

Е.Е. ЕРГОЖИН, Б.А. МУХИТДИНОВА

(АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова», г. Алматы)

ЭКОЛОГИЧЕСКИ ПРИЕМЛЕМЫЕ ПУТИ СИНТЕЗА РЕДОКС-ПОЛИМЕРОВ

Аннотация

В статье обсуждены основные позиции Зеленой химии. Показана ее важная роль в охране окружающей среды. Рассмотрены различные методы синтеза перспективного класса высокомолекулярных соединений – окислительно-восстановительных полимеров или редокс-полимеров. Обсуждены преимущества и недостатки каждого из них. Выявлены пути совершенствования способов получения редокс-полимеров в свете развивающегося в последние десятилетия нового направления в научном мире – Зеленой химии. Предложены экологически приемлемые и экономически целесообразные методы получения таких полимеров.

Ключевые слова: редокс-полимеры, зеленая химия, полимеризация, хиноны, полиамины.

Кілт сөздер: редокс-полимерлер, жасыл химия, полимерлену, хинондар, полиаминдер.

Keywords: redox-polymers, green chemistry, polymerization, quinones, polyamines.

«Зеленая химия», «Зеленая экономика» «Зеленая логистика», «Зеленый рост» и т.д. – это наиболее часто употребляемые сегодня термины. Идеи «озеленения» экономики, развития возобновляемых источников энергии обозначены в ежегодных Посланиях Президента РК Н. Назарбаева народу Казахстана [1,2] Эти вопросы обсуждаются на правительственном уровне, в министерствах и ведомствах, в научной среде.

В Великобритании расчеты „зелености“ из научной среды вышли на государственный уровень, и для поддержки взаимодействия учёных и промышленных технологов в этой области был создан виртуальный Институт прикладного катализа. В США в течение 25 лет планируется перевести на «зеленое» – растительное сырье до 25 % химической промышленности. На это выделяется более 500 миллионов долларов в год [3].

Выступая на открытии «Международной химической Ассамблеи - ICA-2012. Зеленая химия» президент Российского Союза химиков Виктор Иванов отметил усиливающийся интерес к «Зеленой химии» в российской науке, химической промышленности, образовании и других областях жизни. Неслучайно Указом Президента Российской Федерации В.В.Путина 2013 год пройдет под эгидой Года Окружающей среды. «Зеленая химия» вносит существенный вклад в решение экологических проблем.

Говоря о работе ИЮПАК в рамках "Зелёной химии", президент Международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC) Кацуюки Тацуми отмечает важную роль этого направления, поскольку во многих областях жизнедеятельности человека роль химии невозможно переоценить [4].

Расцвет химической науки и, в частности, органического синтеза, а затем и полимерной химии начался с синтеза первого органического соединения – мочевины – из неорганического немецким ученым Ф.Вёллером в 1928 году. Разработанная А.М. Бутлеровым в 1861 г. теория химического строения предоставила органической химии прочную научную основу и способствовала упрочению ее позиций. В результате были получены многие природные вещества и новые, ранее неизвестные органические соединения. Вполне закономерным на таком фоне был всплеск исследований в области полимерной химии в 20-30 годы XX столетия, в основу которой были положены реакции органического синтеза, а в качестве исходных реагентов послужили новые соединения, синтезированные из продуктов нефтехимического синтеза. Таким образом, благодаря химии, человечество получило очень много полезных материалов самого различного назначения, лекарственных средств, парфюмерной продукции и т.п.

Однако наряду с интенсификацией исследований в области химической промышленности и смежных с ней отраслей шло интенсивное образование отходов этих производств в виде токсичных газов и отработанных растворов, активно загрязнявших атмосферный воздух, воды, почву. Недостаточное внимание к экологическим проблемам, слабый контроль со стороны государства и правовой нигилизм граждан привели к серьезным экологическим последствиям, созданию тяжелых условий для жизнедеятельности человека. «Зараженные и загрязненные водоемы, уничтоженная плодородная земля, истребленные на огромных площадях леса, исчезнувшие виды многих ценных животных, испорченный атмосферный воздух – таков итог экологической политики или, скорее, ее отсутствия в бывшем Союзе» [5]. Это – сложные проблемы, возникающие повсеместно. Ни для кого не секрет, что экология – это последнее, на что государство, а тем более частные предприниматели тратят денежные средства. В этом отношении концепция «Зеленой химии» [6-8], предложенная в девяностых годах двадцатого столетия – перспективный и многообещающий путь охраны окружающей среды от загрязнений химических и иных производств, поскольку она предлагает новейшие научные подходы к конкретным экологическим ситуациям.

