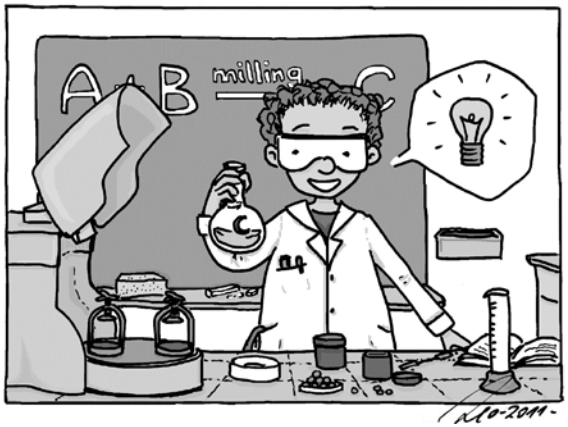
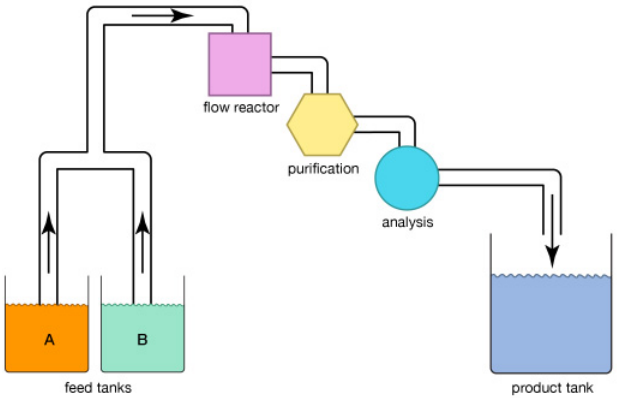
Сучасні методи синтезу та аналізу





Лекція 6:

Механохімія. Проточні і мікрореактори

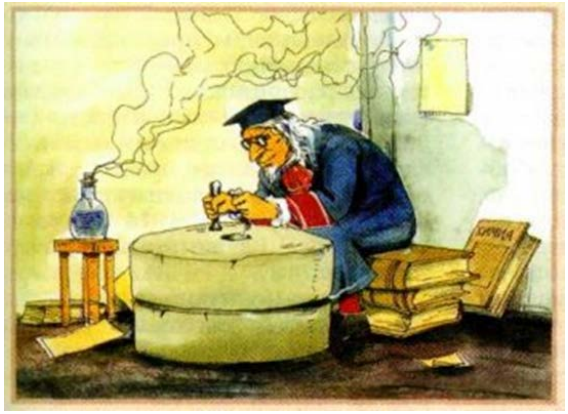
Викладач:

проф. Чебанов Валентин Анатолійович

E-mail: chebanov@karazin.ua

Група кафедри прикладної хімії на ФБ:

