

Dominantni trendovi "zelene" kemije

KUI 14/2005.
Prispjelo 24. veljače 2004.
Prihvaćeno 27. svibnja 2004.

M. Jukić*, S. Đaković*, Ž. Filipović-Kovačević*,
V. Kovač* i J. Vorkapić-Furač**

Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu,
Pierottijeva 6, Zagreb, Hrvatska

* Zavod za kemiju i biokemiju

** Zavod za biokemijsko inženjerstvo

"Zelena" kemija je po definiciji Američke agencije za zaštitu okoliša (EPA-e) definirana kao kemija koja osmišljava kemijske produkte i procese neškodljive za okoliš, te na taj način sprečava nastajanje onečišćenja. "Zelena" kemija zasnovana je na 12 načela kojima se uporaba ili proizvodnja supstancija opasnih za ljudsko zdravlje i okoliš reducira ili eliminira. Ciljevi "zelene" kemije u zaštiti okoliša i ekonomskoj dobiti ostvaruju se kroz nekoliko dominantnih pravaca kao što su kataliza, biokataliza, uporaba alternativnih obnovljivih sirovina (biomasa), alternativnih reakcijskih medija (voda, ionske kapljevine, superkritične tekućine), alternativnih reakcijskih uvjeta (aktivacija mikrovalnim zračenjem) kao i novim fotokatalitičkim reakcijama.

Kataliza kao temelj "zelene" kemije novim katalitičkim reakcijama i tipovima katalizatora (glina, zeoliti itd.) nudi niz pogodnosti u pogledu iskoristivosti procesa, selektivnosti, redukcije energije te uporabe alternativnih reakcijskih medija. Ogroman potencijal mikroorganizama i enzima u transformiranju sintetskih supstancija s visokom kemo-, regio- i enantiomernom selektivnosti daje biokatalizi dominantno mjesto u "zelenom" programu. Fotokatalitičke reakcije koje predstavljaju nove metode za čišćenje kontaminiranog zraka i vode također pridonose "zelenoj" kemiji – stvarajući uvjete za postizanje **održivosti**.

Ovaj pregled kroz niz primjera ilustrira te dominantne trendove ukazujući pritom na načine kojima "zelena" kemija reducira utjecaj kemijskih procesa i tehnologija na okoliš.

Ključne riječi: "Zelena" kemija, kataliza, voda, ionske kapljevine, superkritične tekućine, biokataliza, mikrovalno zračenje, fotokataliza

Uvod

Temeljena na 12 načela, po definiciji "zelena" kemija je program za osmišljavanje, razvoj i primjenu kemijskih proizvoda i procesa koji smanjuju ili eliminiraju uporabu ili proizvodnju supstancija opasnih po ljudsko zdravlje i okoliš. Do ostvarenja ciljeva "zelenog" programa dolazi se kroz nekoliko dominantnih trendova:

- istraživanja na području katalitičkih i biokatalitičkih reakcija u cilju dobivanja visoko selektivnih, čistih spojeva bez nastanka toksičnih nusprodukata
- traženje novih sirovina, neškodljivih i obnovljivih, kao što je npr. biomasa
- osmišljavanje manje toksičnih eko-kompatibilnih kemikalija
- pronalaženje i ispitivanje novih alternativnih reakcijskih medija, netoksičnih i obnovljivih kao što su voda, ionske kapljevine i superkritične tekućine

– istraživanja alternativnih putova za pročišćavanje zatrovanog zraka i vode radi poboljšanja njihove kvalitete, kao što su npr. fotokatalitičke reakcije.

Ostvarujući zadane ciljeve, "zeleni" program mijenja ustaljenu industrijsku praksu – **proizvedi, onečisti, pa tek poslije čisti**, te krajem XX. st. postaje srce i duša industrijske ekologije.

Katalitičke reakcije

Kataliza na kojoj se temelji više od 90 % svih industrijskih procesa¹ u "zeleni" program uvodi niz pogodnosti kao što su: manje uložene energije, katalitičke, a ne stehiometrijske količine reaktanata, povećanje selektivnosti, smanjenje uporabe otapala i sredstava za separaciju, uporabu manje toksičnih tvari itd. Stoga Anastas i Williamson,² utemeljitelji "zelene" kemije s pravom smatraju da je kataliza jedan od temeljnih stupova te discipline, koja svoju obvezu očituje u prevenciji onečišćivača. Istraživanja iz područja katalize vezana uz "zeleni" program mogu se svrstati u dva osnovna pravca:

- dugoročna istraživanja, koja su uglavnom temeljena na razvoju novih rješenja katalizatora, procesa i tehnologija
- kratkoročna istraživanja uglavnom fokusirana na poboljšanja postojećih katalitičkih procesa i tehnologija.

* Autor za korespondenciju Dr. sc. Marijana Jukić
Telefon: 01-4605-074
Fax: 01-4836-083
E-mail: mjukic@pbf.hr

U pronalaženju potencijalnih "zelenih" katalizatora ispituje se niz novih elemenata i njihovih spojeva kao što su:

- lantanoidi kao visoko selektivni katalizatori u Diels-Alderovim i aza-Diels-Alderovim reakcijama;²
- skandijev triflat [Sc(OTf)₃] u Diels-Alderovoj reakciji naf-tokinona i ciklopentadiena. Njegovom primjenom dobiven je *endo*-produkt u 93 postotnom iskorištenju;³
- indij se pokazao kao idealan katalizator u reakcijama kopolucije (slika 1), stabilan u vodenom i baznom mediju, relativno netoksičan, ne oksidira se na zraku i lako se regenerira;^{4, 5}
- spojevi bizmuta u nizu organskih transformacija, kao što su oksidacija, redukcija, kopolucija itd. Utvrđeno je da su spojevi bizmuta(III) [Bi(NO₃)₃, BiBr₃, BiCl₃, Bi(OTf)₃ × 4H₂O] itd. pogodni i obećavajući katalizatori;⁶
- spojevi mangana u reakcijama oksidacije i fotokatalitičkim reakcijama oksidacije u vodenom mediju,^{7, 8} dok je manganov kompleks (Mn(V)=O) primijenjen u reakcijama epoksidacije asimetričnih olefina;⁹ i oksidaciji *m*-klorbenzojeve kiseline.¹⁰

U industrijskim procesima oksidacije sve veću i važniju ulogu zauzima heterogena kataliza, kojom se bitno povećava selektivnost procesa.¹¹ Heterogeni katalizatori pripremaju se imobilizacijom aktivnih mjesta na poroznim nosačima, kao što su SiO₂, TiO₂ ili Al₂O₃.^{12,13} Povećanje reakcijske selektivnosti utvrđeno prilikom primjene tih katalizatora ovisi o poroznosti takvih materijala.¹⁴

Najvažniji iz te grupe katalizatora su titanijevi silikati (TS) od kojih se TS-1 pokazao najuspješnijim u industrijskim procesima. TS-1 priprema se hidrotermalno iz tetraetil-ortosilikata i tetraetil-ortotitanata (Si:Ti/30:50) uz tetrapropilamonijev hidroksid i vodu.^{15, 16} Katalitičko djelovanje TS-1 ispitano je pri proizvodnji epoksida, hidrosilaciji aromata¹⁷ i u reakcijama epoksidacije olefina,^{18, 19} gdje se pokazao pogodnim samo za male molekule zbog malih pora (oko 0,55

nm). Reakcije oksidacije većih olefinskih molekula provedene su primjenom novih materijala s većim porama, kao što su Ti-Beta,²⁰ Ti-MCM-41,^{20,21} i Ti/SiO₂ aerogel,²² te su dobiveni epoksidi cikloheksena, ciklododecena, norborne na i limonena u visokom iskorištenju.

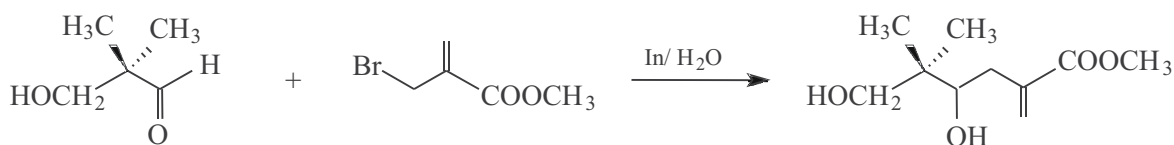
Ispitan je i niz novih heterogenih katalizatora kao što su:

- Ni/Al₂O₃, odnosno Pd/ZnO u reakciji kondenzacije acetona u izobutil-metil-eton (MIBK), gdje su pridonijeli visokoj konverziji i selektivnosti;²³
- Cs/SiO₂, koji je omogućio izravno metiliranje krezola uz visoku selektivnost i konverziju te nastanak vode kao jedinog nusprodukta;²⁴
- kromov silikat (CrS-2) uz vodikov peroksid u oksidaciji tioetera i sulfoksida²⁵ i u epokidaciji alkena;²⁶
- aluminofosfati sa ionima Mn³⁺ i Co³⁺ u reakcijama oksidacije²⁷ i epokidacije cikloheksena, α -pinena, limonena, stirena i heks-1-ena.²⁸

Sintetizirano je i niz katalizatora koji aktiviraju oksidaciju vodikovim peroksidom, kao što su tetraamidni makrociklički ligandi (Tetra-Amido-Macrocyclic Ligand-TAML™).²⁹ Kombinacijom aktivatora TAML™ (slika 2) s vodikovim peroksidom provedeno je uklanjanje lignina iz drvene celuloze pri niskim temperaturama, te je izostavljen proces oksidacije hipokloritima u kojem nastaju klorirani toksični nusprodukti kao što je npr. 2,3,7,8-tetraklordibenzodioksin.

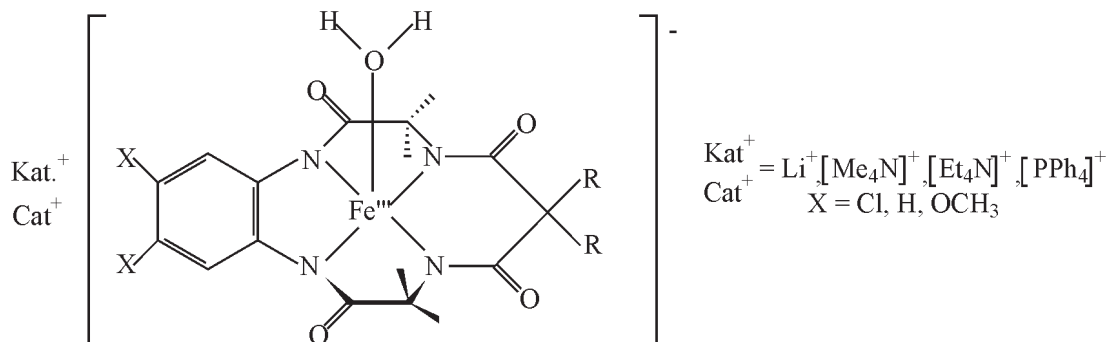
Kromom supstituirani aluminofosfat (CrA PO-5) uz inicijator alkilhidroksiperoksid uspješno je primijenjen u autooksidaciji cikloheksana u cikloheksanon (115–130 °C i 5 bar O₂).^{30–32}

Razvoj i primjena novih mezoporoznih čvrstih katalizatora, visoko djelotvornih anorgansko-organskih spojeva, bitni su u "zelenom" pristupu organskoj sintezi. Među njima su najinteresantnije čvrste kiseline (čvrsta sumporna kiselina) i perkiseline.³³ Kao čvrsti kiseli katalizatori, umjesto tipične



Slika 1 – Reakcije kopolucije katalizirane indijem

Fig. 1 – An indium catalyst in the carbon-carbon bond-forming reactions



Slika 2 – Aktivator TAML™

Fig. 2 – TAML™ activator

Lewisove kiseline AlCl_3 , u nizu sinteza finih kemikalija ispitani su aluminijem bogati mezoporozni aluminosilikati (Al-HMS) s različitim masenim omjerom Si i Al.³⁴ Tako se npr. Al-HMS ($\zeta_{\text{Si/Al}} = 6,8$) pokazao kao dobra zamjena za kiseli katalizator u Diels-Alderovoj reakciji α,β -nezasićenih estera sa konjugiranim 1,3-dienima pri standardnim reakcijskim uvjetima,³⁵ dok su kiseli mezoporozni aluminosilikati H^+ -Al-MCM-41 ($\zeta_{\text{Si/Al}} = 15,2$) i Zn^{2+} i -Al-MCM-41 ($\zeta_{\text{Si/Al}} = 15,4$, $\zeta_{\text{Si/Al}} = 0,54$) uspješno primijenjeni u Diels-Alderovoj reakciji metil-akrilata i ciklopentadiena.³⁶

Osmišljavanjem i uvođenjem novih katalitičkih procesa "zelene" kemije u proizvodnju postiže se dvostruki cilj na kojem se zasniva ideja "zelene" kemije, i to u vidu zaštite okoliša i financijske dobiti.² Primjer je industrijska proizvodnja 2-feniletanola, koja se prema klasičnom postupku provodila AlCl_3 kataliziranom reakcijom benzena i etilen-oksida. Procesi čišćenja produkta i uklanjanja Lewisove kiseline, kao i cijena uložene energije potrebne za odvijanje reakcije znatno su utjecali na cijenu proizvodnje. "Zelenom" sintezom feniletanola provedenom hidrogeniranjem feniletilen-oksida uz Cu B/ZSM-5 kao čvrstog kiselog katalizatora izbjegnute su navedene proizvodne faze pri klasičnoj proizvodnji, što je dovelo do znatnog pojeftinjenja proizvodnog procesa po jedinici proizvoda.³⁷

Katalitičke reakcije u alternativnim reakcijskim medijima

Katalitičke reakcije nalaze primjenu i u alternativnim reakcijskim medijima kao što su voda, super kritične tekućine i ionske kapljevine.

Reakcije u vodenom mediju

Voda kao alternativa organskim otapalima (nije skupa, nije toksična, nije zapaljiva itd.), u kojoj se uz pravilan odabir katalizatora može provoditi niz reakcija, od relevantnog je znanstvenog interesa. Radi toga se ispituje katalitičko djelovanje niza novih katalizatora kao što su:

- lantanov triflat $\text{La}(\text{OTf})_3$ zbog njegove stabilnosti u vodi,^{38, 39}
- AlCl_3 , kao Lewisov kiseli katalizator, uspješno je primijenjen u regio- i stereoselektivnoj azidolizi α,β -epoksikarboksilnih kiselina u vodenom mediju (slika 3).⁴⁰
- indij za ciklizaciju alkiliranih 1,3-dikarbonilnih spojeva (slika 4). Reakcije katalizirane metalima u vodi nalaze primjenu u procesima ciklizacije, proširenja prstena i izomerizacije.⁴¹

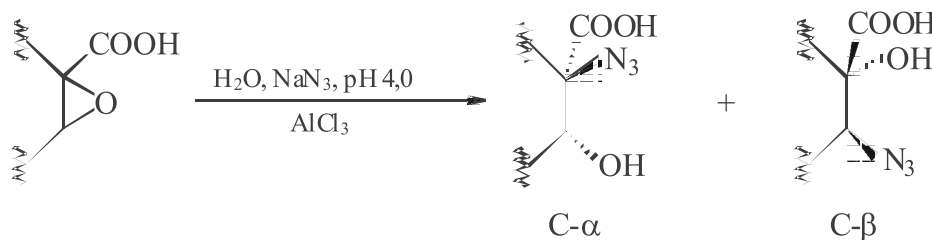
Reakcije u superkritičnim tekućinama

Kritična točka čistih tvari definirana je kao krajnja točka linije razdvajanja plinske i tekuće faze. Određena je kritičnom temperaturom T_c , kritičnim tlakom p_c , i odgovarajućom gustoćom ρ_c . Izvan tih kritičnih svojstava ne mogu odijeljeno postojati niti plinska niti tekuća faza, zato superkritične tekućine (sc-T) imaju svojstva i plinova i tekućina. Zagrijavanjem i komprimiranjem iznad kritične temperature i tlaka poprimaju gustoću veću od gustoće plinova, tj. gustoća postaje slična gustoći tekućina. Ekstrakcije organskih spojeva, kao i ekstrakcije metala iz vodenih otopina sa superkritičnim tekućinama, nalaze primjenu u ekološkom pristupu industrijskim procesima. Superkritični CO_2 (sc- CO_2 , 31,1 °C, 74 bar), voda nazvana "blizu kritičnoj vodi" (near-critical water, 250 do 300 °C) i superkritična voda (sc- H_2O , 374 °C, 220 bar) najzanimljiviji su "zeleni" mediji koji se ispituju kao zamjena za klasična otapala.