Достижение нулевой или абсолютной безопасности в реальном мире невозможно. Не бывает абсолютно надежных технологических систем, абсолютно безвредных продуктов и т.д. Возможно лишь устанавливать и «добиваться приемлемого для общества уровня опасности» [5]. Поэтому проблема поиска новых технологий, минимизирующих техногенную нагрузку на окружающую среду, как никогда сегодня актуальна, и основными критериями при выборе технологических решений становятся не только экономическая эффективность, но и экологическая приемлемость*.

* Ярким примером несоблюдения этих параметров является проблема фосфатных СМС на территории стран Таможенного Союза [9]. Уже несколько десятилетий в ряде стран мира (Япония, Австрия, Германия и др.) запрещено производство и использование фосфатных СМС - синтетических моющих средств, в состав которых входят фосфаты (чаще всего – триполифосфаты ТПФ). В Швейцарии 90% моющих средств бесфосфатные. В Канаде с 1 января 1973 г. законодательно запрещена продажа СМС, содержащих более 2,2% фосфора. В Китае законодательно запрещено применение фосфатных СМС на 40% территории. В США ограничение использования фосфатных СМС началось с 1968 г. В настоящее время в 28 штатах введены запреты на их продажу. Все это связано с тем, что накопление ТПФ в хозяйственных водоемах вызывает бурное размножение сине-зеленых водорослей (1 г ТПФ достаточно для образования 10 кг биомассы этих водорослей), являющихся продуцентами токсинов (цианобактерий). При длительном употреблении воды, содержащей даже низкие дозы этих токсинов (0,1 мкг/л), развивается рак кишечника и рак печени, аллергия и различные болезни кожи – дерматозы, разрушаются ткани почек, мышц, возможен прогрессирующий паралич и смерть от остановки дыхания и т.д. Образующиеся токсины очень устойчивы, и водоподготовка, основанная

Создание экологически приемлемых процессов требует изменения парадигмы – от традиционных концепций эффективности процессов, которые ставят во главу угла химический выход, к концепции, которая оценивает экономическую эффективность, таких, как исключение вредных стоков и отказ от применения токсичных и/или вредных веществ [7, 8, 10]. Самая крупная инновация, предложенная Р.Шелдоном :

$$E\text{-фактор} = \text{масса стоков (отходов)} / \text{масса целевого продукта}$$

является мерой оценки экологической приемлемости химических процессов и гораздо лучше оценивает экологическое воздействие процессов, чем выход целевого продукта*.

«Зеленые» свойства процесса нередко также выражают через понятие атомной эффективности (АЭ):

$$AЭ = \frac{MM^{*}_{\text{целевого продукта}}}{\sum MM^{**}_{\text{остальных продуктов}}}$$

Но разница между этими показателями большая, поскольку Е-фактор показывает количество потерь на килограмм продукта (включая растворители, использованные катализаторы, нежелательные побочные продукты), которые не включены в стехиометрическое уравнение, используемое для определения АЭ. Это важно, поскольку дополнительных отходов часто бывают больше, чем общих, образующихся в промышленном процессе.

В настоящее время намечаются следующие три основных направления развития Зеленой химии [3, 10]:

- 1) новые пути синтеза (часто это реакции с применением катализатора);
- 2) возобновляемые исходные реагенты (т.е. полученные не из нефти);

на традиционных методах, не способна обеспечить требуемую степень очистки питьевой воды от них. Если принять за 100% все источники фосфора, попавшего в водоемы, то на долю фосфатных удобрений приходится 5%, а на долю фосфатов из СМС - 95 %.

Таким образом, необходимость запрета СМС, содержащих ТПФ, очевидна. И в соответствии с международными стандартами следует запретить использование фосфатных СМС на единой таможенной территории Беларуси, Казахстана и России. Однако запрет использования фосфатных СМС отложен до 2020 г. Требования рассматриваемого проекта ТР Таможенного союза не гармонизированы с требованиями международных стандартов в сфере применения опасных химических веществ и химической продукции, включая СМС. Население трех государств будет продолжать загрязнение водоемов вредоносными СМС.

Между тем альтернатива вредоносным фосфатным СМС давно предложена российскими учеными. Это - цитрат натрия, полученный согласно концепции Зеленой химии по инновационной высокоэффективной биотехнологии с использованием вместо патогенных грибов аспергилл («черной плесени») яровии - близких родственников пищевых дрожжей, глюкозы, бросовых отходов производства технического этилового спирта, растительного масла рапса и продукта производства биодизеля – глицерина. Цитрат натрия имеет целый ряд преимуществ перед ТПФ по моющей способности и воздействию на кожу, может быть использован в качестве заменителя ТПФ в концентрации, втрое меньшей последнего без снижения моющей способности СМС.