https://www.facebook.com/groups/applied.chemi/

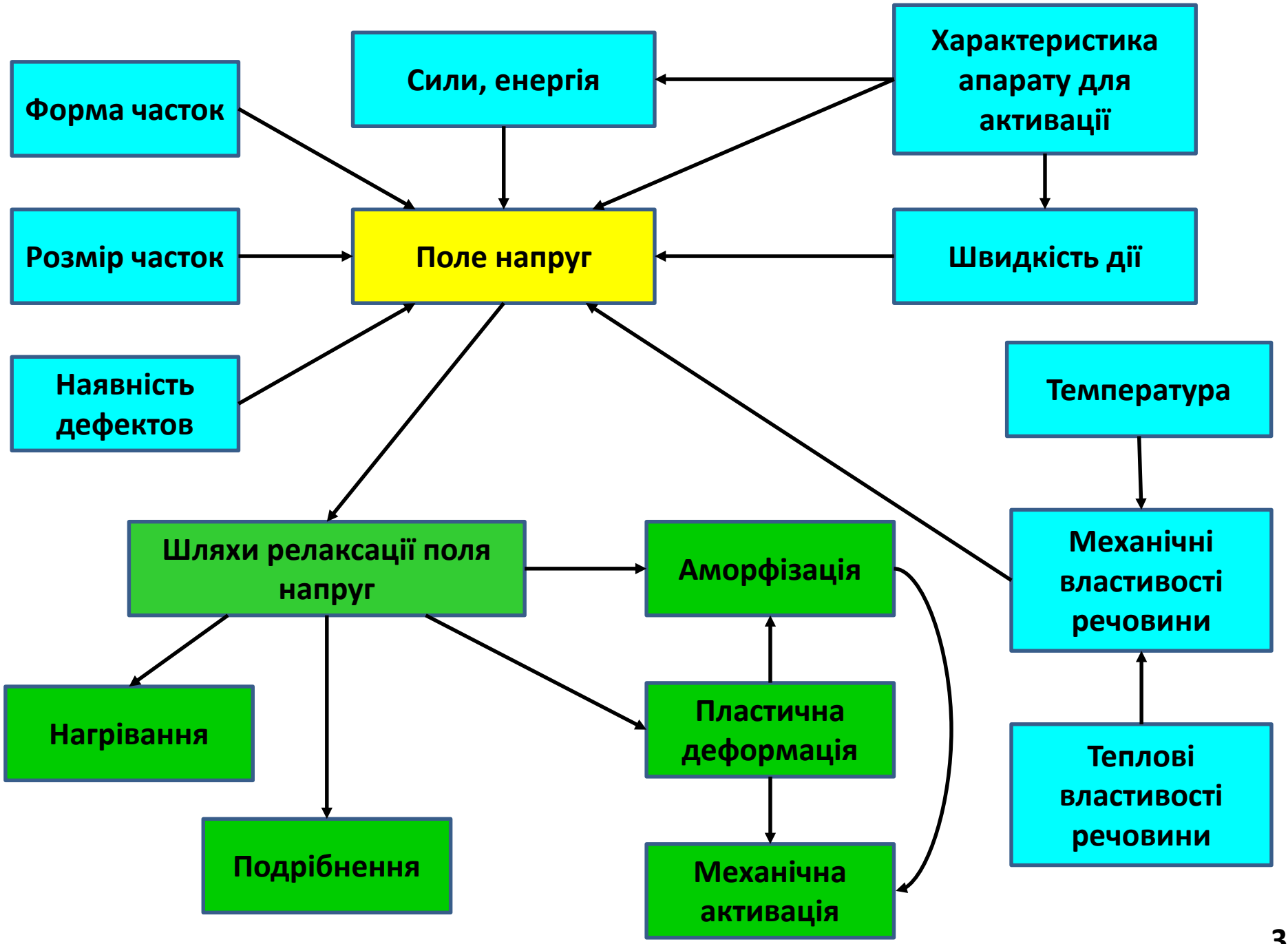


МЕХАНОХІМІЯ – розділ хімії, що вивчає перетворення і фізико-хімічні зміни речовин та матеріалів, які відбуваються завдяки механічному навантаженню.

Основні задання механохімії:

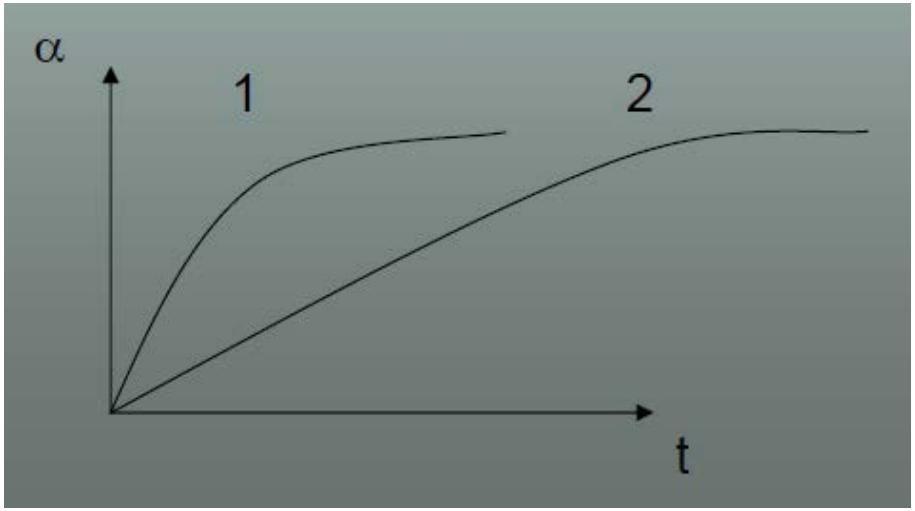
- ✓ **вивчення механізмів реакцій, що перебігають завдяки механічній дії на речовину;**
- ✓ **вивчення причин, в силу яких реакційна здатність речовни змінюється після механічної дії.**

- ❑ **Механохімічна реакція – зміна складу суміші в процесі механічної обробки (в активаторі, млині тощо)**
- ❑ **Механічна активація – збільшення реакційної здатності (зміна фізико-хімічних властивостей) речовин, що механічно обробляються, в процесах та реакціях**
- ❑ **Механічна (механохімічна) модифікація речовин та матеріалів – одержання механічною обробкою речовин та матеріалів з заздалегідь заданими властивостями.**


Форма часток
Сили, енергія
Характеристика апарату для активації
Розмір часток
Поле напруг
Швидкість дії
Наявність дефектов
Температура
Шляхи релаксації поля напруг
Аморфізація
Механічні властивості речовини
Нагрівання
Пластична деформація
Теплові властивості речовини
Подрібнення
Механічна активація

ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНОХІМІЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ

- ✓ **При механохімічних перетвореннях ΔG реакції може бути > 0**
- ✓ **Після механічної активації може збільшуватись не тільки швидкість розчинення, але і розчинність твердих речовин**
- ✓ **Швидкість механохімічної реакції може збільшуватись при пониженні температури**
- ✓ **При збільшенні інтенсивності механічної дії швидкість механохімічної реакції може як збільшуватись, так і зменшуватись**
- ✓ **При передачі в систему однакової механічної енергії, в різних активаторах одна й та сама реакція може перебігати з різною швидкістю:**



ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНОХІМІЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ

- ✓ **Проведення процесів, які неможливо провести в немаханохімічних умовах:**

$$Au + {}^{3}/_{4}CO_2 = {}^{1}/_{2}Au_2O_3 + {}^{3}/_{4}C$$

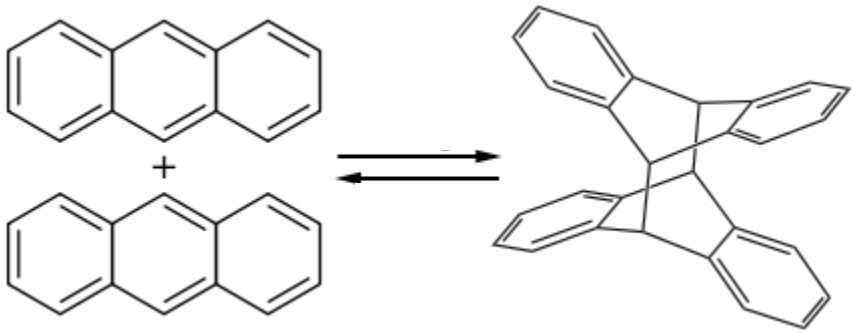
- ✓ **Механоліз нітратів за кімнатної температури по вискотемпературному маханізму:**

$$NaNO_3 \rightarrow NaNO_2 + {}^{1}/_{2}O_2$$

$$NaNO_3 \rightarrow {}^{1}/_{2}\,Na_2O + {}^{1}/_{2}N_2 + {}^{5}/_{4}O_2$$

$$NaNO_3 \rightarrow {}^{1}/_{2}Na_2O + NO + {}^{3}/_{4}O_2$$

- ✓ **Темнова димеризція антрацену:**



ЗМІНИ У КОНДЕНСОВАНІЙ РЕЧОВИНІ ПРИ МЕХАНІЧНОМУ НАВАНТАЖЕННІ

При механічній дії виникають:

- ✓ нерівноважні дефекти
- ✓ підвищення температури
- ✓ механічна напруга

При припиненні механічної дії відбувається релаксація:

- ✓ концентрація и енергія дефектів зменшується
- ✓ температура зменшується
- ✓ напруга зменшується

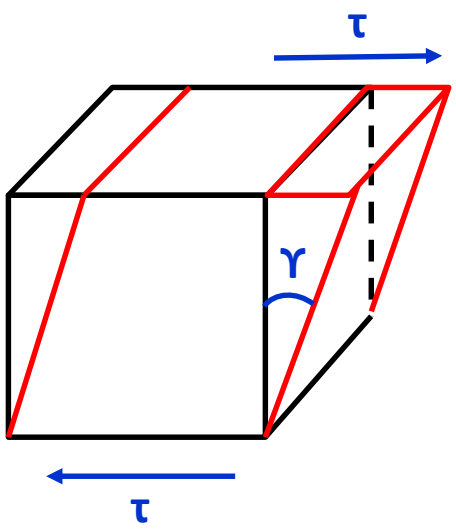
Зміни:

- ❑ Механічні
- ❑ Фізичні
- ❑ Хімічні

МЕХАНІЧНІ ЗМІНИ

- ✓ Пружна деформація
- ✓ Пластична деформація
- ✓ Розрив

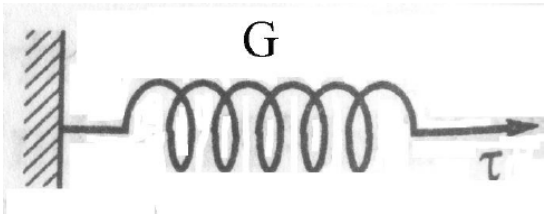
ПРУЖНА ДЕФОРМАЦІЯ ЗСУВУ ТА ВСЕБІЧНОГО СТИСНЕННЯ

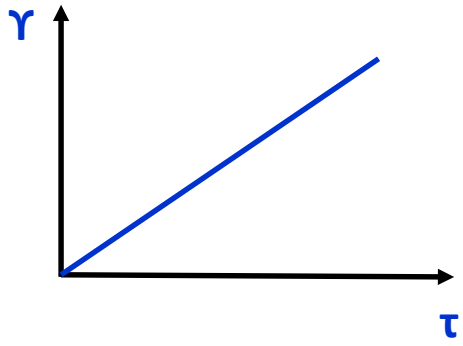


Ідеально пружне тіло Гука (закон Гука)

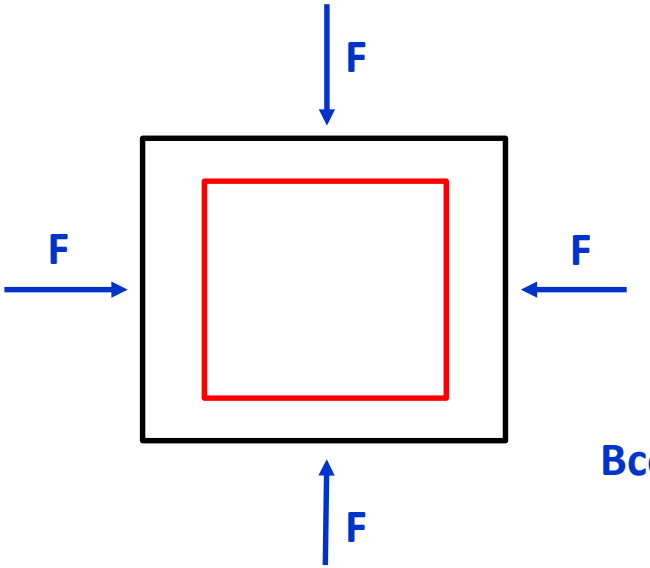
При малих деформаціях $tg\gamma \approx \gamma$

Закон Гука: $\tau = G\gamma$, де τ – дотичне напруження (н/м^2), γ – зсув, а G – модуль зсуву (10^9 – 10^{11} н/м^2)



