

Sinteza u ekološki prihvatljivim otapalima

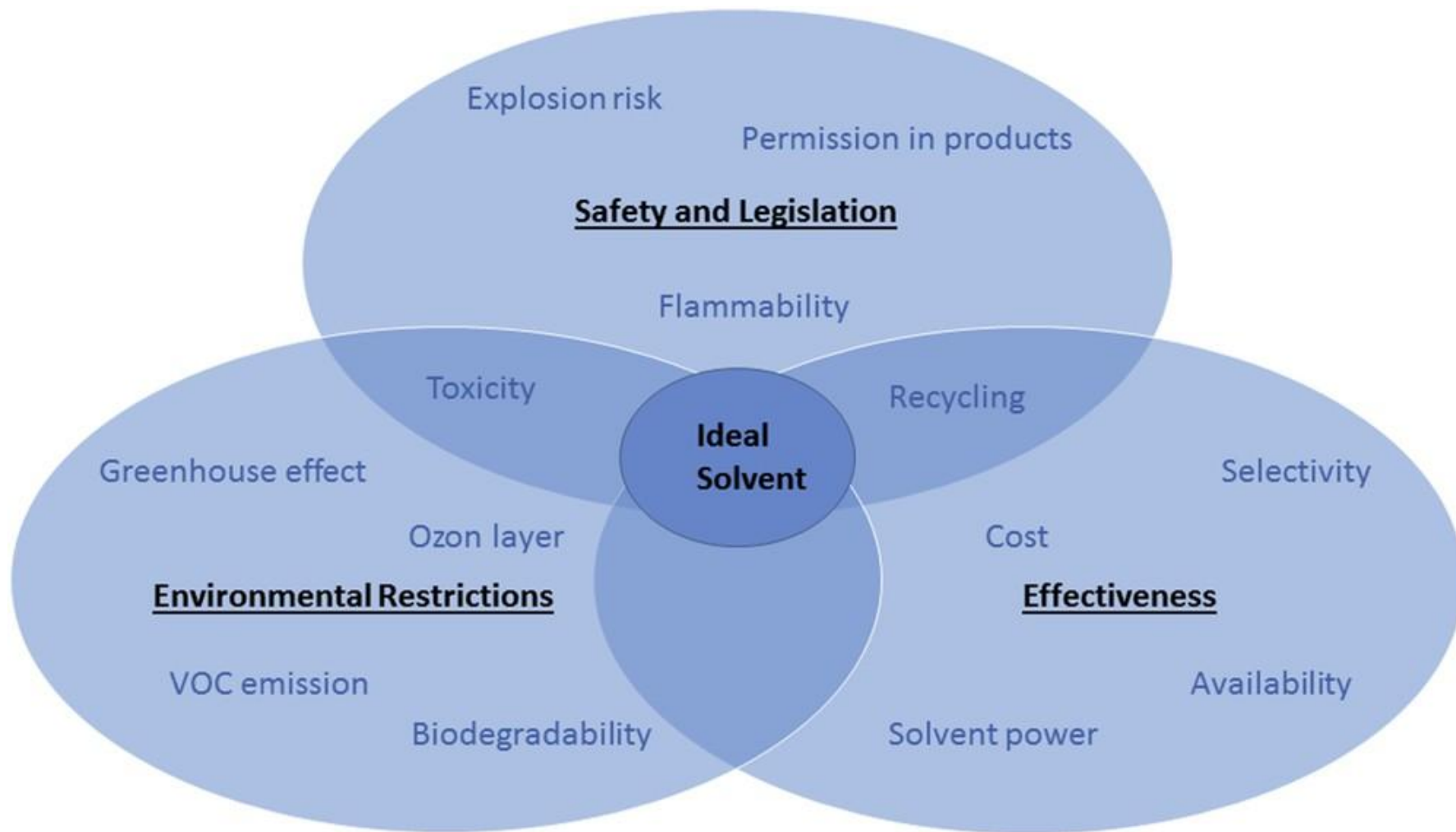
Diplomski studij
Primijenjena kemija

Prof. dr. sc. M. Hranjec
Zagreb, studeni 2025.