* Понятие «выход продукта» очень важно для описания химической реакции, но оно не дает описания полной картины реакции и характеризует только количество целевого продукта.

** молярная масса

3) замена традиционных органических растворителей на зеленые.

К сожалению, пока создано очень мало технологий, отвечающих требованиям Зеленой химии. Если в области органической, фармацевтической химии такие исследования очень популярны, о полимерной химии этого не скажешь. Между тем продукция этой отрасли широко используется в повседневной жизни человека.

Для решения проблем гидрометаллургии, водоподготовки, фармацевтической промышленности, медицины, биотехнологии перспективны окислительно-восстановительные полимеры, редокс-полимеры или редокситы. В лаборатории ионообменных смол и мембран Института химических наук им. А.Б.Бектурова ведутся систематические исследования в этой области [11-14]. Однако использование редокс-ионитов затруднено из-за ограниченного ассортимента непредельных мономеров, дефицита и дороговизны исходного сырья, сложного синтеза, малоудовлетворительных физико-химических и сорбционно-кинетических характеристик. Перспективным решением этих проблем является синтез новых реакционноспособных соединений, обеспечивающих создание малостадийных и высокоэффективных технологий получения редокс-полимеров на основе отходов и побочных продуктов различных производств [11].

Благодаря наличию ионогенных и электронообменных групп, такие полимеры функционируют по двойственному механизму: участвуют в реакциях обратимого окисления-восстановления, а также ионного обмена или комплексообразования. Кроме того, они имеют потенциальную возможность к регенерации и многократному использованию, что компенсирует все первоначальные затраты на их получение. Это делает их перспективным классом высокомолекулярных соединений.

Известные методы получения редокс полимеров поликонденсацией, химической модификацией соответствующих мономеров или полимеров многостадийны, протекают в жестких условиях. Причем для них в большинстве случаев характерны стадии предварительной функционализации макромолекул через реакции нитрования, восстановления, галогенирования, diaзотирования и т.п. [11].

Удачным решением проблемы является использование алифатических полиаминов (полиэтиленимина или полиэтиленполиамина), промышленный выпуск которых повсеместно налажен. Наличие алифатических полимерных фрагментов вместо арильных, как в случае аминсополимеров стирола и ДВБ, обеспечивает более высокую реакционную способность первичных и вторичных аминогрупп вследствие отсутствия сопряжения с ароматическим кольцом. Кроме того, невысокая молекулярная масса инертной полимерной матрицы в случае алифатических полиаминов позволяет получить сорбенты с высокими показателями обменной, сорбционной и окислительно-восстановительной емкости [12].

Перспективным, исключая стадии хлорметилирования и аминирования, является арилирование хинонов в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса, где в качестве арильной составляющей нами использованы сополимеры стирола и дивинилбензола или полистирол [13]. Однако здесь требуются стехиометрические соотношения компонентов, в то время как Зеленая химия рекомендует отказаться от устаревших

«стехиометрических» технологий, т.е. решение проблемы следует искать в замене классических стехиометрических методов на более чистые каталитические способы.

