ZÖLD KÉMIA

Alternatív oldószerek
a környezetszennyezés molekuláris megelőzése

ZÖLD KÉMIA

A kémiai termékek tervezését, termelését és felhasználását irányító 12 alapelv egységes alkalmazása, melyek eredményeként csökken vagy megszűnik a környezetre veszélyes anyagok előállítása és felhasználása.

Az 5. alapelv

A segédanyagok (oldószerek, elválasztást elősegítő reagensek, stb.) használatát minimalizálni kell, s amennyiben szükséges, ezek „zöldek" legyenek.

Anastas, P. T. & Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, 1998.

OLDÓSZEREK A SZERVES KÉMIÁBAN

Az oldószerek használatának előnyei

- A molekulák közös helyen való tartásával elősegítik a reakciók hatékony lejátszódását
- Szilárd anyagok oldott állapotban való mozgatása
- Csökkentik a sűrűséget és elősegítik a keverést
- Hőmérséklet szabályozás a forráspont segítségével (reflux)
- Exoterm reakciók során keletkező hő elvezetése (moderálása)
- Elősegíti szilárd anyagok szűrését vagy centrifugálását
- Vegyületek extrahálása szilárd anyagokból vagy nem elegyedő folyadékokból
- Vegyületek átkristályosítása

- …..és még sok más….. és még sok más ……

OLDÓSZEREK A SZERVES KÉMIÁBAN

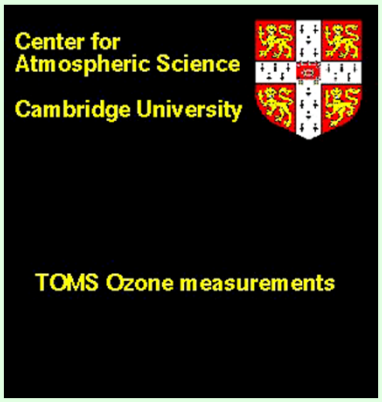
Az oldószerek használatának hátrányai

- 10-15 millió tonna (vagy 2 miliárd dollár fűtőolaj értéknek megfelelő) oldószer elpárolgása évente.

- A freonok ózonbontó hatása.

- Az oldószerek toxicitása és más negatív hatása a környeztre.

- Tüzek és robbanások.



- Az oldószer pénzbe kerül!!!!!

KÉMIA OLDÓSZEREKKEL

- Védelmi rendszer alkalmazása, amely vagy összegyűjti vagy megsemmisíti az oldószereket
- A folyamat zárt térben való elvégézése
- Kevésbé veszélyes oldószerek használata.

KÉMIA OLDÓSZEREKKEL (VAGY NÉLKÜLÜK?)

- Védelmi rendszer alkalmazása, amely vagy összegyűjti vagy megsemmisíti az oldószereket
- A folyamat zárt térben való elvégézése
- Kevésbé veszélyes oldószerek használata
- Ne használjunk oldószert

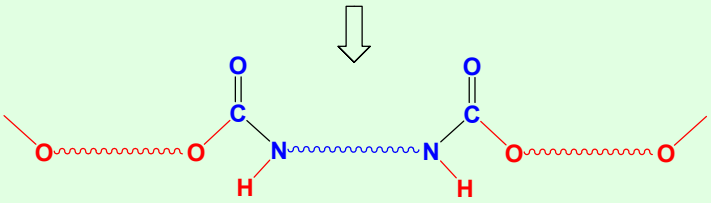
Prof. Dr. Otto Bayer

POLIURETÁNOK

DRP 728 981 (11.11.1937)

OCN〰〰NCO + HO〰〰OH

Di- or Poliyizocianát — Di- or Poliol

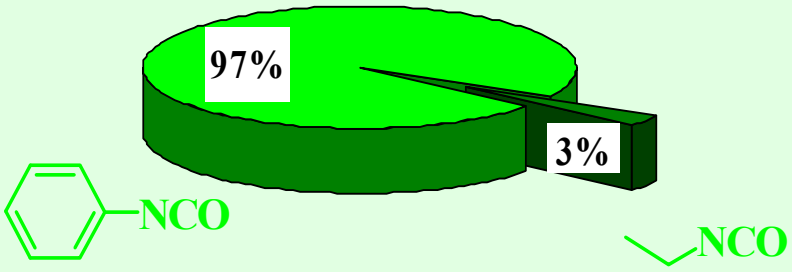


Poliuretánok
a Világ polimer piacának ~ 5 - 6 %-a

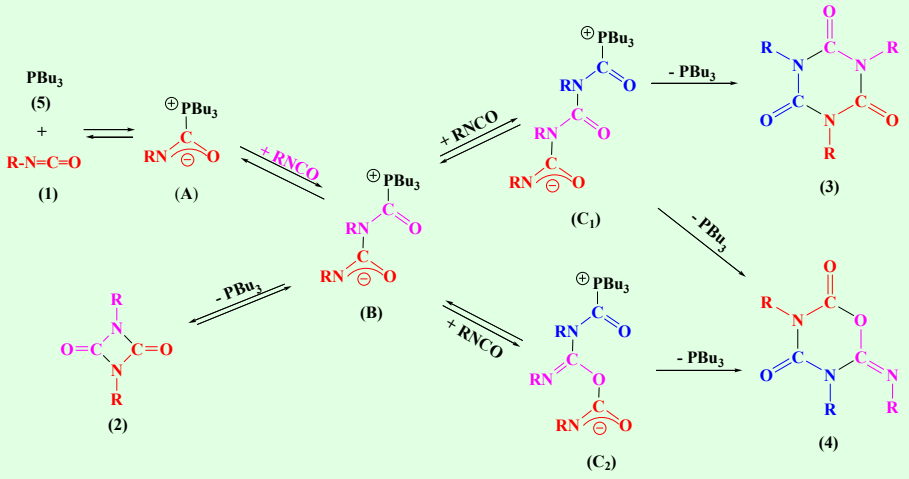
Diisocianátok

Aromás — 3 200 000 t/év

Alifás — 110 000 t/év



ALKIL IZOCIANÁTOK CIKLO-OLIGOMERIZÁCIÓJA



KÉMIA OLDÓSZEREKKEL (VAGY NÉLKÜLÜK?)

- Védelmi rendszer alkalmazása, amely vagy összegyűjti vagy megsemmisíti az oldószereket
- A folyamat zárt térben való elvégézése
- Kevésbé veszélyes oldószerek használata
- Ne használjunk oldószert
- Alternatív, oldószermentes reakciók alkalmazása
- Élhetünk-e a termék nélkül (amelynek előállításához kell az oldószer?)

KÉMIA ALTERNATÍV (VAGY TERVEZETT) OLDÓSZERKEL

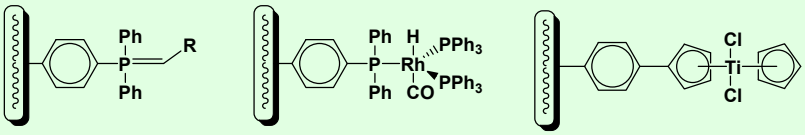
A tervező választja ki az oldószert!