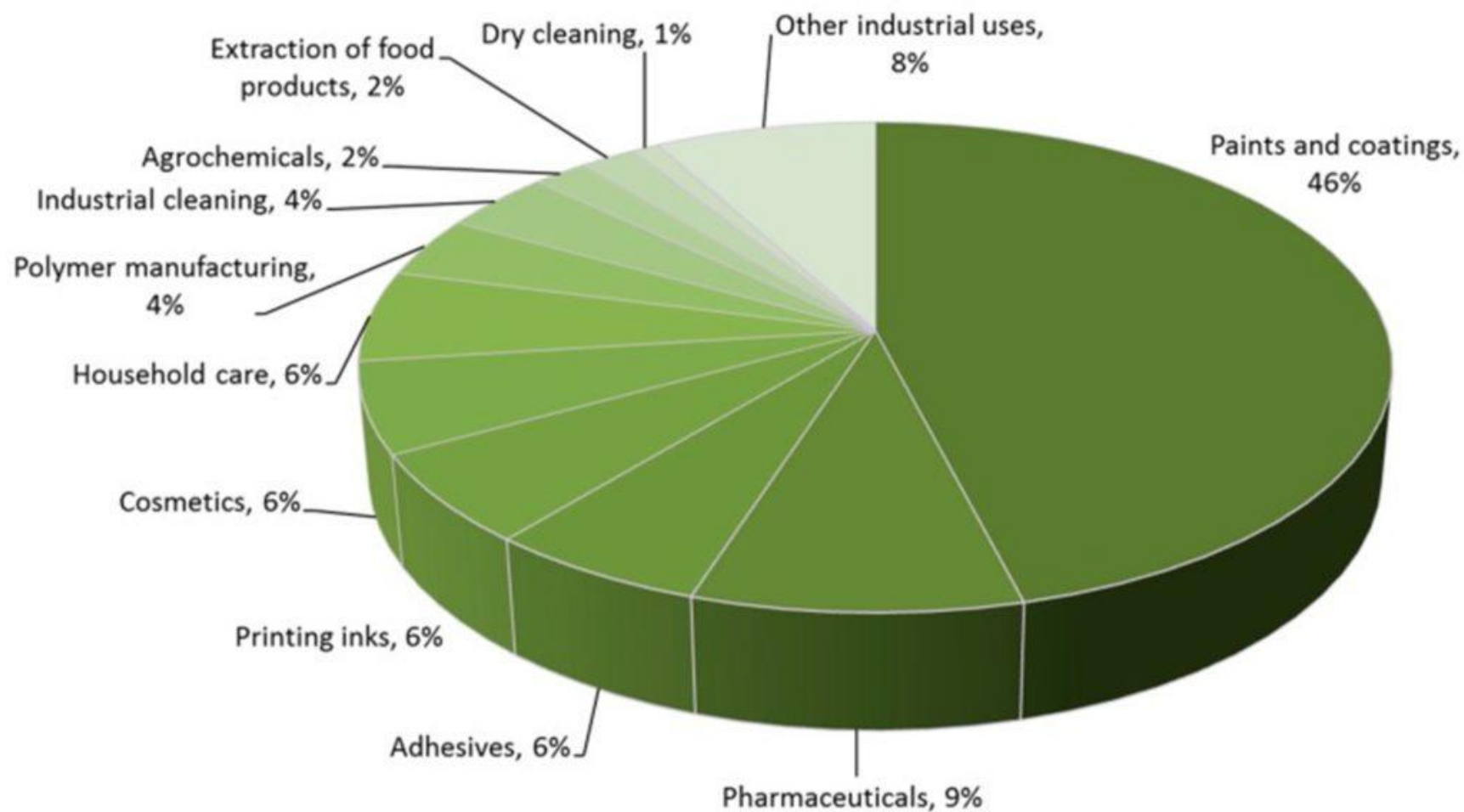
Idealna reakcija



Idealno otapalo



Upotreba otapala

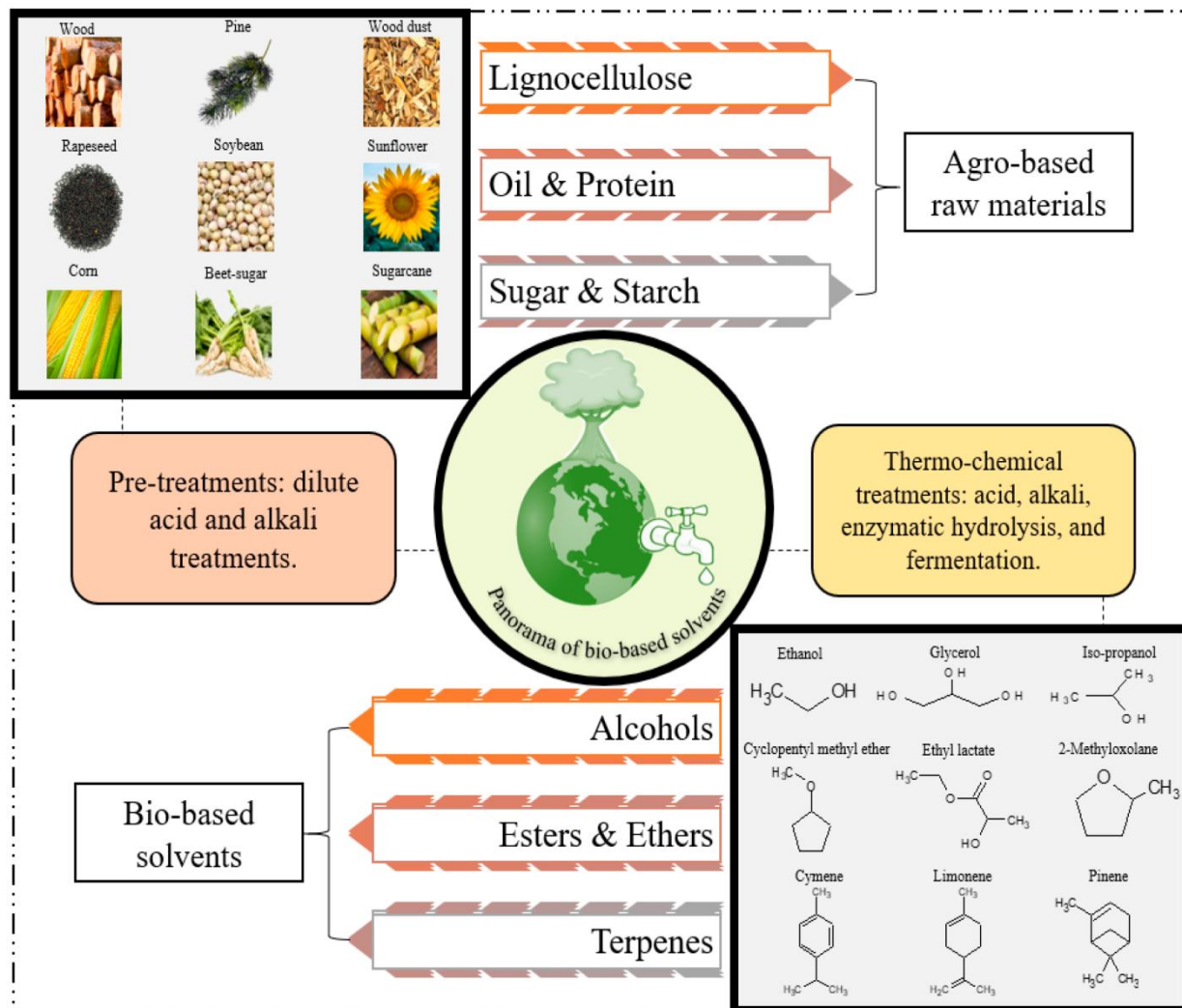


Ekološki prihvatljiva otapala

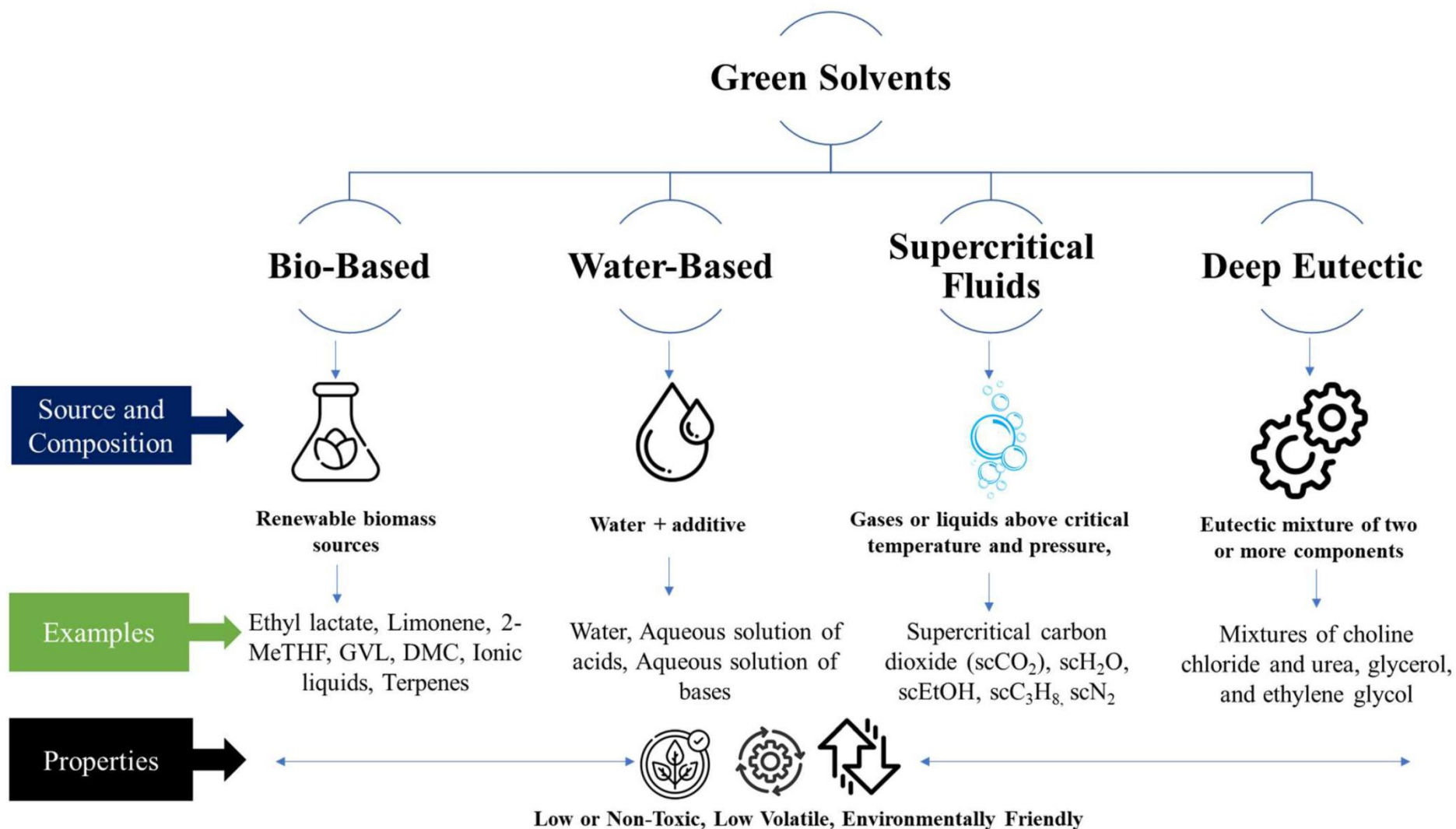
- **zelena otapala** – potječu od prerade poljoprivrednih usjeva
- alternativa su petrokemijskim i organskim otapalima
- **etil-laktat** – dobiven preradom kukuruza (ester mliječne kiseline)
- koriste se kao otapala za bojadisanje i u tekstilnoj industriji – 100% su biorazgradljiva, lako se recikliraju, nisu korozivna, nisu kancerogena
- **ne postoji idealno zeleno otapalo** pogodno za sve kemijske transformacije – svako ima jedinstvene karakteristike za različite vrste primjene
- **predložena zelena otapala** – voda, ionske kapljevine, otapala dobivena iz biomase, tekući polimeri itd.
- temeljeno na činjenici da zamjena ne-zelenog otapala zelenim, doprinosi zaštiti okoliša
- odabir otapala može znatno utjecati na ishod reakcije – moguće smanjenje iskorištenja i povećanje otpada

Ekološki prihvatljiva otapala

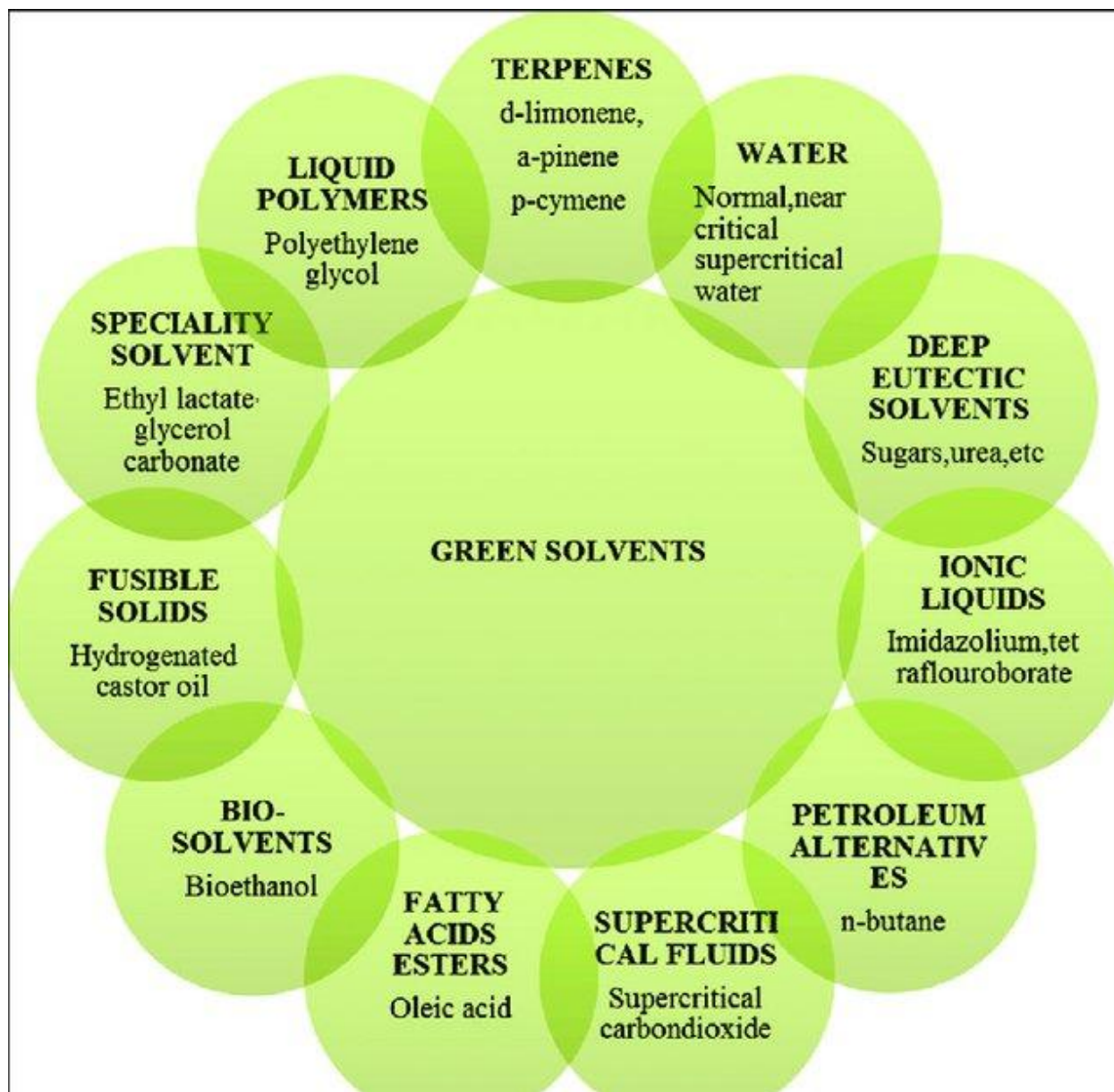
- proizvode se iz **poljoprivredne biomase**
- na temelju poljoprivrednog podrijetla biomase koja se koristi za proizvodnju ovih otapala mogu se pretežno **klasificirati u četiri kategorije**:
 - lignocelulozna*
 - šećer i škrob*
 - na bazi proteina i ulja*
 - ostali šumski i prehrambeni otpad*
- otapala dobivena iz ovih kategorija mogu se **dalje klasificirati na temelju njihovih funkcionalnih skupina** (esteri, eteri, terpeni i alkoholi) ili na temelju otapala na bazi nafte koje su trebala zamijeniti



Klasifikacija ekološki prihvatljivih otapala



Vrste ekološki prihvatljivih otapala

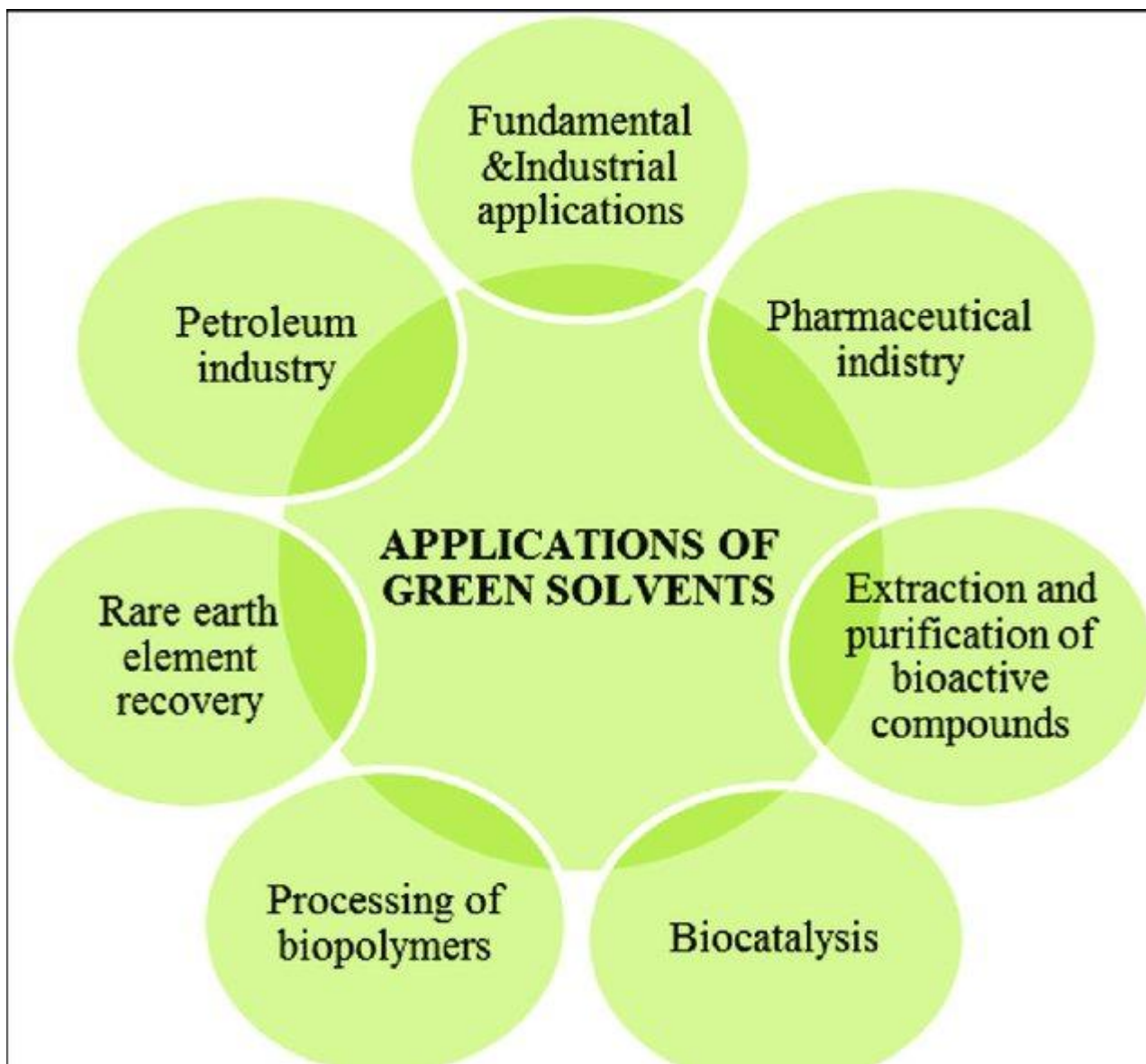


Ekološki prihvatljiva otapala

Prednosti zelenih otapala

- jedan od 12 načela zelene kemije
- nisu toksična ili imaju nisku toksičnost
- ekološki su prihvatljiva
- održivija su
- ne doprinose emisiji stakleničkih plinova
- bolja su za zdravlje ljudi i reduciraju izloženost kemikalijama
- energetske su učinkovite
- Utječu na ekonomičnost ukupnog procesa
- potiču inovacije i istraživanja u održivim tehnologijama
- dugoročno su isplativija
- resursi za dobivanje nisu ograničeni
- učinkovitost otapanja različitih materijala je jako visoka

Primjena ekološki prihvatljivih otapala



Ekološki prihvatljiva otapala

Uloge zelenih otapala u industriji i znanosti

- ☐ čišćenje
- ☐ odmašćivanje
- ☐ premazi i bojila
- ☐ brtvila
- ☐ adhezivi
- ☐ ekstrakcije
- ☐ prerada hrane i pića
- ☐ agrokemikalije
- ☐ boje za tiskanje
- ☐ proizvodnja elektronike
- ☐ kozmetički proizvodi

Ekološki prihvatljiva otapala

■ Vodiči za odabir zelenih otapala

recommended	recommended or problematic	problematic
water ethanol 2-propanol 1-butanol ethyl acetate 2-propyl acetate 1,1- dimethylethyl acetate anisole sulfolane	methanol <i>tert</i> -butyl alcohol benzyl alcohol ethylene glycol acetone butanone 4-methyl-2- pentanone cyclohexanone methyl acetate acetic acid acetic anhydride	2-methyltetrahydrofuran heptane methylcyclohexane toluene xylenes chlorobenzene acetonitrile 1,3- dimethyltetrahydropyrimidin- 2(1 <i>H</i>)-one dimethyl sulfoxide
problematic or hazardous	hazardous	highly hazardous
2-methoxy-2- methylpropane tetrahydrofuran cyclohexane dichloromethane formic acid pyridine	diisopropylether 1,4-dioxane dimethyl ether pentane hexane dimethylformamide <i>N,N</i> - dimethylacetamide 1-methyl-2- pyrrolidone methoxy ethanol triethanolamine	diethylether benzene chloroform carbon tetrachloride dichloroethane nitromethane

