόνο νερό. Από την παραπάνω σύγκριση προκύπτει σαφώς ότι πιο κοντά στις αρχές της Πράσινης Χημείας, βρίσκεται η διαδικασία που χρησιμοποιεί ως πρώτη ύλη το βουτάνιο.

## 4.2α % εκλεκτικότητα μιας αντίδρασης

Η εκλεκτικότητα είναι μια έννοια που χρησιμοποιείται συνήθως στις περιπτώσεις εκείνες που μια οργανική αντίδραση μπορεί να εξελιχθεί με περισσότερους από έναν τρόπους (πολύπλευρες αντιδράσεις).

### Ορισμός

*% εκλεκτικότητα μιας αντίδρασης ονομάζεται το πηλίκο της μάζας του επιθυμητού προϊόντος προς τη μάζα του υποστρώματος που τροποποιήθηκε, πολλαπλασιασμένο επί εκατό.*

Δηλαδή:

$$\% \text{ εκλεκτικότητα (\% selectivity)} = \frac{\text{μάζα επιθυμητού προϊόντος}}{\text{μάζα υποστρώματος που τροποποιήθηκε}} \times 100$$

Γενικά για την παραγωγή ενός κύριου προϊόντος επιζητούμε υψηλές τιμές εκλεκτικότητας.

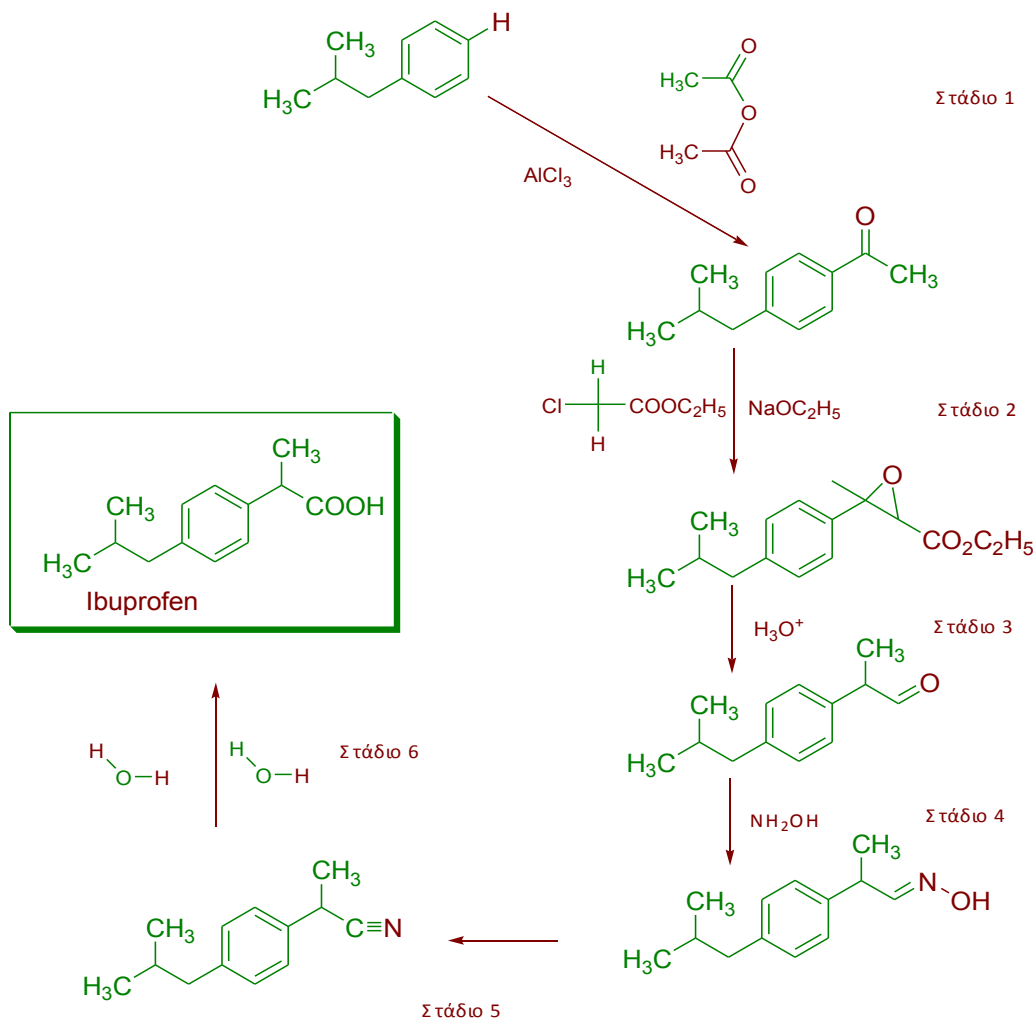
### 4.3 Σύνθεση του Ibuprofen

Το Ibuprofen αποτελεί το δραστικό συστατικό πολλών επώνυμων φαρμακευτικών παρασκευασμάτων όπως Advil, Motrin, Nuprin και Medipren . Το Ibuprofen δρα ως αναλγητικό και ανήκει όπως και η ασπιρίνη στην κατηγορία των μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων (NSAID). Χρησιμοποιείται ευρέως για την καταπολέμηση των οιδημάτων και φλεγμονών σε παθήσεις όπως η αρθρίτιδα, η οστεοαρθρίτιδα και οι ρευματισμοί. Πωλείται χωρίς ιατρική συνταγή. Η παγκόσμια παραγωγή του Ibuprofen ξεπερνά ετησίως τους 14 χιλιάδες τόνους.

Οι δρομείς μεγάλων αποστάσεων αποκαλούν το Ibuprofen "πέμπτη βασική διατροφική ομάδα" λόγω της χρησιμότητας του στον έλεγχο του πόνου και της κόπωσης. Μόνο στο Ηνωμένο Βασίλειο η αγορά του Ibuprofen είναι 3000 τόνοι το χρόνο. Μια ταμπλέτα περιέχει περίπου 200mg Ibuprofen. Αυτό σημαίνει 15 δισεκατομμύρια ταμπλέτες το χρόνο, δηλαδή 250 χάπια ανά άτομο στη Βρετανία ετησίως.

Πρώτη η αγγλική εταιρία Boots κατοχύρωσε την πατέντα παραγωγής του Ibuprofen τη δεκαετία του 60, την οποία και χρησιμοποίησε για μια ολόκληρη εικοσαετία. Η βιομηχανική σύνθεση του Ibuprofen με τη μέθοδο της εταιρίας Boots είναι μια διαδικασία έξι σταδίων. Αν η παραγωγή του Ibuprofen γινόταν παγκοσμίως, αποκλειστικά με τη μέθοδο της εταιρείας Boots, θα είχαμε τη δημιουργία 16 χιλιάδων τόνων αποβλήτων το χρόνο. Αυτό οφείλεται κατά κύριο λόγο στη χαμηλή ενσωμάτωση της ποσότητας των χρησιμοποιούμενων αντιδραστηρίων στο τελικό προϊόν όπως διακρίνει κανείς εύκολα από το παρακάτω σχήμα.