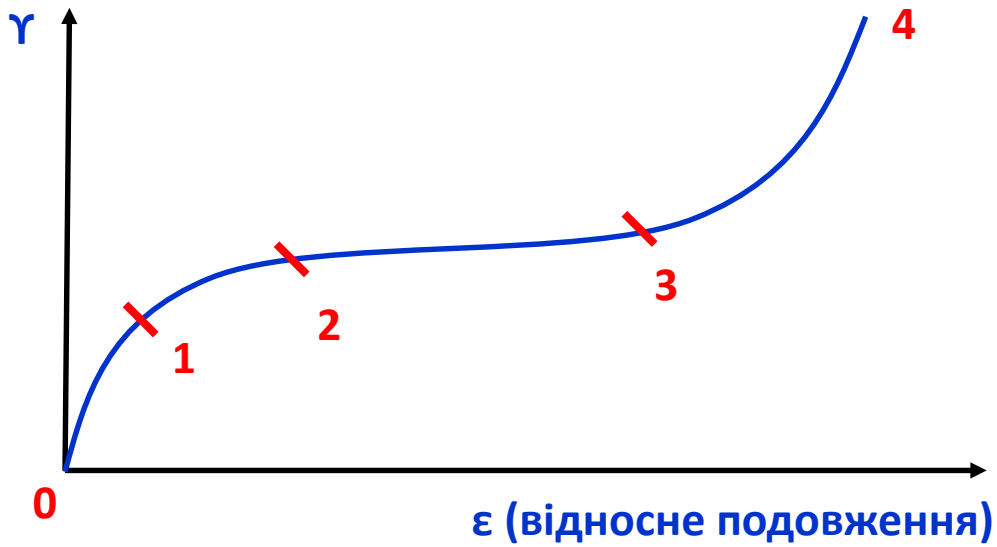


Дотичне напруження прямо пропорційне зсуву!



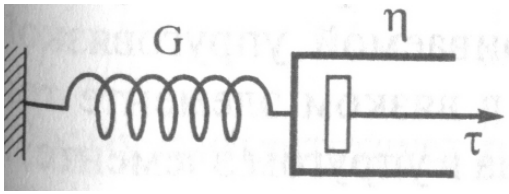
Всебічне стиснення

ДІАГРАМА НАПРУГА - ДЕФОРМАЦІЯ

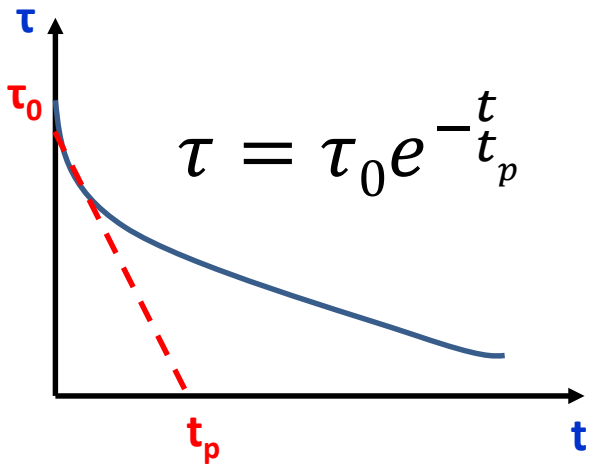


- **0 - 1 – пружна область (Закон Гука)**
- **1 – межа пружності**
- **1 - 2 – в'язкопружня область (пружна післядія)**
- **2 – межа текучості**
- **2 - 3 – область пластичної течії**
- **3 - 4 – область пластичного зміцнення**
- **4 – межа зміцнення, розрив**

Модель Максвелла



$$t_p = \frac{\eta}{G}$$



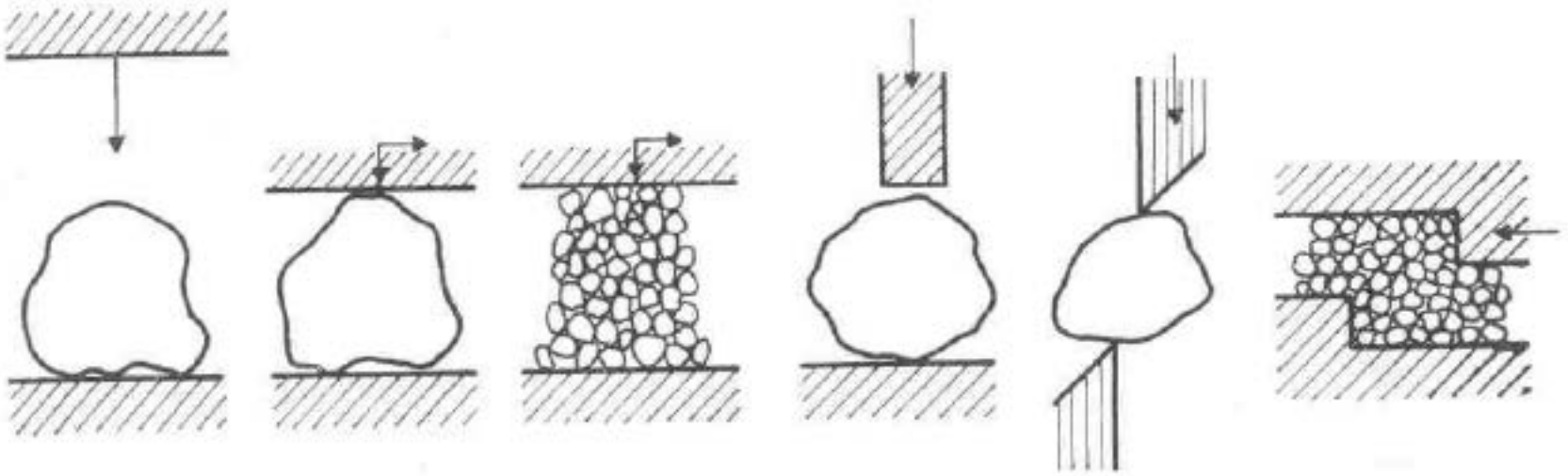
$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{t}{t_p}}$$

t_p – час релаксації; η – динамічна в'язкість; G – модуль Юнга.