Az oldószer tulajdonságai elősegítik a kémiai célokat
Azonosítsuk a legmegfelelőbb oldószert

vagy tervezzük meg

AZ OLDAT KÉMIA HETEROGENIZÁLÁSA

Polimereket alkalmazunk heterogenizálásra.



szervetlen vagy szerves polimer

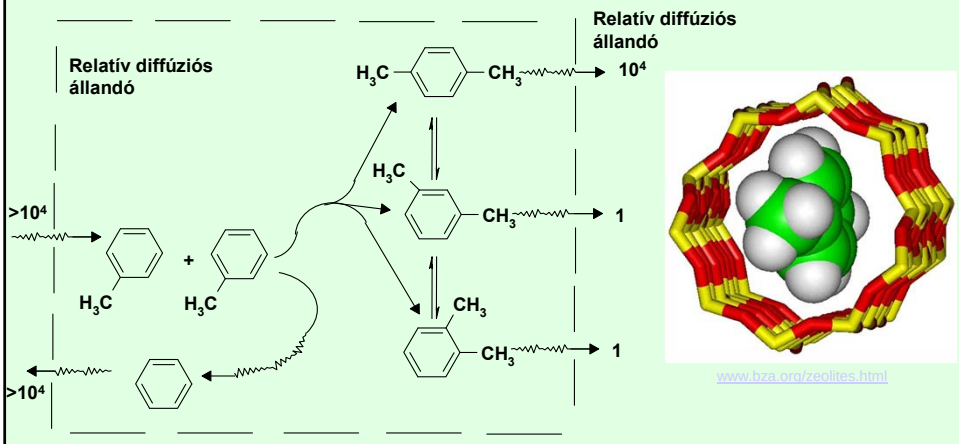
Hajó az üvegben kémia (zeolitok vagy nanocsövek mint üvegek).

Szuprmolekuláris reagensek vagy katalizátorok elválasztása membránokkal.

Kétfázisú kémia (folyadék-folyadék, vagy szilárd-folyadék).

Katalízis és alakszelektivitás

A Mobil (Exxon Mobil) STDP (= Selective Toluene Disproportionation Process) eljárásban a toluolt 87% p-xilol tartalmazó xiloleleggyé alakítják ZSM5 zeolit katalizátor jelenlétében.

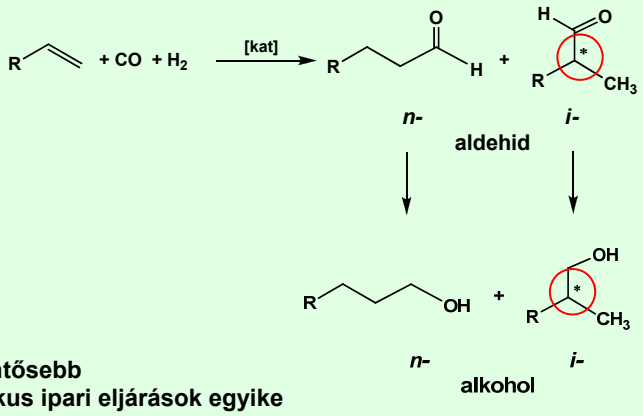


A p-xilol kifér a molekulaszitán, az egyensúlyok eltolódnak és a reakciók a p-xilol képződésének irányába játszódnak le.

„HAGYOMÁNYOS” HIDROFORMILEZÉS

1938, Rurhchemie, Hidroformilezés (oxo-szintézis)

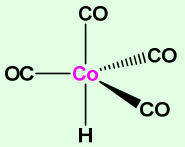
Otto Roelen



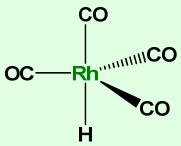
- **Az egyik legjelentősebb homogénkatalitikus ipari eljárások egyike**
- **>15 millió tonna termék évente**
- **Iparban alkalmazott katalizátorok Co, Rh**

„HAGYOMÁNYOS” HIDROFORMILEZÉS

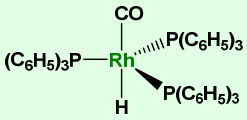
A katalizátor általános képlete: $HM(CO)_xL_y$



hagyományos kobalt atalizátor
M:Co, x=4, y=0

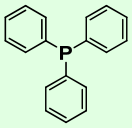


hagyományos ródium katalizátor
M:Rh, x=4, y=0



modosított ródium katalizátor
M:Rh, x=1, y=3

L:



Oldószer: toluol, alkánok, olefinek ...

Katalizátor visszaforgatás nehézkes → költség

KOBALT ALAPÚ HIDROFORMILEZŐ TECHNOLÓGIÁK

Eljárás →	BASF	ExxonMobil	Shell
Termék	aldehidek	aldehidek	alkoholok
Ligandum	H, CO	H, CO	H, CO, $P(^nBu)_3$ vagy PL3 *
Hőmérséklet	150 – 180°C	175°C	150 – 190°C
Nyomás	27-30 MPa	29-30 MPa	4 – 8 MPa
Katalizátor koncentráció	0,1 – 1 w/w%	0,3 w/w%	0,5 – 1 w/w%
alapanyag	1-oktén	C_3-C_{12}	C_7-C_{14}
CO / H_2	1:1	1:1,16	0,5:1
n/ iso arány	4	n.a.	7.3
Környezeti faktor		0,6 – 0,9	

Herrmann, W. A., Cornils, B., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1997**, *36*, 1048.

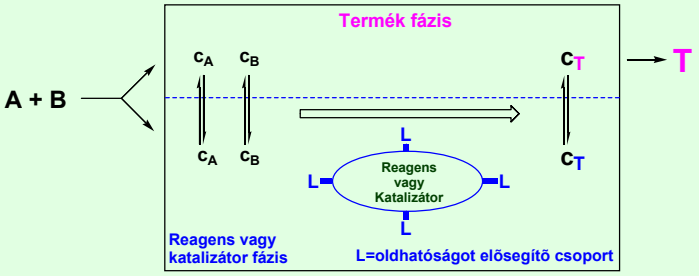
RÓDIUM ALAPÚ HIDROFORMILEZŐ TECHNOLÓGIÁK

Eljárás →	Ruhrchemie	Ruhrchemie Rhon/Poluenc	Union Carbide Corp.
Termék	aldehidek	aldehidek	aldehidek
Ligandum	H, CO	H, CO, $P(C_6H_4\text{-m-}SO_3Na)_3$	H, CO, $P(C_6H_5)_3$
Hőmérséklet	100 – 140°C	60-120°C	85 – 90°C
Nyomás	2–3 MPa	4–6 MPa	18 – 20 MPa
Katalizátor koncentráció	0,01 – 0,0001 w/w%	0,01 – 0,1 w/w%	240-270 ppm
Alpanyag	1-oktén	propilén	propilén
CO / H_2	1 : 1	0,98-1.03	1:1,07
Vizes/szerves Fázis	egyfázisú	4 – 9	egyfázisú
n/iso arány	~ 1	93:7 – 97.3	~ 11
Köryezeti faktor		0,04 – < 0,1	

Herrmann, W. A., Cornils, B., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1997**, *36*, 1048.

FOLYADÉK-FOLYADÉK KÉTFÁZISÚ KÉMIA

Lehetõvé teszi a jól szabályozható oldat kémia megvalósítását azzal az elõnnyel, hogy a termék könnyen elválasztható a reagenstõl vagy a katalizátortól.



A termék oldószer tulajdonságai határozza meg az alkalmas reagens/katalizátor fázist.