С этой точки зрения привлекательной альтернативой описанным способам получения редокс-полимеров является разработанный нами метод, основанный на полимеризации непредельных производных хинонов и побочных продуктов глицеринового – аллиламин (АА) и карбидного производств – виниловый эфир моноэтаноламин (ВЭМЭА). Идея использования в качестве «носителей двойных связей» аллиламина и винилового эфира моноэтаноламина была успешно реализована для синтеза аминокиноидных редокс-полимеров [11]. В связи с меньшими энергетическими затратами на проведение катионной полимеризации указанных мономеров этот путь синтеза редокситов является предпочтительным. Он позволяет соблюсти многие пункты из двенадцати позиций Зеленой химии, которые были сформулированы авторами первой в этой области монографии [6] и которыми следует руководствоваться исследователям. Важно отметить, что синтез редокс-ионитов путем полимеризации указанных мономеров в условиях катионного инициирования протекает при комнатной температуре и атмосферном давлении, без образования вредных побочных продуктов, в присутствии незначительных количеств катализаторов с высокими выходами, конечные продукты не токсичны. Осуществление реакции в одну стадию ведет к дополнительной экономии энергии, что положительно сказывается на экологической и экономической оценке такого синтеза. А отсутствие побочных продуктов, требующих утилизации, исключает трудоемкие стадии их уничтожения или переработки. Однако предстоит еще много сделать для совершенствования описанного процесса: замена органических растворителей на «зеленые» растворители, замена коррозионноопасных катализаторов на менее агрессивные, но столь же эффективные и т.д. [14]. Таким образом, следуя концепции Зеленой химии, надо стремиться получить нужное вещество таким путем, чтобы не было вреда окружающей среде ни на одной стадии производства, т.е. чтобы процесс был не только экономически выгодным, но и экологически приемлемым.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Назарбаев Н. «Социально-экономическая модернизация – главный вектор развития Казахстана». 27 января 2012 г.
- 2 Назарбаев Н. «Стратегия «Казахстан-2050» – новый политический курс состоявшегося государства». 14 декабря 2012 г.
- 3 Мусеев И. Светлое будущее «зеленой химии» // The Chemical Journal, November 2012// Эл.ресурс <http://www.lkmportal.com/articles/svetloe-budushchee-zelenoy-himii>.
- 4 Кацуяки Т. «Нам опять нужны прорывы»/ IUPAC-Галерея-ВПК.name. 23.04.2013// Эл.ресурс <http://http://vpk.name/images/i88797.html>.
- 5 Мухитдинов Н. Экологическая безопасность. Чья это забота? В кн.: Основы горного права. Избранные труды. Алматы, 2010. Т.2. С.352-354.
- 6 Anastas P.T., Warner J.C. Green Chemistry: Theory and Practice: Oxford University Press. New York, 1998. P.30.

[Sheldon R.A.](#) Fundamentals of green chemistry: efficiency in reaction design // [Chemical Society Reviews](#). 2012. V. 41. №4. P.1437-1451.

[Sheldon R.A.](#) The E Factor: fifteen years on // *Green Chem.* 2007. № 9. P. 1273-1283.

7 Мельников В. Преступная индульгенция изготовителям вредоносных стиральных порошков // «ПВ». №11-12. ноябрь, декабрь 2011. Эл.ресурс <http://www.promved.ru/articles/article.phtml?id=2187&nomer=73>

8 Bourne R. A., Poliakoff M. Green chemistry: what is the way forward? // *Mendeleev commun.* 2011. T.21. №5. С. 235-238.

9 Ergozhin E.E., Mukhitdinova B.A., Stefanova O.K. et al. Redox polymers based on polyamines // *React. Polym.* 1991/1992. V.16. P. 321-334; New oxidation-reduction monomers and polymers on the basis of monoethanolamine vinyl ethers, allylamine and some quinones // *React. and Funct.Polym.* 2005. V.65. № 1-2. P.101-113.

10 Kh.K.Ismailova, E.E.Ergozhin, A.I.Nikitina, A.T.Tasmagambet, B.A.Mukhitdinova. Redox-polymers on the basis of polyethyleneimine and tetrachloro-p-benzoquinone // *Хим.журнал Казахстана*. 2013. № 2. С. 71-79.

11 Mukhitdinova B.A., Ergozhin E.E., Rubanyuk N.N. One stage method of the synthesis of quinoid redox polymers // *Asian J.Res.Chem.* 2012. V.5. № 5. P. 616-619; Study of quinoid derivatives of allylamine polymerization. *Ibid.* 2011. V.4. № 9. P.1366-1370.

12 Mukhitdinova B.A., Ergozhin E. E., Nikitina A. I. Realization of Some Positions of Green Chemistry in the Synthesis of Redox-Polymers // *STEPI 9. 9th European Technical Symposium on Polyimides & High Performance Functional Polymers.*@ IAE, Université Montpellier II. S.T.L. June 3-5. 2013. I.P9.

REFERENCES

1 Nazarbaev N. *Social'no-jekonomicheskaja modernizacija – glavnyj vektor razvitija Kazahstana*. 27 janvarja. **2012**. (In Russ.)

2 Nazarbaev N. *Strategija «Kazahstan-2050» – novyj politicheskij kurs sostojavshegosja gosudarstva*. 14 dekabrja **2012**. (In Russ.)

3 Moiseev I. Svetloe budushhee «zelenoj himii». *The Chemical Journal*, November, **2012**. Jel.resurs <http://www.lkmportal.com/articles/svetloe-budushchee-zelenoy-himii>. (In Russ.)

4 Kacujuki T. Nam opjat' nuzhny proryvy. *IUPAC-Galereja-VPK.name*. 23.04.**2013**. Jel.resurs <http://vpk.name/images/i88797.html>. (In Russ.)