Ekološki prihvatljiva otapala

Solvent Selection Guide for Green Chemistry

Polarity ↑ Non-polar	Best Choice	Reasonable	Not Recommended
	Water	DMSO	N-methylpyrrolidone
	Methanol	Acetic acid	Dimethyl formamide
	Acetone	Acetonitrile	Pyridine
	Dimethyl carbonate	Tetrahydrofuran	1,4-Dioxane
	Ethyl acetate	Ethylene glycol	Chloroform
	Propyl acetate	2-MethylTHF	Dichloromethane
	1-propanol	Methyl- <i>t</i> -butyl ether	Dichloroethane
	1-Butanol	Methylcyclohexane	Benzene
	2-propanol	Xylenes	Carbon tetrachloride
	<i>t</i> -Butanol	Cyclohexane	Di-isopropyl ether
	Toluene	Isooctane	Dimethyl acetate
		Heptane	Diethyl ether
			Hexane
			Pentane

vapourtec
precision flow chemistry

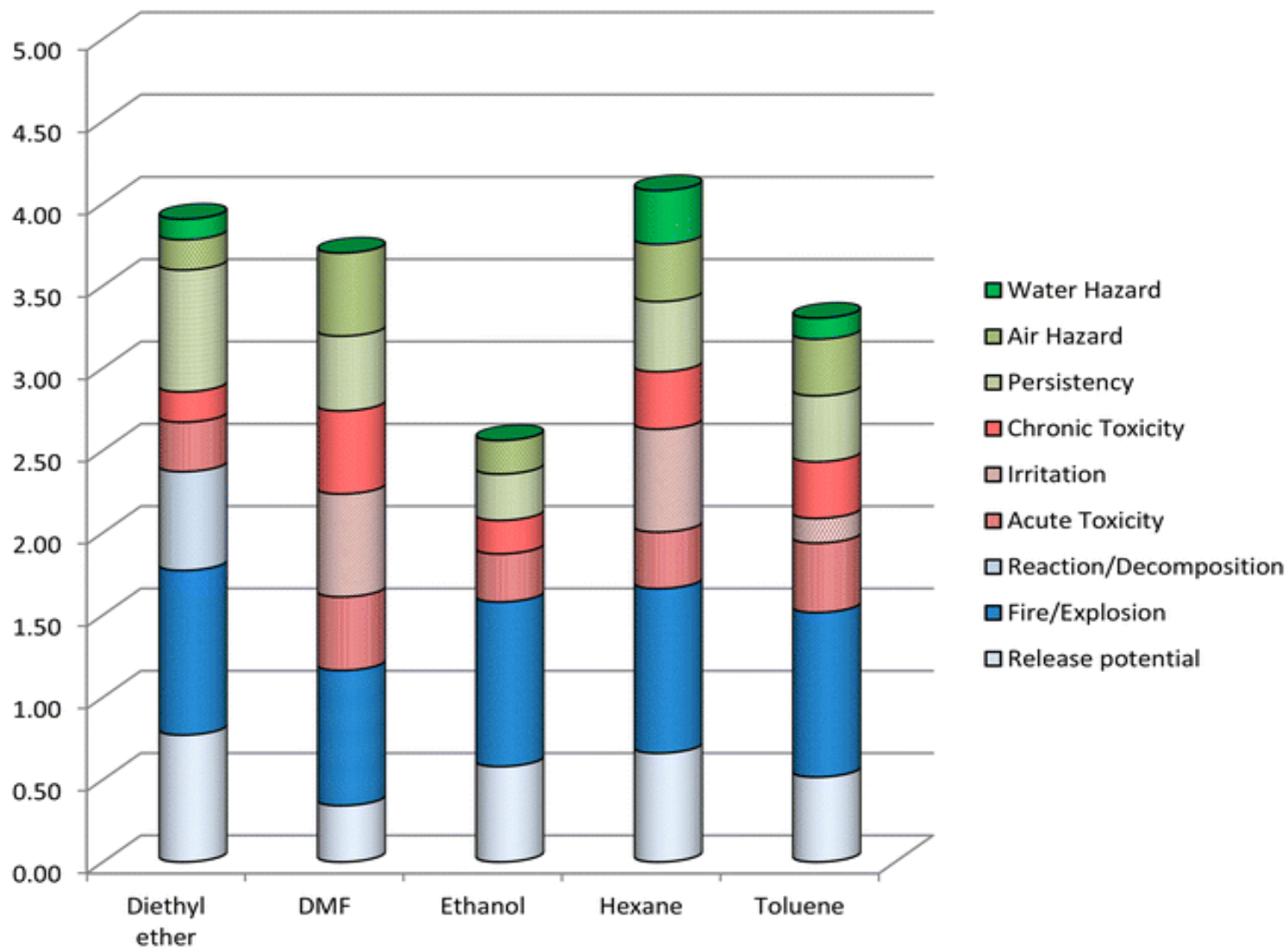
ACS GCI Pharmaceutical Roundtable Solvent Selection Guide

Version 2.0 Issued March 21, 2011

www.acs.org/gcipharmaroundtable

Substance Information			Scoring Information				
Solvent Class	Solvent Name	CAS Number	Safety	Health	Env (Air)	Env (Water)	Env (Waste)
Acid	ACETIC ACID	64-19-7	3	6	6	3	6
Acid	ACETIC ANHYDRIDE	108-24-7	3	6	6	2	7
Acid	FORMIC ACID	64-18-6	2	6	5	4	7
Acid	METHANE SULPHONIC ACID	75-75-2			6	6	10
Acid	PROPIONIC ACID	79-09-4	2	5	6	4	6
Alcohol	1-BUTANOL	71-36-3	3	5	5	5	3
Alcohol	1-PROPANOL	71-23-8	4	4	6	2	6
Alcohol	2-BUTANOL	78-92-2	4	5	6	3	5
Alcohol	2-METHOXYETHANOL	109-86-4	4	9	5	3	7
Alcohol	BENZYL ALCOHOL	100-51-6	4	3	4	2	4
Alcohol	ETHANOL	64-17-5	4	3	5	1	6
Alcohol	ETHYLENE GLYCOL	107-21-1	3	3	5	1	7
Alcohol	ISOAMYL ALCOHOL	123-51-3	3	4	5	3	4
Alcohol	ISOBUTANOL	78-83-1	3	5	4	3	3
Alcohol	ISOPROPYL ALCOHOL (IPA)	67-63-0	5	5	6	2	6
Alcohol	METHANOL	67-56-1	3	5	6	3	6
Alcohol	T-BUTANOL	75-65-0	3	5	7	2	6
Aromatic	BENZENE	71-43-2	5	10	6	6	2
Aromatic	TOLUENE	108-88-3	5	7	6	6	2
Base	PYRIDINE	110-86-1	3	6	7	7	6
Base	TRIETHYLAMINE (TEA)	121-44-8	4	7	5	7	4
Dipolar aprotic	ACETONITRILE	75-05-8	3	5	6	4	6
Dipolar aprotic	DIMETHYL ACETAMIDE (DMAC)	127-19-5	2	7	3	7	7
Dipolar aprotic	DIMETHYL SULFOXIDE (DMSO)	67-68-5	3	4	4	4	8
Dipolar aprotic	N,N-DIMETHYLFORMAMIDE (DMF)	68-12-2	3	7	3	2	7
Dipolar aprotic	N-METHYL-2-PYRROLIDONE (NMP)	872-50-4	3	6	6	2	7
Dipolar aprotic	DIMETHYLIMIDAZOLIDINONE	80-73-9	3				
Dipolar aprotic	N-ETHYL-PYRROLIDONE (NEP)	2687-91-4					
Dipolar aprotic	TETRAMETHYLUREA	632-22-4	3				

Ekološki prihvatljiva otapala

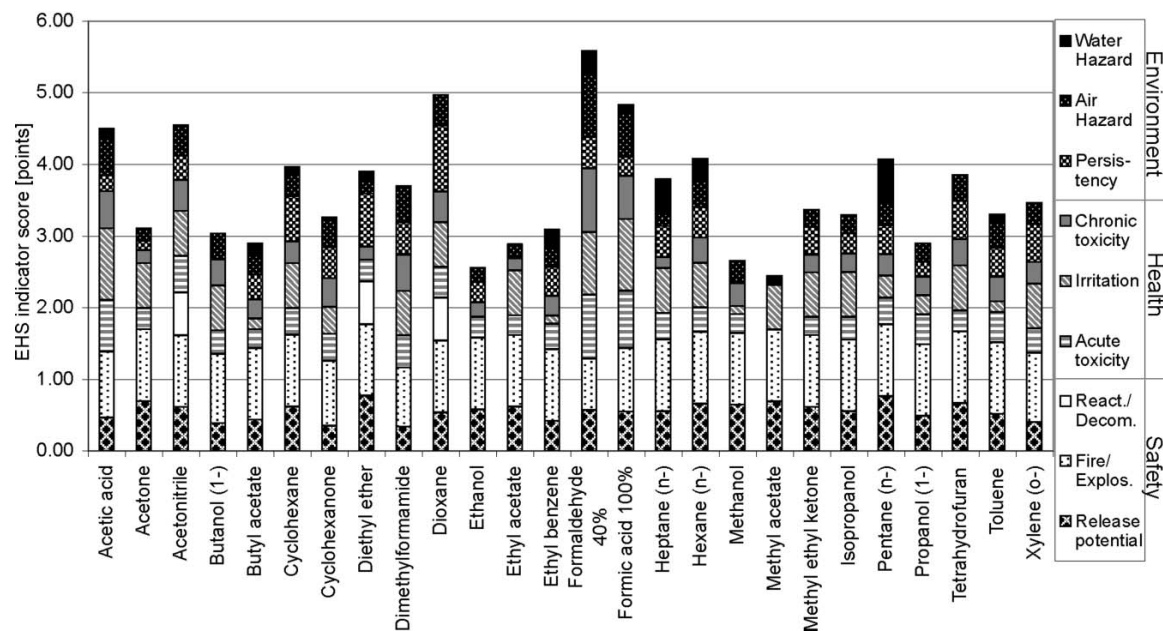


Class	Solvent	Pfizer	GSK	Sanofi
Hydrocarbons	<i>n</i> -Pentane	Undesirable		Banned
	Hexanes	Undesirable	Major issues	Substitution requested
	Cyclohexane	Usable	Some issues	Substitution advisable
	Methylcyclohexane	Usable		Substitution advisable
	Heptane	Usable	Some issues	Substitution advisable
	Benzene	Undesirable	Major issues	Banned
	Toluene	Usable	Some issues	Substitution advisable
	Xylenes	Usable	Some issues	Substitution advisable
Halogenated	Dichloromethane	Undesirable	Major Issues	Substitution advisable
	1,2-Dichloroethane	Undesirable	Major Issues	Banned
	Chloroform	Undesirable	Major Issues	Banned
	Carbon tetrachloride	Undesirable	Major Issues	Banned
Alcohols	Methanol	Preferred	Some issues	Recommended
	Ethanol	Preferred	Some issues	Recommended
	Propan-1-ol	Preferred	Some issues	Recommended
	<i>i</i> -Propanol	Preferred	Some issues	Recommended
	Butan-1-ol	Preferred	Few issues	Recommended
	Butan-2-ol		Few issues	Recommended
	<i>tert</i> -Butanol	Preferred	Some issues	Substitution advisable
	Ethylene glycol	Usable		Substitution advisable
	2-Methoxyethanol		Major issues	Substitution requested
Ethers	Tetrahydrofuran	Usable	Major issues	Substitution advisable
	2-Methyltetrahydrofuran	Usable	Some issues	Recommended
	<i>tert</i> -Butyl methyl ether	Usable	Some issues	Substitution advisable
	Cyclopentyl methyl ether		Some issues	Substitution requested
	Diethyl ether	Undesirable	Major issues	Banned
	Di- <i>i</i> -propyl ether	Undesirable	Major issues	Substitution advisable
	1,2-Dimethoxyethane	Undesirable	Major issues	Substitution requested
	1,4-Dioxane	Undesirable	Major issues	Substitution requested
Ketones	Acetone	Preferred	Some issues	Recommended
	Methyl ethyl ketone	Preferred	Major issues	Recommended
	Methyl isobutyl ketone		Some issues	Recommended
Esters	Methyl acetate		Some issues	Substitution advisable
	Ethyl acetate	Preferred	Some issues	Recommended
	<i>n</i> -Propyl acetate		Few issues	Recommended
	<i>i</i> -Propyl acetate	Preferred	Few issues	Recommended
Dipolar aprotic	Dimethylsulfoxide	Usable	Some issues	Substitution advisable
	Acetonitrile	Usable	Major issues	Recommended
	Dimethylformamide	Undesirable	Major issues	Substitution requested
	Dimethylacetamide	Undesirable	Major issues	Substitution requested
	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidinone	Undesirable	Major issues	Substitution requested
Miscellaneous	Water	Preferred	Few issues	Recommended
	Acetic acid	Usable		Substitution advisable
	Pyridine	Undesirable		Substitution advisable