■ Voda pri temperaturi blizu kritične uporabljena je kao homogeni reakcijski medij u Friedel-Craftsovim reakcijama alkilacije.^{42,43} Fenol i *p*-krezol alkilirani su *tert*-butil-alkoholom i propan-2-olom u vodi pri 275 °C, bez kiselog katalizatora. Voda je u tim uvjetima djelovala i kao otapalo i kao katalizator.

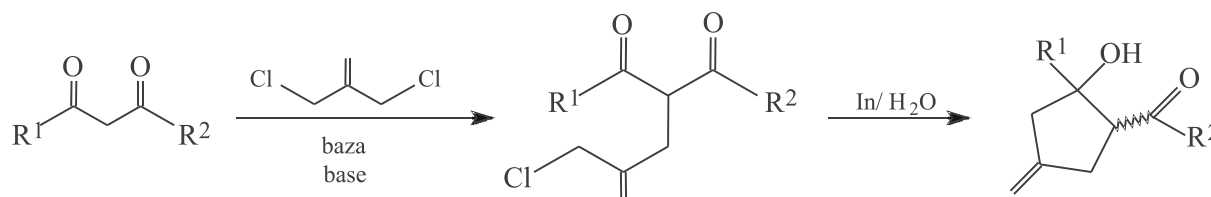
– u mediju "blizu kritičnoj vodi" provedena je i hidroliza estera benzojeve kiseline, kod koje je pretpostavljen auto-katalitički mehanizam djelovanja (slika 5).⁴⁴

■ Tekući i superkritični ugljikov dioksid (sc- CO_2) ispituju se također kao alternativni mediji. Uporabom CO_2 kao al-



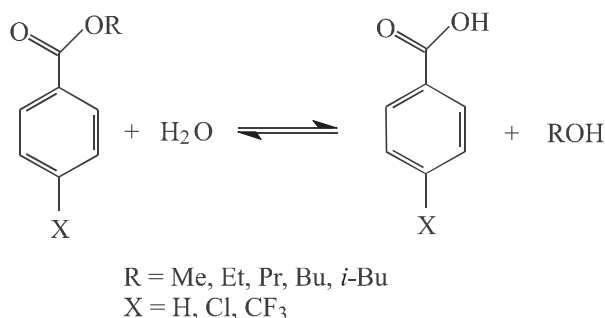
Slika 3 – Azidoliza α,β -epoksikarboksilnih kiselina u vodenom mediju katalizirana s AlCl_3

Fig. 3 – Azidolysis of α,β -epoxycarboxylic acids catalysed by AlCl_3 in water



Slika 4 – Ciklizacija u vodenom mediju katalizirana indijem

Fig. 4 – Indium-promoted cyclization in water



Slika 5 – Sinteza benzojeve kiseline u mediju "blizu kritičnoj vodi"

Fig. 5 – Benzoic acid synthesis "in near critical water"

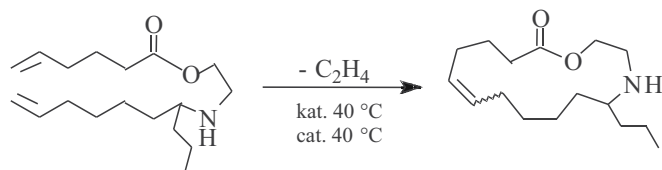
ternativnog "zelenog" medija – otapala prihvatljiva za okoliš nastaje paradoks, jer se on u procesima u kojima nastaje kao proizvod ljudske djelatnosti ili prirodnih tokova, identifikira kao onečišćivač (staklenički plin). Limitirana sposobnost otapanja polarnih molekula u sc-CO₂ mediju pokušava se riješiti dodatkom polarnih spojeva, tzv. ko-otapala. Zato se često u ekstrakcijama sa superkritičnim tekućinama rabe i ko-otapala, alkoholi kratkih lanaca kao što su metanol⁴⁵ i etanol.^{46, 47} Primjenom CO₂ postiže se puno lakša izolacija produkta, a eksperimentalni podaci ukazuju da ima povoljan utjecaj i na konverziju i na selektivnost, dok se u usporedbi s vodom njegova suprekritična svojstva postižu jednostavnije i sigurnije. Uvođenje sc-CO₂ u industrijsku proizvodnju pokazalo se i financijski povoljnije, te se zato rabi u industrijskom procesu dekofeinizacije kave.⁴⁸ U laboratorijskim uvjetima sa sc-CO₂ razvijen je i proces ekstrakcije sojinog ulja iz soje,⁴⁹ gdje zamjenjuje jako hlapljiv i zapaljiv heksan. Međutim, vrlo visoki tlakovi (oko 700 bara) potrebni za postizanje dobre topljivosti ulja u CO₂ nisu dobar ekonomski preduvjet za uvođenje procesa u industrijsku proizvodnju. Uporaba sc-CO₂ kao organskog otapala za ekstrakciju metala Cu²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Hg²⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, As³⁺ itd. iz vodenog medija^{50–54} pokazala se vrlo uspješna te će vjerojatno naći primjenu u pročišćavanju pitke i otpadne vode. U sc-CO₂ mediju uspješno su provedene sljedeće reakcije:

– homogene katalitičke reakcije uz rutenijev karbenski kompleks.⁵⁵ Na taj način stvoren je novi put za sinteze biološki interesantnih makrocikličkih spojeva koji se intenzivno istražuju u posljednjih pet godina.⁵⁶ Npr. prvi put je uspješno provedena sinteza makrocikličkog prirodnog produkta epilacena u sc-CO₂ mediju, katalizirana rutenijevim karbenskim kompleksom [C₃P₂Cl₂Ru=C(H)C(H)=CPh₂] tzv. Grubbenovim katalizatorom (slika 6). Reakcije u konvencionalnim otapalima poput metilen-klorida nisu uspjevale jer dolazi do deaktivacije rutenijeva karbenskog katalizatora. U sc-CO₂ mediju proces deaktivacije katalizatora je izbjegnuto kemijskom interakcijom CO₂ sa supstratom te zaštitom =NH skupine preko reverzibilnog nastajanja odgovarajuće karbaminske kiseline;⁵⁷

– heterogena katalitička reakcija hidroformiliranja heksena u heptanal u katalizirana rodijem (Rh/polietilenglikolat u vodi);⁵⁸

– Diels-Alderove reakcije *n*-butil-akrilata i ciklopentadiena katalizirane skandijevim trifluormetansulfonatom.⁵⁹ Skandijev trifluormetansulfonat odabran je kao Lewisov kiseli ka-

talizator jer se otapa u sc-CO₂. Variranjem tlaka otapala postignuta je *endo*:*exo* selektivnost u molarnom omjeru 24:1, dok je s konvencionalnim otapalima postignut omjer 11:1.



CH₂Cl₂: nema reakcije

CH₂Cl₂: no reaction

sc-CO₂: 74% iskorištenje

sc-CO₂: 74% yield

Slika 6 – Sinteza makrocikličkog prirodnog produkta epilacena u sc-CO₂ mediju

Fig. 6 – The synthesis of macrocyclic natural product ephylocen in sc-CO₂ medium

Komercijalno se CO₂ rabi za suho čišćenje odjeće gdje zamjenjuje perkloretilen (podaci se mogu naći na sljedećim internetskim stranicama: <http://www.globaltehn.com>, <http://www.micell.com>), a dobri rezultati postignuti su i u sc-CO₂ mediju pri sobnim temperaturama uz uporabu ko-otapala, npr. propan-2-ola.⁶⁰ Kao zamjena za klorfluorugljikovodike ili zapaljive plinove (propan i butan) CO₂ se sve više primjenjuje i u sprejevima.⁶¹

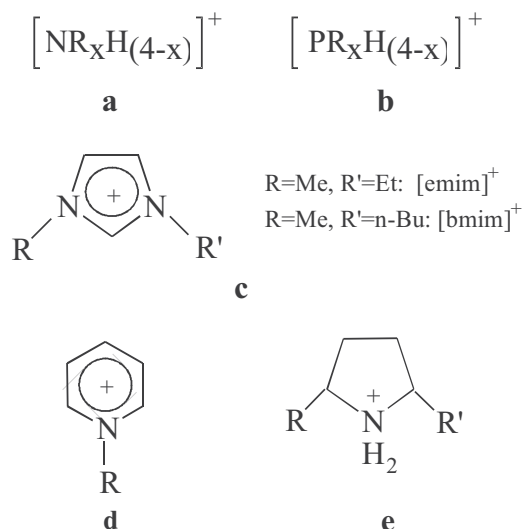
Reakcije u ionskim kapljevina

Neotrovne i nezapaljive, ionske kapljevine, koje su u čistom stanju pri sobnoj temperaturi niskog viskoziteta i zanemarljive hlapljivosti također se ispituju kao zamjena za organska otapala. Kako ne onečišćuju okoliš, u budućnosti bi trebale činiti novu vrstu industrijskih otapala.^{62,63} To su najčešće soli bazirane na organskim kationima i anionima. Kao anioni u uporabi su najčešće [BF₄]⁻ i [PF₆]⁻,⁶⁴ a opisani su i ispitani i sljedeći kationi (slika 7): amonijevi (**a**),^{65–67} fosforni (**b**),⁶⁸ imidazolni (**c**),^{69–72} piridinijevi (**d**),^{73–75} i pirolidinijevi (**e**).⁷⁶ Do sada su se kao najpogodniji pokazali 1,3-dialkilimidazolijev [emin]⁺ i 1-butil-3-metilimidazolijev [bmim]⁺ kationi.^{62,77}

Ionske kapljevine u svojstvu kemijskih otapala našle su primjenu u nizu organskih reakcija kao što su Diels-Alderove reakcije,⁷⁸ aza-Diels-Alderove reakcije (slika 8),⁷⁹ Biginellijeve reakcije,⁸⁰ redukcije aldehida,⁸¹ nitriranje aromatskih spojeva,⁸² Fischerova indolna sinteza,⁸³ Friedel-Craftsova reakcija alkilacije aromata,⁸⁴ Friedel-Craftsova acilacija,⁸⁵ esterifikacija⁸⁶ itd.

Kao glavni problem uporabe ionskih kapljevina u organskim sintezama navodi se teška izolacija produkta do koje dolazi zbog njihove nehlapljivosti.⁸⁷ Stoga se provode ekstrakcije u dvofaznim sustavima u kojima se općenito rabe otapala kao što su dietil-eter ili neki alkani. U novije vrijeme primjenjuju se i sc-CO₂, kojim su Blanchard i sur.⁶³ ekstrahirali naftalen iz [1-butil-3-metilimidazol][PF₆] te na taj način otvorili put za niz novih ispitivanja.

Da bi se postigla visoka selektivnost željenog proizvoda, klasični katalitički procesi organske sinteze kombiniraju se s enzimima koji u tzv. biokatalitičkim procesima pridonose toj selektivnosti.



Slika 7 – Primjeri kationa na kojima se baziraju ionske kapljevine

Fig. 7 – Some examples of the most common cations described in ionic liquids

Biokatalitičke reakcije

Svakodnevno raste zanimanje za komercijalnu proizvodnju spojeva koji nastaju u biokatalitičkim procesima konverzijom biomase^{88–91} (vidi <http://www.bioproducts-bioenergy.gov>) i u bioprocima iz obnovljivih sirovina.^{89,92} Potreba za takvom proizvodnjom posebno je naglašena u prehrambenoj industriji (sirupi od glukoze i fruktoze, L-lizin, nijacinamid itd.), pri sintezi specijalnih kemikalija (akrilamid, akrilna kiselina itd.) kao i u farmaceutskoj industriji (6-aminopenicilinska kiselina).

Biokatalitički put pokazao se vrlo djelotvornim pri prevođenju biomase u etanol, koji je prepoznat kao moguća zamjena za benzin. Istodobnu fermentaciju glukoze i ksilo-

ze iz celulozne biomase u etanol uspješno je proveo Ho sa sur.⁹³ pomoću rekombinantnog kvasca *Saccharomyces* (slika 9).

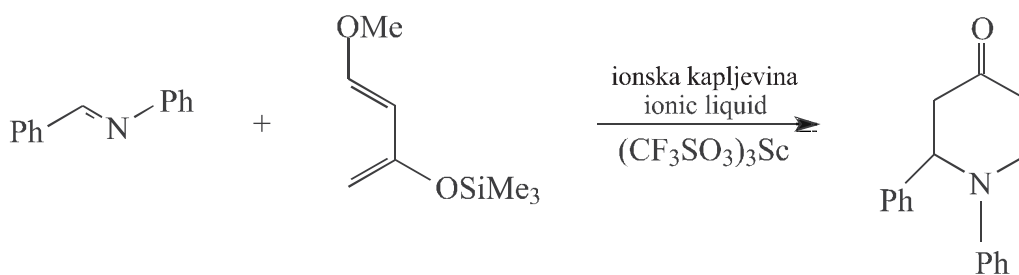
Ekonomski vrlo zanimljiva bioprocena proizvodnja propan-1,3-diola iz obnovljivih sirovina kao što je glukoza ispljuje se već niz godina. U "zelenom" procesu pomoću rekombinantne *Escherichiae coli* provedena je pretvorba glukoze u glicerol, a potom izvršena konverzija glicerola u propan-1,3-diol.^{94,95}

■ Polimeri su široko rasprostranjeni u svakodnevnom životu premda njihova trajnost i dugo vrijeme razgradnje čini teško rješiv ekološki problem. "Zelena" kemija pokušava riješiti taj problem osmišljavanjem biorazgradljivih polimera kao npr.:

– prirodni poliesteri polihidroksialkanoati (PHAs) sintetizirani enzimski pomoću bakterija. Ugradnjom polietilenglikola u njihovu strukturu omogućena je kontrola molekulske mase te na taj način provedena regulacija fizikalno-mehaničkih svojstva.⁹⁶

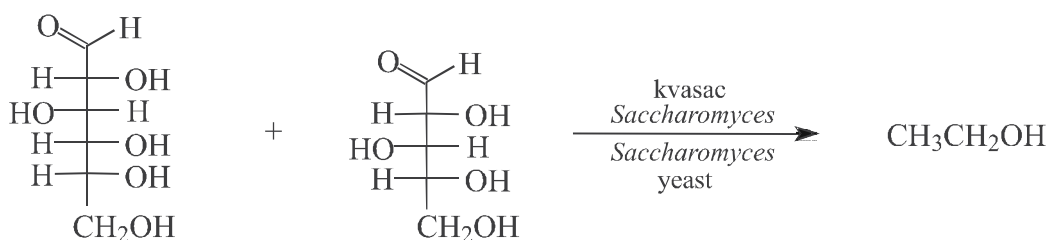
– γ -poliglutaminska kiselina, koja se pokazala kao pogodna zamjena za biološki nerazgradiv polianion, poliakrilnu kiselinu. To je polimer topljiv u vodi, dobiven mikrobiološkom fermentacijom obnovljive sirovine (glukoze).^{97,98}

– monomer adipinske kiseline u proizvodnji nylon-6,6, biokatalitički je sintetiziran iz D-glukoze, uporabom genetski modificirane *Klebsiellae pneumoniae* u nevirulentnoj vrsti *Escherichie coli*.^{99, 100} D-Glukoza prevodi se u *cis*, *cis*-mukonsku kiselinu koja se potom reducira te nastaje adipinska kiselina (slika 10). Biokatalitička sinteza adipinske kiseline bitan je doprinos "zelenim" procesima, jer kreće od obnovljive sirovine, rabi blaže reakcijske uvjete tijekom kojih ne dolazi do emisija dušikovih oksida. Nasuprot tome njena klasična sinteza polazi od benzena, neobnovljive kancerogene sirovine, izvodi se pri visokim temperaturama i tlaku, a pritom kao nusprodukt nastaje dušikov oksid poznat kao "staklenički" plin.