- **Víz**
- **Alkoholok**
- **Ionos folyadékok**
- **Fluoros folyadékok**
- **Szuperkritikus CO_2**

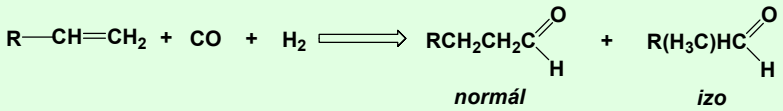
Apoláris termékek

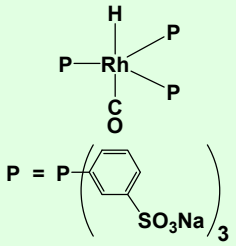
Poláros termékek

HYDROFORMILEZÉS VIZOLDHATÓ RÓDIUM-FOSZFIN KATALIZÁTORRAL

Ruhrchemie/Rhône-Poulenc Process

600 - 800 psi CO/H_2, 125°C, P:Rh <100





E. Kuntz, French Patent 2 314 910 (1975)

Elõnyök

Könnyû termék elválasztás
Magas n/i szelektivítás

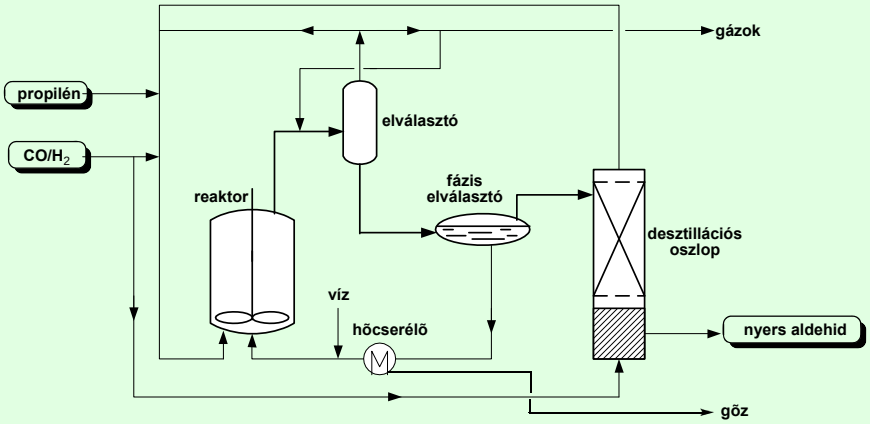
Hátrány

Olefin oldhatóság

RUHRCHEMIE/RHONE-POULENC OXO ELJÁRÁS

Angev. Chem. Int. Ed. Eng. **1993.** *32*. 1524-1544

$HRh(CO)[P(C_6H_4SO_3Na)_3]_3$ vizben, 110-130°C, 40-60 bar CO/H_2 (1:1)



A Ruhrchemie/Rhone-Poluenc oxo eljárást Emil Kuntz és Boy Cornils fejlesztette ki, amely vizet alkalmaz katalizátor fázisnak. A ródium katalizátort a vízoldható $P(m\text{-}C_6H_4SO_3Na)_3$ foszfin teszi vizoldhatóvá. Amíg a propilén jól oldódik vizben, addig a butanalok termék fázist alkotnak.

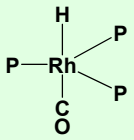
A tipikus Ruhrchemie/Rhone-Poluenc oxo üzem mérete 150,00 tonna termék évente.

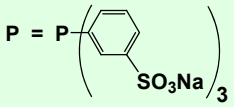
HIDROFORMILEZÉS VIZOLDHATÓ RÓDIUM-FOSZFIN KATALIZÁTORRAL

825 psi CO/H_2, 125 ^oC, Rh: 0.75 mmol, P/Rh=18, 34 mL H_2O

Olefinek	M (mmol)	Idő (h)	Aldehid (%)	n/i
Hexén-1	1.1	22	67	29
Keverék				
Hexén-1	0.35		63	29
Octén-1	0.35	22	16	27
Decén-1	0.35		3	19

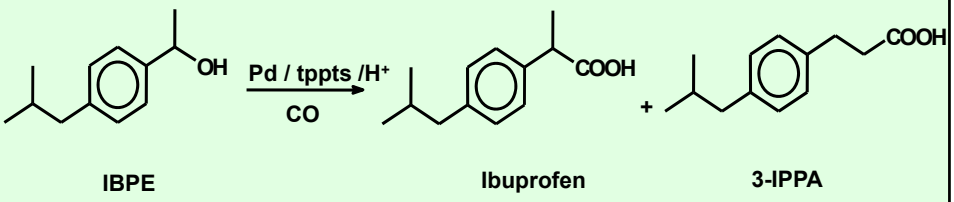
Horváth, I. T. *Cat. Lett*. **1990**, *6*, 43





Az olefin oldhatósága meghatározó szerepet játszik a konvezióban.

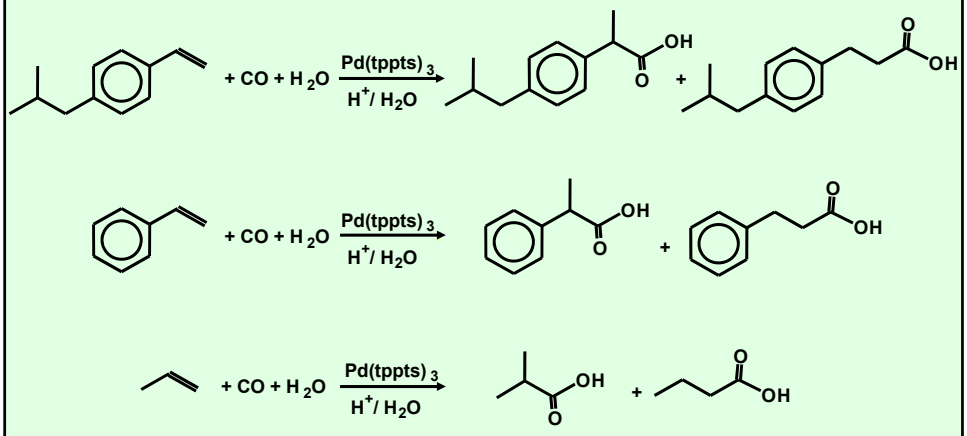
VÍZOLDHATÓ LIGANDUM ALKALMAZÁSA
VIZES IBOPROFEN SZINTÉZIS



Konverzió: 83%
Ibuprofen szelektivítás: 82%
Alacsony aktivítása (TOF = 2.3 h^{-1})

R.A. Sheldon, L. Maat, G. Papadogianakis, *US Pat.* 5,536,874 (1996) to Hoechst Celanese
G. Papadogianakis, L. Maat, R.A. Sheldon, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **70** (1997) 83-91.

VÍZOLDHATÓ LIGANDUM ALKALMAZÁSA
α-OLEFINEK HIDROKARBOXILEZÉSE

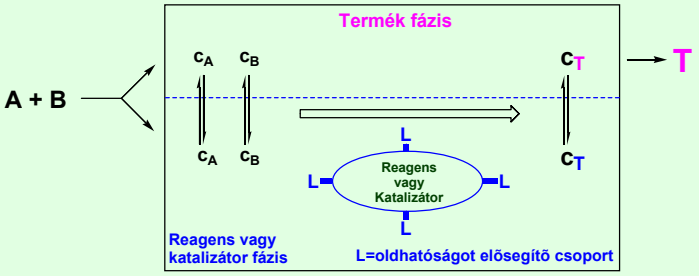


TOF =2500 h^{-1}

G. Papadogianakis, G. Verspui, L. Maat and R.A. Sheldon, *Catal. Lett.*, **1997**, 47, *43.*

FOLYADÉK-FOLYADÉK KÉTFÁZISÚ KÉMIA

Lehetõvé teszi a jól szabályozható oldat kémia megvalósítását azzal az elõnnyel, hogy a termék könnyen elválasztható a reagenstõl vagy a katalizátortól.



A termék oldószer tulajdonságai határozza meg az alkalmas reagens/katalizátor fázist.