Ekološki prihvatljiva otapala

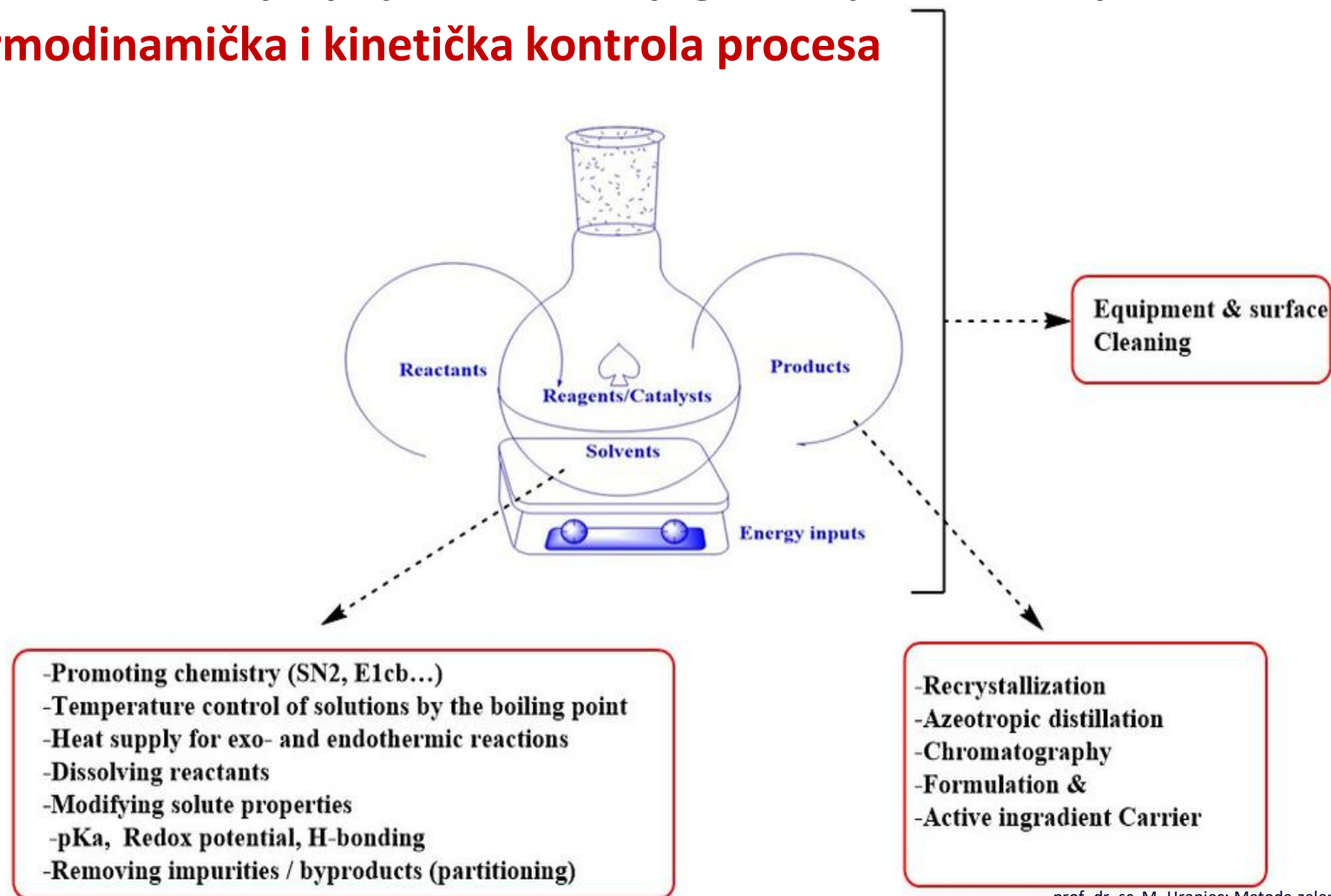
Parameter	Equations for GSK solvent guide
Pentane	Very low flash point, good alternative available
Hexanes	More toxic than alternative heptane
Di-isopropyl ether	Very low flash point, good alternative ethers available
Diethyl ether	Very low flash point
Dichloroethane	Carcinogen
Chloroform	Carcinogen
Dimethylformamide	Toxic
N-Methyl-2-pyrrolidinone	Toxic
Pyridine	Carcinogen, toxic, very low threshold limit value (TLV) for worker exposures
Dimethylacetamide	Toxic
Benzene	Carcinogen, toxic to environment and humans

EHS assessment of organic solvents



Uloga otapala u reakcijama

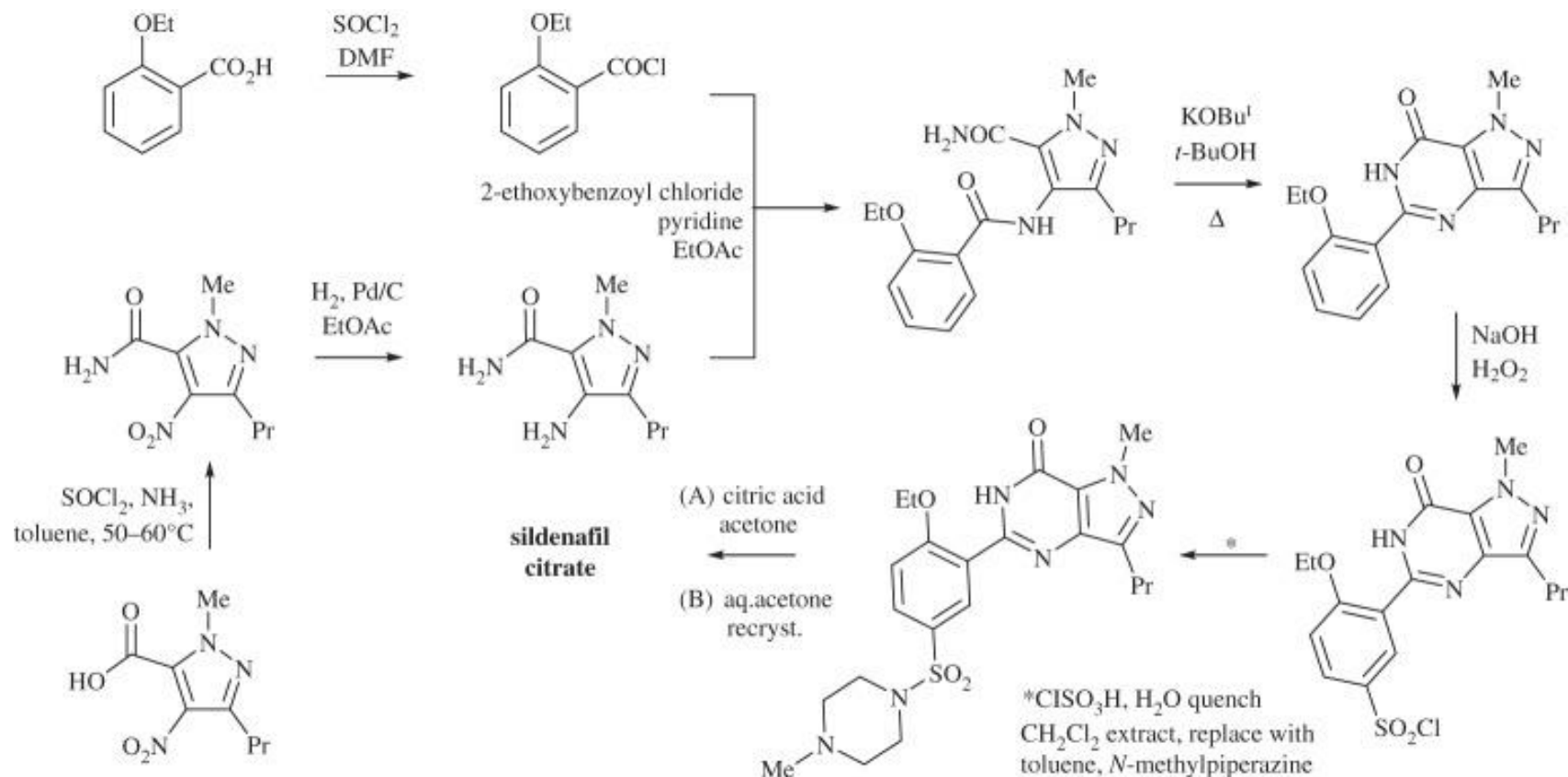
- olakšavaju transformaciju energije i mase, modificiraju reaktivnost, stvaraju homogenu disperziju, omogućavaju taloženje čvrstih tvari, pomažu u odvajanju proizvoda i njegovom pročišćavanju
- **termodinamička i kinetička kontrola procesa**



Uloga otapala u reakcijama

Optimirani sintetski put za dobivanje sildenafil-citrata (Viagra):

- umjesto redukcije kositrenim kloridom provodi se katalitičko hidrogeniranje, koriste se stehiometrijske količine tionil-klorida te se znatno reducirala upotreba diklormetana kao otapala



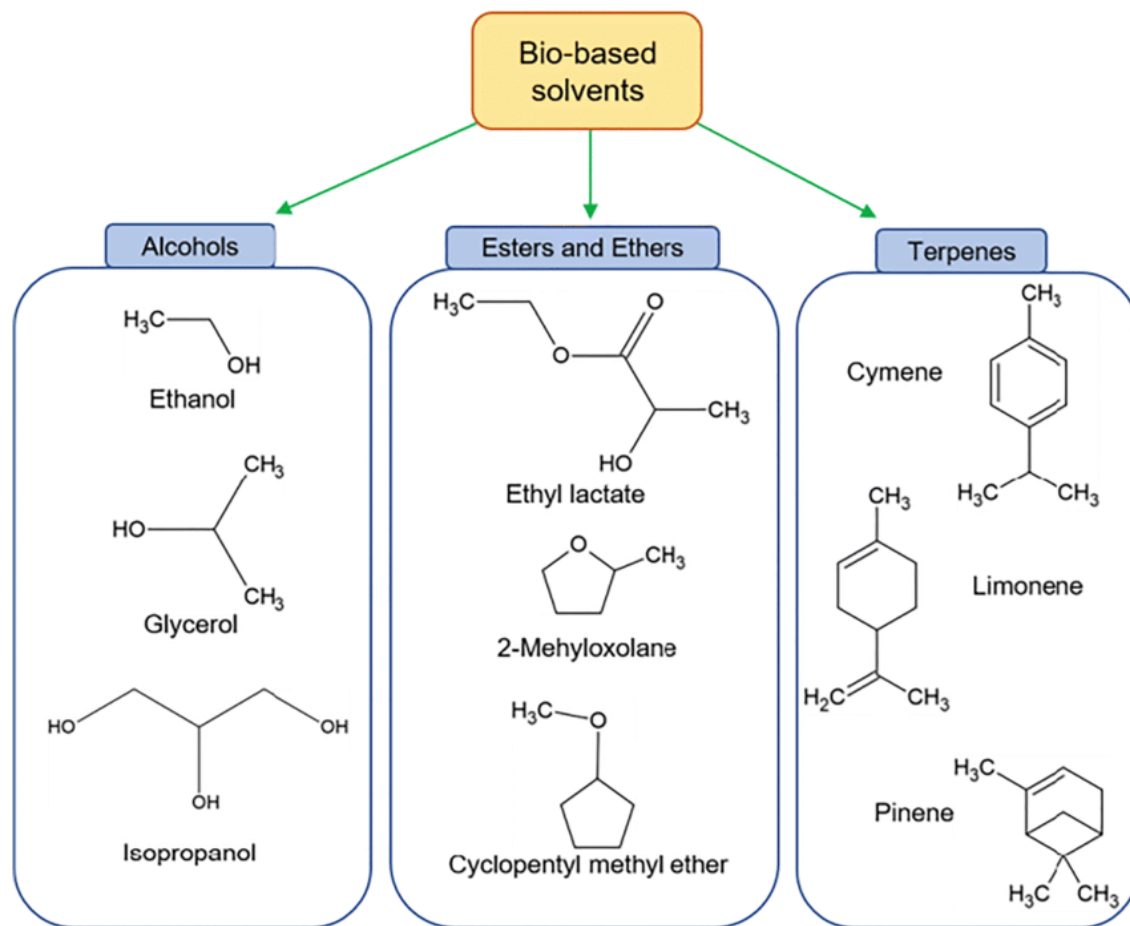
Ekološki prihvatljiva otapala

Da bi neko otapalo bilo zeleno, mora zadovoljiti sljedeće uvjete:

- dobiva se iz obnovljive sirovine
- dostupno je za veliku skalu (velike količine)
- pristupačna cijena u odnosu na uobičajena otapala
- mogućnost recikliranja korištenjem eko-prihvatljivih metoda
- dostupna u odgovarajućoj čistoći kako bi se izbjeglo pročišćavanje
- priprava u ekonomičnim procesima (prihvatljiva cijena)
- zanemariva toksičnost
- visoka bio-razgradljivost bez toksičnih metabolita
- slična svojstva i karakteristike kao uobičajena otapala
- termički i elektrokemijski stabilna
- nezapaljiva
- lako skladištenje i transport

Otapala na biološkoj bazi

- dobivaju se isključivo **iz obnovljivih izvora**
- uglavnom su to **poljoprivredni usjevi bogati ugljikohidratima** – kukuruz, pšenica, repa ili zaostale organske tvari koje se smatraju otpadom
- **tri su glavna načina pripreme otapala iz biomase:**
fermentacija, kemijske transformacije derivata dobivenih iz biomase i korištenje otpadnog materijala iz drugih procesa