**Σχήμα 1:** Συνθετική πορεία παραγωγής του Ibuprofen από την εταιρία Boots



Η όλη συνθετική διαδικασία εμφανίζει οικονομία ατόμου 40%.

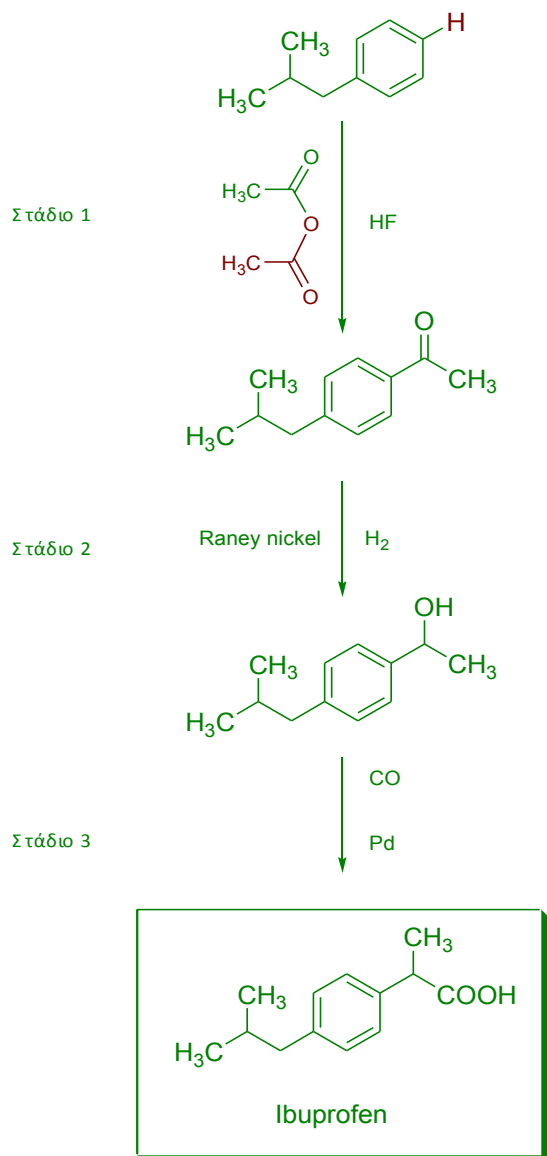
Τη δεκαετία του 80 και αφού το Ibuprofen είχε καθιερωθεί στην αγορά των φαρμάκων ως ένα από τα καλύτερα αναλγητικά και αντιφλεγμονώδη φάρμακα, έληξε η ισχύς της πατέντας της εταιρίας Boots. Έτσι πολλές νέες εταιρίες δραστηριοποιήθηκαν στο τομέα της παραγωγής του Ibuprofen, δημιουργώντας καινούργιες εγκαταστάσεις και αναπτύσσοντας νέες συνθετικές μεθόδους παραγωγής του.

Μια από αυτές, η Hoechst Celanese Corporation, ανακάλυψε μια νέα συνθετική μέθοδο παραγωγής του Ibuprofen που αποτελείται από τρία στάδια. Μαζί με τη Boots ίδρυσαν τη εταιρία BHC για την παραγωγή του Ibuprofen με τη νέα μέθοδο και την εμπορική του εκμετάλλευση. Η

καινούργια συνθετική μέθοδος εφαρμόστηκε πρώτη φορά τον Οκτώβριο του 1992 από τη BASF, στις εγκαταστάσεις της στο Bishop του Τέξας.

**Σχήμα 2:** Συνθετική πορεία παραγωγής του Ibuprofen από την εταιρία

BHC

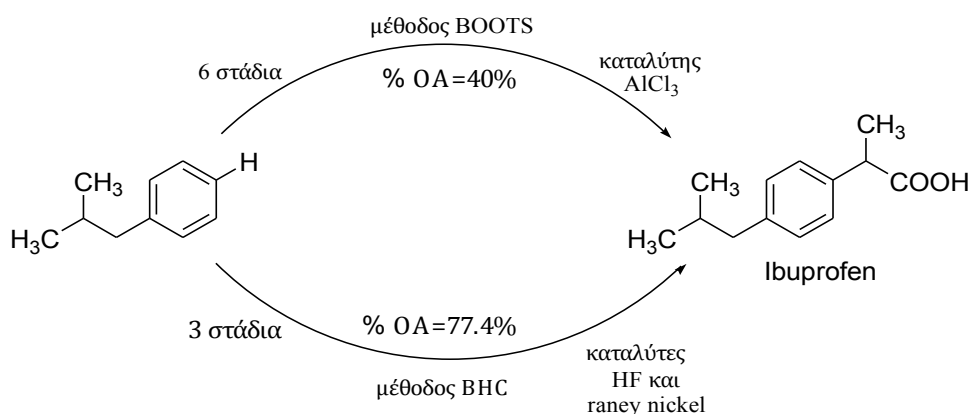


Η νέα αυτή συνθετική μέθοδος εμφανίζει μια σημαντική βελτίωση στην οικονομία ατόμου, σε σχέση με τη διαδικασία της εταιρίας Boots, από το 40% στο 77.4%. Όπως φαίνεται και από το σχήμα 2 το μοναδικό αντιδραστήριο που δεν ενσωματώνεται στο επιθυμητό προϊόν (Ibuprofen) και συνεπώς συμβάλλει στη μείωση της οικονομίας ατόμου, είναι το οξικό



οξύ. Μπορεί όμως να θεωρηθεί ότι η οικονομία ατόμου της διαδικασίας αυτής πλησιάζει το 100%, αφού το οξικό οξύ που φαίνεται να χάνεται στο πρώτο στάδιο, ανακτάται και χρησιμοποιείται εκ νέου.

Η μεγάλη αύξηση στην τιμή της οικονομίας ατόμου της διαδικασίας της εταιρίας BHC προσφέρει λοιπόν σημαντικά περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα όσον αφορά στην παραγωγή αποβλήτων. Από μια πρώτη σύγκριση φαίνεται ότι περιλαμβάνει τρία στάδια που διεξάγονται με την παρουσία καταλυτών απέναντι στα έξι στάδια της εταιρίας Boots που απαιτούν πληθώρα βοηθητικών αντιδραστηρίων σε στοιχειομετρικές και όχι καταλυτικές ποσότητες. Για παράδειγμα και οι δυο διαδικασίες χρησιμοποιούν την ίδια πρώτη ύλη (ισοβουτυλοβενζόλιο) και παράγουν το ίδιο προϊόν. Ενώ όμως η διαδικασία της εταιρίας Boots χρησιμοποιεί χλωριούχο αργίλιο σε στοιχειομετρικές ποσότητες, η διαδικασία της εταιρίας BHC χρησιμοποιεί υδροφθόριο σε καταλυτική ποσότητα. Έτσι το υδροφθόριο που απαιτείται για τη διαδικασία, ανακτάται και ξαναχρησιμοποιείται διαρκώς. Το χλωριούχο αργίλιο εξάλλου δημιουργεί μεγάλες ποσότητες υδροξειδίου του αργιλίου στα τελικά απόβλητα. Οι ποσότητες αυτές δεν ανακυκλώνονται και κατά κανόνα θάβονται, χωρίς να υποστούν νωρίτερα καμιά επεξεργασία. Στα στάδια 2 και 3 της διαδικασίας της εταιρίας BHC χρησιμοποιούνται ως καταλύτες το νικέλιο και το παλλάδιο που επίσης ανακτώνται και ξαναχρησιμοποιούνται.