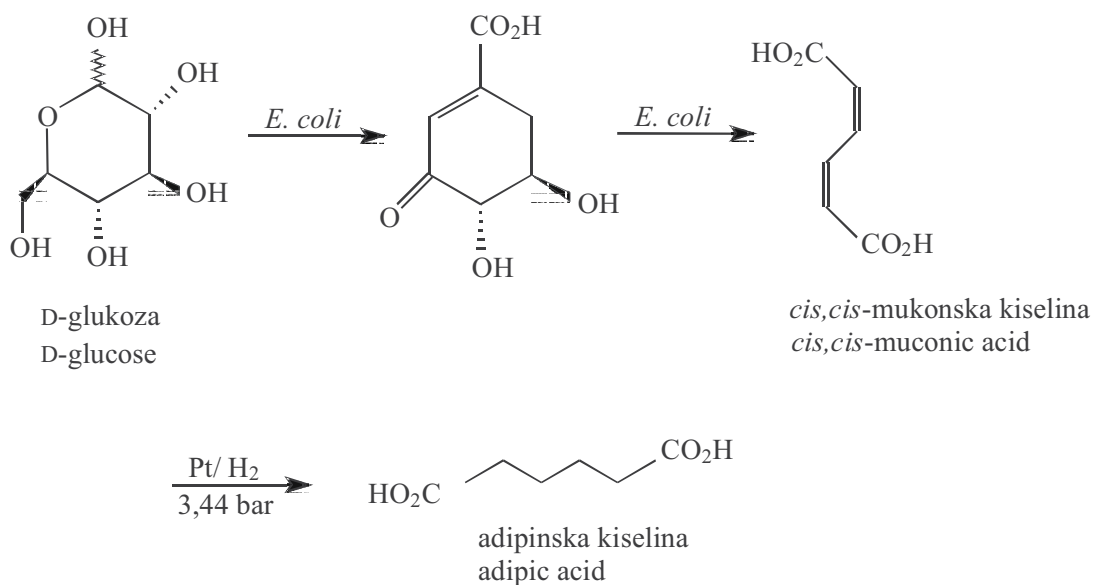
Slika 8 – Aza-Diels-Alderova reakcija u ionskoj kapljevine

Fig. 8 – Aza-Diels-Alder reaction in ionic liquid



Slika 9 – Biokatalitičko prevođenje biomase u etanol

Fig. 9 – Biocatalysis converting biomass to ethanol



Slika 10 – Biokatalitička sinteza adipinske kiseline

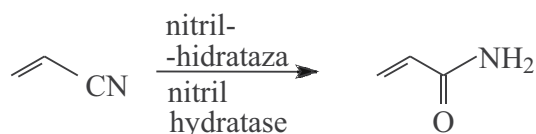
Fig. 10 – Biocatalytic synthesis of adipic acid

■ Kalcijev magnezijev acetat, ekološki prihvatljiva biorazgradljiva sol za posipanje cesta u zimskim uvjetima, također je proizveden biokatalitičkim putem koji se pokazao ekonomski prihvatljivijim od klasične sinteze. Kao početna sirovina u tom procesu rabi se laktoza nastala kao nusprodukt pri proizvodnji sira.¹⁰¹

Regioselektivnost enzima, kojom se reducira broj sintetskih stupnjeva prijeko potrebnih pri klasičnim sintezama,¹⁰² kao i zanemariva količina nusprodukata¹⁰³ daju prednost biokatalizi, pa je posljednjih godina povećan interes za kemo-, regio- i enantioselektivnim biokatalitičkim transformacijama sintetskih i prirodnih materijala.^{104,105} Stereoselektivne biokatalitičke reakcije općenito se provode pri sobnoj temperaturi, atmosferskom tlaku, u vodenom mediju uz uporabu malih količina soli i metala, što im daje veliku prednost u odnosu na kemijske reakcije.

Enzimi (jednostavne hidrolaze) kao što su esteraze, proteaze i lipaze^{106, 107} sve se više rabe za asimetrične sinteze farmaceutskih i poljoprivrednih kemikalija. Lipaze kataliziraju hidrolizu prirodnih triglicerida u masne kiseline, mono- i digliceride, glicerol te niz drugih reakcija, kao npr. nastajanje estera iz ketona i alkohola,¹⁰⁸ amida iz estera i amonijaka¹⁰⁹ itd. Nitril-hidrataze kataliziraju konverziju nitrila u amide,¹¹⁰ dok nitrilaze kataliziraju hidrolize nitrila u odgovarajuće karboksilne kiseline i amonijak.¹¹¹ Npr. djelovanjem nitril-hidrataze provedena je biokatalitička sinteza akrilamida bez nastanka neželjenog nusprodukata amonijevog sul-

fata (slika 11), koji prilikom izvođenja klasične sinteze nastaje u stehiometrijskim količinama.¹¹⁰



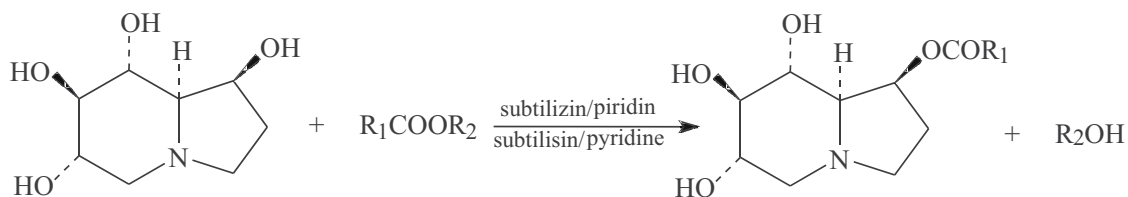
Slika 11 – Enzimaska sinteza akrilamida

Fig. 11 – Enzymatic synthesis of acrylamide

Piruvat- i fenilpiruvat-dekarboksilaza rabe se kao katalizatori u reakcijama asimetrične katalitičke dekarboksilacije i kondenzacijama aciloinskog tipa, pri kojima nastaju kiralni α -hidroksi-ketoni, bitni međuprodukti pri proizvodnji farmaceutskih i poljoprivrednih kemikalija.¹¹²

Uporabom enzima subtilizina kao regioselektivnog katalizatora omogućena je selektivna acilacija, kojom su sintetizirani analozi kastanospermina – potencijalnog lijeka za AIDS.¹¹³ Subtilizin dopušta acilaciju isključivo na C-1 hidroksilnoj skupini, ostavljajući tri sekundarne hidroksilne skupine netaknute (slika 12), što u "zelenom" procesu omogućava izostavljanje procesa zaštite i ponovnog aktiviranja hidroksilnih skupina.

Velik potencijal biokatalitičkih istraživanja usmjeren je na dva područja:



Slika 12 – Selektivna acilacija kastanospermina

Fig. 12 – Selective acylation of castanospermin

– Razvoj novih biokatalizatora za katalizu reakcija koje je nemoguće provesti tradicionalnim metodologijama, kao što je npr. stvaranje asimetrične veze C-C u vodenom mediju. Kao pogodni biokatalizatori za taj tip reakcija pokazale su aldolaze i transketolaze.¹¹⁴

– Razvoj procesa za tzv. biokatalitičku deracemizaciju koji se temelji na kombiniranoj uporabi nekoliko enzima radi prevođenja racemata u optički čiste stereoisomere.^{115, 116}

Npr. za deracemizaciju *N*-acilaminokiselina rabi se kombinacija *N*-acilaminokiselinska racemaza iz *Amycolatopsis sp.* TS-1-60, D-aminoacilaza iz *Amycolatopsis sp.* TS-1-60 i L-aminoacilaza iz *Streptomyces atratus* Y-53 i pritom se dobivaju enantiomerno čiste D- i L-aminokiseline.¹¹⁷ Zajednička uporaba tih dvaju enzima pokazala se pogodnom u proizvodnji D-metionina (90 %-tno iskorištenje) i L-metionina (99 %-tno iskorištenje).¹¹⁸

Iako su lipaze korisne pri pripravi enantiomerno čistih alkohola, amina i karboksilnih kiselina, resolucija racemata i učinkovito recikliranje neželjenog stereoisomera putem racemizacije čini velik izazov u biokatalitičkim istraživanjima. Stoga se i dalje traži sustav koji bi obavio tzv. dinamičko razdvajanje, odnosno kompletnu konverziju supstrata u željeni enantiomer. Dinamičko razdvajanje postignuto je pri dobivanju aminokiselina iz hidantoina¹¹⁹ i oksazolina.¹²⁰

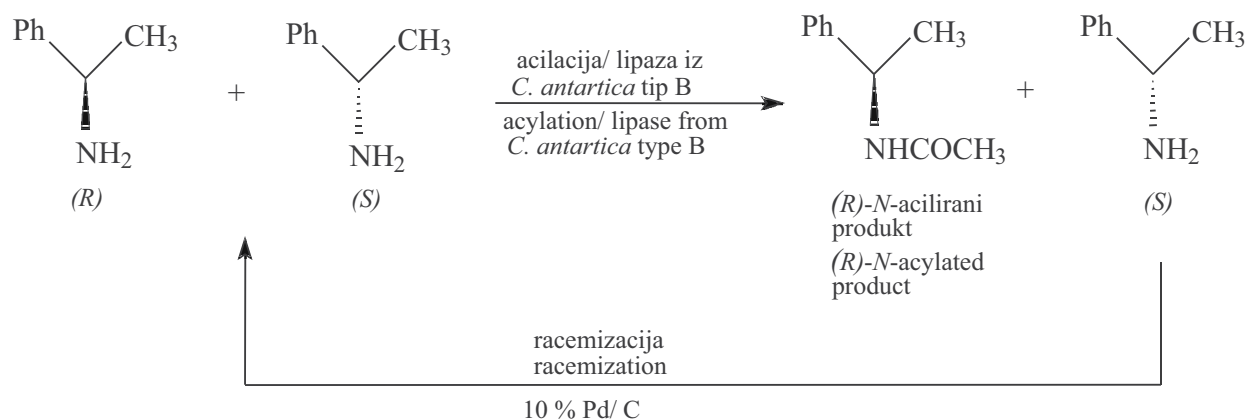
Najnovija ispitivanja pokazuju da je teško postići racemizaciju slabo kiselih supstrata kao što su esteri s jakim bazama¹²¹ ili inverziju bromestera s bromidima.¹²²

■ Za dobivanje viših iskorištenja enantiomerno čistih produkata¹²³ pokazala se pogodna kombinacija enzima i katalizatora iz skupine prijelaznih metala, kao npr.:

– rutenij u kombinaciji s enzimima racemizira sekundarne alkohole,¹²⁴ a uporabom rutenijeva kompleksa $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\text{C}_4\text{Ph}_4\text{COHOCC}_4\text{Ph}_4)]$ u kombinaciji s lipazom iz *Pseudomonas cepacia* provedena je aldolna kondenzacija u jednom stupnju. U tako provedenoj reakciji dobiven je acetilirani produkt u iskorištenju većem od 70 % i uz 95 %-tnu selektivnost.¹²⁵ Navedeni je postupak atraktivan put za sintezu kiralnih derivata β -hidroksikiselina.

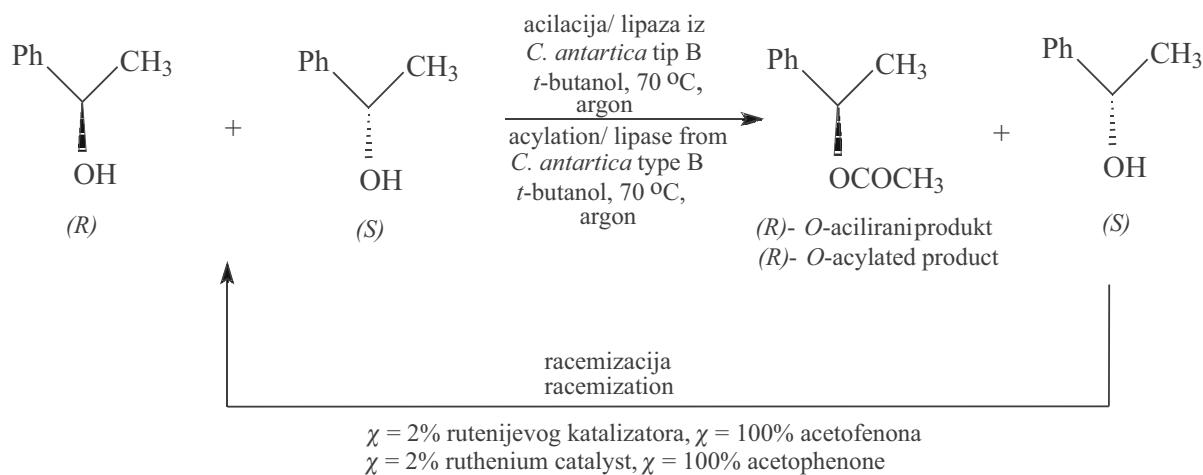
– paladij na ugljenu rabi se za racemizaciju (*S*)-feniletilamina nastalog tijekom acilacije racemičnog feniletilamina imobiliziranim lipazom iz *Candida antartice* tipa B. Utvrđena je 77 %-tna konverzija racemičnog spoja u *N*-acetilirani spoj (slika 13).¹²⁶

– sličnu reakciju racemizacije α -metilbenzil-alkohola s rutenijevim katalizatorom (slika 14) proveo je Bäckvall i sur.¹²⁷ i pokazao sposobnost rutenijevog hidridnog kompleksa da katalizira Oppenauerov tip oksidacije i hidrogenacije.¹²⁸



Slika 13 – Racemizacija (*S*)-feniletilamina katalizirana Pd/C

Fig. 13 – Racemization of (*S*)-phenylethylamine catalysed with Pd/C



Slika 14 – Racemizacija (*S*)-metilbenzil-alkohola katalizirana rutenijem

Fig. 14 – Racemization of (*S*)-methylbenzyl alcohol with ruthenium as catalyst

■ Kao alternativni relativno novi, nevodeni, polarni mediji za biokatalitičke reakcije rabe se i ionske kapljevine. U ionskoj kapljevine $(C_4\text{mim})[\text{BF}_4]$, tj. (1-butil-3-metilimidazol) $[\text{BF}_4]$ s lipazom iz *Candida antartice* provedene su reakcije amonolize, esterifikacije i transesterifikacije (slika 15).^{129,130} Željeni produkti dobiveni su u većem iskorištenju nego klasičnim sintetskim postupcima gdje je primjenjen *tert*-butil-alkohol. Ionske kapljevine ispitane su kao reakcijski mediji i u biokatalitičkim sintezama peptida¹³¹ i estera,^{129,132} prilikom kojih je utvrđena termička stabilnost i transesterifikacijska aktivnost lipaze B iz *Candida antartice* i α -kimotripsina.¹³³ Transesterifikacijske reakcije triglicerida i alkohola kratkih lanaca (propanol, butanol) katalizirane imobiliziranom lipazom iz *Pseudomonas fluorescens* također su provedene u ionskim kapljevinama. Nastali dugolančani esteri masnih kiselina mogu poslužiti kao "zeleno" dizelsko gorivo koje ne proizvodi sumporove okside (SO_x).¹³⁴