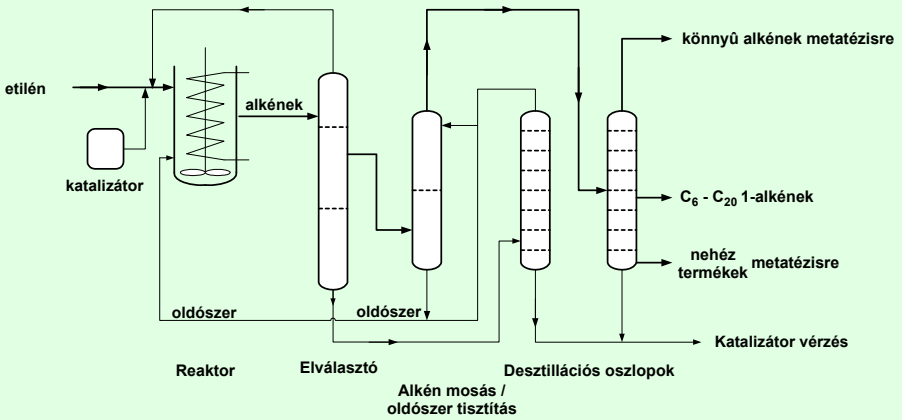
- Víz
- Alkoholok
- Ionos folyadékok
- Fluoros folyadékok
- Szuperkritikus CO_2

Apoláris termékek

Poláros termékek

SHOP-ELJÁRÁS (SHELL HIGHER OLEFIN PROCESS)

$Ni(R_2PCH_2COOH)L_X$ 1,4-butándiol oldószerben, 80-120°C, 1500 psi etilén

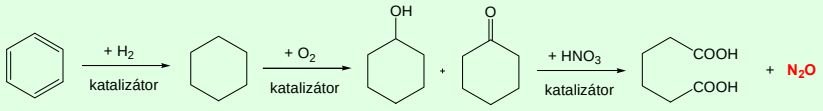


A SHOP eljárást Prof. W. Keim fejlesztette ki, amely 1,4-butándiolt alkalmaz katalizátor fázisnak. A nikkel katalizátort a diol oldható R_2PCH_2COOH foszfin teszi oldhatóvá. Amíg az etilén jól oldódik a diolban, addig az alkének termék fázist alkotnak.

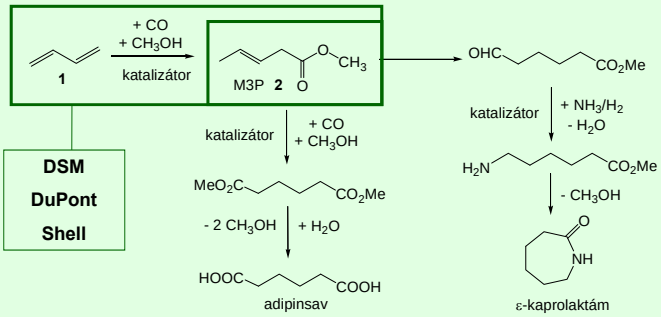
A tipikus SHOP üzem mérete 250,00 tonna termék évente.

AZ ADIPINSAV ÉS AZ ε-KAPROLAKTÁM ELŐÁLLÍTÁSÁNAK LEHETŐSÉGEI

- **Ciklohexanon keresztül**



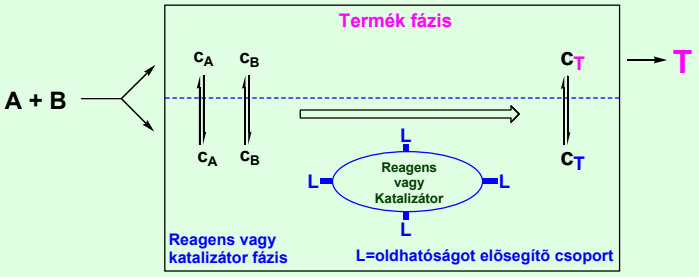
- **Az 1,3-utadién metoxikarbonilezésén keresztül**



Musser, M. T., Adipic Acid. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th ed.; John Wiley & Sons: New York, *2009*.

FOLYADÉK-FOLYADÉK KÉTFÁZISÚ KÉMIA

Lehetõvé teszi a jól szabályozható oldat kémia megvalósítását azzal az elõnnyel, hogy a termék könnyen elválasztható a reagenstõl vagy a katalizátortól.



A termék oldószer tulajdonságai határozza meg az alkalmas reagens/katalizátor fázist.

- **Víz**
- **Alkoholok**
- **Ionos folyadékok**
- **Fluoros folyadékok**
- **Szuperkritikus CO_2**

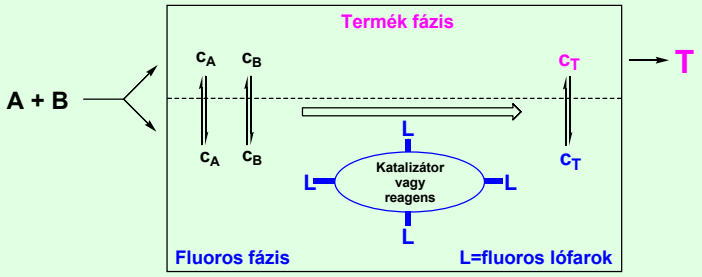
Apoláris termékek

Poláros termékek

FLUOROS KÉT-FÁZISÚ RENDSZEREK

Kombináció	*Felsõ fázis*	*Alsó fázis*
3 mL c-$C_6F_{11}CF_3$ 3 mL n-Hexán	egy fázis	
3 mL c-$C_6F_{11}CF_3$ 3 mL n-Hexán 1 mL Toluol	12.5% 51.3% 36.2%	58.7% 27.2% 14.1%
3 mL c-$C_6F_{11}CF_3$ 3 mL Toluol	1.3% 98.7%	85.3% 14.7%

FLUOROS KÉT-FÁZISÚ KÉMIA

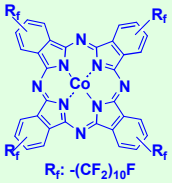


Horváth, I. T. and Rábai, J. *Science* **1994**, *266*, 72.
Horváth, I. T. and Rábai, J. US 5,463,082 (1995).
Horváth, I. T. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 641.

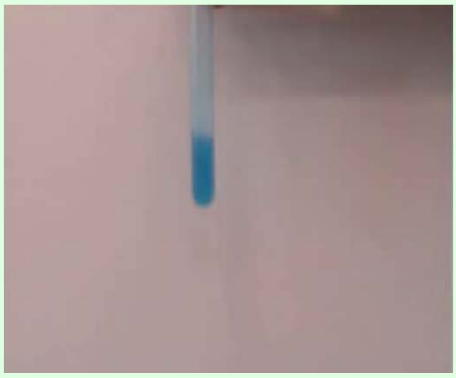
GYORS FÁZIS ELVÁLASZTÁS
1 mL Metanol and 1 mL $N(n\text{-}C_4F_9)_3$

Felsõ fázis
99.9% MeOH

Fluoros fázis
99.9% $N(n\text{-}C_4F_9)_3$

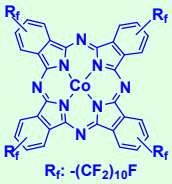


R_f: $-(CF_2)_{10}F$



HÕMÉRSÉKLET FÛGGÕ FÁZIS ELVÁLASZTÁS
3mL $c\text{-}C_6F_{11}CF_3$, 3 mL n-Hexán and 1mL Toluol