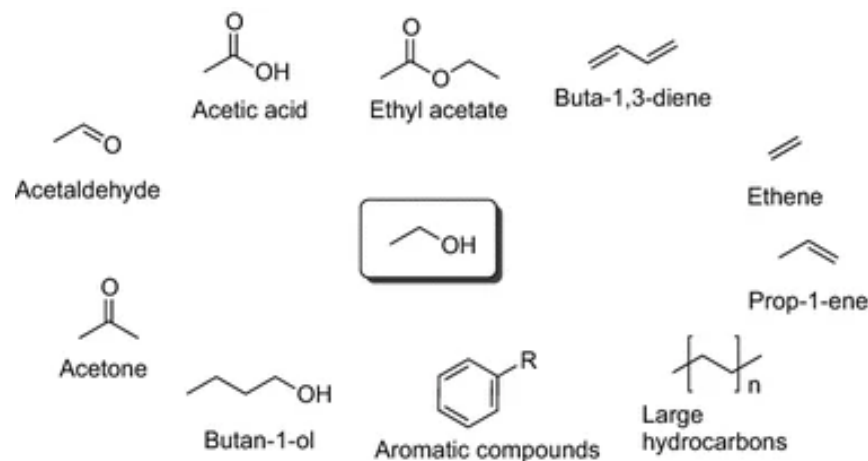
Otapala na biološkoj bazi

ALKOHOLI NA BIOLOŠKOJ BAZI

- mogu se prirediti postupcima i procesima petrokemijske industrije ili iz obnovljivih izvora
- jednostavni alkoholi, dioli, polioli

BIOETANOL

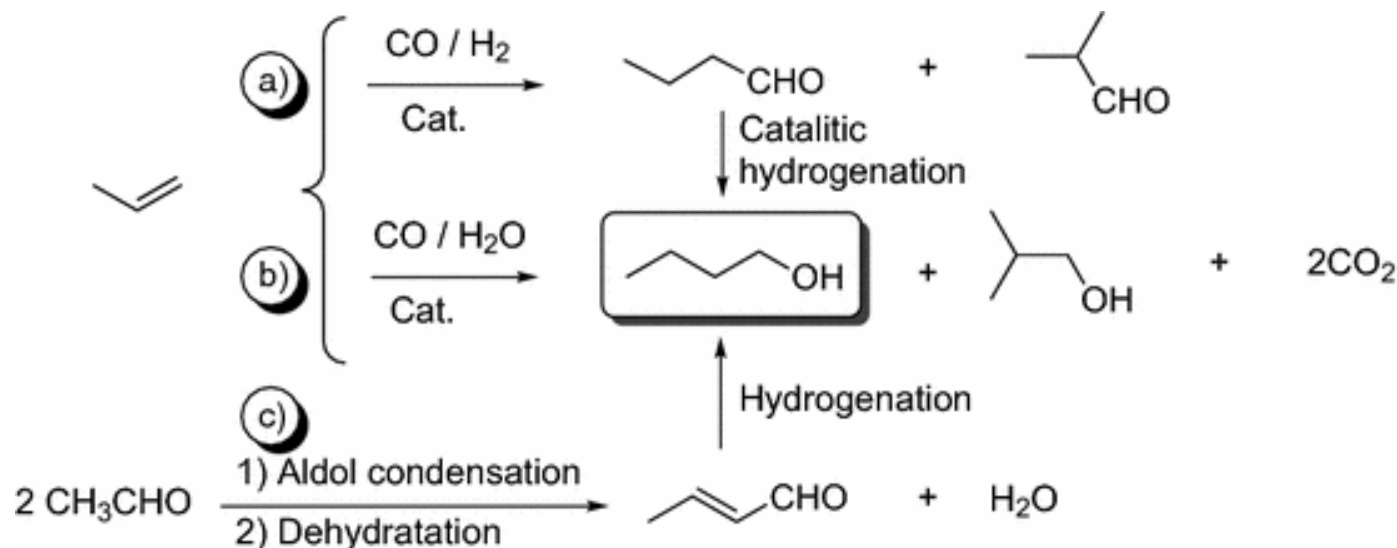
- etanol **dobiven fermentacijom biomase**
- može se prirediti počevši iz nekoliko sirovina: *šećerne trske, šećerne repe, kukuruza, melase, krumpira i drugih škrobnih materijala kao što su pšenica, ječam, zob i riža*
- petrokemijska industrija ga priprema iz etena
- može se koristiti izravno kao gorivo, aditiv gorivu ili otapalo te je početni materijal za sintezu mnogih drugih osnovnih organskih molekula u kemijskoj industriji



Alkoholi na biološkoj bazi

BUTAN-1-OL

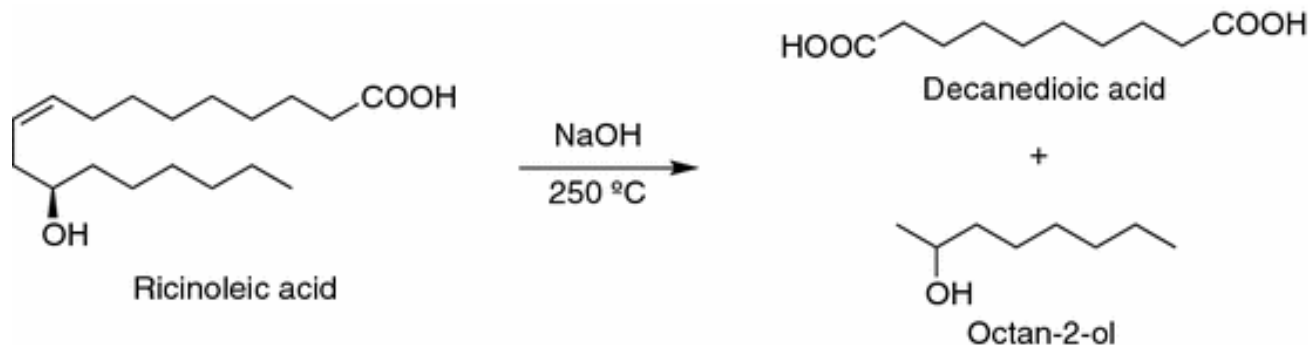
- koristi se kao otapalo i intermedijer za pripravu mnogih produkata poput butil-acetata (umjetna aroma i otapalo)
- može se prirediti iz propena okso-sintezom (hidroformiliranje i hidrogeniranje), Reppe-ovom sintezom te aldolnom kondenzacijom acetaldehida
- kada se proizvodi fermentacijom biomase, naziva se **biobutanol**



Alkoholi na biološkoj bazi

OKTAN-2-OL

- C8 alkohol masne kiseline, bezbojna tekućina, nije toksičan, koristi se kao industrijsko zeleno otapalo za pripremu raznih derivata
- dobiva se postupkom krekiranja ricinolne kiseline, glavne komponente ricinusova ulja



PROPAN-1,3-DIOL (PDO)

- bezbojna i viskozna tekućina
- miješa se dobro s vodom te ima visoku temperaturu vrelišta (210 °C)
- za proizvodnju ljepila, laminata, premaza, kalupa, alifatskih poliestera, kopoliestera
- u industriji se dobiva iz propilena ili etilen-oksida te iz kukuruza

Alkoholi na biološkoj bazi

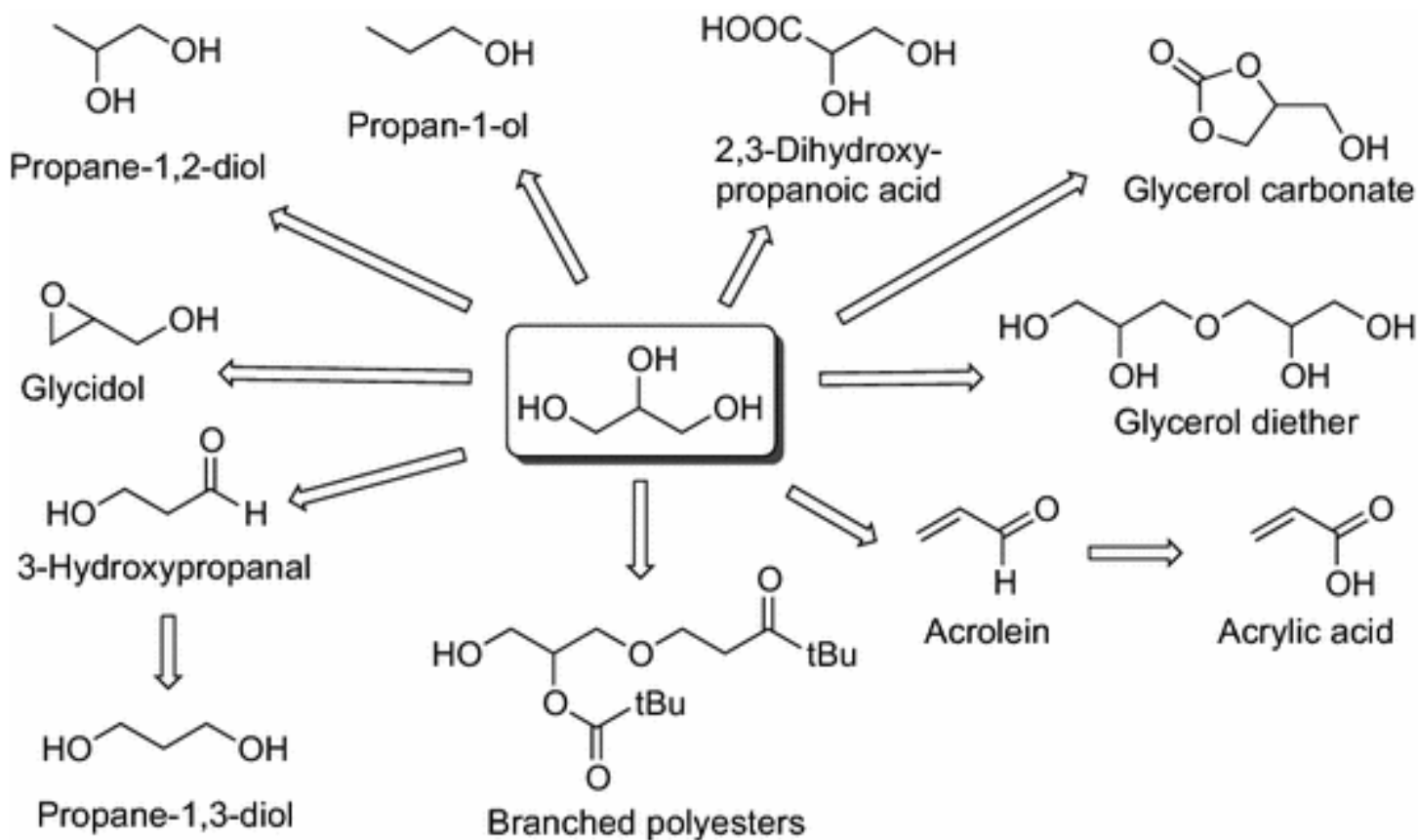
GLICEROL

- prirodni i netoksični alkohol
- u zadnje vrijeme se dobiva u velikim količinama **kao otpad prilikom proizvodnje biodizela**
- viskozna i bezbojna tekućina visoke temperature vrelišta (290 °C)
- u prehrambenoj industriji kao aditiv humektant, konzervans ili sladilo te u mnogim farmaceutskim pripravcima, kozmetičkim
- **biorazgradljiv** je i nije zapaljiv
- **nisu potrebne posebne mjere opreza pri rukovanju** ili skladištenju i nije hlapljiv pod normalnim atmosferskim tlakom
- može otapati mnoge anorganske soli, kiseline, baze, enzime i neke komplekse prijelaznih metala
- može otopiti organske spojeve koji se slabo miješaju s vodom
- njegovo ponašanje je slično otapalima kao što su voda, DMSO i DMF
- mogućnost uklanjanja produkata ekstrakcijom tekućina-tekućina

Alkoholi na biološkoj bazi

GLICEROL

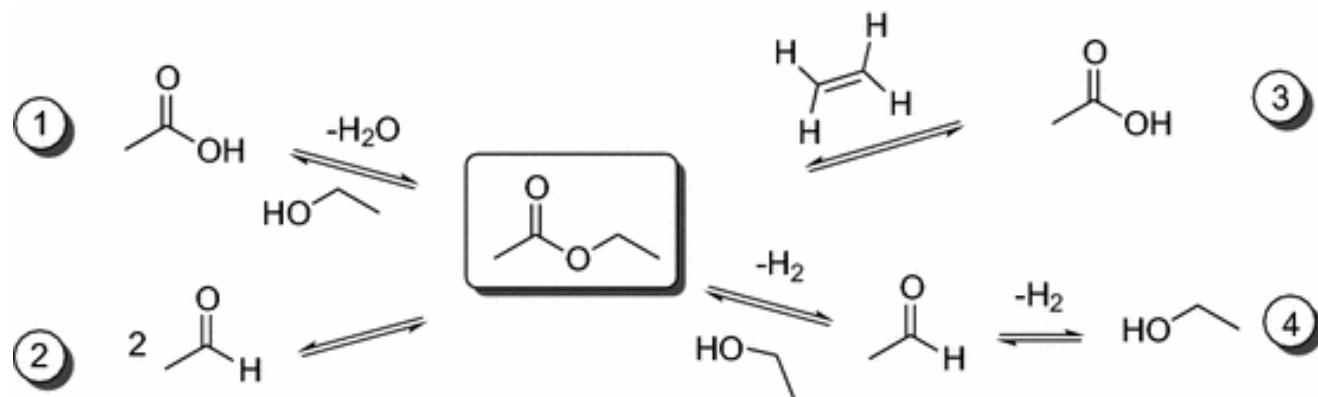
- izvor za dobivanje nekoliko finih kemikalija važnih za kemijsku industriju
- niska cijena, različite vrste reakcija