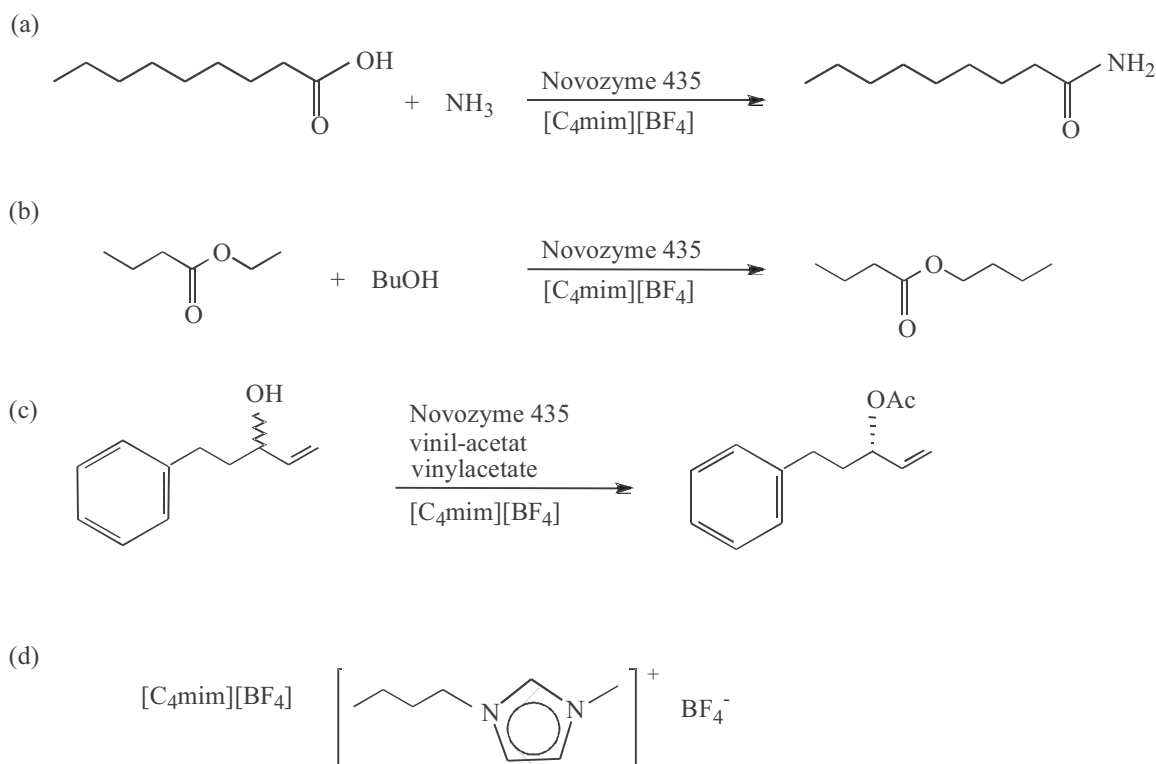
■ Rapidno se širi i broj ispitivanja enzimske katalize u sc-CO_2 otkako su objavljeni prvi radovi o enzimskoj aktivnosti i termalnoj stabilnosti u tom mediju.^{135–137} Optimalna enzimska aktivnost pokazala se pri temperaturama od 40–50 °C, a enzimi koji u svojoj strukturi imaju disulfidni most pokazali su se stabilni i u suhom sc-CO_2 .^{138–140} U tom mediju biokatalitičku učinkovitost i mehaničku stabilnost posebno su pokazale lipaze (za koje postoji poseban interes u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji) imobilizirane na podlozi od hidrofobnih polipropilenskih granula.¹⁴¹

– dvofazni sustavi sc-CO_2 /pufer pokazali su se vrlo uspješnima pri dobivanju enantiomerno čistih biološki aktivnih produkata. U tom reakcijskom sustavu provedena je enan-

tioselektivna enzimaska hidroliza aromatskog supstrata etil-5-fenil-3-hidroksipent-4-enoata (HPAE) uporabom lipaze iz *Pseudomonas cepacia* (45 °C i 103 bar) u 99,9 %-tnom enantiomernom suvišku. Postignuta visoka enantioselektivnost u tom nekonvencionalnom reakcijskom sustavu ukazuje na niz prednosti koje ti sustavi pružaju razvoju biokatalitičkih procesa.¹⁴²

■ Mutagenezom su dobiveni novi tipovi termo- i pH-stabilnih enzima, a intenzivno se radi i na genetičkim modifikacijama mikroorganizama koji bi omogućili niz novih biokatalitičkih reakcija.¹⁴³ Tako se npr. genetski modificirana bakterija *Deinococcus radiodurans* rezistentna na radijaciju,¹⁴⁴ s biorazgradljivim genom ispituje za uništavanje specijalnog miješanog otpada (smjese organskog otpada, teških metala i visokoenergetskih radionuklida) nastalog prilikom proizvodnje nuklearnog oružja.¹⁴⁵

Uporaba biokatalizatora u industrijskoj sintetskoj kemiji u velikom je uzlazu.^{90,147–149} Tako npr. Lonza Guangzhou Fine Chemicals (Guangzhon, China) proizvodi nikotinamid (nijacinamid, vitamin B₃) primjenjujući kemoenzimski proces.^{150,151} Pri sintezi nylona-6,6 nastali nusprodukt 2-metil-1,5-diaminopentan prevodi se u 3-metilpiridin koji u reakciji s amonijakom daje međuprodukt 3-cijanopiridin. Uporabom nitril-hidrataze (imobilizirane *Rhodococcus rhodochrauis*) hidrolizira se međuprodukt u nikotinamid uz 100 %-tnu konverziju i selektivnost veću od 99,3 %.^{152,153} Uporabom nitril-hidrataze (*Rhodococcus rhodochrauis* J1)¹⁵⁴ kao biokatalizatora pri sintezi akrilamida,¹⁵⁵ Mitsubishi Rayon Co., Ltd. (Tokyo, Japan) proizvodi godišnje 20 000 metričkih tona akrilamida.



Slika 15 – Biokatalitičke reakcije u ionskim kapljevinama: (a) amonoliza; (b) transesterifikacija (c) esterifikacija, (d) struktura ionske kapljevine $[C_4\text{mim}][\text{BF}_4]$

Fig. 15 – Biocatalytic reactions in ionic liquids (a) ammoniolysis, (b) transesterification, (c) esterification, (d) the structure of $[C_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ ionic liquid

Biokataliza je također uspješno primijenjena u industrijskim sintezama aromatskih spojeva, organskih kiselina i alkohola.^{92, 156, 157}

Reakcije aktivirane mikrovalnim zračenjem

Aktivacija mikrovalnim (MW) zračenjem kao nekonvencionalnim energetskim izvorom postala je veoma popularna i korisna tehnologija organske kemije. Prvi rad iz tog područja objavio je Gedye¹⁵⁸ godine 1986., a do danas je publiciran velik broj radova.

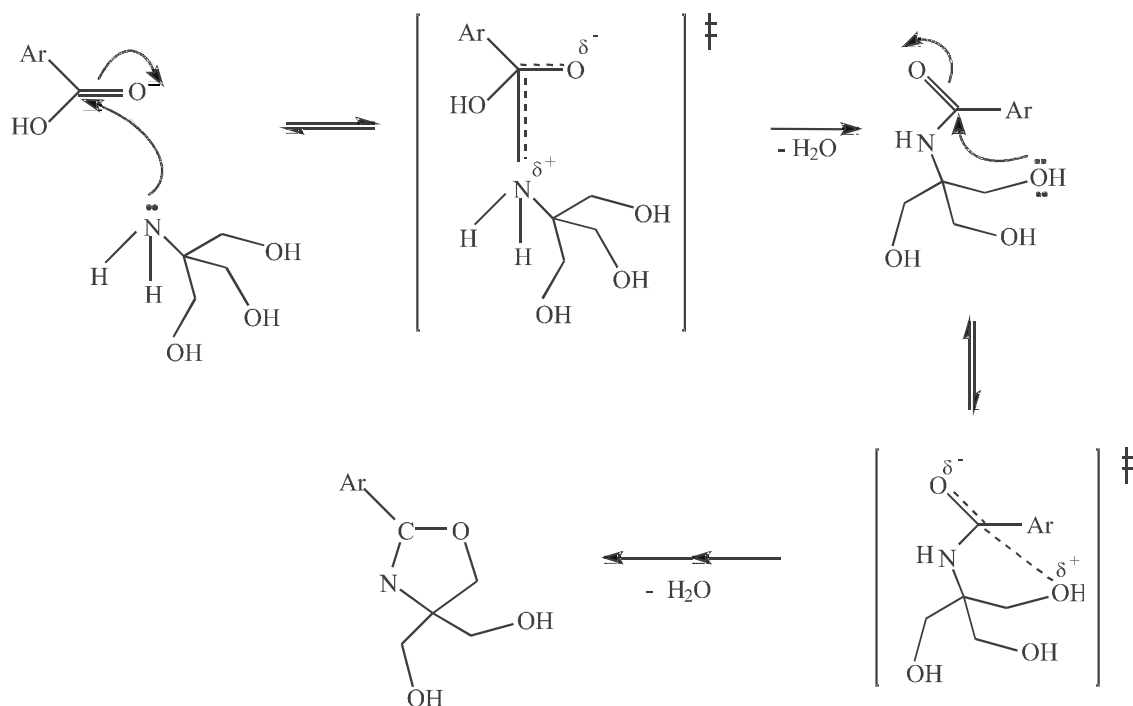
U elektromagnetskom spektru područje MW-zračenja smješteno je između područja infracrvenog zračenja i radiovalova, valne je duljine od 1 mm do 1 m ovisno o frekvenciji (300 MHz do 30 GHz). MW-pećnice koje se rabe u domaćinstvu regulirane su na valnu duljinu od 12,2 cm i odgovarajuću frekvenciju od 2450 (\pm 0,050) GHz. Iako MW-zračenje ne mijenja strukturu molekule, uočeno je da neke tekućine i krutine imaju sposobnost da apsorbiraju elektromagnetsku energiju pretvaraju u toplinu. Tako nastali toplinski učinci uzrokuju tzv. "specifične" mikrovalne pojave kao npr. povišenje polarnosti reaktanata pri prelasku iz neutralnog osnovnog stanja u dipolarno prijelazno stanje, dipolnu rotaciju, povećanje ionske disocijacije itd.¹⁵⁹ Diels-Alderove reakcije dobar su model na kojem se mogu uočiti mikrovalni učinci,¹⁶⁰ reakcije su brze kada je početni dien bogat elektronima, a dienofil siromašan. U MW-uvjetima, otapala (zbog svojih dielektričnih svojstva) imaju svojstvo aktivatora za ubrzanje kemijske reakcije. Kod polarnih otapala male molekulske mase i visoke dielektrične konstante, kao što su voda, metanol, etanol, aceton i

formamid pod utjecajem MW-zračenja vrlo brzo dolazi do povećanja temperature. Nađeno je da su vrelišta, zbog djelovanja MW, veća od uobičajenih i to 5 °C za vodu, 19 °C za metanol, 36 °C za tetrahidrofuran itd. Ako znamo da svakih deset °C povišenja temperature uzrokuje dvostruko ubrzanje reakcije, jasno je zašto dolazi do takvih ubrzanja reakcija izloženih MW-zračenju. Kao posljedica toga reakcije koje uključuju jake kiseline, jake baze ili se odvijaju u otopinama visoke ionske moći mogu biti potencijalno opasne čak i u uvjetima koji se uobičajeno smatraju umjerenima.

MW-zračenje ima posebno dobar utjecaj na reakcije koje su u tradicionalnim uvjetima odvijaju sporo,^{161–163} kao što su npr. hidrolize nitrila, amida i estera, esterifikacije, polimerizacije itd.^{160, 164} U klasičnim reakcijama esteri, amidi i nitrili hidroliziraju vrlo sporo, kako u kiselom tako i u lužnatom mediju, dok u MW-uvjetima djelovanje jake kiseline ili baze povećava brzinu podizanja temperature, a s time i brzinu reakcije. Esterifikacije aktivirane MW-zračenjima pomno su ispitane, kao npr. esterifikacija benzojeve kiseline koja je provedena uz veće iskorištenje, za koje je zapaženo da ovisi o duljini lanca alkohola. Utvrđeno je da je karbonilna skupina aktivirajuća jer djeluje kao antena prema zračenju.¹⁶⁵ Postojanje polarne skupine kod reaktanata pogoduje apsorpciji MW-zračenja te dolazi do ubrzanja reakcije.¹⁶⁶

Utjecaj MW-zračenja ispitan je na cijelom nizu reakcija kao što su:

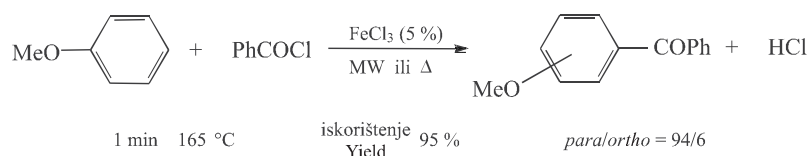
■ Nukleofilne adicije na karbonilne spojeve u sintezama: enamina i imina,¹⁶⁷ hidrazona,¹⁶⁸ amida,¹⁶⁹ oksazolina (slika 16),¹⁷⁰ saponifikaciji aromatskih estera,¹⁵⁹ transesterifikacijama^{171–175} itd. Dobiveni su željeni produkti u visokom iskorištenju i kratkom reakcijskom trajanju.



Slika 16 – Sinteza 2-oksazolina aktivirana mikrovalnim zračenjem

Fig. 16 – Microwave assisted synthesis of 2-oxazolines

Vrijeme reakcije Reaction time	Temperatura reakcije Reaction temperature	Uvjeti reakcije Reaction conditions	Iskorištenje (%) Yield (%)
10 min	200 °C	MW	80–95
18 h	reflaks reflux	Δ	< 5



Slika 17 – Friedel-Craftsova acilacija aromatskih etera aktivirana MW zračenjem

Fig. 17 – Microwave assisted Friedel-Crafts acylation of aromatic ethers

■ Friedel-Craftsove reakcije acilacije aromatskih etera¹⁷⁶ pri kojima je postignuto veće iskorištenje nastalog produkta, a uočena je i promjena odnosa izomera u korist *p*-izomera (slika 17).