Συγκριτικό διάγραμμα των διαδικασιών παραγωγής του Ibuprofen

Εκτός από τα περιβαλλοντικά οφέλη που προκύπτουν από τη μείωση της παραγωγής των αποβλήτων, εξ' αιτίας της υψηλής οικονομία ατόμου που παρουσιάζει η διαδικασία της εταιρίας BHC, αυξάνονται τα οικονομικά οφέλη και για την ίδια την εταιρία αφού, α) απαιτούνται ελάχιστα έξοδα για τη διαχείριση των αποβλήτων β) μειώνονται τα πάγια έξοδα για εγκαταστάσεις και γ) συντομεύεται αισθητά η διαδικασία (αύξηση παραγωγικότητας).

Σημαντικότατο επίσης θεωρείται το κέρδος που η εταιρία BHC αποκομίζει από τις καλές κοινωνικές σχέσεις που έχει αναπτύξει εξ αιτίας αυτής της πιο πράσινης συνθετικής διαδικασίας.

Για την εξέλιξη της σύνθεσης του Ibuprofen, η εταιρία BHC κέρδισε το 1997, το ιδιαίτερα σημαντικό για το προφίλ μιας εταιρίας, Green Chemistry Challenge Award. Τιμήθηκε επίσης με το Kirkpatrick Chemical Engineering Achievement Award το 1993. Το βραβείο Kirkpatrick απονέμεται κάθε δυο χρόνια από το περιοδικό Chemical Engineering σε ομάδες ατόμων με ξεχωριστή συμβολή στην εξέλιξη των τεχνολογικών διαδικασιών και στην εφαρμογή τους στη βιομηχανική παραγωγή.

### **4.3α Παράγοντας E (E-factor)**

Από τη μελέτη των παραπάνω βιομηχανικών συνθέσεων, μπορεί να καταλήξει κάποιος στη διαπίστωση ότι η παραγωγή ενός εξειδικευμένου παρασκευάσματος, έχει συνήθως σαν αποτέλεσμα την ταυτόχρονη παραγωγή αποβλήτων σε ποσότητες πολύ μεγαλύτερες από την ποσότητα του επιθυμητού προϊόντος. Ένα σύγχρονο μέγεθος που χρησιμοποιείται για την απ' ευθείας σύγκριση της ποσότητας των αποβλήτων με αυτή του επιθυμητού προϊόντος, είναι και ο παράγοντας E.

## Ορισμός

Ως παράγοντας *E* ορίζεται το πηλίκο της μάζας των αποβλήτων προς τη μάζα του επιθυμητού προϊόντος.

Δηλαδή:

$$\text{Παράγοντας } E = \frac{\text{μάζα αποβλήτων}}{\text{μάζα επιθυμητού προϊόντος}}$$

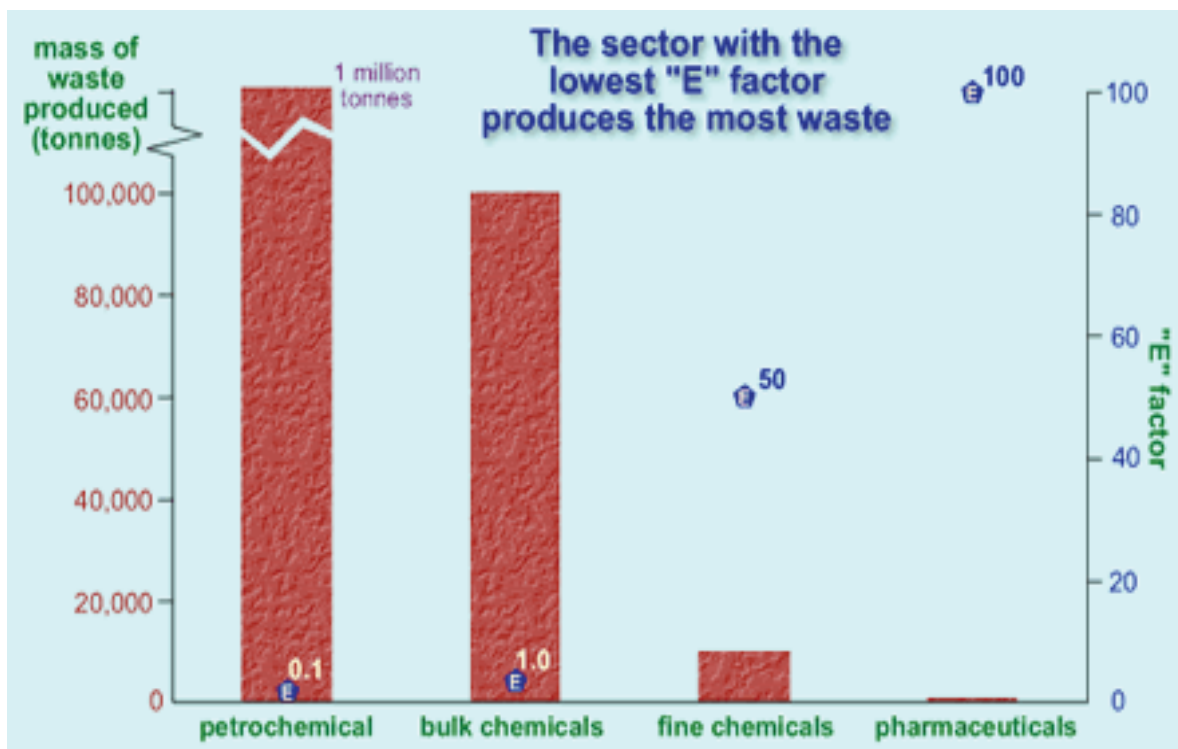
Ο παράγοντας *E* είναι ένα μέγεθος αποκαλυπτικό της κατασπατάλησης των πρώτων υλών, κατά την διεξαγωγή πολλών βιομηχανικών διεργασιών και του προβλήματος των αποβλήτων ως αποτέλεσμα αυτής ακριβώς της πρακτικής.

Στον παρακάτω πίνακα δίνονται οι τιμές του παράγοντα *E* για τις σημαντικότερες κατηγορίες χημικών διεργασιών.