3 mL $c\text{-}C_6F_{11}CF_3$
3 mL n-Hexán
1 mL Toluol



R_f: $-(CF_2)_{10}F$

12.5%
51.3%
36.2%

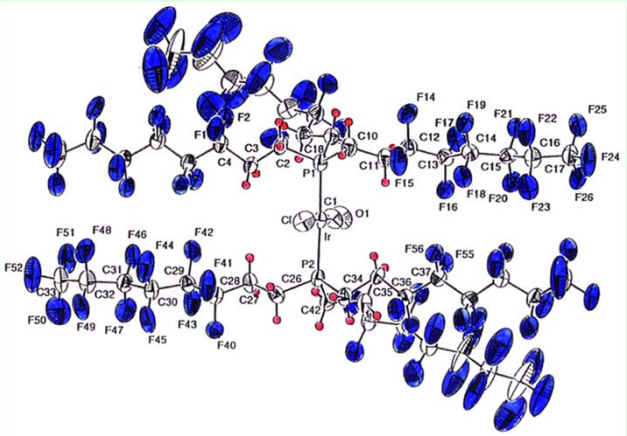
58.7%
27.2%
14.1%

R_f: $-(CF_2)_{10}F$

HOMOGÉN REAKCIÓ MAGAS HŐMÉRSÉKLETEN
KÖNNYŰ ELVÁLASZTÁS ALACSONY HŐMÉRSÉKLETEN

A VASKA KOMPLEX FLUOROS ANALÓGJÁNAK SZINTÉZISE ÉS SZERKEZETE

$$1/2\ [Ir(Cl)(COD)]_2 + 2\ P[CH_2)_2(CF_2)_5CF_3]_3 \xrightarrow[-\ COD]{+\ CO} (Cl)Ir(CO)\{P[(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3]_3\}_2$$



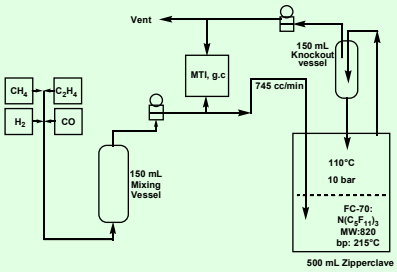
Guillevic, M.-A.; Arif, A. M.; Horváth, I. T.; Gladysz, J. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1612.

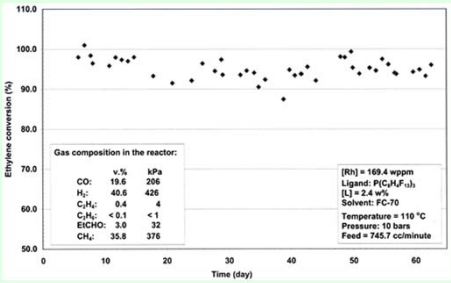
OLEFIN HIDROFORMILEZŐ RÓDIUM-FOSZFIN KATALIZÁTOROK FEJLŐDÉSE

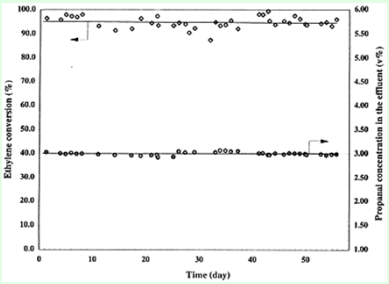
$$R{-}CH{=}CH_2 + CO + H_2 \xrightarrow{HRh(CO)[PR_3]_3} R{-}CH_2CH_2{-}C(=O)H + R(CH_3)CH{-}C(=O)H$$

PPh_3	$P(C_6H_4SO_3Na)_3$	$P[(CH_2)(CF_2)_5CF_3]_3$
Gáz fázis	Gáz fázis	Gáz fázis
Szénhidrogén fázis	Szénhidrogén fázis	Szénhidrogén fázis
	Vizes fázis	Fluoros fázis
$HRh(CO)\{PPh_3\}_3$	$HRh(CO)[P(C_4H_6SO_3Na)_3]_3$	$HRh(CO)\{P[(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_3\}_3$

HÍG ETILÉN FOLYAMATOS HIDROFORMILEZÉSE

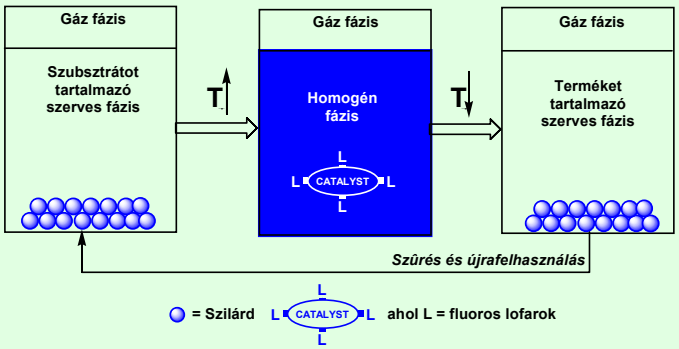






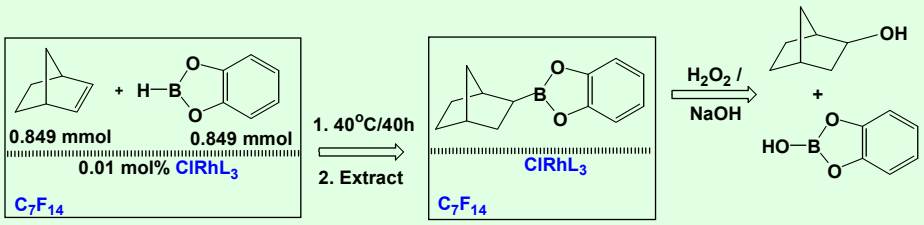
Horváth, I. T. et. al. *J. Amer. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3133-3143

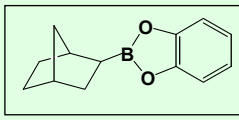
Hõmérséklet szabályozás



Wende, M.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11490.
K. Ishihara, S. Kondo, H. Yamamoto, *Synlett* **2001**, 1371.

$ClRh\{P[(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3]_3\}_3$ CATALYZED HYDROBORATION

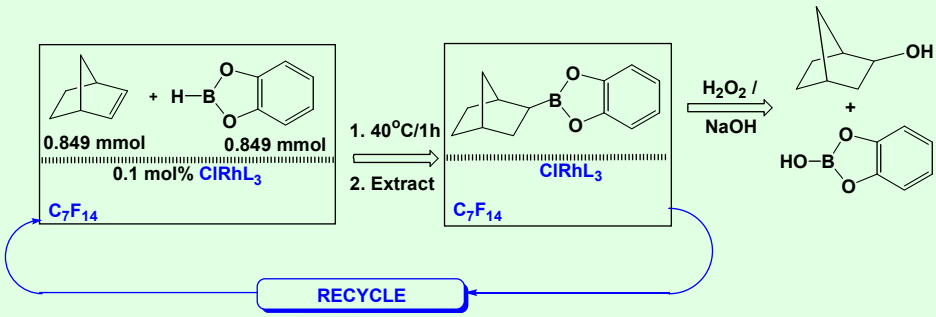




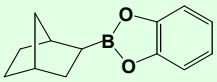
mmol	Yield	TON
0.747	88%	8492

Juliette, J. J. J.; Horváth, I. T.; Gladysz, J. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *37*, 1610

$ClRh\{P[(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3]_3\}_3$ CATALYZED HYDROBORATION

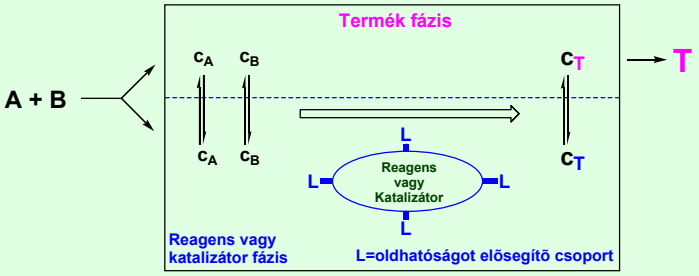


Cycle	mmol	Yield	TON
1	0.765	90%	865
2	0.702	83%	785
3	0.688	81%	770



FOLYADÉK-FOLYADÉK KÉTFÁZISÚ KÉMIA

Lehetõvé teszi a jól szabályozható oldat kémia megvalósítását azzal az elõnnyel, hogy a termék könnyen elválasztható a reagenstõl vagy a katalizátortól.