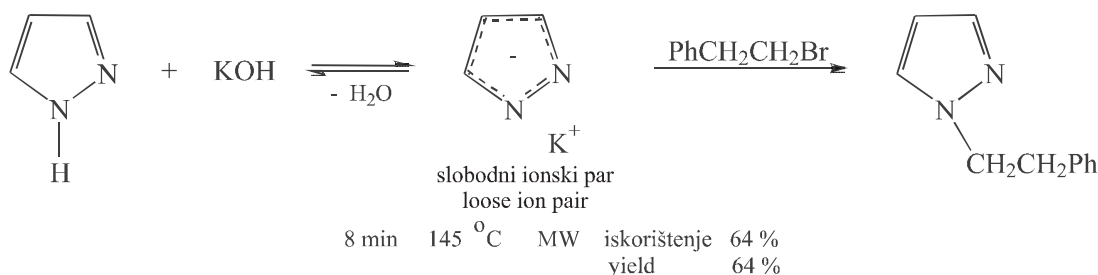
■ S_N2-reakcije, u sintezi serije novih diola iz dianhidroheksitol-etera¹⁷⁷ i u otvaranju epoksidnog prstena s aminima.¹⁷⁸

■ Nukleofilne aromatske supstitucije,^{179,180} npr. cikličkih amina.^{181, 182} Reakcija je provedena u heterogenom mediju (K₂CO₃/EtOH), usporedno klasičnom metodom (Δ) i pod MW-zračenjem, dok je reakcija u suhom mediju (bazičnom aluminiju) aktivirana samo MW-zračenjem (slika 18). Utjecaj MW-zračenja na trajanje i iskorištenje reakcije u odnosu na klasičnu metodu prikazan je u tablici 1.

Tablica 1 – S_NAr-reakcija između *p*-klortoluena i piperidina (X = CH₂, R = CH₃)Table 1 – S_NAr reaction between *p*-chlorotoluene and piperidine

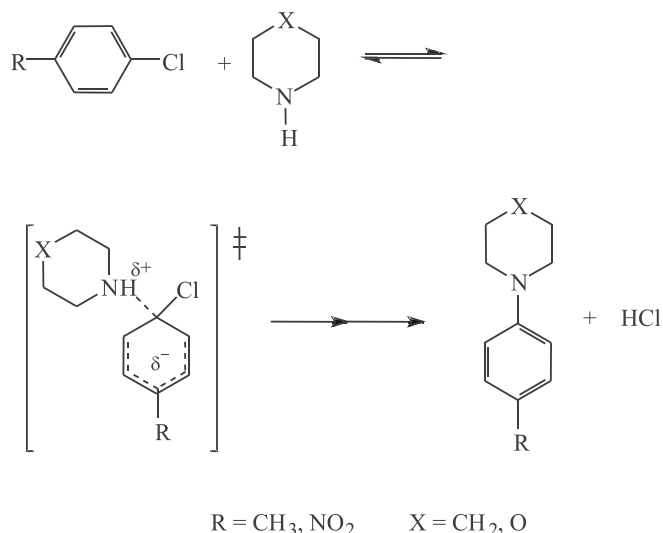
	Način aktiviranja Activation mode	Uvjeti reakcije Conditions	Iskorištenje (%) Yields (%)
K ₂ CO ₃ /EtOH	Δ	16 h refluks Reflux	60
	MW	6 min refluks Reflux	70
Bazični aluminij Basic alumina	MW	75 s	92

■ Reakcije za selektivnu dealkilaciju aromatskih alkoksiliranih spojeva,¹⁸³ Krapchova reakcija,^{184,185} anionska β-eliminacija,¹⁸⁶ alkiliranje pirazola u bazičnom mediju¹⁸¹ itd. Alkilacija pirazola u lužnatom mediju (slika 19) završena je u vremenu od 8 min dok je za klasičnu reakciju potrebno 48 h.



Slika 19 – Alkilacija pirazola u bazičnom mediju u uvjetima mikrovalnog zračenja

Fig. 19 – Microwave assisted pyrazole alkylation in basic media



Slika 18 – Nukleofilna aromatska supstitucija aktivirana mikrovalnim zračenjem

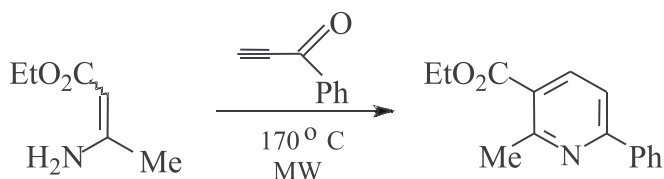
Fig. 18 – Microwave assisted S_NAr reaction

■ Reakcije halogeniranja ugljikohidrata uz trifenilfosfin i ugljikov tetraklorid, heksakloretan ili 1,2-dibrometan djelotvorno su provedene u visokokonzentriranim otopinama nepolarnih otapala kao što su toluen ili 1,2-dikloretna, te uz dodatak KCl, KBr i/ili piridina.¹⁸⁷

■ Sinteze amida preko pirolize soli, nastalih miješanjem čistog primarnog amina i karboksilne kiseline u reakciji bez otapala.¹⁸⁸

■ Michaelova adicija, npr. primarnih i cikličkih amina na akrilne estere, u reakcijama bez otapala dobiveni su derivati β-aminokiselina,¹⁸⁹ dok su Michaelovom adicijom i ciklodehidratacijom (slika 20) sintetizirani tri- i tetrasupstituirani piridini u jednom reakcijskom stupnju, uz potpunu kontrolu regioselektivnosti.¹⁹⁰

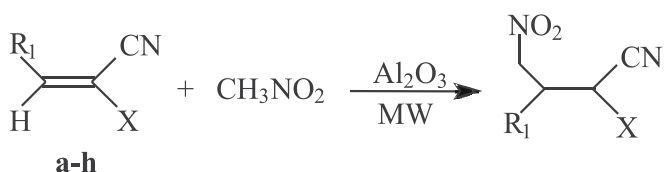
Rezultati ukazuju na bitna ubrzanja reakcija, kao i na dobi-
vanje znatno većeg iskorištenja produkta.



Slika 20 – Bohlmann-Rahtzova sinteza trisupstituiranih piridina u jednom stupnju aktivirana mikrovalnim zračenjem

Fig. 20 – One-step Bohlmann-Rahtz synthesis of trisubstituted pyridines under microwave assisted condition

Uporaba čvrstih materijala za tzv. "suhu" kemiju ili kemiju bez otapala, u uvjetima mikrovalne aktivacije pridonosi zamjetnom ubrzanju širokog spektra organskih reakcija i otvara nove granice mikrovalnom zračenju u kemiji.^{191,192} U tim reakcijama reaktanti su suspendirani na površini anorganskih netopljivih podloga (ili nosača) kao što su silikagel, aluminijev(III) oksid, silicijev(IV) oksid, glina itd. Većinom su to podloge sposobne za recikliranje, a reakcije su katalizirane samom površinom podloge. Na taj je način kvantitativno provedena Michaelova monadicija nitrometana na alkene^{193,194} (slika 21).¹⁹³



Slika 21 – Michaelova monoadicija nitrometana na alkene u suhom mediju aktivirana MW-zračenjem: (**a-e**: X = CO₂Me; R₁ = C₆H₅, p-Cl-C₆H₄, o-Br-C₆H₄, o-F-C₆H₄, m-F-C₆H₄; **f**: R₁ = iso-Bu; X = CO₂Et; **g**: R₁ = C₆H₅; X = CN; **h**: R₁ = C₆H₅; X = CONH₂)

Fig. 21 – Microwave assisted Michael monoaddition of nitromethane on alkenes in dry media (**a-e**: X = CO₂Me; R₁ = C₆H₅, p-Cl-C₆H₄, o-Br-C₆H₄, o-F-C₆H₄, m-F-C₆H₄; **f**: R₁ = iso-Bu; X = CO₂Et; **g**: R₁ = C₆H₅; X = CN; **h**: R₁ = C₆H₅; X = CONH₂)

Kako je primijećeno da konverzija a ponekad i selektivnost ovise o prirodni kationa na čvrstoj podlozi,¹⁹⁵ prišlo se obogaćivanju podloga s anorganskim solima kao što su Fe(NO₃)₃, Cu(NO₃)₂, NaIO₄, MnO₂, PhI(OAc)₂. U odnosu na konvencionalne metode taj tip reakcija ima niz prednosti, npr. povećanje konverzije, selektivnosti, kratkog reakcijskog vremena, sigurnosti i jednostavnosti.^{196,197}

Na glinenim podlogama obogaćenim sljedećim anorganskim solima provedene su reakcije:

– Fe(NO₃)₃ – oksidacija alkohola u odgovarajući karbonilni spoj provedena je u visokom iskorištenju,¹⁹⁵ a dobri rezultati postignuti su i uporabom MnO₂/SiO₂, CrO₃/Al₂O₃, CuSO₄/Al₂O₃.^{198,199}

– NaIO₄/SiO₂ – oksidacija sulfida u sulfokside ili sulfone, pri čemu je visoka selektivnost postignuta jednostavnim mjenjanjem odnosa među reaktantima.^{195,200,201}

– BiCl₂ i CdI₂ – Michaelova adicija 1,3-dikarbonilnih spojeva provedena je uz 90 %-tno iskorištenje,²⁰² a visoko iskorištenje u istoj reakciji dobiveno je i uporabom podloge obogaćene s Eu³⁺.²⁰³

– alkalni montmoriloniti (Li⁺-M i Cs⁺-M) – Michaelova adicija imidazola i etil-oksalata, u kojoj su dobiveni N-supstituirani imidazoli, interesantni farmaceutskoj industriji radi svojih farmakodinamičkih svojstava.²⁰⁴ Postignuta je 75 %-tna konverzija i 100 %-tna selektivnost u reakciji koja je provedena u 5 minuta. Metoda se preporučuje za sinteze drugih N-supstituiranih purina, prekursora u sintezama acikličkih nukleozida, koji su zbog svojih antivirusnih svojstava farmaceutski zapaženi.¹⁸⁹

Fotokatalitičke reakcije

Među najveće ekološke probleme današnjice ubrajaju se onečišćenja geo-sustava (zemlje, zraka i vode), koja uglavnom nastaju kao rezultat ljudske djelatnosti, a bitno utječu na život i zdravlje čovjeka. Stoga se intenzivno istražuju načini uklanjanja onečišćivača iz zraka i vode radi poboljšanja njihove kvalitete.

Jedan od uspješnijih načina uklanjanja organskih onečišćivača iz zraka i vode je "pasivna" kataliza tzv. fotokataliza, odnosno heterogena fotokatalitička razgradnja (UV/katalizator) sa ili bez dodatka oksidacijskih sredstava. Fotokatalitički proces rabi se za razgradnju organskih onečišćivača, adsorbiranih na katalizatoru, pod utjecajem solarnog zračenja. Osvjetljavanjem se pobuđuje poluvodič, generira elektronski par te inicira reakcija oksidacije adsorbiranih organskih molekula. Proces uzrokuje kompletnu mineralizaciju organskih onečišćivača do CO₂ i H₂O, bez nastanka opasnih međuprodukata. Kao najčešće oksidacijsko sredstvo u heterogenoj fotokatalitičkoj razgradnji rabi se hidroksilni radikal, najjači poznati oksidans uz fluor, oksidacijskog potencijala 2,8 V, koji oksidira organske molekule do kompletne mineralizacije brzinom od 10⁶–10⁹ dm³ mol⁻¹ s⁻¹. U tablici 2 prikazane su metode koje se primjenjuju za generiranje hidroksilnih radikala.²⁰⁵

■ Fotokatalitička razgradnja ugljikovodika koji se nalaze u zraku u zatvorenim prostorima, izvrstan je primjer uporabe "pasivne" katalize radi poboljšanja kvalitete zraka koji udišemo. Kako u zatvorenim prostorima čovjek provede 88 % vremena,²⁰⁶ zrak koji udišemo ima izravan utjecaj na zdravlje.^{207, 208} Najčešći onečišćivači zraka u zatvorenim prostorima su dušikovi oksidi i hlapljive organske tvari (VOC), kao npr. benzen, toluen, etilbenzen i o-ksilen odnosno BTEX.²⁰⁹ Površine kao što su prozori, ogledala, unutrašnje zidne keramičke površine itd. služe kao nosači koji se premažu tankim transparentnim filmom fotokatalitičkog TiO₂.^{210–212} Ugljikovodici iz zraka, nastali u prostorijama zbog kuhanja ili pušenja, adsorbiraju se na fotokatalizator, gdje se izloženi solarnom zračenju razgrađuju na CO₂ i H₂O. Predviđa se da bi ta tehnologija trebala naći primjenu na prozorima nebodera, računalnim i TV-zaslonima itd.²¹³ Uporabom w = 5 %-tne vodene otopine TiO₂ (Degussa P-25) na podlozi od staklenih vlakana (Whatman), tzv. fotokatalitičkom filtru, provedena je 90 %-tna razgradnja dušikovih oksida i 86 %-tna razgradnja BTEX-a, a pri tome je uočeno da uspješnost razgradnje ovisi o količini vlage u ispitivanom prostoru.²⁰⁹

Tablica 2 – Najčešće metode nastajanja hidroksilnih radikala
 Table 2 – The most common methods of hydroxyl radicals generation

Metoda Method	Reakcija Reaction	Svjetlost Light
UV/H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ + hν → 2 OH*	λ < 310 nm
UV/O ₃	O ₃ + hν → O ₂ + O(¹ D) O(¹ D) + H ₂ O → 2 OH*	λ < 310 nm
UV/H ₂ O ₂ /O ₃	O ₃ + H ₂ O ₂ + hν → O ₂ + OH* + OH ₂ *	λ < 310 nm
UV/TiO ₂	TiO ₂ + hν → TiO ₂ (e ⁻ + h ⁺) TiO ₂ h ⁺ + OH _{ad} ⁻ → TiO ₂ + OH _{ad} * ⁻	λ < 380 nm
UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	TiO ₂ + hν → TiO ₂ (e ⁻ + h ⁺) TiO ₂ h ⁺ + OH _{ad} ⁻ → TiO ₂ + OH _{ad} * ⁻ H ₂ O ₂ + e ⁻ → OH* + OH ⁻	λ < 380 nm
UV/S ₂ O ₈ ²⁻ /TiO ₂	TiO ₂ + hν → TiO ₂ (e ⁻ + h ⁺) TiO ₂ h ⁺ + OH _{ad} ⁻ → TiO ₂ + OH _{ad} * ⁻ S ₂ O ₈ ²⁻ + e ⁻ → SO ₄ ^{-*} + SO ₄ ²⁻	λ < 380 nm
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fentonova reakcija) (Fenton-reaction)	H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ → Fe ³⁺ + OH* + OH ⁻	
UV/ H ₂ O ₂ /Fe (foto Fentonova reakcija) (photo-Fenton reaction)	H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ → Fe ³⁺ + OH* + OH ⁻ Fe ³⁺ + H ₂ O + hν → Fe ²⁺ + H ⁺ + OH*	λ < 580 nm

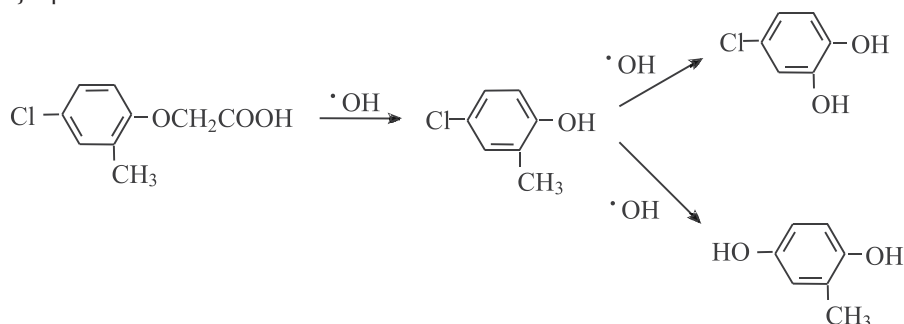
■ Heterogena fotokatalitička oksidacija pokazala se kao obećavajuća tehnologija i za razgradnju kloriranih VOC-a (kVOC) detektiranih u emisijama plinova koji se emitiraju u atmosferu iz mnogih industrijskih postrojenja. Radi toksičnosti i moguće kancerogenosti kVOC-a, među kojima se kao najproblematičniji izdvaja vinil-klorid^{214,215} pozornost je usmjerena na obradu toksičnih ispusnih plinova prije emisija u okoliš. Obećavajuće rezultate dala su istraživanja u kontinuiranom UV-fotokatalitičkom reaktoru baziranom na TiO₂, gdje su u oksidacijski proces uključeni i OH-radikali.²¹⁶ Povećana fotokatalitička aktivnost uočena je pri uporabi modificiranog TiO₂ u oksidaciji VOC-a (acetaldehid, benzen i ugljikov monoksid) i u fotomineralizaciji 4-klorfenola s difuznim dnevnim svjetlom u zatvorenom prostoru. Modificirani TiO₂ obogaćen je ugljikom, a nastaje žarenjem TiO₂ na temperaturi od 400–550 °C.²¹⁷

■ Posljednjih dvadesetak godina morska voda postaje sve važniji izvor vode za piće. Za proizvodnju pitke vode iz morske vode primjenjuju se mnoge tehnike, kao što su destilacija, dijaliza i najčešće reverzibilna osmoza. Među mnogim organskim onečišćivačima koje sadrži morska voda često se nalaze i huminske kiseline (HA), koje stvaraju velike probleme u procesu desalinizacije, jer reagiraju s dezinfekcijskim sredstvima, npr. klorom te pritom nastaju mutageni spojevi opasni po ljudsko zdravlje. Fotokatalitičkom reakcijom na TiO₂ (Degussa P-25) uklonjeno je 80 % HA iz kiselog vodenog medija,^{218,219} a kao vrlo djelotvoran katalizator u fotokatalitičkoj

razgradnji HA pokazao se i ZnO prepariran s w = 0,3 %-tnom Pt u alkalnom mediju.²²⁰

■ Primjena fotokatalitičkih procesa ispituje se i u čišćenju otpadnih voda,²²¹ a osobito intenzivno za razgradnju teško razgradivih pesticida koji se sve češće nalaze u prirodnim vodama^{222–228} jer je utvrđeno da njihovo postojanje izaziva niz endokrinih poremećaja kod ljudi.