Esteri i slični spojevi na biološkoj bazi

ETIL-ACETAT

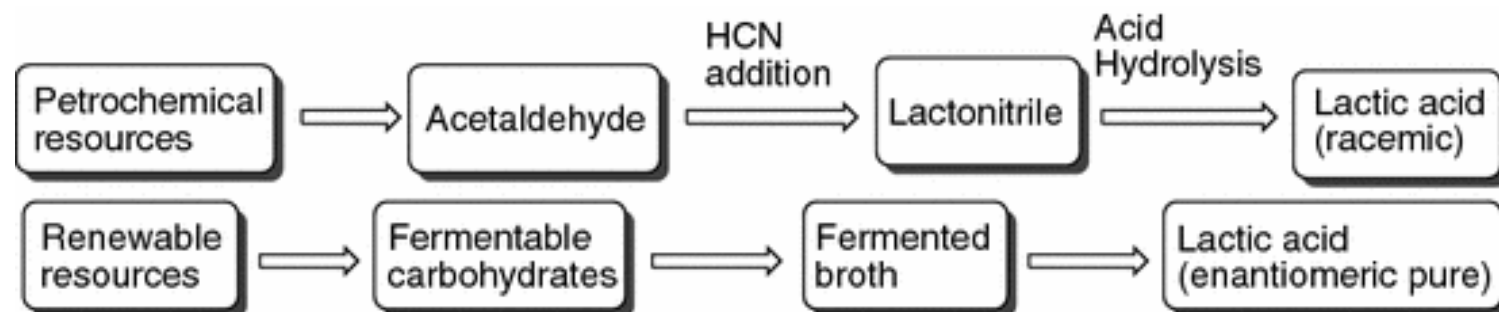
- organsko otapalo koje ima **široku primjenu** - ekstrakcija tekućina-tekućina, kromatografske separacije, medij za organsku sintezu i početni materijal za mnoge proizvode
- primjenjuje se u prehrambenoj industriji za pripremu aroma i parfema ili u farmaceutskoj industriji za pročišćavanje te proizvodnju proizvoda
- dobiva se esterifikacijom, kondenzacijom acetaldehida, dehidrogeniranjem etanola i adicijom na alkene
- za sve procese je primarni reaktant etanol koji se dobiva fermentacijom iz otpada
- proizvodnja na biološkoj osnovi daje etil-acetat visoke čistoće te niskog udjela vode ili teških metala



Esteri i slični spojevi na biološkoj bazi

MLIJEČNA KISELINA I LAKTATI

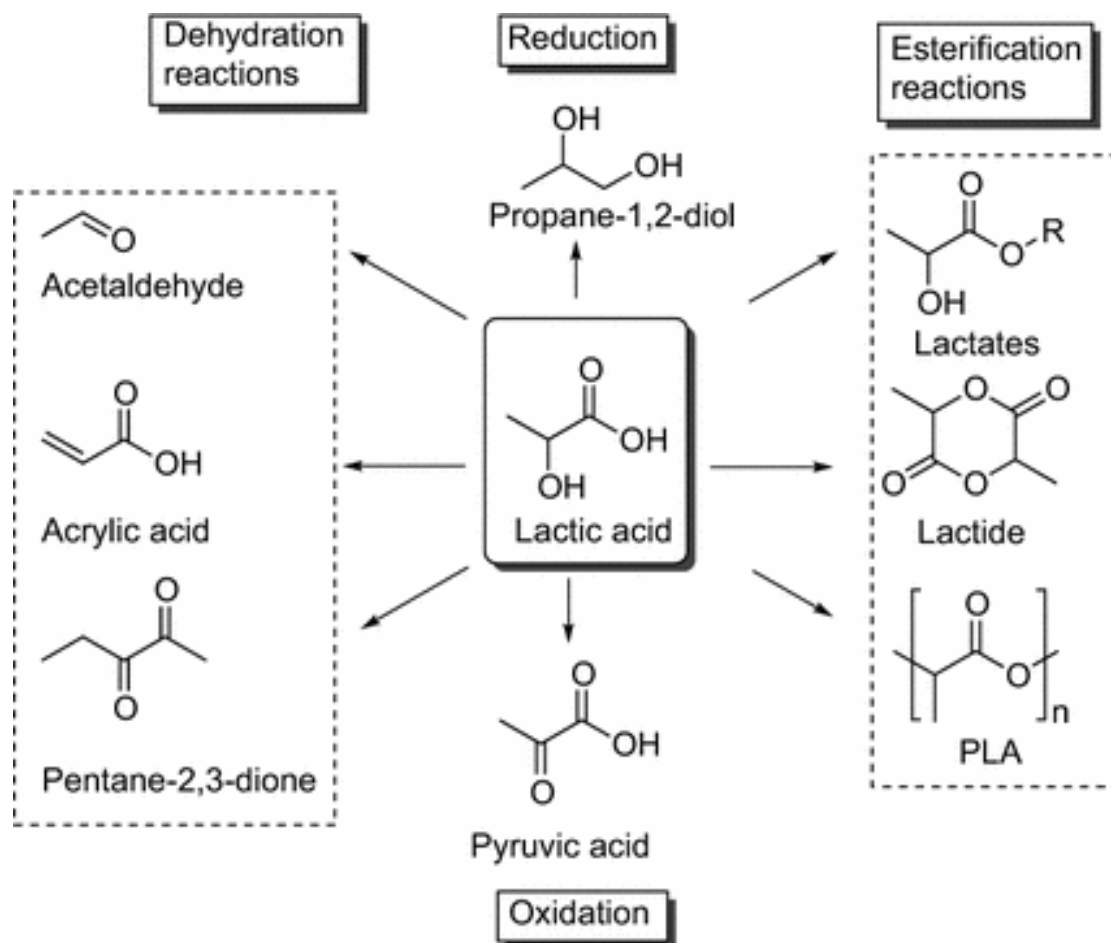
- derivati mliječne kiseline imaju veliki potencijal kao zelena otapala
- **laktati** – iz mliječne kiseline, zamjen za uobičajena otapala poput toluena, acetona ili ksilena u proizvodnji bojila, guma, ulja, deterdženata
- **niska toksičnost** – kao aditivi u hrani, u proizvodnji kozmetike i lijekova
- **mliječna kiselina** – prvi puta izolirana 1780. iz kiselog mlijeka
- industrijska proizvodnja počinje 1895.
- proizvodi se kemijskim ili biokemijskim procesima
- većina proizvodnje – pomoću mikroorganizama kao što su bakterije mliječne kiseline (LAB) ili filamentozne gljive, npr. *Rhizopus*, koji uglavnom koristi glukozu u aerobnim uvjetima



Esteri i slični spojevi na biološkoj bazi

MLIJEČNA KISELINA I LAKTATI

- velika industrijska važnost za proizvodnju različitih produkata
- važan sinton u organskoj sintezi te kemijskoj industriji

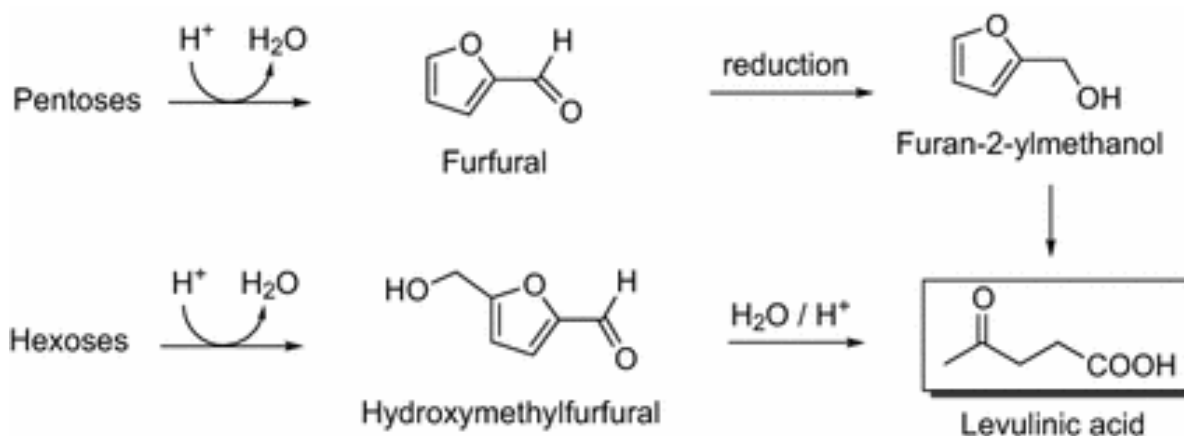


Esteri i slični spojevi na biološkoj bazi

OSTALI ESTERI I SLIČNI SPOJEVI

γ -VALEROLAKTON i 2-METIL-THF

- alternativna otapala proizvedena iz levulinske kiseline (4-oksopentanska kiselina)
- **levulinska kiselina** je proizvod dobiven na biološkoj bazi – za proizvodnju biogoriva i mnogih drugih finih kemikalija
- niska temperatura taljenja i nije toksična
- važan sinton i prekursor u organskoj sintezi
- dobiva se iz pentoza i heksoza procesom fermentacije

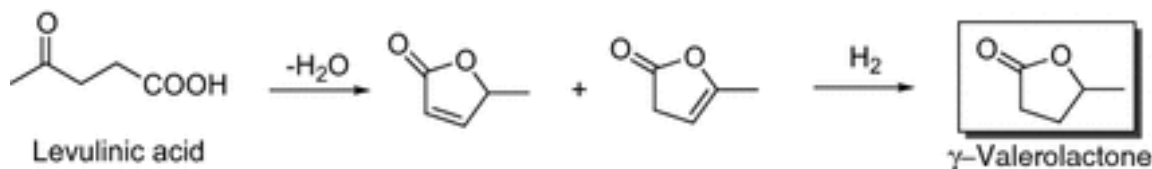


Esteri i slični spojevi na biološkoj bazi

OSTALI ESTERI I SLIČNI SPOJEVI

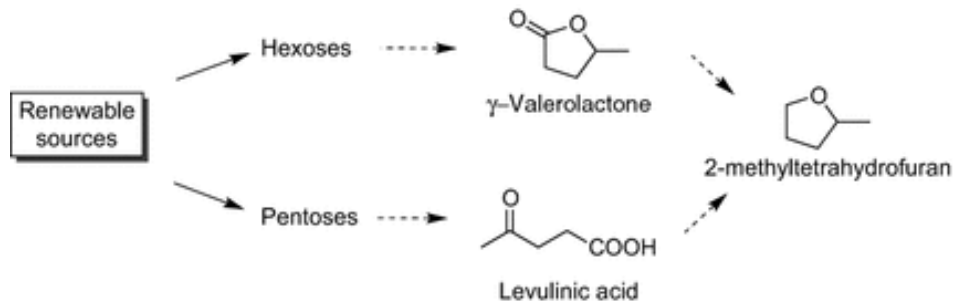
γ -VALEROLAKTON (GVL)

- GVL – peteročlani ciklički lakton – primjena u proizvodnji parfema i raznih dodataka hrani
- može se koristiti kao dodatak gorivu, i to gorivima dobivenim iz nafte
- dobiva se iz levulinske kiseline dobivene iz ugljikohidrata ili iz biomase



2-METILTETRAHIDROFURAN (2-MeTHF)

- široka primjena u organskoj sintezi
- **proizvodi se iz obnovljivih izvora: celuloze, hemiceluloze i lignina**
- dobra zamjena za DCM u procesima ekstrakcije
- pokazuje svojstva slična toluenu

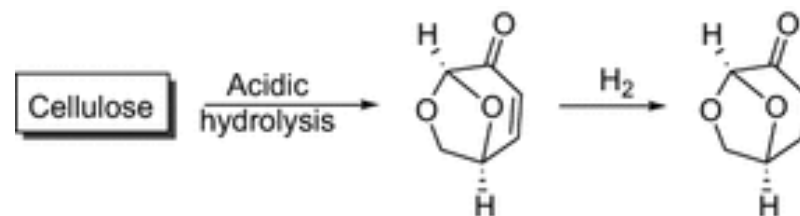


Zelena otapala dobivena iz ugljikohidrata

CIREN I DIMETILIZOSORBID (DMI)

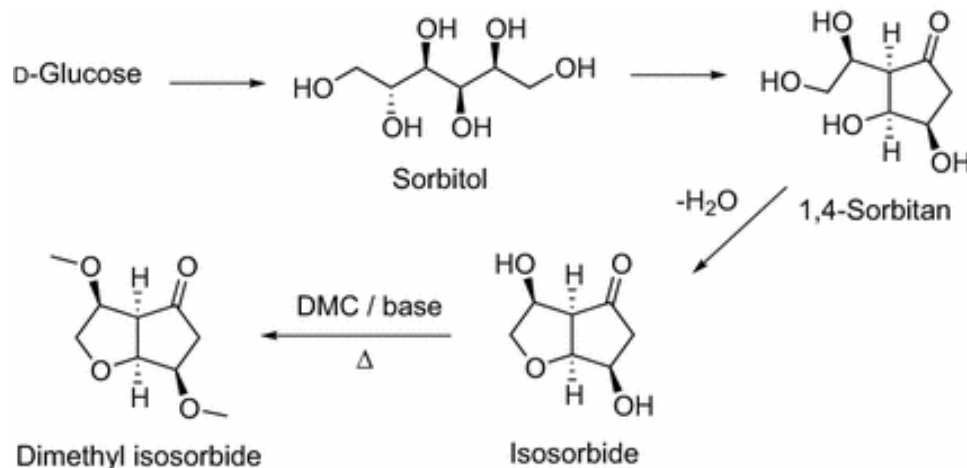
CIREN – otapalo na biološkoj osnovi koje se može dobiti iz otpadne celuloze, u dva koraka, a komercijalno je dostupno