5 Muhitdinov N. Jekologicheskaja bezopasnost'. Ch'ja jeto zabota? V kn.: *Osnovy gornogo prava. Izbrannye trudy*. Almaty, **2010**, T.2, 352-354. (In Russ.)

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

7 [Sheldon R.A.](#) Fundamentals of green chemistry: efficiency in reaction design. [Chemical Society Reviews](#), 2012. V. 41. №4. P.1437-1451.

8 [Sheldon R.A.](#) The E Factor: fifteen years on // *Green Chem.* 2007. № 9. P. 1273-1283.

9 Mel'nikov V. Prestupnaja indul'gencija izgotoviteljam vredonosnyh stiral'nyh poroshkov. *PV*, №11-12, nojabr', dekabr' **2011**. Jel.resurs <http://www.promved.ru/articles/article.phtml?id=2187&nomer=73> (In Russ.)

10 Bourne R. A., Poliakoff M. Green chemistry: what is the way forward? *Mendeleev commun.* 2011. T.21. №5. С. 235-238.

11 Ergozhin E.E., Mukhitdinova B.A., Stefanova O.K. et al. New oxidation-reduction monomers and polymers on the basis of monoethanolamine vinyl ethers, allylamine and some

quinones. React. Polym. 1991/1992. V.16. P. 321-334; New oxidation-reduction monomers and polymers on the basis of monoethanolamine vinyl ethers, allylamine and some quinones. React. and Funct. Polym. 2005. V.65. № 1-2. P.101-113.

12 *Kh.K.Ismailova, E.E.Ergozhin, A.I.Nikitina, A.T.Tasmagambet, B.A.Mukhitdinova.* Redox-polymers on the basis of polyethyleneimine and tetrachloro-p-benzoquinone //Хим.журнал Казахстана. 2013. № 2. С.71-79.

13 *Mukhitdinova B.A., Ergozhin E.E., Rubanyuk N.N.* One stage method of the synthesis of quinoid redox polymers. Asian J.Res.Chem. 2012. V.5. № 5. P. 616-619; Study of quinoid derivatives of allylamine polymerization. Ibid. 2011. V.4. № 9. P.1366-1370.

14 *Mukhitdinova B.A., Ergozhin E. E., Nikitina A. I.* Realization of Some Positions of Green Chemistry in the Synthesis of Redox-Polymers. STEPI 9. 9th European Technical Symposium on Polyimides & High Performance Functional Polymers.@ IAE, Université Montpellier II. S.T.L. June 3-5. 2013. I.P9.

Резюме

Е.Е. Ергожин, Б.А. Мұхитдинова

(«Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы қ., Қазақстан)

РЕДОКС-ПОЛИМЕРЛЕРІН СИНТЕЗДЕУДІҢ ЭКОЛОГИЯЛЫҚ ТИІМДІ ЖОЛДАРЫ

Бұл мақалада жасыл химияның негізгі мәселелері талқыланды. Оның қоршаған ортаны қорғаудағы негізгі ролі көрсетілген. Жоғары молекулярлы қосылыстардың – тотықтырғыш-тотықсыздандырғыш полимерлер немесе редокс- полимерлердің перспективалық қатары синтезінің түрлі тәсілдері қарастырылды. Олардың әрқайсысының жақсы және осал жақтары талқыланды. Соңғы онжылдықта ғылым аясында жаңа бағыттың – Жасыл химияның дамуы тұрғысында редокс полимерлерді алу тәсілдерін жетілдіру жолдары көрсетілді. Редокс-полимерлерді алудың экологиялық қолайлы және экономикалық орынды тәсілдері ұсынылды.

Кілт сөздер: редокс-полимерлер, жасыл химия, полимерлену, хинондар, полиаминдер.

Summary

E.E. Ergozhin, B.A.Mukhitdinova

(JSC “Institute of chemical sciences named after A.B. Bekturov”, Almaty)

ENVIRONMENTALLY ACCEPTABLE WAYS OF SYNTHESIZING REDOX-POLYMERS

In article the main positions of Green chemistry are discussed. Its important role in environmental protection is shown. Different methods for the synthesis of high-promising class of compounds – oxidation-reduction polymers, or redox-polymers are described. The advantages and disadvantages of each of them are discussed. In light of development in recent decades, a new trend in the world of science – Green Chemistry, the ways of improving the methods of obtaining redox- polymers are showed. Environmentally acceptable and economically feasible methods for redox-polymers are proposed.

Keywords: redox-polymers, green chemistry, polymerization, quinones, polyamines.

Поступила 25.07.2013 г.