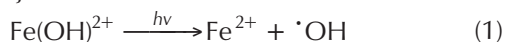
– fotokatalitička razgradnja pesticida: fenoksiocetnih kiselina (2,4-diklorfenoksiocetna kiselina, 2,4,5-triklorfenoksiocetna kiselina) i karbamata (3,4-ksilil-metilkarbamat i 3,5-ksilil-metilkarbamat) na TiO₂ uspješno je provedena, a na slici 22²²⁹ prikazan je pretpostavljeni put te razgradnje. Pritom je uočeno da razgradnja ovisi o adsorpciji pesticida na TiO₂,^{230,231} koja je određena Hammetovom konstantom²³² te da nastaju mravlja i octena kiselina. Razgradnjom pesticida dolazi do nakupljanja octene kiseline, što se objašnjava njezinom relativnom stabilnosti u procesu fotokatalize.



Slika 22 – Mogući put fotokatalitičke razgradnje pesticida fenoksiocetne kiseline na TiO₂

Fig. 22 – Possible photodegradation pathway of phenoxyacetic acid and on TiO₂

– za fotokemijsku razgradnju i mineralizaciju herbicida Asulama u vodenoj otopini ispitan je fotoinducirani proces s vodenim kompleksom željezovog(III) iona $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ koji se pokazao uspješan u fotogeneriranju hidroksilnih radikala (jednadžba 1).^{233–235} Fotokatalitički krug nastaje fotoredukcijom Fe(III)-iona u Fe(II)-ione, a zatvara se oksidacijom nastalih iona kisikom iz zraka te ponovnom nastanku Fe(III)-iona. Pretpostavljeni fotokatalitički krug čini zanimljivo područje u razvoju sustava za dekontaminaciju.²³⁶



■ U industrijskim otpadnim vodama kao onečišćivače najčešće nalazimo nitrofenole, acetonitril, azo-boje, srebro itd., stabilne i jako topljive spojeve, koji nastaju kao nusprodukti pri sintezama niza organskih spojeva, kao i raspadom pesticida, npr. parationa²³⁷ i nitrofenena.²³⁸ Kako je čišćenje kontaminiranih voda tradicionalnim tehnikama, npr. mikrobiološkom razgradnjom²³⁹ ili razgradnjom pomoću Fentonovog reagensa ($\text{FeCl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$)^{240,241} dugotrajan proces, intenzivno se ispituju fotokatalitički procesi od kojih su se sljedeći pokazali uspješni:

– fotokatalitička razgradnja vodene otopine 2-, 3- i 4-nitrofenola u aeriranoj suspenziji TiO_2 dovodi do potpune mineralizacije supstrata i nastanka nitratnih i amonijevih iona. Put razgradnje kreće od brzog otvaranja aromatskog prstena nakon kojeg slijedi spora oksidacija nastalih alifatskih spojeva.²⁴²

– fotokemijska transformacija nitrofenola pokazala se učinkovitija u prisutnosti nitrinih i nitratnih iona.²⁴³

– fotokatalitička razgradnja 4-nitrofenola u vodi provedena je i pomoću ionskog izmjenjivača visoke sorpcijske moći^{211,212} osmišljenog na principu fotokatalizatora kombinacijom titana i zeolita.²⁴⁴ Primijećeno je da količina adsorbiranog 4-nitrofenola na titanijevom silikat-zeolitu (TS-1) ovisi o masenom omjeru $\zeta_{\text{Si/Ti}}$, o pH medija te da dodatkom H_2O_2 dolazi do povećanja fotokatalitičke aktivnosti, posebno u kiselim uvjetima.

– acetonitril je još jedna ekstremno stabilna i toksična molekula^{245–247} uvijek prisutna u otpadnim industrijskim vodama, koju se pokušava fotokatalitički razgraditi. U tu svrhu provedena je fotooksidacija acetonitrila adsorbiranog na TiO_2 kisikom, kod koje su kao glavni međuprodukti nađeni HCOO^- i CNO^- , dok su krajnji oksidacijski produkti CO_2 , H_2O , CO_3^{2-} i $(\text{CN})_2$ ukazivali na nastanak cijanidnih iona. Uspješna razgradnja navedenih međuprodukata u CO_3^{2-} i NO_3^- provedena je tek u prisutnosti peroksidisulfida ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$).²⁴⁸

– regeneracija srebra iz otpadnih voda interesantna je i sa ekonomskog i sa ekološkog aspekta. Velika količina (više od 6000 ppm) srebra koji zaostaje u otpadnim vodama iz fotoindustrijskih procesa i procesa obrade fotografskog materijala opasan je za biološki sustav jer srebro djeluje baktericidno.²⁴⁹ Homogenim fotokatalitičkim procesom provedena je regeneracija srebrenih iona uz dodatak organskih supstrata, npr. propan-2-ol i polioksometalata ($\text{POM} = \text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$). Proces se pokazao uspješan za Ag^+ -ione prisutne u koncentracijama od 3 do 1300 ppm. Prednost tog postupka je u nemogućnosti POM-a s precipitiranim srebrom.²⁵⁰

– azo-boje zbog svoje toksičnosti i potencijalne kancerogene naravi²⁵¹ te široke primjene²⁵² velika su opasnost za život u vodi. Ispitana je mogućnost fotokatalitičke razgradnje azo boja u vodenoj TiO_2 suspenziji te je utvrđeno da dolazi do dekolorizacije i nastanka brojnih međuprodukata, većinom aromatskih i alifatskih kiselina. Nastali međuprodukti ukazuju na mogućnost kompletne mineralizacije azo boja u CO_2 , SO_4^{2-} , NH_4^+ i NO_3^- .²⁵³

Solarna fotokatalitička tehnologija sve se više razvija i za industrijsku uporabu,²⁵⁴ a navedeni primjeri ukazuju na to da je najaktivniji fotokatalizator TiO_2 .^{255–257} Proces fotokatalize pokazao se učinkovitim, ali kako je primjena moguća samo u specifičnim slučajevima, fotokatalitičke reakcije ostaju i dalje zanimljivo područje za istraživanje u XXI. stoljeću.

Zaključak

Problemi koje pokušava riješiti "zelena" kemija nisu laboratorijski kurioziteti ili individualni istraživački projekti, već je to područje za rješavanje velikih globalnih problema kao što su klimatske promjene, energetska potrošnja i upravljanje vodenim resursima s ciljem održivosti. Zato je "zelena" kemija program koji traje, koji svakodnevno donosi niz novih ideja i rješenja od kojih se neka mogu naći na sljedećim internetskim stranicama:

<http://www.epa.gov/greenchemistry/>
(EPA's Green Chemistry Program),

<http://www.lanl.gov/greenchemistry/>
(Green Chemistry Institute),

<http://www.chemsoc.org/networks/gcn/index.htm>
Royal Society of Chemistry's Green Chemistry Network,

Područje "zelene" kemije postaje sve bitniji segment i u obrazovanju mladih stručnjaka, što se očituje u pokretanju ACS-ovog (Division of Education & International Activities) projekta za obrazovanje. Informacije iz tog područja mogu se naći na sljedećoj internetskoj stranici: <http://www.chemistry.org/education/greenchem> te na stranici Oregonskog Sveučilišta (University of Oregon) <http://www.uoregon.edu/~hutchlab/greenchem>

Zato ovaj pregled završavamo citirajući
Stephena K. Rittera²⁵⁸

"Zelena boja je boja klorofila i boja dolara. Biti zelen niz je godina bojni poklič aktivista za očuvanje okoliša, i biti zelen postaje trend proizvodnog marketinga. A za kemičare postaje imperativ biti zelen u primjeni principa zelene kemije u svim aspektima kemijskih znanosti, u fundamentalnim i primjenjenim istraživanjima, u proizvodnji i obrazovanju."

Literatura References

1. M. S. Simmons, u: P. T. Anastas, T. C. Williamson (ur.), *Green Chemistry: Designing Chemistry for the Environment*, Vol. 10, American Chemical Society, Washington, DC, 1996, str. 116–132.
2. P. T. Anastas, L. B. Bartlett, M. M. Kirchoff, T. C. Williamson, *Catalysis Today* **55** (2000) 11.

3. W.-H. Xie, L. Yu, D. Chen, J. Li, J. Ramirez, N. F. Miranda, P. G. Wang, u: P. T. Anastas, T. C. Williamson (ur.), *Green Chemistry: Frontiers in Benign Chemical Syntheses and Processes*, Vol. 8, Oxford Univeristy Press, New York, 1998, str. 129-140.
4. L. A. Paquette, u: P. T. Anastas, T. C. Williamson (ur.), *Green Chemistry: Frontiers in Benign Chemical Syntheses and Processes*, Vol. 15, Oxford Univeristy Press, New York, 1998, str. 250-269.
5. C.-J. Li, u: P. T. Anastas, T. C. Williamson (ur.), *Green Chemistry: Frontiers in Benign Chemical Syntheses and Processes*, Vol. 15, Oxford Univeristy Press, New York, 1998, str. 234-249.
6. N. M. Leonard, L. C. Wieland, R. S. Mohan, *Tetrahedron* **58** (2002) 8373.
7. V. L. Pecoraro, M. J. Baldwin, M. T. Caudle, W.-Y. Hsieh, N. A. Law, *Pure Appl. Chem.* **70** (1998) 925.
8. J. S. Vrettos, J. Limburg, G. W. Brudvig, *Biochim. Biophys. Acta* **1503** (2001) 229.
9. K. Srinivasan, P. Michaud, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2309.
10. W.-Y. Hsieh, V. L. Pecoraro, *Inorganica Chimica Acta* **341** (2002) 113.
11. J. S. Rafelt, J. H. Clark, *Catalysis Today* **57** (2000) 33.
12. J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Org. Proc. Res. Dev.* **1** (1997) 149.
13. J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Chem. Soc. Rev.* **25** (1996) 303.
14. J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.* **1998**, 853.
15. G. Perego, G. Bellussi, C. Corno, M. Tarramasso, F. Buonomo, A. Esposito, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **28** (1986) 129.
16. M. Tarramasso, G. Perego, B. Notari (Snampragetti S. p. A. Milan, Italy) US Patent 4410501 29 June 1982.
17. R. A. Sheldon, *Chemtech.* **24** (3) (1994) 38.
18. D. Tantanak, M. A. Vincent, I. H. Hillier, *Chem. Commun.* **1998**, 1031.
19. T. Maschmeyer, M. C. Klunduk, C. M. Martin, D. S. Shephard, J. M. Thomas, B. F. G. Johnson, *Chem. Commun.* **1997**, 1847.
20. A. Corma, M. A. Cambor, P. Esteve, A. Martinez, J. Perez-Pariente, *J. Catal.* **145** (1994) 151.
21. A. Corma, M. T. Navarro, J. Perez-Pariente, *Chem. Commun.* **1994**, 147.
22. R. Hutter, D. C. M. Dutoit, T. Mallat, M. Schneider, A. Baiker, *Chem. Commun.* **1995**, 163.
23. J. J. Spivey, M. R. Gogate, 2nd Annual Green Chemistry and Engineering Conference, Washington, DC, 30. lipanj–2. srpnja 1998.
24. R. Bal, S. Sivasanker, *Green Chem.* **2** (2000) 106.
25. S. V. N. Raju, T. T. Upadhya, S. Ponrathnam, T. Daniel, A. Sudalai, *Chem. Commun.* **1996**, 1969.
26. R. Joseph, M. Sasidharan, R. Kumar, A. Sudalai, T. Ravindranathan, *Chem. Commun.* **1995**, 1341.
27. G. Sankar, R. Raja, J. M. Thomas, *Catal. Lett.* **55** (1998) 15.
28. R. Raja, G. Sankar, J. M. Thomas, *Chem. Commun.* **1999**, 829.
29. T. J. Collins, The Presidential Green Chemistry Challenge Awards Program, Summary of 1999 Award Entries and Recipients, EPA 744-R-00-001, US Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics, Washington, DC, 2000, str. 3-10.
30. J. D. Chen, J. Dakka, R. A. Sheldon, J. Neelemand, *Chem. Commun.* **1993**, 1379.
31. J. D. Chen, R. A. Sheldon, *J. Catal.* **153** (1995) 1.
32. J. D. Chen, H. E. B. Lempers, R. A. Sheldon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans* **92** (1996) 1807.
33. J. H. Clark, S. Elings, K. Wilson, *CR Acad. Sci. II C* **3** (2000) 399.
34. J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (1999) 56.
35. M. Onaka, N. Hashimoto, Y. Kitabata, R. Yamasaki, *Appl. Catal. A- Gen.* **241** (2003) 307.
36. M. Onaka, R. Yamasaki, *Chem. Lett.* **3** (1998) 259.
37. W. Hoelderich, Second World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, November 1998, str. 129-136.
38. S. Kobayashi, S. Nagayama, T. Busujima, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 8287.
39. W. Xie, Y. Jin, P. G. Wang, *Chemtech.* **29** (1999) 23.
40. F. Fringuelli, F. Pizzo, L. Vaccaro, *Tetrahedron Lett.* **42** (2001) 1131.
41. C.-J. Li, u: P. T. Anastas, T. C. Williamson (ur.), *Green Chemistry: Frontiers in Benign Chemical Syntheses and Processes*, Vol. 14, Oxford Univeristy Press, New York, 1998, str. 234-251.
42. K. Chandler, F. Deng, A. K. Dillow, C. L. Liotta, C. A. Eckert, *Ind. Eng. Chem. Rev.* **36** (12) (1997) 5175.
43. P. E. Savage, *Chem. Rev.* **99** (1999) 603.
44. H. P. Lesutis, R. Gläser, C. L. Liotta, C. A. Eckert, *Chem. Commun.* **1990**, 2063.
45. C. Kersch, M. J. E. van Roosmalen, G. F. Woerlee, G. J. Witkamp, *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 4670.
46. L. Teberikler, S. Koseoglu, A. Akgerman, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **78** (2001) 115.
47. A. Pasquel, M. A. A. Meireles, M. O. M. Marques, A. J. Patenate, *Braz. J. Chem. Eng.* **17** (2000) 271.
48. M. McHugh, V. Krukonis, *Supercritical fluid extraction*, Butterworth-Heinmann, Stoneham, MA, 1994, str. 6-74.
49. G. R. List, J. R. Friedrich, J. W. King, *Oil Mill Gazetteer* **1989**, Decembar 28, 1.
50. K. E. Laintz, C. M. Wai, C. R. Yonker, R. D. Smith, *Anal. Chem.* **64** (1992) 2875.
51. J. Wang, W. D. Marshall, *Anal. Chem.* **66** (1994) 3900.
52. S. F. Wang, S. Elshani, C. M. Wai, *Anal. Chem.* **67** (1995) 919.
53. A. V. Yazdi, E. J. Beckman, *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (1996) 3644.
54. A. V. Yazdi, E. J. Beckman, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** (1997) 2368.
55. W. Leitner, *CR Acad. Sci. II C* **3** (2000) 595.
56. P. G. Jessop, W. Leitner, *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999, str. 47-128.
57. A. Fürstner, D. Koch, K. Langemann, W. Leitner, C. Six, *Angew. Chem.* **109** (1997) 2562.; *Angew. Chem. Int. Edit.* **36** (1997) 2466.
58. A. R. Tadd, A. Marteel, M. R. Mason, J. A. Davies, M. A. Abraham, *J. Supercrit. Fluid* **25** (2003) 183.
59. R. S. Oakes, T. J. Heppenstall, N. Shezad, A. A. Clifford, C. M. Rayner, *Chem. Commun.* **1999**, 1459.
60. M. J. E. van Roosmalen, G. F. Woerlee, G. J. Witkamp, *J. Supercrit. Fluid* **27** (2003) 337.
61. J. F. Brennecke, *Chem. Ind.-London* **4** (1996) 831.
62. T. Welton, *Chem. Rev.* **99** (1999) 2071.
63. L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman, J. F. Brennecke, *Nature* **399** (1999) 28.
64. K. Miyatake, K. Yamamoto, K. Endo, E. Tsuchida, *J. Org. Chem.* **63** (1998) 7522.
65. D. R. Bond, G. E. Jackson, H. C. Joao, M. N. Hofmeyr, T. A. Modro, L. R. Nassimbeni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1910.