Είδος προϊόντων	Παράγοντας <i>E</i>
Πετροχημικά	0.1
Μαζικά (bulk) προϊόντα	1
Εξειδικευμένα προϊόντα	έως 50
Φάρμακα	έως 100

Παρατηρείται ότι, όσο πιο ειδικό είναι το χημικό προϊόν, τόσο και πιο μεγάλη η τιμή του παράγοντα *E*. Έτσι στις βιομηχανικές διεργασίες παραγωγής φαρμάκων, η τιμή του παράγοντα *E* μπορεί να ξεπεράσει και το εκατό. Δηλαδή για κάθε κιλό φαρμάκου που παράγεται, παράγονται ταυτόχρονα περισσότερα από εκατό κιλά άχρηστων ουσιών.

Από το παρακάτω διάγραμμα φαίνεται καθαρά όμως ότι βασικός υπεύθυνος για τον τεράστιο όγκο των αποβλήτων που απελευθερώνονται στο περιβάλλον είναι η βιομηχανία των πετροχημικών, παρά το γεγονός ότι ο παράγοντας E παρουσιάζει στην περίπτωση αυτή την μικρότερη του τιμή. Αυτό οφείλεται στις πολύ μεγαλύτερες ποσότητες πετροχημικών που παράγονται σε σύγκριση με τις άλλες κατηγορίες χημικών προϊόντων.



[www.uyseg.org/greener\\_industry](http://www.uyseg.org/greener_industry)

Ποσότητες αποβλήτων των διάφορων βιομηχανικών διεργασιών σε σχέση με τον παράγοντα E που αυτές εμφανίζουν.

## Επίλογος

Το 1972 πραγματοποιήθηκε στη Στοκχόλμη το πρώτο διεθνές συνέδριο για το περιβάλλον υπό την αιγίδα του ΟΗΕ. Στα χρόνια που ακολούθησαν από τότε, η ανθρώπινη δραστηριότητα συσώρευσε πλήθος νέων προβλημάτων στο περιβάλλον, με αποτέλεσμα η κατάσταση που έχει πλέον δημιουργηθεί να θεωρείται δύσκολα αναστρέψιμη. Η εξέλιξη της τεχνολογίας και η βιομηχανική ανάπτυξη έχουν δημιουργήσει ένα φαύλο κύκλο. Από τη μια κρίνονται απαραίτητες για τη βελτίωση της ποιότητας της ζωής του σημερινού ανθρώπου και από την άλλη, η υποβάθμιση του περιβάλλοντος που προκαλούν, οδηγεί σε ταυτόχρονη υποβάθμιση της ποιότητας ζωής σε πολλούς τομείς.

Όλοι πλέον συμφωνούν, στα λόγια τουλάχιστον, ότι οι λύσεις που απαιτούνται πρέπει να είναι και δραστικές και άμεσες. Λύσεις που θα εξασφαλίζουν αφ' ενός τη συνέχεια στην παραγωγή χρήσιμων για τον άνθρωπο προϊόντων και αφ' ετέρου θα ελαχιστοποιούν ή και θα μηδενίζουν τις αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον.

Η Πράσινη Χημεία με τις αρχές της μπορεί να αποτελέσει ένα καλό εργαλείο στην κατεύθυνση αυτή. Πρέπει όμως πρώτα απ' όλα, οι χημικοί και οι υπόλοιποι εμπλεκόμενοι με τη βιομηχανική παραγωγή, να συνειδητοποιήσουν το μέγεθος του προβλήματος και την ανάγκη για τη συμμετοχή όλων στη προσπάθεια επίλυσης του. Για να στεφθεί με επιτυχία αυτή η προσπάθεια είναι βέβαιο ότι πρέπει να αλλάξουν, στις ανθρώπινες δραστηριότητες, λογικές και πρακτικές δεκαετιών. Πόσο εύκολα μπορεί να αλλάξει άποψη η πλειοψηφία των χημικών που θεωρεί ως ιδανικότερους διαλύτες, στις βιομηχανικές διεργασίες, τους χλωριωμένους υδρογονάνθρακες; Είναι δυνατόν η επιλογή μιας χημικής αντίδρασης να πάψει να γίνεται με κύριο κριτήριο την απόδοσή της, η δε εφαρμογή της σε βιομηχανική κλίμακα να μην εξαρτάται από οικονομικούς και μόνο παράγοντες;

Ο σχεδιασμός και η διαδικασία παραγωγής κάποιου επιθυμητού προϊόντος πρέπει να έχουν πλέον από εδώ και πέρα σημείο αναφοράς το περιβάλλον. Οικονομία ατόμου, ενεργειακά οικονομικές διεργασίες, φιλικά στο περιβάλλον αντιδραστήρια και διαλύτες, συμβατά με το περιβάλλον χημικά προϊόντα, ανανεώσιμες πηγές, εξάλειψη αποβλήτων, είναι μόνο μερικές από τις έννοιες που πρέπει να ρυθμίζουν τις δραστηριότητες της χημικής βιομηχανίας. Είναι σίγουρο ότι η χημική βιομηχανία θα αποτελέσει τη λυδία λίθο όσον αφορά στην επιτυχία η όχι της Πράσινης Χημείας. Ήδη η εφαρμογή των αρχών της Πράσινης Χημείας, σε πολλές βιομηχανικές συνθέσεις, με θετικά αποτελέσματα σ' όλους τους τομείς δράσης (οικονομικούς, περιβαλλοντικούς και κοινωνικούς) της χημικής βιομηχανίας, έδειξε το δρόμο που μπορεί και πρέπει να ακολουθηθεί.

Οι αρχές της Πράσινης Χημείας άπτονται πλήθους εννοιών και κεφαλαίων της επιστήμης της χημείας (χημική ισορροπία, κατάλυση, είδη αντιδράσεων, στοιχειομετρικοί υπολογισμοί κλπ). Η εισαγωγή επομένως των αρχών αυτών, στα αναλυτικά προγράμματα όλων των βαθμίδων εκπαίδευσης, είναι όχι μόνο εφικτή αλλά και επιβεβλημένη. Παράλληλα με την εισαγωγή περιβαλλοντικών μαθημάτων και δραστηριοτήτων, μπορούμε να ελπίζουμε σε επόμενες γενιές με αναπτυγμένη οικολογική συνείδηση, ικανές να αποφύγουν τα λάθη του παρελθόντος. Και που ξέρει κανείς μπορεί να είναι αυτός ένας τρόπος ώστε η χημεία να ξανακερδίσει κάποια από τη χαμένη της αίγλη.

Τελειώνοντας, ας θυμηθούμε μια ρήση και προσδοκία ταυτόχρονα του J. Warner.