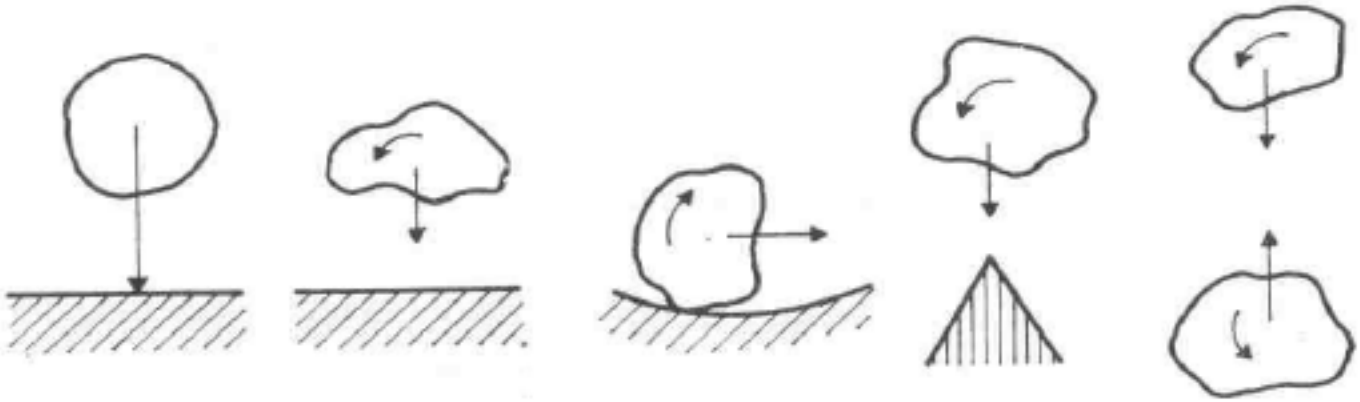
- **$t_{впливу} > t_{релаксації}$ – рідкоподібні тіла**
- **$t_{впливу} < t_{релаксації}$ – твердоподібні тіла**

СПОСОБИ ПІДВЕДЕННЯ МЕХАНІЧНОГО НАВАНТАЖЕННЯ

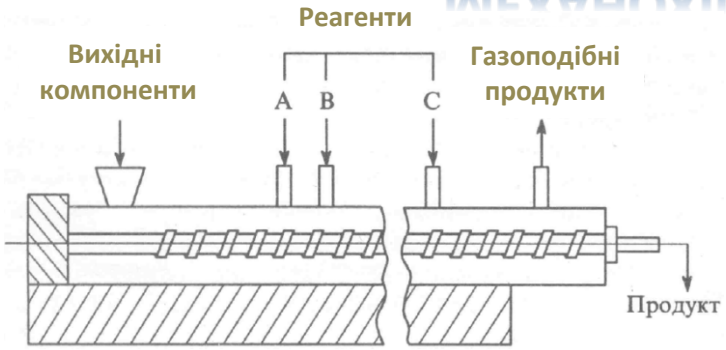
Затиснутий удар, зсув (активація)

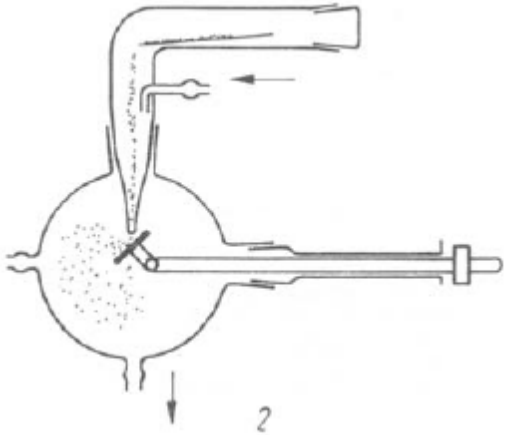


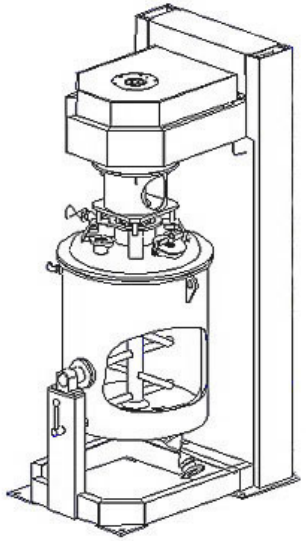
Вільний удар (подрібнення)