66. M. G. Hill, W. M. Lamanna, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* **30** (1991) 4687.
67. J. Sun, M. Forsyth, D. R. Mac Farlane, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 8858.
68. J. A. King (General Electric Company) US Patent 5 705 696, 6 January 1998.
69. J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 1263.
70. A. A. Fannin Jr., L. A. King, J. A. Levisky, J. S. Wilkes, *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 2609.
71. A. A. Fannin Jr., D. A. Floreani, L. A. King, J. S. Landers, B. J. Piersma, D. J. Stech, R. L. Vaughn, J. S. Wilkes, L. Williams John, *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 2614.
72. P. Bonhôte, A. P. Dias, K. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **35** (1996) 1168.
73. F. H. Hurley, T. P. Weir, *J. Electrochem. Soc.* **98** (1951) 203.
74. R. J. Gale, R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 2240.
75. S. Tait, R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 4352.
76. D. R. Mac Farlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 4164.
77. P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem., Int. Ed.* **39** (2000) 3773.
78. M. J. Earle, P. B. McCormac, K. R. Seddon, *Green Chem.* **1** (1999) 23.
79. F. Zulfiqar, T. Kitazume, *Green Chem.* **2** (2000) 137.
80. J. Peng, Y. Deng, *Tetrahedron Lett.* **42** (2001) 5917.
81. G. W. Kabalka, R. R. Malladi, *Chem. Commun.* **2000**, 2191.
82. K. K. Laali, V. J. Gettwert, *J. Org. Chem.* **66** (2001) 35.
83. G. L. Rebeiro, B. M. Khadilkar, *Synthesis* **3** (2001) 370.
84. C. E. Song, E. J. Roh, W. H. Shim, J. H. Choi, *Chem. Commun.* **2000**, 1695.
85. M. J. Earle, K. R. Seddon, C. J. Adams, G. Roberts, *Chem. Commun.* **1998**, 2097.
86. D. Zim, R. F. De Souza, J. Dupont, A. Monteiro, *Tetrahedron Lett.* **39** (1998) 7071.
87. C. M. Gordon, *Appl. Catal. A-Gen.* **222** (2001) 101.
88. A. Bull, *Biotechnology for Clean Industrial Products and Processes: Towards Industrial Sustainability*, OECD Publications, Paris, France, 1998., str. 7-139.
89. J. T. P. Derksen, G. Knothe, *Ind. Corps Prod.* **3** (1995) 225.
90. A. Schmid, J. S. Dordick, B. Hauer, A. Kiener, M. Wubbolts, B. Witholt, *Nature* **409** (2001) 258.
91. J. A. Miller, V. Nagarajan, *Trends Biotechnol.* **18** (2000) 190.
92. G. Chotani, T. Dodge, A. Hsu, M. Kumar, R. LaDuca, D. Trimbur, W. Weyler, K. Sanford, *Biochim. Biophys Acta*, **1543** (2000) 434.
93. N. W. Y. Ho, The Presidential Green Chemistry Challenge Awards Program, Summary of 1998 Award Entries and Recipients, EPA 744-R-98-001, US Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics, Washington, DC, 1998, str. 21-28.
94. L. A. Laffend (E. I. Du Pont Comp. Wilmington, DE) US Patent.5686276, 11 November 1997.
95. I. T. Tong, H. Yamada, K. Kobayashi, *Appl. Environ. Microbiol.* **57** (1991) 3541.
96. F. Shi, R. A. Gross, R. Ashby, u: P. T. Anastas, T. C. Williamson (ur.), *Green Chemistry: Frontiers in Benign Chemical Syntheses and Processes*, Vol. 11, Oxford Univeristy Press, New York, 1998, str. 178-194.
97. R. A. Gross, D. L. Kaplan, The Presidential Green Chemistry Challenge Awards Program, Summary of 1997 Award Entries and Recipients, EPA 744-S-97-001, US Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics, Washington, DC, 1997, str. 8-12.
98. R. A. Gross, The Presidential Green Chemistry Challenge Awards Program, Summary of 1998 Award Entries and Recipients, EPA 744-R-98-001, US Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics, Washington, DC, 1998, str. 9-13.
99. K. M. Draths, J. W. Frost, u: P. T. Anastas, T. C. Williamson (ur.), *Green Chemistry: Frontiers in Benign Chemical Syntheses and Processes*, Vol. 9, Oxford Univeristy Press, New York, 1998, str. 150-171.
100. K. M. Draths, J. W. Frost, The Presidential Green Chemistry Challenge Awards Program, Summary of 1998 Award Entries and Recipients, EPA 744-R-98-001, US Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics, Washington, DC, 1998, str. 3-8.
101. A. Mathews, AIChE Annual Meeting, Dallas, TX. (1999).
102. J. P. Rasor, E. Voss, *Applied Catalysis A: General* **221** (2001) 145.
103. K. Faber, R. Patel, *Curr. Opin. Biotechnol.* **11** (2000) 517.
104. K. Faber, *Biotransformations in Organic Chemistry*, Springer, Berlin, 2000, str. 88-92.
105. R. Patel, *Stereoselective Biocatalysis*, Marcel Dekker, New York, 2000, str: 105-117.
106. U. T. Bornscheuer, R. J. Kazlauskas, *Hydrolases in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, New York 1999, str. 221-247.
107. R. Patel, *Recent Res. Dev. Indust. Oil Chem.* **1** (1997) 187.
108. F. Balkenhohl, B. Hauer, W. Ladner, U. Schnell, U. Pressler, R. Staudenmaier, (A. G. BASF) DE Patent 4329293 31, August 1993.
109. M. C. de Zoete, A. C. Kock-van Dalen, F. van Rantwijk, R. A. Sheldon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1831.
110. M. S. Simmons, u: P. T. Anastas, T. C. Williamson (ur.), *Green Chemistry: Designing Chemistry for the Environment*, Vol. 10, American Chemical Society, Washington, DC, 1996, str. 116-129.
111. M. Kobayashi, S. Shimizu, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **4** (2000) 95.
112. H. Ohta, T. Sugai, Enzyme-mediated decarboxylation reactions in organic synthesis, u: R. Patel, (ur.), *Stereoselective Biocatalysis*, Marcel Dekker, New York, 2000, str. 487-526.
113. A. L. Margolini, D. L. Delinck, M. R. Whalon, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 2849.
114. W.-D. Fessner, Enzymatic asymmetric synthesis using aldolases, u: R. Patel, (ur.), *Stereoselective Biocatalysis*, Vol. 9., Marcel Dekker, New York, 2000, str. 487-526.
115. U. T. Strauss, U. Felfer, K. Faber, *Tetrahedron: Asymmetry* **10** (2000) 107.
116. R. Hanson, M. Schwinden, A. Banerjee, D. Brzozowski, B.-C. Chen, B. Patel, C. McNamee, G. Kodersha, R. Patel, L. Szarka, *Bioorg. Med. Chem.* **7** (1999) 2247.
117. A. Liese, K. Seelbach, C. Wandrey, *Industrial Biotransformations*, Wiley-VCH, Weinheim 2000, str.15-32.
118. L. F. Lode, M. Houmar, C. Migliorini, M. Mazzotti, M. Morbidelli, *Chem. Eng. Sci.* **56** (2001) 269.
119. A. S. Bommarius, M. Schwarm, K. Stingl, M. Kottenhahn, K. Huthmacher, K. Drauz, *Tetrahedron: Asymmetry* **6** (1995) 2851.
120. N. Turner, J. R. Wintermann, R. McCague, J. S. Parratt, S. J. C. Taylor, *Tetrahedron Lett.* **36** (1995) 1113.
121. P. M. Dinh, J. M. J. Williams, W. Harris, *Tetrahedron Lett.* **40** (1999) 749.
122. M. Jones, J. M. J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 2519.
123. R. Stürmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **36** (1997) 1173.
124. B. A. Persson, A. L. E. Larsson, M. Le Ray, J.-E. Bäckvall, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 1645.

125. F. F. Huerta, J.-E. Bäckvall, *Org. Lett.* **3** (2001) 1209.
126. M. T. Reetz, K. Schimossek, *Chimia* **50** (1996) 668.
127. A. L. E. Larsson, B. A. Persson, J.-E. Bäckvall, *Angew. Chem. Int. Ed.* **36** (1997) 1211.
128. M. L. S. Almeida, M. Beller, G.-Z. Wang, J.-E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **2** (1996) 1533.
129. R. M. Lau, F. van Rantwijk, K. R. Seddon, R. A. Sheldon, *Org. Lett.* **2** (2000) 4189.
130. P. Lozano, T. de Diego, D. Carrié, M. Vaultier, J. L. Iborra, *Biotechnol. Lett.* **23** (2001) 1529.
131. M. Erbeltinger, A. J. Mesiano, A. J. Russel, *Biotechnol. Prog.* **16** (2000) 1129.
132. S. H. Schöfer, N. Kaftzik, P. Wasserscheid, U. Kragl, *Chem. Commun.* **2001**, 425.
133. P. Lozano, T. De Diego, D. Carrié, M. Vaultier, J. L. Iborra, *J. Mol. Catal. B-Enzym.* **754** (2002) 1.
134. M. Iso, B. Chen, M. Eguchi, T. Kudo, S. Shrestha, *J. Mol. Catal. B-Enzym.* **16** (2001) 53.
135. T. W. Randolph, H. W. Blanch, J. M. Prausnitz, C. R. Wilke, *Biotechnol. Lett.* **7** (1985) 325.
136. D. A. Hammond, M. Karel, A. M. Klivanov, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **11** (1985) 393.
137. K. Nakamura, Y. M. Chi, Y. Yamada, T. Yano, *Chem. Eng. Commun.* **45** (1986) 207.
138. D. C. Steytler, P. S. Moulson, J. Reynolds, *Enzyme Microb. Tech.* **13** (1991) 221.
139. E. Cernia, C. Palocci, F. Gasparrini, D. Misiti, *Chem. Biochem. Eng.* **8** (1994) 1.
140. M. Habulin, V. Krmelj, Z. Knez, *J. Agric. Food Chem.* **44** (1996) 338.
141. B. Al-Duri, R. Goddard, J. Bosley, *J. Mol. Catal. B-Enzym.* **11** (2001) 825.
142. T. Hartmann, H. H. Meyer, T. Scheper, *Enzyme Microb. Technol.* **28** (2001) 653.
143. R. N. Patel, *Enzyme Microb. Tech.* **31** (2002) 804.
144. C. C. Lange, L. P. Wackett, K. W. Minton, M. J. Daly, *Nat. Biotechnol.* **16** (1998) 929.
145. L. P. Wackett, *Tib. Tech.* **18** (2000) 19.
146. A. Zaks, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **5** (2001) 130.
147. A. Liese, M. V. Filho, *Curr. Opin. Biotech.* **10** (1999) 595.
148. J. D. Rozzell, *Bioorg. Med. Chem.* **7** (1999) 2253.
149. B. Schulze, M. G. Wubbolts, *Curr. Opin. Biotech.* **10** (1999) 609.
150. C. Chassin, *Chim. Oggi* **14** (1996) 9.
151. T. Nagasawa, H. Yamada, M. Kobayashi, *Appl. Environ. Microbiol.* **54** (1988) 1766.
152. J. Heveling, E. Armbruster, (Lonza AG., Switzerland) US patent 5719045, 17 February 1998.
153. T. Nagasawa, A. Matsuyama, (Daicel Chemical Industries, Ltd.) EP patent 1266962 A2, 18 December 2002.
154. H. Yamada, M. Kobayashi, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **60** (1996) 1391.
155. T. Nagasawa, H. Shimizu, H. Yamada, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **40** (1993) 189.
156. L. Rohlin, M. K. Oh, J. C. Liao, *Curr. Opin. Microbiol.* **4** (2001) 330.
157. M. Chartrain, P. M. Salmon, D. K. Robinson, B. C. Buckland, *Curr. Opin. Biotechnol.* **11** (2000) 209.
158. R. N. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Rousell, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 279.
159. L. Perreux, A. Loupy, *Tetrahedron* **57** (2001) 9199.
160. G. Majetich, R. Iteks, *Radiat. Phys. Chem.* **45** (1995) 567.
161. R. J. Giguere, T. L. Bray, S. M. Duncan, G. Majetich, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 4945.
162. R. N. Cwadye, F. E. Smith, K. C. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Rousell, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 279.
163. A. K. Bose, M. S. Manhas, M. Ghosh, M. Shah, V. S. Raju, S. S. Bari, S. N. Newaz, B. K. Banik, A. G. Chaudhary, K. J. Barakat, *J. Org. Chem.* **56** (1991) 6968.
164. D. M. P. Mingos, *Res. Chem. Intermed.* **20** (1994) 85.
165. S. S. Bari, A. K. Bose, A. G. Chaudhary, M. S. Manhas, V. S. Raju, E. W. Robb, *J. Chem. Ed.* **69** (1992) 938.
166. B. Silinski, C. Kuzniycz, A. Ciourdeme, *Eur. Po. J.* **23** (1987) 273.
167. R. S. Varma, R. Dahiya, S. Kumara, *Tetrahedron Lett.* **38** (1997) 2039.
168. S. Gadhwal, M. Baruah, J. S. Sandhu, *Synlett.* **73** (1999) 1573.
169. A. Loupy, L. Perreux, M. Liagre, K. Burle, M. Moneuse, *Pure Appl. Chem.* **73** (2001) 161.
170. A. L. Marrero-Terrero, A. Loupy, *Synlett.* **29** (1996) 245.
171. U. T. Bornscheuer, R. J. Kazlauskas, *Regio- and Stereoselective Biotransformations*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999, str. 122-127.
172. C. Limousin, J. Cléophax, A. Loupy, A. Petit, *Tetrahedron* **54** (1998) 13567.
173. J. J. Van den Eynde, D. Rutot, *Tetrahedron* **55** (1999) 2687.
174. B. S. Balaji, B. M. Chanda, *Tetrahedron* **54** (1998) 13237.
175. M. Gianotti, G. Martelli, G. Spunta, E. Campana, M. Panunzio, M. Medozza, *Synth. Commun.* **30** (2000) 1725.
176. C. Laporte, J. Marquié, A. Laporterie, J. R. Desmurs, J. Dubac, *CR Acad. Sci. II C* **66** (1999) 455.
177. S. Chatti, M. Bortolussi, A. Loupy, *Tetrahedron* **56** (2000) 5877.
178. H. Glas, W. R. Thiel, *Tetrahedron Lett.* **39** (1998) 5509.
179. A. D. Sagar, D. S. Patil, B. P. Bandgar, *Synth. Commun.* **30** (2000) 1719.
180. D. Scharn, H. Wenschuh, U. Reineke, J. Schneider-Mergener, L. Germeroth, *J. Comb. Chem.* **2** (2000) 361.
181. I. Almena, E. Diez-Barra, A. de la Hoz, J. Ruiz, A. Sanchez-Migallon, *J. Heterocycl. Chem.* **35** (1998) 1263.
182. M. Kidwai, P. Sapra, B. Dave, *Synth. Commun.* **34** (2000) 4479.
183. A. Oussaid, Le Ngoc Thach, A. Loupy, *Tetrahedron Lett.* **38** (1997) 2451.
184. P. A. Krapcho, *Synthesis* (1982) 893.
185. J. P. Barnier, A. Loupy, P. Pigeon, M. Ramdani, P. Jacqualt, *J. Chem. Perkin Trans. 1* **37** (1993) 397.
186. A. Diaz-Ortiz, P. Prieto, A. Loupy, D. Abenheim, *Tetrahedron Lett.* **37** (1996) 1695.
187. C. Limousin, A. Olesker, J. Cléophax, A. Petit, A. Loupy, G. Lukacs, *Carbohydr. Res.* **312** (1998) 23.
188. L. Perreux, A. Loupy, F. Volatron, *Tetrahedron* **58** (2002) 2155.
189. R. M. Martin-Aranda, M. A. Vicente-Rodriguez, J. M. Lopez-Pestana, A. J. Lopez-Peinado, A. Jarez, J. de D. Lopez-Gonzales, M. A. Banares-Munoz, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **124** (1997) 115.
190. M. C. Bagley, R. Lunn, X. Xiong, *Tetrahedron Lett.* **43** (2002) 8331.
191. R. S. Varma, *Microwave and High Frequency Heating Principles and Chemical Applications*, A. Breccia, A. C. Metaxas (ur.), UCISCRM, Bologna, Italy, 1997, str. 45-67.
192. M. Hajek, *Microwave and High Frequency Heating Principles and Chemical Applications*, A. Breccia, A. C. Metaxas (ur.), UCISCRM, Bologna, Italy, 1997, str. 85-95.