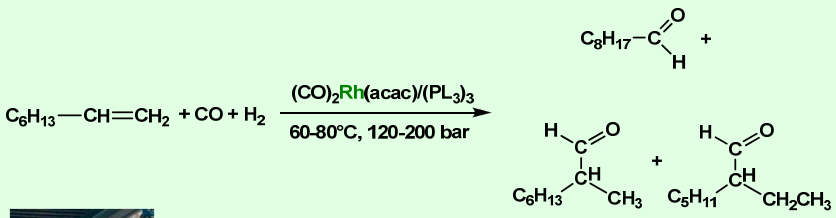
A termék oldószer tulajdonságai határozza meg az alkalmas reagens/katalizátor fázist.

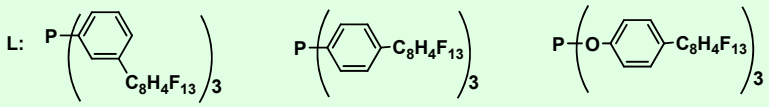
- Víz
- Alkoholok
- Ionos folyadékok
- Fluoros folyadékok
- Szuperkritikus CO_2

Apoláris termékek

Poláros termékek

HIDROFORMILEZÉSE SZUPERKRITIKUS SZÉN-DIOXIDBAN

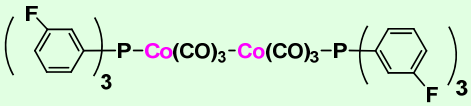




Koch, D.; Leitner, W., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13398.

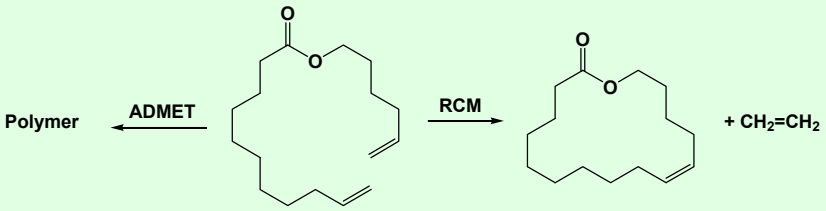
HEXENE-1 HIDROFORMILEZÉSE SZUPERKRITIKUS SZÉN-DIOXIDBAN
(Forshungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe, Germany)

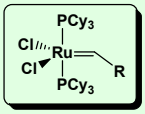
Katalizátor prekurzor:



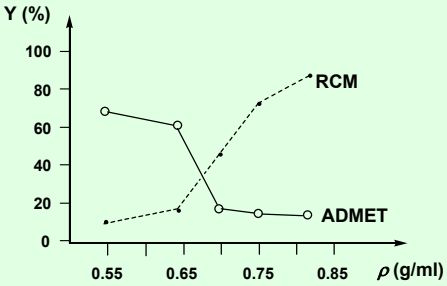
Patcas et al. *App. CataL. B: Env.* **2007**, *70*, 630-636

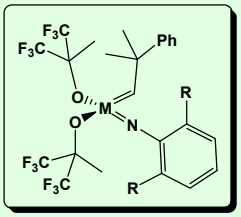
METATÉZIS REAKCIÓ SZUPERKRITIKUS SZÉN DIOXIDBAN





Grubbs-katalizátor



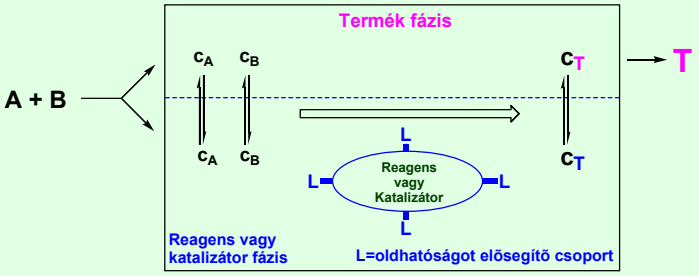


Schrock-katalizátor

Fustner, A. et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2466.

FOLYADÉK-FOLYADÉK KÉTFÁZISÚ KÉMIA

Lehetõvé teszi a jól szabályozható oldat kémia megvalósítását azzal az elõnnyel, hogy a termék könnyen elválasztható a reagenstõl vagy a katalizátortól.



A termék oldószer tulajdonságai határozza meg az alkalmas reagens/katalizátor fázist.

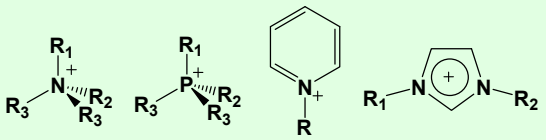
- Víz
- Alkoholok
- Ionos folyadékok
- Fluoros folyadékok
- Szuperkritikus CO_2

Apoláris termékek

Poláros termékek

IONOS FOLYADÉKOK

KATION



ANION

BF_4^-, PF_6^-, SbF_6^-, NO_3^-

$CF_3SO_3^-$, $(CF_3SO_3)_2N^-$,

$ArSO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$,

$Al_2Cl_7^-$

+ Folyadék 300°C tartományban

+ Jó oldószer sok anyagnak

+ Nagyon alacsony gõznyomás

+ Jó hõstabilitás 200°C-ig

+ Szabályozható savasság

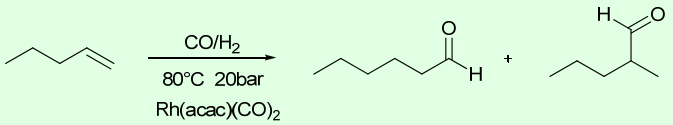
+ Aránylag olcsó

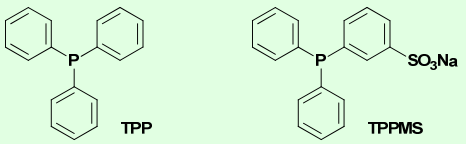
- Vizzel reagálhat

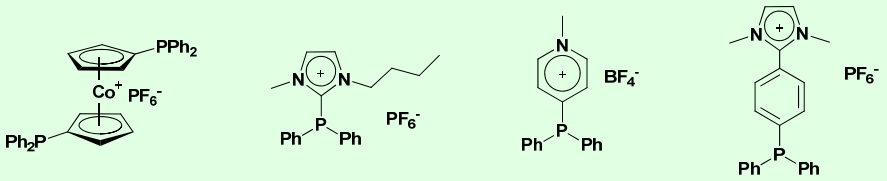
? Toxicitás ?

HIDROFORMILEZÉS IONOS FOLYADÉKOKBAN

Oldószer: [BMIM][PF_6] vagy [BMIM][BF_4]

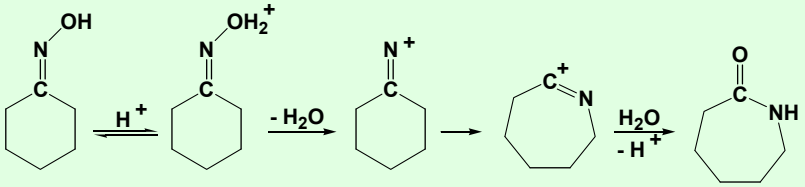






Haumann, M.; Riisager, A. *Chem. Rev*. **2008**. *108*, 1474

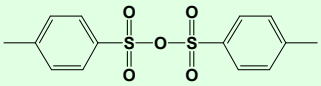
BECKMANN ÁTRENDEZŐDÉS



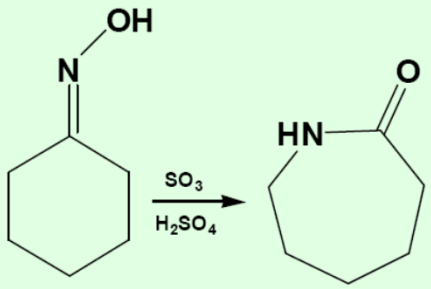
KATALIZÁTOROK

Oleum (SO_3/H_2SO_4) - DSM

pTSAN (p-toluenesulfonic anhydride) – Mitsubishi (WO 01/81302 – 2001)