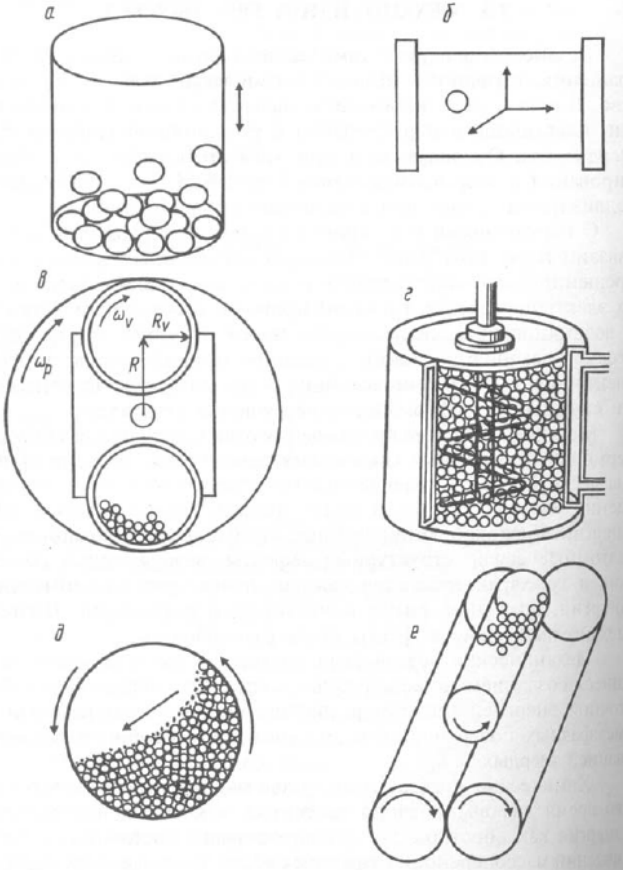


МЕХАНОХІМІЧНЕ ОБЛАДНАННЯ









Для механохімічних цілей використовують активатори, змішувачі та подрібнювачі:

- ✓ **Млини різних типів (планетарні, валкові, молоткові, вібро- и струменеві тощо)**
- ✓ **Дезінтегратори ударно-відбивної дії**
- ✓ **Гідродинамічні кавітатори**
- ✓ **Екструдери**
- ✓ **…**

МЕХАНОХІМІЧНЕ ОБЛАДНАННЯ

Змішувач періодичної дії

Безперервний змішувач

Подрібнювач для ульратонкого подрібнення

Молотковий млин

Валковий млин

Безперервний роликовий млин

МЕХАНІЗМИ ІНІЦІЮВАННЯ МЕХАНОХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

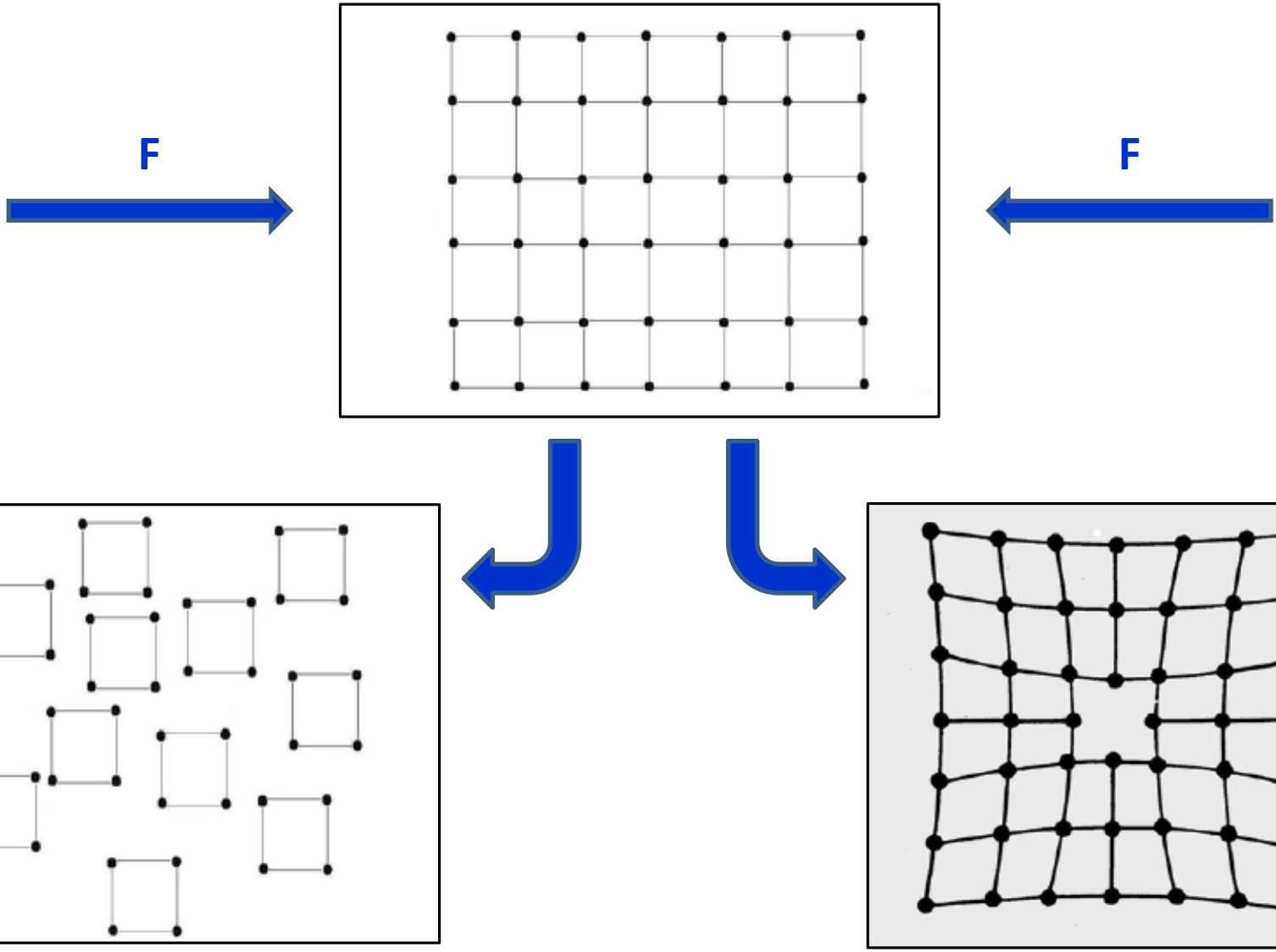
Фізичні явища та процеси:

- ✓ **Пружна та пластична деформація (зміни довжин та кутів зв'язків, утворення та анігіляція дефектів)**
- ✓ **Руйнування (утворення поверхні, розриви зв'язків)**
- ✓ **Локальне підвищення температури та тиску. Розігрівання твердих тіл.**
- ✓ **Масопереніс між твердими тілами, входження домішок, аморфізація**
- ✓ **Статична електизація, електростатичні розряди**
- ✓ **Емісія електронів, фотонів, компонентів решітки**

Розрізняють швидку та повільну механічну дію:

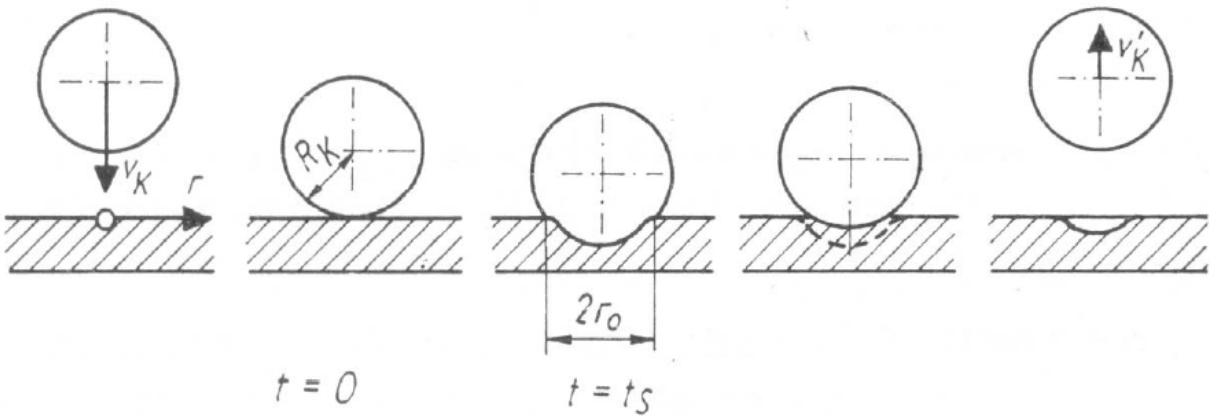
При швидкій дії час механічного навантаження менше, ніж час максвелівської релаксації.

РУЙНУВАННЯ ТА МЕХАНІЧНА АКТИВАЦІЯ



ЛОКАЛЬНЕ ПІДВИЩЕННЯ ТЕМПЕРАТУРИ

‘Hot-spot’ модель Боудена-Тейбора



$$\Delta V = \frac{2}{3}\pi r_0^3$$

Об’єм зони удару

$$E_m = \frac{3m(v_{\downarrow}^2 - v_{\uparrow}^2)}{4\pi r_0^3 t_s}$$

Енергія, що виділена в зоні удару під час зіткнення

Падіння сталевої кульки діаметром 1 мм

Матеріал	Швидкість (V, м/с)	Радіус найбільшого вдавлювання (r_0, см)	час удару (t_s, сек)	ΔT, К
NaCl	40	1.336×10^{-3}	1.3×10^{-6}	720
Ni	40	1.068×10^{-3}	8.4×10^{-7}	475

ІНШІ МЕХАНІЗМИ ПІДВИЩЕННЯ ТЕМПЕРАТУРИ

✓ **Підвищення температури завдяки силі тертя**

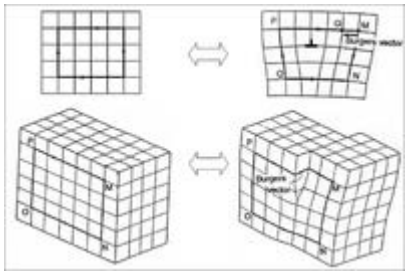
✓ **Дислокаційний механізм підвищення температури**

(дислокація - лінійний дефект кристалічної решітки твердого тіла, який являє собою наявність додаткової атомної напівплощини)

$$\Delta T \approx \frac{b\sigma\nu}{2\pi K} n \left(\frac{2\pi\Lambda}{\lambda}\right)^{1/2}$$

$$\Lambda = \frac{2\chi}{\nu}$$

де: b – вектор дислокації Бюргерса, χ – коефіцієнт температуро провідності, λ – середня дістань між дислокаціями, ν – швидкість руху дислокацій, n – число дислокацій, К – коефіцієнт теплопровідності



ЛОКАЛЬНЕ ПІДВИЩЕННЯ ТИСКУ

$$P = P_0 \left(\frac{1 - X^2}{r_0^2}\right)$$ **Тиск в зоні удару r_0**

Речовина	PbO	MnF_2	PbO_2	Sb_2O_3	SiO_2	BeF_2	B_2O_3	$BaSO_4$
P, 10^{-8} Па	5.5	9.5	10.0	10.0	13.5	15.5	18.5	30.0