- kiralno dipolarno aprotosko otapalo
- u nekim reakcijama kao alternativa za dipolarna aprotoska otapala



DIMETILIZOSORBID – zeleno otapalo jer ima vrlo nisku akutnu toksičnost

- sintetizirano je iz obnovljivih sirovina kao što je D-sorbitol, koji se proizvodi hidrogeniranjem D-glukoze
- zanemariva bioakumulacija zbog većeg afiniteta prema vodi nego prema organskim spojevima
- potencijal za zamjenu otapala visokog vrelišta (DMSO ili DMF)

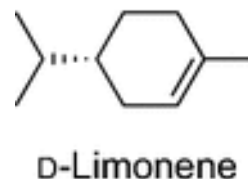


Industrijska biorazgradljiva otapala

- otapala – organski proizvodi koji se najviše koriste u industriji
- uobičajena industrijska otapala opasna za ljude i okoliš
- na tržištu - lako biorazgradiva industrijska otapala koja ne sadrže opasne tvari poput klora

D-LIMONEN

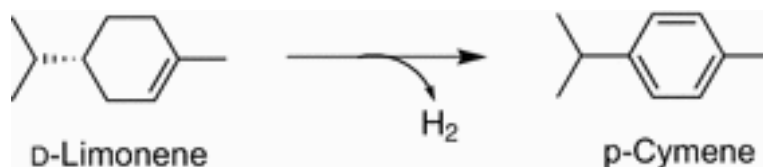
- **kiralni ciklički terpen** s dva stereoizomera
- R izomer je najzastupljeniji i ima **jak miris naranče** (obično nazvan D-limonen)
- bezbojni tekući ciklički terpen koji se ekstrahira iz kore naranče u industriji proizvodnje soka od naranče
- D-limonen je netoksičan - **FDA ga smatra sigurnim** i stoga je odobren za upotrebu u procesima koji su u kontaktu s hranom
- koristi se kao aroma u prehrambenoj i kozmetičkoj industriji te u mnogim formulacijama za sredstva za čišćenje
- **ekološki je prihvatljiv** zbog svog biorazgradivog karaktera i ne sadrži kemikalije koje oštećuju ozonski omotač
- uspješno se koristi kao zamjena za toluen, heksan ili diklormetan



Industrijska biorazgradljiva otapala

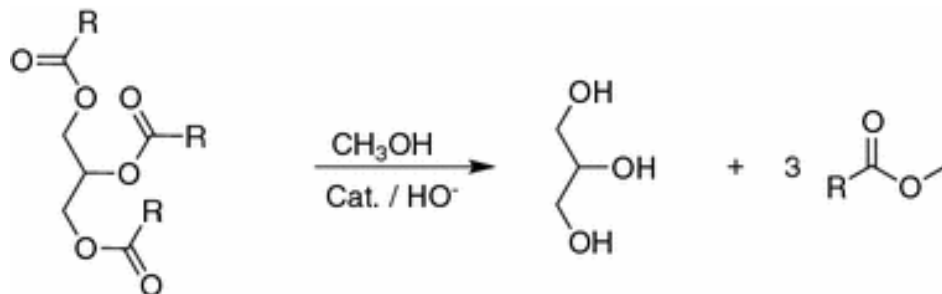
p-CIMEN

- prirodni aromatski organski spoj - kao intermedijer za industrijske fine kemikalije za sintezu mirisa, aroma, herbicida, lijekova i *p*-krezola
- **konvencionalni način** - Friedel-Craftsovo alkiliranje benzena s metilnim i izopropilnim halogenidima korištenjem AlCl_3 kao kiselinskog katalizatora ili toluena s izopropilnim alkoholom
- može se dobiti iz D-limonena izomerizacijom i dehidrogeniranjem



METILNI SOJATI

- metilni esteri masnih kiselina dobiveni transesterifikacijom **sojinog ulja** metanolom uz baznu katalizu – **biodizel koji se kosriti kao otapalo**
- biorazgradivi, **proizvode niske VOC** (hlapljivi organski spojevi)
- nisu toksični za ljude
- nije naveden kao opasni zagađivač zraka (HAP)

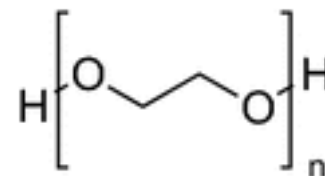


Tekući polimeri

- neki inertni polimeri mogu se koristiti **u anorganskim reakcijama kao alternativa hlapljivim organskim spojevima**

POLIETILENGLIKOL (PEG)

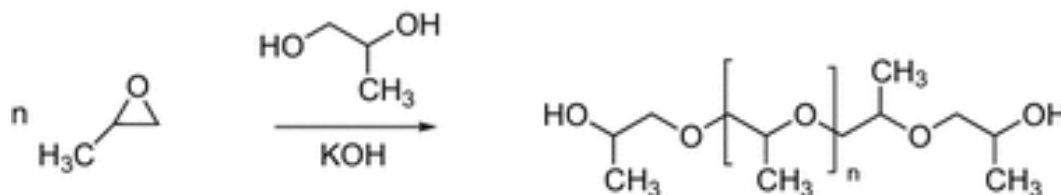
- polietilenglikol (PEG) i polipropilenglikol (PPG) - nehlapljivi polieterski spojevi s mnogim primjenama kao otapalo
- **PEG** - skupina spojeva dobivenih polimerizacijom etilen-oksida
- **linearan je najčešći**, ali se također mogu dobiti razgranati
- topljivi u vodi i u mnogim organskim otapalima kao što su metanol, etanol, acetonitril, benzen i diklorometan
- netopljivi su u heksanu i dietil-eteru
- vrlo niske toksičnosti - u mnogim farmaceutskim pripravcima i u kozmetici kao pomoćne tvari
- u raznim proizvodima kao što su površinski aktivne tvari, maziva, premazi, boje ili u restauraciji umjetnina i antikviteta
- zamjena za druga toksična i/ili skuplja otapala, kao što su ionske kapljevine, superkritični ugljikov dioksid i micelarni sustavi
- za reakcije supstitucije, redukcije, oksidacije, te fazno-katalizirane reakcije



Tekući polimeri

POLIPROPILENGLIKOL (PPG)

- bezbojna viskozna tekućina
- **PPG** - polimeri s rasponom molarne mase od niske do srednje kada je krajnja skupina, koja je obično hidroksilna skupina, još uvijek važna za fizikalno-kemijske karakteristike
- **polipropilen-oksidi** - polimeri visoke molarne mase u kojima krajnje skupine ne utječu na svojstva polimera
- priređuje se polimerizacijom 2-metiloksirana i funkcionaliziranog glikola



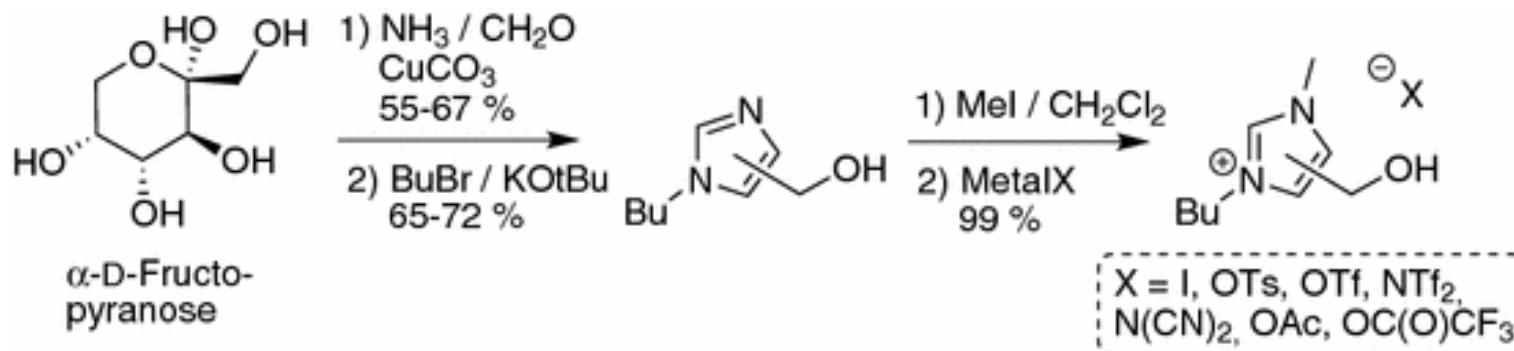
POLIDIMETILSILOKSAN (PDMS)

- organosilikonski polimer koji spada u silikone
- jedan od nekoliko tipova silikonskog ulja
- sintetizira se iz dimetildiklorsilana



Ionske kapljevine na biološkoj bazi

- mogu se **sintetizirati iz biopolimera** kao što su proteini, polisaharidi, lignin ili monosaharidi, terpeni
- biopolimeri se prvotno pretvaraju u monomere
- monomeri - za sintezu organske kationske ili anionske komponente ionske kapljevine ili za dobivanje heterocikličkih spojeva
- za njihovu sintezu se koristi puno reagensa koji se ne mogu reciklirati – negativan utjecaj na okoliš
- dobivanje iz fruktoze
- koristi se **u Heckovoj reakciji** - rezultati usporedivi s konvencionalnim načinom koji koristi ionsku kapljevinu na bazi imidazola
- primjena nije još dovoljno istražena



Otapala niske toksičnosti dobivena kemijskim procesima

HEPTAN

- heptan i njegovi izomeri imaju široku primjenu kao nepolarna otapala
- **ekološkija alternativa pentanu i heksanu** koji se puno koriste
- FDA – ograničena upotreba heksana

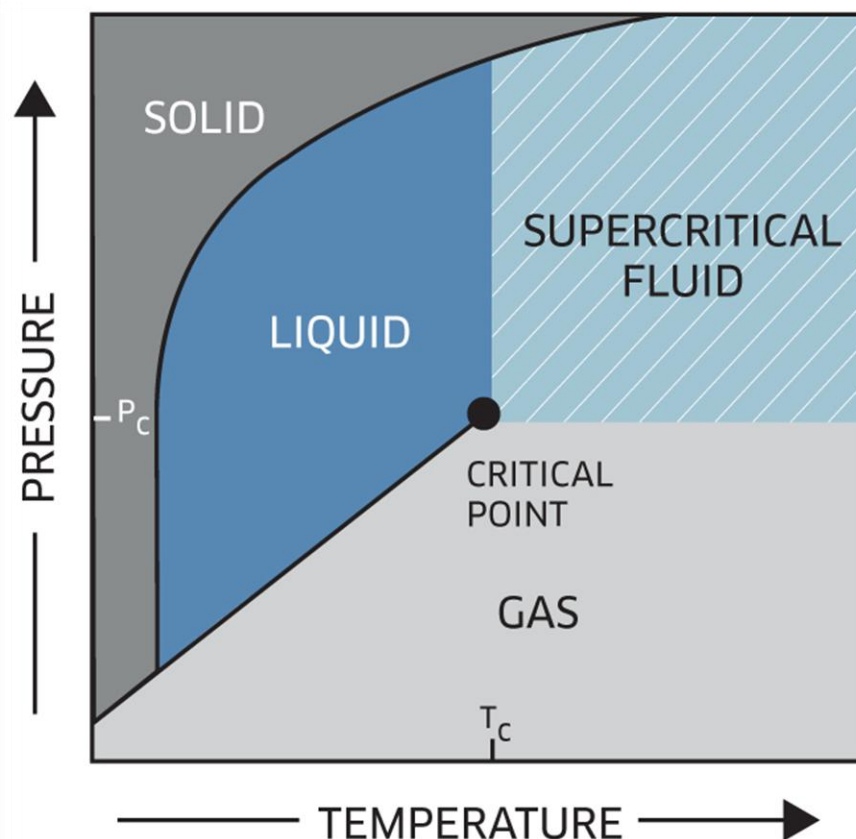
CIKLOPENTIL-METIL-ETER (CPME)

- aprotonsko otapalo kao višenamjensko otapalo - ekstrakcije, polimerizacije, kristalizacije i reakcijski mediji
- zelenija alternativa otapalima kao što su tetrahidrofuran, *tert*-butil-metil-eter (MTBE) ili 1,4-dioksan
- visoka hidrofobnost (lako se suši), postojanost u kiselim i bazičnim uvjetima
- nema mutagenu i genotoksičnu aktivnost
- dobiva se iz ciklopentanolu i ciklopentenu



Superkritični fluidi (SCF)

- **visoko komprimirana tekućina** koja kombinira svojstva plinova i tekućina
- nastaju **povećanjem temperature i tlaka iznad kritične točke** tvari
- **temelj čiste tehnologije** - kao alternativna otapala za ekstrakciju prirodnih proizvoda, kemikalija i drugih tvari
- stvaraju tekućine **gustoće** koja je **jednaka gustoći tekućina** te imaju **difuziju i viskoznost** koju pokazuju **plinovi**
- upotrebu u industrijskim procesima difuzijom kroz čvrste tvari poput plina, ili otapanjem materijala (tekućina)
- industrija - ekstrakcija, uglavnom za prirodne proizvode, (najstariji i najrazvijeniji proces na ind. razini)