BECKMANN ÁTRENDEZODÉS

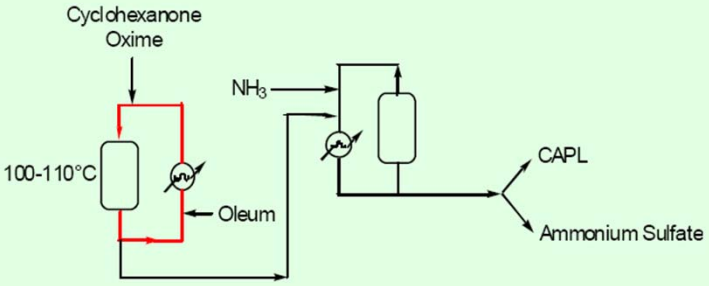


Katalizátorok

Homogén: PCl_5, P_2O_5, HCl, $POCl_3$, H_2SO_4/SO_3*
Heterogén: zeolitok

*DSM

DSM ELJÁRÁS

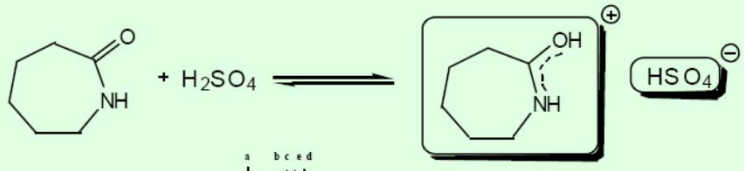


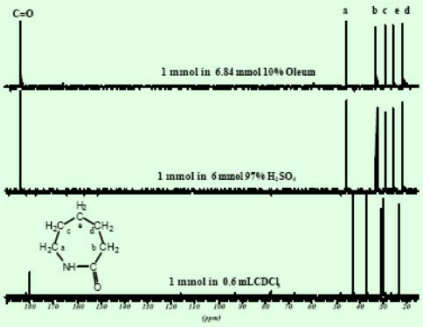
A reakciót az un. átrendezodési keverékben végzik

- **Folyékony ciklohexanon oximot használnak**
- **A H_2SO_4+SO_3 /ciklohexanon oxim arány 1.7**
- **A maximum szabad SO_3 12 mol%.**
- **100% konverzió és 99.5% szelektivítás (az utolsó 1%)**
- **Ammóniúm szulfát a melléktermék**
- **A SO_3 növeli a reakcióüsebessélget**

DSM ELJÁRÁS

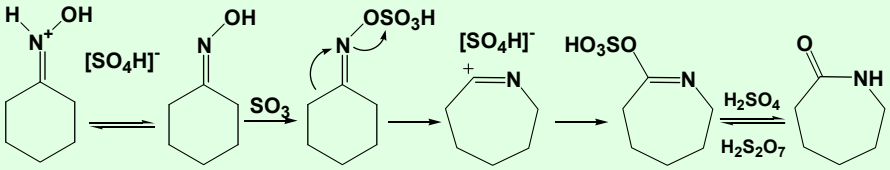
A reakció az un. átrendezodési keverékben végzik, amely egy ionos folyadék.



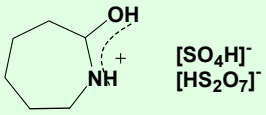


BECKMANN REARRANGEMENT OF CYCLOHEXANONE OXIME

THE DSM MECHANISM*

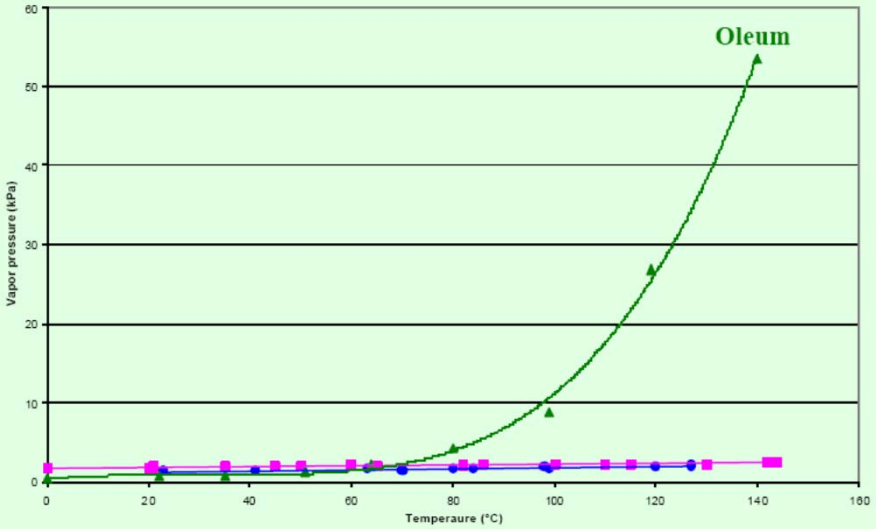


The ε-caprolactam and the sulfuric acid forms an ionic liquid,** which is stable even at higher temperatures in the absence of oxygen.



*Based on the discussion on April 2, 2003 **Suggested at the same meeting

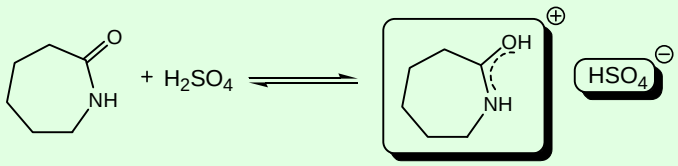
HŐMÉRSÉKLETFÜGGŐ GŐZNYOMÁSMÉRÉS

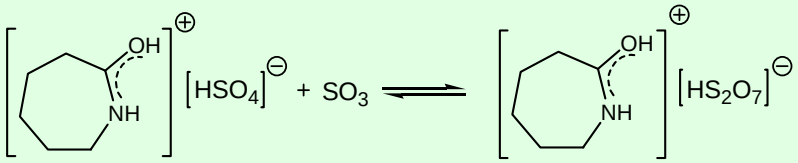


CAPL/H_2SO_4=1:1 (¦), CAPL/H_2SO_4/SO_3=3.3:4.7:1 (?), and H_2SO_4/SO_3=12:1 (?)

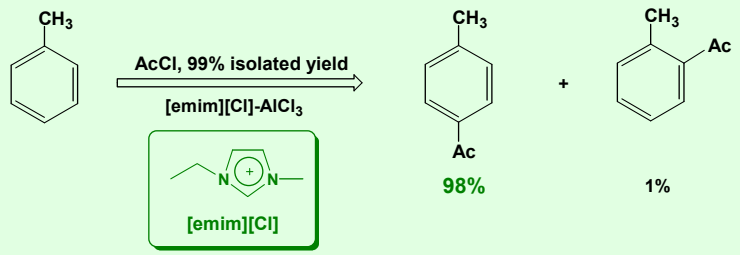
ε-KAPROLAKTÁMIUM HIDROSZULFÁT

Mi az oka az alacsony gőznyomásnak ?