*“Σήμερα, όποιος νέος αισθάνεται την ανάγκη να κάνει κάτι για να αλλάξει τον κόσμο γίνεται ακτιβιστής.*

*Πόσοι από τους δεκαοχτάρηδες, που ενδιαφέρονται για το μέλλον του πλανήτη, δηλώνουν ότι θέλουν να γίνουν χημικοί;*

*Τώρα όμως υπάρχει τρόπος να μπουν στο εργαστήριο και να κάνουν κάτι για να σώσουν τον κόσμο.”*

## ΓΛΩΣΣΑΡΙ

### A

**Αμφίδρομη αντίδραση:** Η αντίδραση που γίνεται και προς τις δυο κατευθύνσεις και ολοκληρώνεται με την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας.

**Αναδιατάξεις - Μεταθέσεις:** Οι αντιδράσεις αναδιάταξης περιλαμβάνουν αναδιοργάνωση - αναδιάταξη των ατόμων ενός μορίου και είναι συνήθως αντιδράσεις θερμικές ή φωτοχημικές.

**Αποδοτικότητα αντίδρασης:** Τρόπος αξιολόγησης μιας χημικής αντίδρασης στηριζόμενος στην ποσοτική σύγκριση των ουσιών που συμμετέχουν σ' αυτή. Ως κριτήριο της αποδοτικότητας μπορούν να χρησιμοποιηθούν, η % απόδοση, η % οικονομία ατόμου, ο παράγοντας E κτλ.

**Αποσπάσεις:** Οι χημικές αντιδράσεις κατά τις οποίες τμήμα του μορίου κάποιου αντιδρώντος αποσπάται με ταυτόχρονη δημιουργία διπλού ή τριπλού δεσμού.

**Αντιδραστήριο σε περίσσεια:** Όλα τα αντιδρώντα εκτός από το περιοριστικό αντιδραστήριο.

### B

**Βιομηχανική οικολογία (Industrial ecology):** Η ανάπτυξη και εφαρμογή οικολογικών αρχών στις βιομηχανικές διεργασίες. Άμεσα



συνυφασμένη με την επίτευξη του τριπλού ρεαλιστικού στόχου των χημικών βιομηχανιών.

**Βιώσιμη ανάπτυξη (Sustainable Development):** Ονομάζεται η ικανοποίηση των αναγκών των ανθρώπων σήμερα με τέτοιο τρόπο που να μην τίθεται σε κίνδυνο το δικαίωμα των επόμενων γενεών να ικανοποιηθούν και αυτές τις δικές τους ανάγκες.

## **E**

**% Απόδοση αντίδρασης (% yield):** Εκατοστιαία απόδοση μιας αντίδρασης ονομάζεται ο λόγος της πραγματικής προς τη θεωρητική απόδοση ή ποσότητα (μάζα ή moles) του προϊόντος επί εκατό.

**% Απόδοση x Πειραματική οικονομία ατόμου:** % Απόδοση x Πειραματική Οικονομία Ατόμων (%A x ΠΟΑ) ορίζεται το πηλίκο της πραγματικής ποσότητας (μάζας) του προϊόντος προς τη συνολική πειραματική μάζα των αντιδρώντων επί εκατό.

**% Εκλεκτικότητα αντίδρασης (% Selectivity):** Ως % εκλεκτικότητα μιας αντίδρασης ορίζεται το πηλίκο της μάζας του επιθυμητού προϊόντος προς τη μάζα του υποστρώματος που τροποποιήθηκε πολλαπλασιασμένο επί εκατό.

**% Πειραματική οικονομία ατόμου:** Ως εκατοστιαία πειραματική οικονομία ατόμων (%ΠΟΑ) έχει ορισθεί ο λόγος της μάζας των αντιδρώντων που αναμένεται να ενσωματωθεί στο κύριο προϊόν προς τη συνολική πραγματική μάζα όλων των αντιδρώντων επί εκατό.

**% Οικονομία ατόμου στοιχείου:** % οικονομία ατόμου για κάθε άτομο ορίζεται το πηλίκο του αριθμού των ατόμων του στοιχείου που περιέχονται στο κύριο προϊόν προς τον αριθμό των ατόμων του στοιχείου στα αντιδρώντα πολλαπλασιασμένο επί εκατό.

**% Χρήση ατόμου ( % Atom utilization):** Η εκατοστιαία χρήση ατόμου ορίσθηκε από το Sheldon ως το πηλίκο της μάζας των ατόμων που σχηματίζουν το επιθυμητό προϊόν προς τη μάζα των ατόμων όλων των προϊόντων επί εκατό.

## Θ

**Θεωρητική απόδοση ή ποσότητα:** Θεωρητική απόδοση ή ποσότητα είναι η ποσότητα του προϊόντος που θα σχηματιζόταν αν η ποσότητα του περιοριστικού αντιδραστηρίου αντιδρούσε πλήρως.

## Κ

**Κυκλοπροσθήκες:** Είναι οι αντιδράσεις προσθήκης ενός διενόφιλου αντιδραστηρίου σε συζυγιακό σύστημα διπλών δεσμών προς σχηματισμό κυκλικών ενώσεων.

## Μ

**Μεταθέσεις:** Δες αναδιατάξεις

## Ο

**Οικονομία ατόμου (Atom economy):** Η δεύτερη από τις 12 αρχές της Πράσινης Χημείας κατά την οποία, οι συνθετικές μέθοδοι πρέπει

να σχεδιάζονται έτσι ώστε να μεγιστοποιούν την ενσωμάτωση στο τελικό προϊόν όλων των υλικών που χρησιμοποιούνται στη διεργασία. Επίσης η έννοια της οικονομίας ατόμου ορίστηκε από τον Barry Trost, ως το πηλίκο της μάζας των ατόμων που ενσωματώνεται στο επιθυμητό προϊόν προς τη συνολική μάζα των ατόμων όλων των αντιδρώντων.

## II

**Παράγοντας E (e factor):** Ως παράγοντας E ορίζεται το πηλίκο της μάζας των αποβλήτων προς τη μάζα του επιθυμητού προϊόντος.

**Περιοριστικό αντιδραστήριο (limiting reagent):** Εκείνο από τα αντιδρώντα που βρίσκεται σε μικρότερη ποσότητα, σε σχέση με τα υπόλοιπα, από αυτήν που προβλέπεται από την στοιχειομετρική αναλογία.

**Πολύπλευρη αντίδραση:** Είναι εκείνη που παράλληλα με την κύρια, πραγματοποιούνται και άλλες αντιδράσεις σε μικρότερο βαθμό, με αποτέλεσμα την παραγωγή προϊόντων διαφορετικών από τα επιδιωκόμενα.

**Πραγματική απόδοση:** Η ποσότητα του προϊόντος που λαμβάνεται στην πράξη.

**Πράσινη Χημεία (Green Chemistry):** Είναι ο σχεδιασμός και η παρασκευή χημικών προϊόντων με διεργασίες που ελαττώνουν ή εξαλείφουν τη χρήση και την παραγωγή επικίνδυνων ουσιών.