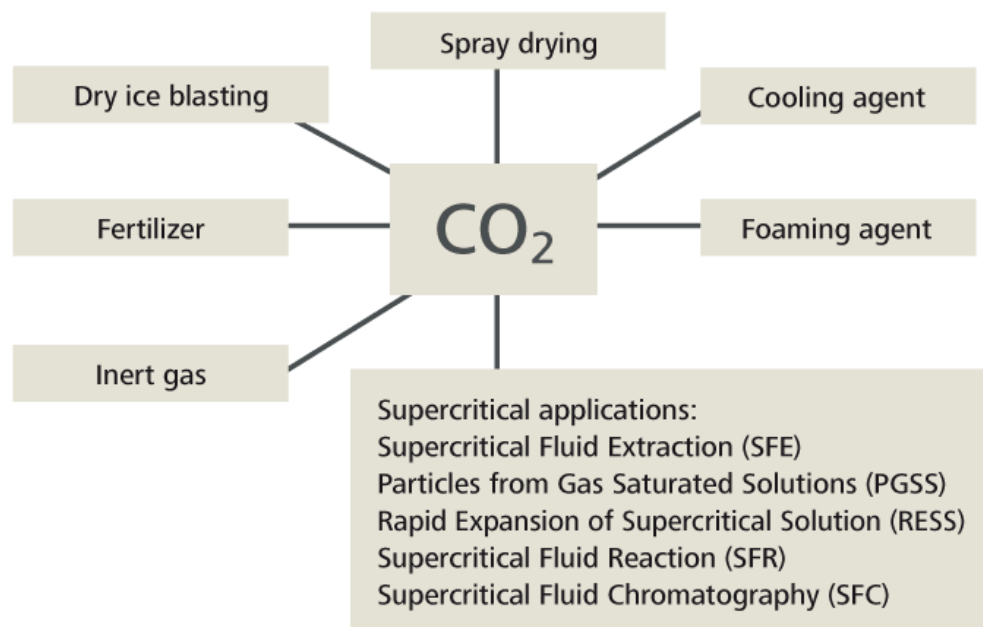


Superkritični fluidi (SCF)

SUPERKRITIČNI CO₂

- CO₂ ima najdostupniju kritičnu temperaturu od 31°C i tlak od 74 bara
- **jedno od najsvestranijih dostupnih zelenih otapala**
- netoksičnost, nezapaljivost, kemijska inertnost i niska cijena
- sposobnost otapanja slična onoj lakih ugljikovodika, heksana i pentana
- fenomen nulte površinske napetosti

Industrial applications of CO₂ and scCO₂



Zamjenjiva otapala

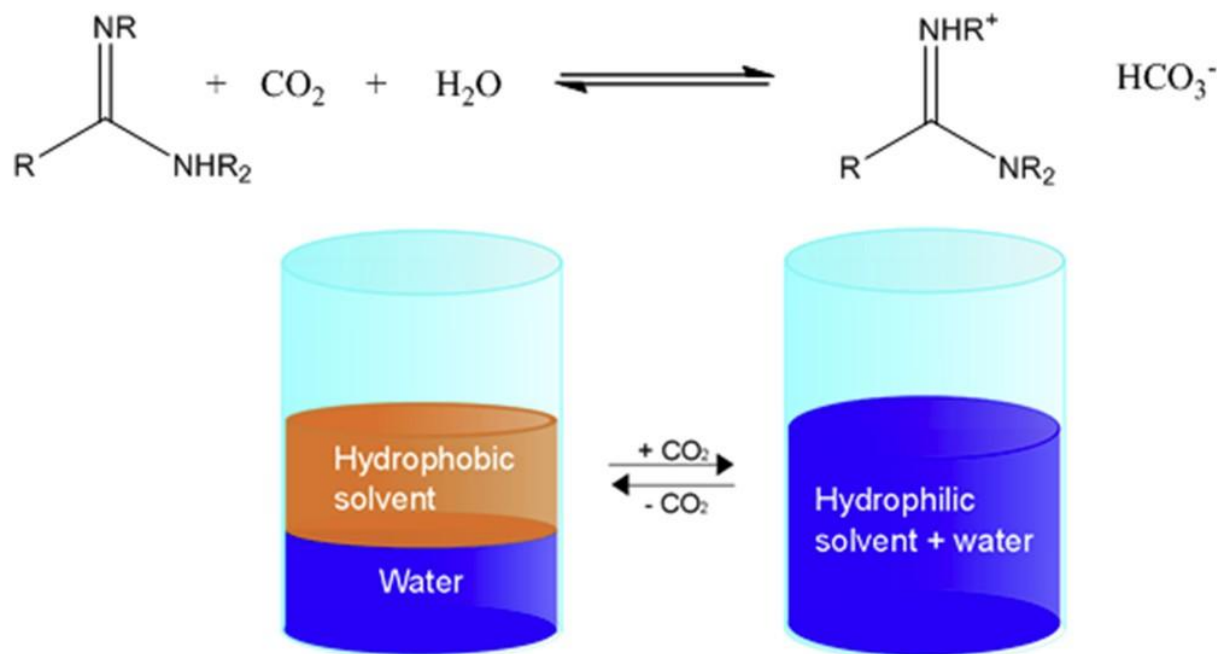
„SWITCHABLE SOLVENTS”

■ ovisno o prisutnosti ili odsutnosti CO_2 , određene vrste mogu biti topljive u vodi ili igrati ulogu hidrofnog otapala

■ u sustavima voda/amidin

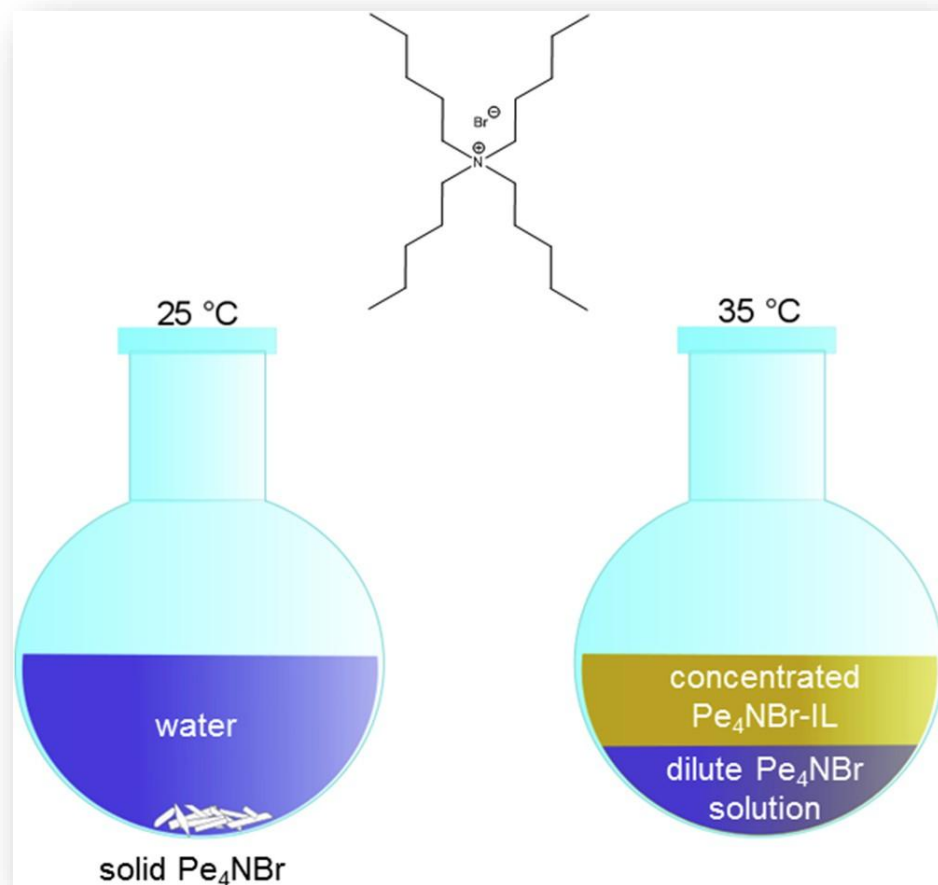
■ proces miješanja-razmješavanja je reverzibilan i može se jednostavno podesiti kontroliranjem tlaka zraka i CO_2 ; hidrofnna faza koja se ne miješa s vodom može se privremeno stvoriti i ukloniti, kada je željena kemijska reakcija u organskoj fazi završena

Nepolarni organski produkt može se prikupiti odvajanjem od hidrofilnog miješanog stanja sustava otapala. Prednosti su nekomplikirana izolacija i jednostavno obnavljanje organskog otapala iz vode uklanjanjem karbonata iz smjese. Na taj se način u potpunosti može izbjeći destilacija.



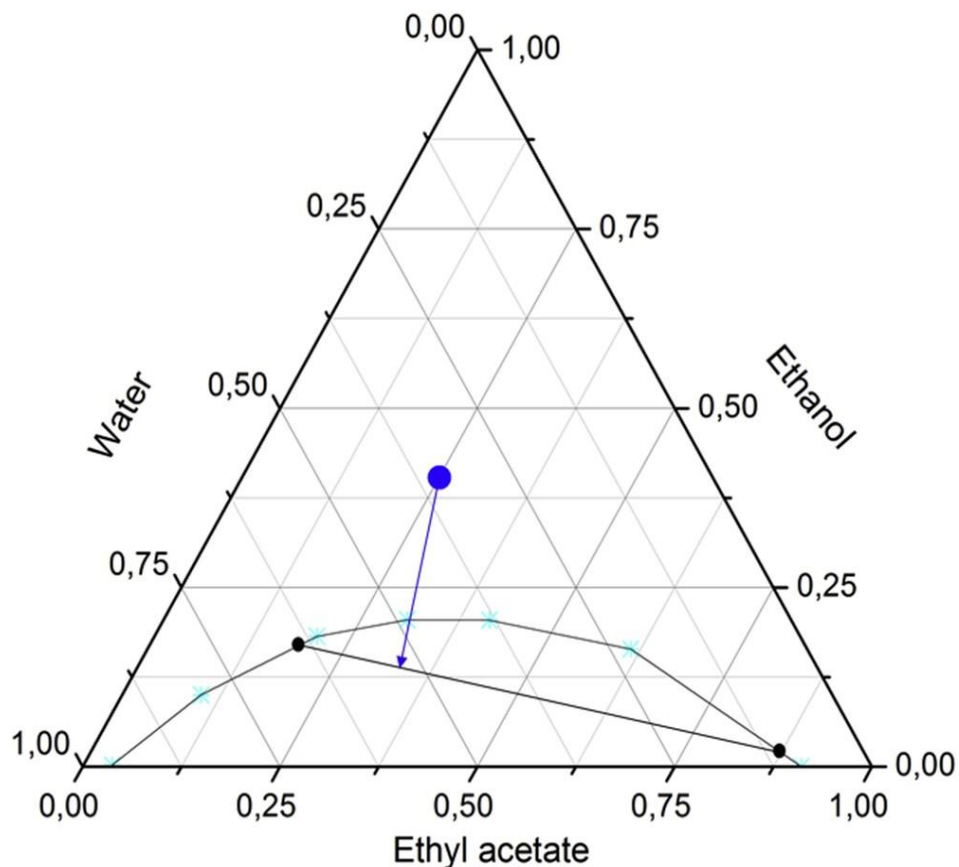
Zamjenjiva otapala

- tetrapentilamonijev bromid (Pe_4NBr) gotovo je netopljiv u vodi na sobnoj temperaturi, talište blizu $100\text{ }^\circ\text{C}$, na granici je onoga što se obično naziva ionskom kapljevinom
- kada se miješa s vodom pokazuje drugačije fazno stanje
- iznad $30\text{ }^\circ\text{C}$, postaje dobro topljiv u vodi, ali se u isto vrijeme, razdvaja u dvije faze, tvoreći u ravnoteži fazu bogatu vodom i fazu siromašnu vodom
- druga se ponaša kao organska faza u kojoj su otopljene organske tvari tijekom reakcije
- hidrofobna faza se lako može reciklirati jednostavnim smanjenjem temperature, jer tada faza nestaje i sol se taloži
- faza s otopljenom organskom tvari odvaja se od vodene faze i lako se odvaja – nema destilacije



Hidrotropi

- **amfifilni spojevi** koji povećavaju topljivost teško topljivih organskih tvari u vodi – posjeduju i lipofilna i hidrofilna svojstva
- hidrotropni **bio-bazirani ternarni sustav**
- zelena alternativa klasičnom sustavu voda–metanol–kloroform
- za ekstrakciju i zatim pročišćavanje lipida iz mikroorganizama
- kod sastava označenog plavom točkom, mikroorganizmi (ili biljni materijali) su podvrgnuti procesu ekstrakcije
- dodavanjem mješavine vode i etilnog acetata (prati plavu strelicu) nakon završetka ekstrakcije, faza otopine se odvaja i lipidi se mogu selektivno oporaviti u fazi bogatoj etilnim acetatom na kraju spojne linije (označeno crnom bojom)
- ekstrakcija i naknadno odvajanje podrazumijevaju samo ekološki prihvatljiva otapala



Ekološki prihvatljiva otapala