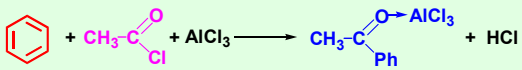
FRIEDEL-CRAFTS ACYLATION IN A ROOM TEMPERATURE IONIC LIQUID

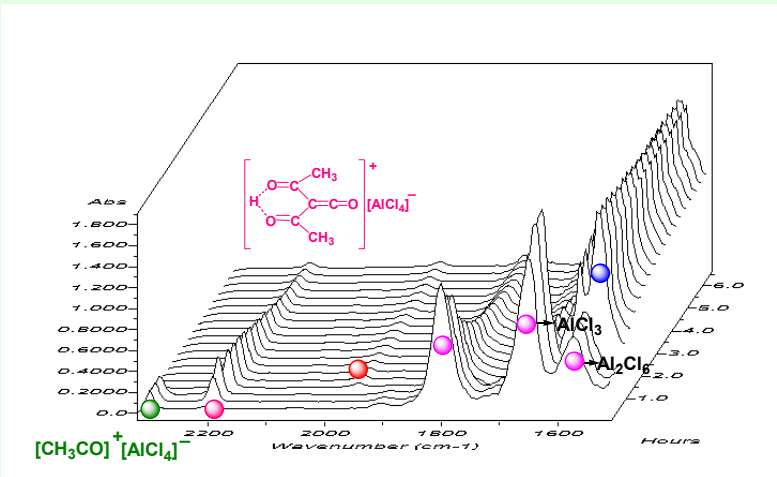


Adams, C. J.; Earle, M. J..; Roberts, G.;Seddon, K. R. *Chem. Commun.*, **1998**, 2097.

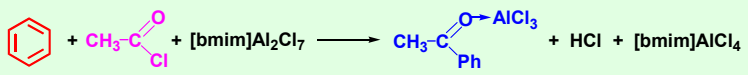
IS THE REACTION MECHANISM THE SAME IN AN IONIC LIQUID AS IN A CHLORINATED SOLVENT ?

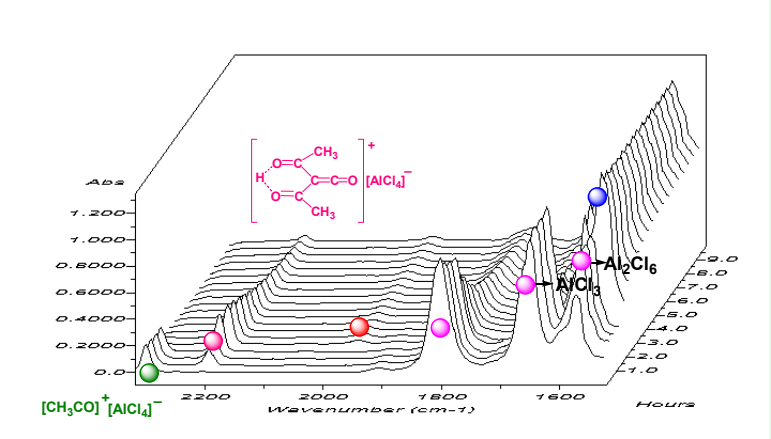
A BENZOL FRIEDEL CRAFTS ACILEZÉSE ACETIL-KLORIDDAL 1,2-DIKLÓR-ETÁNBAN $AlCl_3$ KATALIZÁTORRAL



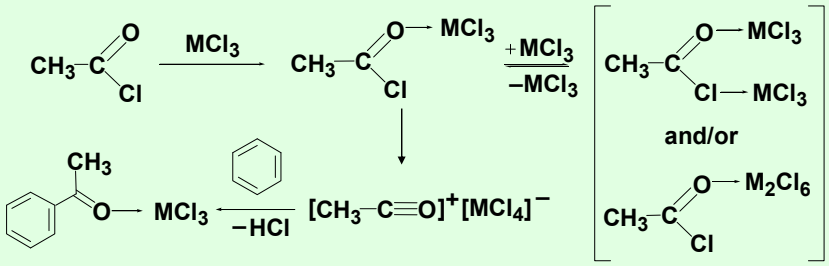


A BENZOL FRIEDEL CRAFTS ACILEZÉSE ACETIL-KLORIDDAL [BMIM][Cl] OLDÓSZERBEN $AlCl_3$ KATALIZÁTORRAL





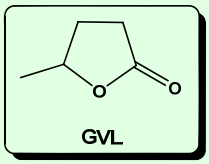
THE FRIEDEL-CRAFTS ACETYLATION OF BENZENE PROCEEDS THROUGH THE SAME MECHANISM IN BOTH DICHLOROETHANE AND IONIC LIQUIDS

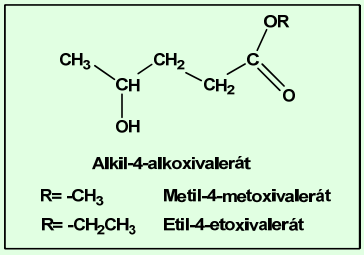


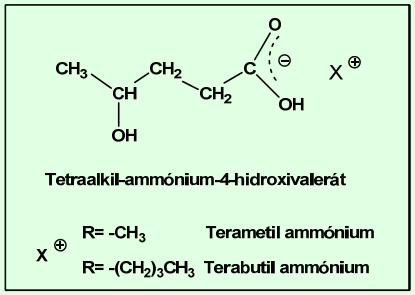
M = Al, Fe

Csihony, S.; Mehdi, H.; Horváth, I. T. *Green Chemistry*, **2001**, *3*, 307-309.
Csihony, S.; Mehdi, H.; Hommonay, Z.; Vértes, A.; Farkas, Ö.; Horváth, I. T. *J. Chem. Soc. Dalton Transaction*, **2002**, 680-685

GAMMA-VALEROLAKTON ALAPÚ OLDÓSZEREK

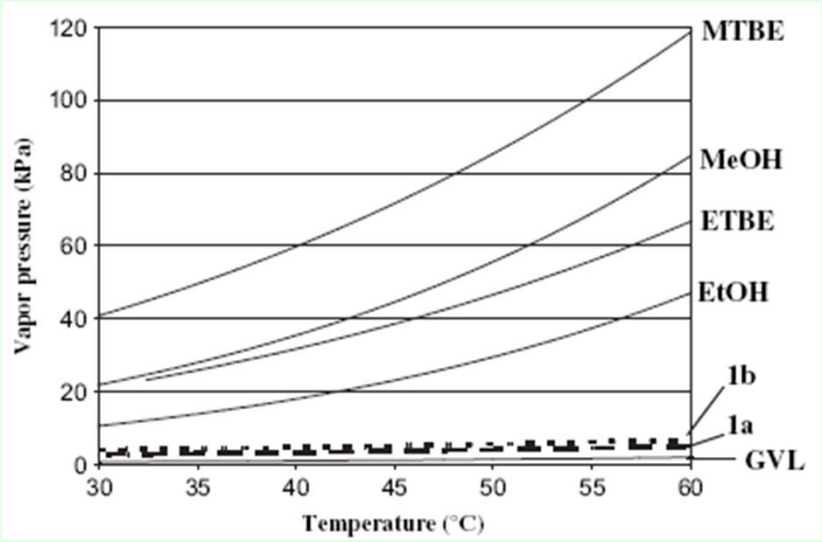






Fegyverneki, D.; Orha, L.; Láng, Gy.; Horváth, I. T. *Tetrahedron* **2010**. *66*, 1078

GAMMA-VALEROLAKTON ALAPÚ OLDÓSZEREK GŐZNYOMÁSA



KÉMIA OLDÓSZEREKKEL (VAGY NÉLKÜLÜK?)

- Védelmi rendszer alkalmazása, amely vagy összegyűjti vagy megsemmisíti az oldószereket
- A folyamat zárt térben való elvégézése
- Kevésbé veszélyes oldószerek használata
- Ne használjunk oldószert
- Alternatív, oldószermentes reakciók alkalmazása
- Élhetünk-e a termék nélkül (amelynek előállításához kell az oldószer?)

KÉMIA ALTERNATÍV (VAGY TERVEZETT) OLDÓSZERKEL

A tervező választja ki az oldószert!

Az oldószer tulajdonságai elősegítik a kémiai célokat
Azonosítsuk a legmegfelelőbb oldószert

vagy tervezzük meg