**Προσθήκες:** Οι χημικές αντιδράσεις κατά τις οποίες ένα αντιδρών προστίθεται σε κάποιο άλλο προς σχηματισμό ενός απλού σώματος. Στις προσθήκες σπάει ένας π δεσμός και δημιουργούνται δυο σ δεσμοί.

## Σ

**Στοιχειομετρικές ποσότητες:** Οι ποσότητες των σωμάτων, που συμμετέχουν σε μια αντίδραση, όταν βρίσκονται υπό στοιχειομετρική αναλογία.

**Στοιχειομετρική αναλογία:** Η αναλογία moles των αντιδρώντων που είναι ίδια με την αναλογία των συντελεστών τους στην εξίσωση που περιγράφει τη χημική αντίδραση.

## T

**Τριπλός ρεαλιστικός στόχος (Triple bottom line):** Η λειτουργία μιας χημικής βιομηχανίας με επιδίωξη εκτός από τα οικονομικά οφέλη, τη δημιουργία καλών κοινωνικών σχέσεων και την προστασία του περιβάλλοντος.

## Υ

**Υποκαταστάσεις:** Οι χημικές αντιδράσεις κατά τις οποίες τμήμα του μορίου κάποιου αντιδρώντος αντικαθίσταται από μια ομάδα κάποιου άλλου αντιδραστήριου.

## ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

### PAUL ANASTAS



Ο Dr. P. Anastas υπηρετεί στο Τμήμα Εθνικής Ασφάλειας και Διεθνών Δραστηριοτήτων ως Υποδιευθυντής του Γραφείου Επιστημονικής και Τεχνολογικής Πολιτικής (*Office of Science and Technology Policy*) του Λευκού Οίκου στις ΗΠΑ. Ασχολείται με θέματα που αφορούν στις κλιματικές αλλαγές, στην Πράσινη Χημεία, στους ωκεανούς, στη βιωσιμότητα, στην ποιότητα αέρα και νερού, στα οικο-συστήματα, στα τοξικά και στους περιβαλλοντικούς δείκτες. Στις αρμοδιότητες του περιλαμβάνεται και η διεύρυνση των σχέσεων των ΗΠΑ με την Κίνα σε επιστημονικό και τεχνολογικό επίπεδο. Επιπλέον εκτός από τις διεθνείς διμερείς σχέσεις, ο Dr. P. Anastas είναι υπεύθυνος για την ανάπτυξη διεθνούς συνεργασίας σε κρατικό και ιδιωτικό επίπεδο στο πλαίσιο της "Επιστήμης για τη Βιώσιμη Ανάπτυξη" και συγκεκριμένα σε ότι έχει σχέση με την Πράσινη Χημεία. Στο τομέα που αφορά στη διεθνή Επιστήμη και Τεχνολογία του νερού ο Dr P. Anastas συντονίζει τις διεθνείς ομάδες εργασίας για την ανάπτυξη δράσεων στα πλαίσια μιας παγκόσμιας συνεργασίας.

Από το 1989 και ως τον Οκτώβριο του 1999 που πήγε στο Γραφείο Επιστημονικής και Τεχνολογικής Πολιτικής, ο Dr. P. Anastas υπηρέτησε στην Υπηρεσία για την Προστασία του Περιβάλλοντος (*Environmental Protection Agency*) ως Προϊστάμενος του κλάδου της Χημικής Βιομηχανίας. Κατά τη διάρκεια της περιόδου αυτής ήταν ο υπεύθυνος της Υπηρεσίας Ελέγχου των Τοξικών Ουσιών (*Toxic Substances Control Act*), και ασχολιόταν με την αναθεώρηση των κανονισμών των σχετικών με τα βιομηχανικά χημικά προϊόντα, και με τη παραγωγή πολιτικής, κανόνων

και κατευθυντηρίων αρχών αναφορικά με τη Χημική Βιομηχανία. Το 1991 δημιούργησε το Πρόγραμμα συνεργασίας κυβέρνησης-βιομηχανιών-πανεπιστημίων στα πλαίσια της Πράσινης Χημείας που επεκτάθηκε ώστε να περιλάβει εκτός από τη βασική έρευνα και τα βραβεία της Πράσινης Χημείας (*Presidential Green Chemistry Challenge Awards*). Πριν τη συνεργασία του με την Υπηρεσία για την Προστασία του Περιβάλλοντος, ο Dr. P. Anastas εργάστηκε για σύντομο χρονικό διάστημα ως σύμβουλος στη Χημική Βιομηχανία και ασχολήθηκε με την εξέλιξη αναλυτικών και συνθετικών χημικών μεθόδων.

Ο Dr. P. Anastas είναι συγγραφέας/εκδότης εννιά επιστημονικών και τεχνολογικών βιβλίων μεταξύ των οποίων και το "*Green Chemistry: Theory and Practice*" που έχει ήδη μεταφραστεί σε πέντε γλώσσες. Στο βιβλίο αυτό περιγράφονται για πρώτη φορά οι δώδεκα Αρχές της Πράσινης Χημείας που καθορίστηκαν από τους P. Anastas και John Warner. Είναι επίσης Επισκέπτης Καθηγητής στο Πανεπιστήμιο του Νότινγχαμ (Nottingham) στην Αγγλία και αποτελεί μέλος των εκδοτικών ομάδων των περιοδικών "*Environmental Science and Technology*", "*Clean Technology and Environmental Policy*" και "*Green Chemistry*". Ίδρυσε το Ινστιτούτο για την Πράσινη Χημεία (*Institute of Green Chemistry*) με παραρτήματα σε εικοσιπέντε χώρες. Ο ίδιος είναι Διευθυντής του Ινστιτούτου Πράσινης Χημείας στην Washington D.C. Συνετέλεσε επίσης στη δημιουργία και άλλων φορέων σχετικών με την Πράσινη Χημεία όπως το "*Green Chemistry Gordon Conference*" και το "*Annual Green Chemistry and Engineering Conference*".

Ο Dr. P. Anastas πήρε το M.A. του το 1987 και το Ph.D του το 1989 στην Οργανική Χημεία από το Πανεπιστήμιο του Μπραντάις (Brandeis) και το B.S. του το 1984 από το Πανεπιστήμιο της Μασαχουσέτης (Massachusetts) στη Βοστώνη. Στις αρχές της δεκαετίας του '90 ο Dr. P. Anastas εργαζόταν ως ερευνητής στη δημιουργία νέων φαρμάκων για τον

καρκίνο. Για προσωπικούς λόγους χρειάστηκε να πάρει αποστάσεις από την αντικαρκινική έρευνα. Έτσι αντί να σχεδιάζει τύπους μορίων με αντικαρκινικές ιδιότητες, άρχισε να σχεδιάζει μόρια που δεν προκαλούν καρκίνο εξ αρχής. Αυτή την εντελώς νέα λογική σχετικά με τη δημιουργία καινούργιων χημικών μορίων την ονόμασε ο ίδιος Πράσινη Χημεία και την όρισε ως « τη 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 ».

Επικοινωνία με το Dr. Paul Anastas.