193. D. Michaud, F. Texier-Boullet, J. Hamelin, *Tetrahedron Lett.* **38** (1997) 7563.
194. D. Michaud, J. Hamelin, F. Texier-Boullet, *Tetrahedron* **59** (2003) 3323.
195. A. Fini, A. Breccia, *Pure Appl. Chem.* **71** (1999) 573.
196. A. Loupy, A. Petit, J. Hamelin, F. Texier-Boullet, P. Jacquault, D. Mathé, *Synthesis* **1998**, 1213.
197. R. S. Varma, *Green Chem.* **1** (1999) 43.
198. R. S. Varma, R. Dahiya, *Tetrahedron Lett.* **38** (1997) 2043.
199. R. S. Varma, R. K. Saini, H. M. Meshram, *Tetrahedron Lett.* **38** (1997) 6525.
200. R. S. Varma, R. Dahiya, R. K. Saini, *Tetrahedron Lett.* **38** (1997) 7823.
201. R. S. Varma, R. Dahiya, *Tetrahedron Lett.* **39** (1998) 1307.
202. B. Baruah, A. Boruah, D. Prajapati, J. S. Sandhu, *Tetrahedron Lett.* **38** (1997) 1449.
203. A. Soriente, A. Spinella, M. De Rosa, M. Giordano, A. Scettri, *Tetrahedron Lett.* **38** (1997) 289.
204. G. R. Geen, P. M. Kinsey, B. M. Choudary, *Tetrahedron Lett.* **33** (1992) 4609.
205. S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, D. Alarcón, M. I. Maldonado, J. Cáceres, W. Gernjak, *Sol. Energy* **75** (2003) 329.
206. J. Roberts, W. C. Nelson, National Human Activity Pattern Survey Data Base, United States Environmental Protection Agency (USEPA), Research Triangle Park, NC, 1995, str. 27-34.
207. HKEPD. Final Report for Consultancy Study on Indoor Air Pollution in Offices and Public Places in Hong Kong, 1997, str. 1-12.
208. HKEPD. Guidance Notes for the Management of Indoor Air Quality in Offices and Public Places, Indoor Air Quality Management Group, 1999, str. 1-18.
209. C. H. Ao, S. C. Lee, C. L. Mak, L. Y. Chan, *Appl. Catal. B: Environ.* **42** (2003) 119.
210. S. S. Hong, C. S. Ju, C. G. Lim, B. H. Ahn, K. T. Lim, G. D. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.* **7** (2) (2001) 99.
211. H. Yamashita, Y. Ichihashi, M. Anpo, M. Hashimoto, C. Louis, M. Che, *J. Phys. Chem. B* **100** (1996) 16041.
212. M. Anpo, H. Yamashita, Y. Ichihashi, Y. Fuji, M. Honda, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 2632.
213. J. M. Herrmann, *Appl. Catal. B: Environm.* **12** (1997) 2.
214. H. I. Clewell, P. R. Gentry, J. M. Gearheart, B. C. Allen, M. E. Anderson, *Sci. Total Environ.* **274** (2001) 37.
215. J. N. Seiber, *Atmos. Environ.* **30** (1996) 751.
216. M. Mohseni, A. David, *Appl. Catal. B: Environ.* **46** (2003) 219.
217. S. Sakthivel, H. Kisch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 4908.
218. C. Minero, E. Pelizzetti, M. Sega, S. E. Friberg, J. Sjoblom, *J. Disp. Sci. Technol.* **20** (1999) 643.
219. R. Al-Rasheed, D. J. Cardin, *Chemosphere* **51** (2003) 925.
220. R. Al-Rasheed, D. J. Cardin, *Appl. Catal. A- Gen.* **246** (2003) 39.
221. P. R. Gogate, A. B. Pandit, *Adv. Environ. Res.* **8** (2004) 501.
222. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Y. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **95** (1995) 69.
223. L. Muszkat, L. Feigelson, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **87** (1995) 85.
224. M. Kerzhentsev, C. Guillard, J. M. Hermann, P. Pichat, *Catal. Today* **27** (1996) 215.
225. R. Doong, W. Chang, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **107** (1997) 239.
226. J.-M. Hermann, J. Disdier, P. Pichat, S. Malato, J. Blanco, *Appl. Catal. B: Environ.* **17** (1998) 15.
227. S. Malato, J. Blanco, C. Richter, B. Milow, M. I. Maldonado, *Chemosphere* **38** (1999) 1145.
228. K. S. N. Reddy, T. Hisanaga, K. Tanaka, *Toxicol. Environ. Chem.* **68** (1999) 403.
229. K. Tanaka, K. S. N. Reddy, *Appl. Catal. B: Environ.* **39** (2002) 305.
230. C. R. Thrchi, D. F. Ollis, *J. Catal.* **122** (1990) 178.
231. C. Minero, F. Catozzo, E. Pelizzetti, *Langmuir* **8** (1992) 481.
232. B. Sangchakr, T. Hisanaga, K. Tanaka, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **85** (1995) 187.
233. N. Brand, G. Mailhot, M. Bolte, *Environ. Sci. Technol.* **32** (1998) 2715.
234. P. Mazellier, G. Mailhot, M. Bolte, *New J. Chem.* **21** (1997) 389.
235. P. Mazellier, J. Jirkovsky, M. Bolte, *Pestic. Sci.* **49** (1997) 259.
236. S. Malato, J. Blanco, A. Campos, J. Cáceres, C. Guillard, J. M. Herrmann, A. R. Fernández-Alba, *Appl. Catal. B: Environ.* **42** (2003) 349.
237. P. Méallier, J. Nury, B. Pouyet, C. Coste, J. Bastide, *Chemosphere* **6** (1977) 815.
238. M. Nakagawa, D. G. Crosby, *J. Agric. Food Chem.* **22** (1974) 849.
239. O. A. O'Connor, L. Y. Young, *Environ. Toxicol. Chem.* **8** (1989) 853.
240. E. Lipczynska-Kochany, *Chemosphere* **22** (1991) 529.
241. J. Kiwi, C. Pulgarin, P. Peringer, *Appl. Catal. B: Environ.* **3** (1994) 335.
242. A. Di Paola, V. Augugliaro, L. Palmisano, G. Pantaleo, E. Savinon, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **155** (2003) 207.
243. A. Alif, P. Boule, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **59** (1991) 357.
244. G. D. Lee, S. K. Jung, Y. J. Jeong, J. H. Park, K. T. Lim, B. H. Ahn, S. S. Hong, *Appl. Catal. A - Gen.* **239** (2003) 197.
245. A. A. Abdel-Wahab, A. E. M. Gaber, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **114** (1998) 213.
246. N. Somasundaram, C. Srinivasan, *Tetrahedron Lett.* **39** (1998) 3547.
247. H. Fujiwara, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 4874.
248. V. Augugliaro, A. Bianco Prevot, J. Cáceres Vázquez, E. García-López, A. Irico, V. Loddo, S. Malato Rodríguez, G. Marcě, L. Palmisano, E. Pramauro, *Adv. Environ. Res.* **8** (2004) 329.
249. M. H. Huang, E. Tso, A. K. Datye, M. R. Prairie, B. M. Stange, *Environ. Sci. Technol.* **30** (1996) 3084.
250. A. Troupis, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, *Appl. Catal. B: Environ.* **42** (2003) 305.
251. R. Nillson, R. Nordlinder, U. Wass, *Br. J. Ind. Med.* **50** (1993) 65.
252. H. Zollinger, *Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, Wiley-VCH, New York, 1991, str. 4-32.
253. M. Styliidi, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, *Appl. Catal. B: Environ.* **40** (2003) 271.
254. J. Blanco, S. Malato, P. Fernández, A. Vidal, A. Morales, P. Trincado, J. C. Oliveira, C. Minero, M. Musci, C. Casalle, M. Brunotte, S. Tratzky, N. Dischinger, K.-H. Funken, C. Sattler, M. Vincent, M. Collares-Pereira, J. F. Mendes, C. M. Rangel, *Sol. Energy* **67** (1999) 317.
255. J. Cunningham, G. Al-Shayyed, P. Sedlak, J. Caffrey, *Catal. Today* **53** (1999) 145.
256. D. Robert, A. Piscopo, O. Heintz, J. V. Weber, *Catal. Today* **54** (1999) 291.
257. O. M. Alfano, D. Bahnemann, A. E. Cassano, D. Dillert, R. Goslich, *Catal. Today* **58** (2000) 199.
258. S. K. Ritter, *Chem. Eng. News*, **79** (29) (2001) July 16, 27.

Popis oznaka
List of symbols

AICHE	– Američki institut kemijskih inženjera – American Institute of Chemical Engineers	MIBK	– izobutil-metil-keton – isobutylmethylketone
ACS	– Američko kemijsko društvo – American Chemical Society	MW	– mikrovalovi – microwaves
BTEX	– benzen, toluen, etilbenzen i o-ksilen – benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene	PHAs	– polihidroksialkanoati – polihydroxyalkanoates
EPA	– Agencija za zaštitu okoliša (SAD-a) – Environmental Protection Agency (USA)	POM	– polioksometalati – polyoxometalates
GHz	– gigaherc – gigahertz	sc-CO ₂	– superkritični ugljikov dioksid – supercritical carbon dioxide
HA	– huminske kiseline – huminic acids	sc-H ₂ O	– superkritična voda – supercritical water
HKEPD	– Odjel za zaštitu okoliša Hong Kong – Hong Kong Environmental Protection Department	sc-T	– superkritične tekućine – supercritical liquids
HPAE	– etil-5-fenil-3-hidroksipent-4-enoat – ethyl-5-phenyl-hydroxypent-4-enoate	TAML	– tetraamidni makrociklički ligandi – tetra-amido-macrocylic ligand s
KVOC	– klorirane hlapljive organske tvari – chlorinated volatile organic compounds	TS	– titanijev silikat – titan silicate
MHz	– megaherc – megahertz	UV	– ultraljubičast – ultraviolet
		VOC	– hlapljive organske tvari – volatile organic compounds

SUMMARY

Dominant Trends of Green Chemistry

M. Jukić, S. Đaković*, Ž. Filipović-Kovačević*, V. Kovač*,
and J. Vorkapić-Furač***

US Environmental Protection Agency (EPA) defines Green Chemistry as the use of chemistry for pollution prevention, and design of more environmentally benign chemical products and processes. Green Chemistry utilizes 12 principles that reduces or eliminates the use or generation substances hazardous for human health and environment. Through the several prevailing trends of the green program such as catalysis, biocatalysis and the use of alternative: renewable feedstock (biomass), reaction media (water, ionic liquids and supercritical fluids), reaction conditions (microwave irradiation) and new synthetic pathways (photocatalytic reaction), the dual goals – environmental protection and economic benefit can be achieved.

Catalysis as one of the foundational pillars of green chemistry through the new catalytic routes and new benign catalysts such as clays and zeolites offers greater improvements in efficiency, selectivity, energy reduction, and rate enhancement. Catalysis is also finding new applications in alternative reaction media, such as water, supercritical carbon dioxide, and ionic liquids as attractive solvent choice. Green chemistry also uses alternative reaction conditions applying accelerated microwave irradiation for solvent-free organic synthesis. The presence of microwaves greatly improves the rate of many chemical reactions, with a strong reduction of the reaction time, without altering the final yield. Biocatalysis through the enormous potential of microorganisms and enzymes for the transformation of synthetic chemicals with high chemo-, regio- and enantioselectivity is another green chemistry trend which is gaining an increasing interest in laboratory research and industry application. Photocatalytic reaction as a new method for an air and water purification is a growing field of basic and applied research being another trend of green program for achieving sustainability, too.

The present paper describes the best examples which illustrate these prevailing trends by the way that Green Chemistry reduces the environmental impact of chemical processes and technologies.

*Faculty of Food Technology and Biotechnology,
University of Zagreb, Pierottijeva 6, Zagreb, Croatia*

** Department for Chemistry and Biochemistry*

*** Department for Biochemistry engineering*

Received February 24, 2004

Accepted May 27, 2004