Dr Paul Anastas

White House Office of Science and Technology Policy

Executive Office of the President

Room 404

Washington, DC 20502

USA

E-MAIL: [panastas@ostp.eop.gov](mailto:panastas@ostp.eop.gov)

Status: Member 303

Current Project: TGM 1999-007-1-300

TGM 2002-029-1-300

## BARRY MARTIN TROST



Ο Β. Trost γεννήθηκε στη Φιλαδέλφεια της Πενσυλβάνιας στις 13 Ιουνίου του 1941. Είναι παντρεμένος με δύο γιους. Πήρε το Β.Α. του από το Πανεπιστήμιο της Πενσυλβάνιας το 1962. Ολοκλήρωσε το P.h.D του στο Ινστιτούτο της Τεχνολογίας της Μασαχουσέτης (M.I.T) με θέμα "Η δομή και η δραστικότητα των ενολικών ανιόντων", το 1965. Είναι καθηγητής στο τμήμα Οργανικής, Οργανομεταλλικής και Βιοοργανικής Χημείας στο Πανεπιστήμιο του Stanford από το 1987 και καθηγητής στη Σχολή των Ανθρωπιστικών Σπουδών και Επιστημών από το 1990. Εργάστηκε για χρόνια στο Πανεπιστήμιο του Wisconsin, ενώ είναι επισκέπτης καθηγητής σε πολλά Πανεπιστήμια σε Ευρώπη και Αμερική.

Το 1973 διατύπωσε για πρώτη φορά την έννοια της οικονομίας ατόμου (atom economy) η οποία δεν έγινε ιδιαίτερα αποδεκτή, ούτε από τη βιομηχανία αλλά ούτε και από την ακαδημαϊκή κοινότητα. Το 1991 αναπτύσσει περαιτέρω και δημοσιεύει στο "Science" την ίδια έννοια. Για την εισαγωγή και την ανάπτυξη της έννοιας της οικονομίας ατόμου, η οποία συνδέεται άμεσα με τις δύο πρώτες αρχές της Πράσινης Χημείας, ο Β. Trost τιμάται το 1997 με το Presidential Green Chemistry Challenge Award. Έχει κερδίσει εκατοντάδες διακρίσεις και τιμητικούς τίτλους από Πανεπιστήμια και άλλους επιστημονικούς φορείς.

Τα ερευνητικά προγράμματα τα οποία επιβλέπει έχουν στόχο το σχεδιασμό νέων χημικών διεργασιών και την εξέλιξη των αντιδραστηρίων, για την παρασκευή ουσιών, με ιδιαίτερη βιολογική δράση ή ιδιότητες, από απλές πρώτες ύλες. Πεδίο έρευνας αποτελεί η καταλυτική δράση των μεταβατικών στοιχείων για την επίτευξη αντιδράσεων με υψηλή οικονομία ατόμου και εκλεκτικότητα, οι κυκλοπροσθήκες για την δημιουργία μη



εξαμελών ισοκυκλικών και ετεροκυκλικών δακτυλίων και οι αλκυλιώσεις με απλές αντιδράσεις προσθήκης.

Έχει κατοχυρώσει ο ίδιος και οι στενοί του συνεργάτες δεκατέσσερις πατέντες ευρεσιτεχνίας. Στο ενεργητικό του παρουσιάζει περισσότερες από 720 επιστημονικές δημοσιεύσεις. Μερικές χαρακτηριστικές δημοσιεύσεις του B. Trost είναι:

1. *“Callipeltoside A: Total Synthesis, Assignment of Absolute and Relative Configuration and Evaluation of Synthetic Analogs”* B.M.Trost, J.L. Gunzer, O. Dirat and Y. H. Rhee, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 10396 (2002).
2. *“An Efficient Asymmetric Synthesis of Galanthamine”* B.M.Trost and W. Tang, *Angew Chem. Int. Ed.*, 41, 2795 (2002).
3. *“Synthesis of Novel Quaternary Amino Acids using Molybdenum Catalyzed Asymmetric Allylic Alkylation”* B.M.Trost and K. Dogra, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 7256 (2002).
4. *“A Dinuclear Zn Catalyst for the Asymmetric Nitro-Aldol (Henry) Reaction”* B.M.Trost and V.Y.C. Yeh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 861 (2002).
5. *“A Chemoselective Reduction of Alkynes to E-Alkenes”* B.M.Trost, Z.T. Ball and T. Jöge, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 7922 (2002).
6. *“On Inventing Reactions for Atom Economy”* B.M.Trost, *Accounts Chem. Res.*, 35, 695 (2002).

Professor Barry M. Trost  
Chemistry Department  
Stanford University  
Stanford, CA 94305-5080  
(650)723-3385  
bmtrost@stanford.edu

## JOHN WARNER

Ο John Warner πήρε το P.h.D του από το Πανεπιστήμιο του Princeton στη συνθετική φαρμακευτική χημεία το 1988 και στη συνέχεια εργάστηκε ως ερευνητής στη Polaroid Corporation για εννιά χρόνια. Το διάστημα αυτό είναι καθηγητής και πρόεδρος του τμήματος Χημείας στο Πανεπιστήμιο της Μασαχουσέτης στη Βοστώνη και διευθυντής του μεταπτυχιακού προγράμματος της Πράσινης Χημείας και του κέντρου της Πράσινης Χημείας στο ίδιο Πανεπιστήμιο. Είναι επικεφαλής μιας ερευνητικής ομάδας επιστημόνων που ασχολείται εκτός των άλλων με, τη μηχανική των κρυστάλλων, τα μη γραμμικά οπτικά υλικά, τα βιοδιασπώμενα πολυ μερή, τις συσκευές ηλιακής ενέργειας, τους φωτοαντιστάτες, το σχεδιασμό εναλλακτικών χημικών αντιδράσεων, τη φαρμακευτική χημεία και την εκπαιδευτική έρευνα. Η ομάδα του πρόσφατα υπέβαλλε και κατοχύρωσε πατέντες στις τεχνολογίες της Πράσινης Χημείας που αφορούν στα επαναχρησιμοποιούμενα πλαστικά, στα επιστρώματα ημιαγωγών, στα αντιβιοτικά και στους καταλύτες στερεάς φάσης.

Συγγραφέας από κοινού με τον P. Anastas του βιβλίου “*Green Chemistry: Theory and Practice*” όπου αναπτύσσονται οι 12 αρχές της Πράσινης Χημείας.

## **ROGER. A. SHELDON**

Ο Roger Sheldon είναι καθηγητής στον τομέα της Βιοκατάλυσης και Οργανικής Χημείας του τμήματος της Βιοτεχνολογίας του Πανεπιστημίου Delft στην Ολλανδία.

Είναι επικεφαλής μιας επιστημονικής ομάδας η οποία δραστηριοποιείται κυρίως στην παραγωγή εξειδικευμένων χημικών και σημαντικών από βιολογικής απόψεως ουσιών, χρησιμοποιώντας νέες φιλικές προς το περιβάλλον διεργασίες με υψηλή εκλεκτικότητα. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται τόσο ενζυματικές όσο και χημικές διεργασίες καθώς και συνδυασμός των δύο. Επί πλέον η ομάδα μελετά τις βιοκαταλυτικές μετατροπές ανανεώσιμων πρώτων υλών (υδρογονάνθρακες, τριγλυκερίδια και τερπένια).

Στα πλαίσια των δραστηριοτήτων του στον τομέα της Πράσινης Χημείας εισήγαγε το 1992 την έννοια του παράγοντα E ( E factor ) καθώς και την έννοια της χρήσης ατόμου ( atom utilization ).

Department of Biotechnology

Julianalaan 136

2628 BL Delft

The Netherlands

Tel: +31(0)152782683

Fax: +31(0)152781415

R.A.Sheldon@tnw.tudelft.nl

## RACHEL L. CARSON



Η Rachel Carson γεννήθηκε στις 27 Μαΐου του 1907 στο Springdale της Πενσυλβάνιας και πέθανε στις 14 Απριλίου του 1964 στο Silver Spring του Maryland. Αποφοίτησε το 1929 από το College for Women της Πενσυλβάνιας (τωρινό Chatham college) με σκοπό να γίνει συγγραφέας. Η αγάπη της για τη φύση την οδήγησε σε σπουδές στο Woods Hole Marine Biological Laboratory και κατόπιν στο Πανεπιστήμιο Johns Hopkins της Βαλτιμόρης από το οποίο το 1932 πήρε το M.A της στη ζωολογία.

Το 1935 προσλήφθηκε με τις ιδιότητες της συγγραφέως και της βιολόγου από το Γραφείο Αλιείας των ΗΠΑ (*U.S. Bureau of Fisheries*) όπου και παρέμεινε μέχρι το 1952. Το 1943 πήρε τη θέση της υδροβιολόγου στην ιδρυθείσα την εποχή εκείνη *Fish and Wildlife Service* και κατόρθωσε να γίνει υπεύθυνη όλων των εκδόσεων της Υπηρεσίας. Αφού έγραψε πληθώρα άρθρων με θέματα φυσικής ιστορίας για τη *Baltimore Sun*, το 1937 δημοσιεύει σε άρθρα με τον τίτλο “*Undersea*” τις ερευνητικές της εμπειρίες στην *Atlantic Monthly*. Το 1941 δημοσιεύει το πρώτο της βιβλίο “*Under the Sea-Wind*”. Η επιτυχία του δεύτερου βιβλίου της “*The Sea Around Us*” που αποτελούσε μια μελέτη στη ζωή των ωκεανών την καθιέρωσε ως μια φυσιολάτρισσα και επιστήμονα για τον πολύ κόσμο . Το 1952 παραιτείται από το Γραφείο Αλιείας για να αφοσιωθεί στο συγγραφικό της έργο. Συνεχίζει την αρθρογραφία, ενώ το 1955 κυκλοφορεί το τρίτο της βιβλίο “*The Edge of the Sea*” καθαρά οικολογικού ενδιαφέροντος.

Ενοχλημένη από την ασύδοτη χρήση των συνθετικών χημικών ζιζανιοκτόνων μετά το τέλος του 2<sup>ου</sup> Παγκοσμίου Πολέμου κατηύθυνε τις δραστηριότητές της στην ενημέρωση του κοινού για τις μακροχρόνιες

επιδράσεις, στο φυσικό περιβάλλον, από τη χρήση των φυτοφαρμάκων. Συγκεντρώνοντας στοιχεία για την τοξική δράση του DDT κυκλοφορεί το 1962 το βιβλίο της “*Silent Spring*” στο οποίο αντιπαρατέθηκε με έντονο τρόπο στις πρακτικές τόσο των επιστημόνων που ασχολούνταν με την αγροτική παραγωγή όσο και της αμερικάνικης κυβέρνησης, ζητώντας αλλαγή στον τρόπο με τον οποίο ο άνθρωπος αντιμετώπιζε το περιβάλλον. Παρά τη σφοδρή επίθεση που δέχθηκε εκ μέρους της χημικής βιομηχανίας η Carson κατόρθωσε, με την κατάθεση της στην επιτροπή του Αμερικάνικου Κογκρέσου το 1963, να πείσει την κυβέρνηση να αναθεωρήσει την πολιτική της σχετικά με τα φυτοφάρμακα. Ως άμεσο αποτέλεσμα υπήρξε η απαγόρευση της χρήσης του DDT.

Η Rachel Carson πέθανε το 1964 μετά από μακροχρόνια μάχη με τον καρκίνο.

## **Βιβλιογραφία:**

1. Handbook of Gr. Chem. and Technology, Clark, J., Monquarrie, D., Blockwell Science Ltd, 2002
2. Green Chemistry and Education, D.Hjerssen D, L.Schutt and J.M.Boese, J.Chem. Edu, 2000, 1543
3. Sitation: Hjerssen Dennis L, Schutt, Chem Education 2000/771543
4. Sitation: Collins, Tereence J. Introducing Green Chemistry in Teaching and Research, Chem. Education 1995/72965
5. Trost, Barry M., The Atom Economy-A Search for Synthetic Efficiency. Science 1991, 254, 1471-1477
6. VOGELS :Textbook of practical organic chemistry
7. John McMurry: Οργανική χημεία, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 1998
8. Morrison and Boyd: Organic chemistry, International Student Edition, Allyn and Bacon, Inc.
9. <http://academic.uofs.edu/faculty/CANNM1/organicmodule.html>
10. [www.chemsoc.org/pdf/gcn/atomeff.ppt](http://www.chemsoc.org/pdf/gcn/atomeff.ppt)
11. [www.chemsoc.org/pdf/gcn/WROverview.ppt](http://www.chemsoc.org/pdf/gcn/WROverview.ppt)
12. [www.uyseg.org/greener\\_industry/pages/atom/2atom\\_eff.htm](http://www.uyseg.org/greener_industry/pages/atom/2atom_eff.htm)
13. [www.chemcases.com/nutra/nutra4.htm](http://www.chemcases.com/nutra/nutra4.htm)
14. [www.cleanerproduction.curtin.edu.au/sig/2004activities/eee4\\_examples.pdf](http://www.cleanerproduction.curtin.edu.au/sig/2004activities/eee4_examples.pdf)
15. [www.greeningschools.org/resources/view\\_cat\\_teacher.cfm?id](http://www.greeningschools.org/resources/view_cat_teacher.cfm?id)
16. [www.academic.scranton.edu/faculty/CANNM1/organic.html](http://www.academic.scranton.edu/faculty/CANNM1/organic.html)
17. [www.media.wiley.com/product\\_data/excerpt/00/04714881/0471488100.pdf](http://www.media.wiley.com/product_data/excerpt/00/04714881/0471488100.pdf)