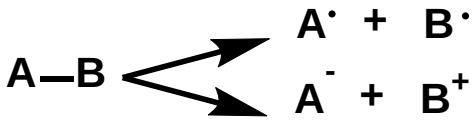
ПРИКЛАДНА МЕХАНОХИМИЯ

Деякі галузі застосування механохімії:

- ✓ **Синтез неорганічних і органічних хімічних речовин (хімія та хімічна промисловість) і створення матеріалів на їх основі (матеріалознавство)**
- ✓ **Будівельна індустрія**
- ✓ **Фармацевтика**
- ✓ **Косметика**
- ✓ **Лакофарбна промисловість (пігменти, неорганічні барвники тощо)**
- ✓ **Сільське господарство (корма для тварин, пестициди, гербіциди тощо)**
- ✓ **Харчова промисловість**
- ✓ **Металургія (одержання нових сплавів типу FeGe, AgCu тощо)**
- ✓ **Нафтовидобувна та нафтопереробна промисловісь**
- ✓ **…**

ПРИКЛАДНА МЕХАНОХИМИЯ

Механохімічний розрив зв'язків можливий як за гомолітичним, так гетеролітичним механізмом:



При механічному деформуванні хімічних зв'язків знижується їх потенціал іонізації і створюються сприятливі умови для переходу електрону у структурну пастку або до молекул-домішок, що мають електроноакцепторні властивості:

$A\text{-}B \rightarrow (A\text{-}B)^+ + e$ (в пастці)

$(A\text{-}B)^+ \rightarrow A^\bullet + B^+$

$A^\bullet + B^+ + e \rightarrow A^\bullet + B^\bullet$ (гомолітичний)

$A^\bullet + B^+ + e \rightarrow A^- + B^+$ (гетеролітичний)

Приклади процесів:

- **Гомолітичний механізм – механохімічне руйнування полімерів**
- **Гетеролітичний механізм – зозкладення солей: наприклад, утворення іонів SO_4^- и SO_5^- за допомогою механічної обробки персульфату калію $K_2S_2O_8$:**

$$2(S_2O_8)^{2-} \rightarrow (S_2O_8)^{3-} + (S_2O_8)^-$$

$$(S_2O_8)^{3-} \rightarrow (SO_4)^{2-} + SO_4^-$$

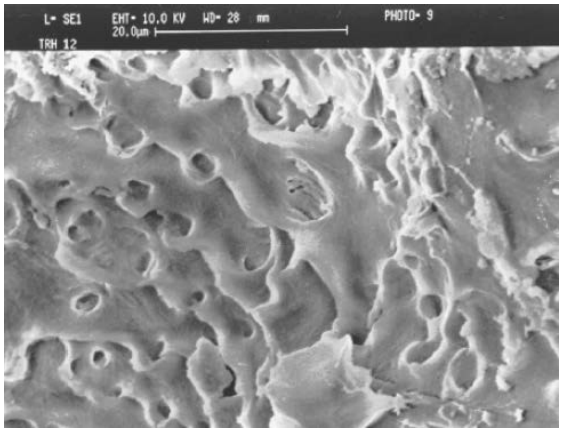
$$(S_2O_8)^- \rightarrow SO_5^- + SO_3$$

$$(SO_4)^{2-} + SO_3 \rightarrow (S_2O_7)^{2-}$$

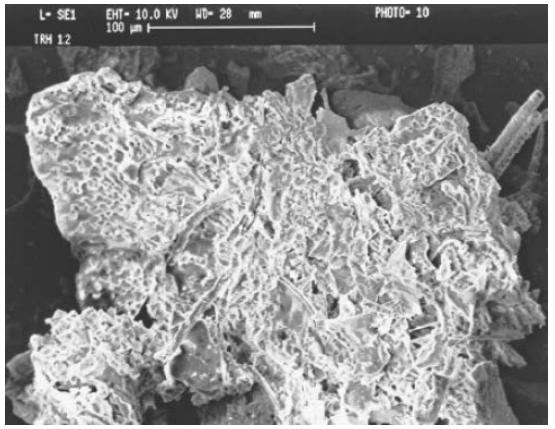
ПРИКЛАДНА МЕХАНОХИМИЯ

Рисова лушпайка:

- ❑ **Тампонуючи матеріали для збільшення нафтовіддачи, проведення ремонтних робіт та обмеження притоку води на нафтових свердловинах**
- ❑ **Містить антиоксиданти і може використовуватися як антиоксидантна домішка**
- ❑ **Одержання біоплатиків, MDF матеріалів, панелей**
- ❑ **Одержання біокремнезему**



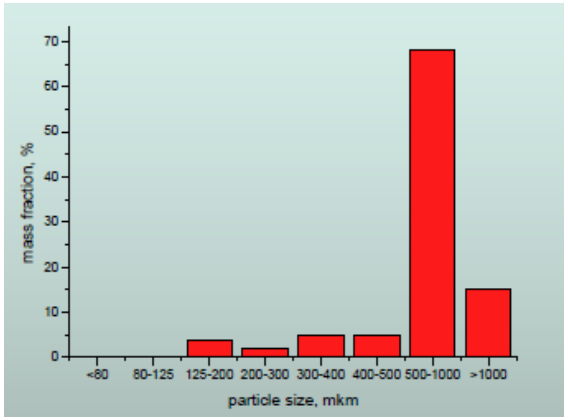
Мікрофотографії (SEM) рисової лушпайки при масштабе 20 и 100 мкм



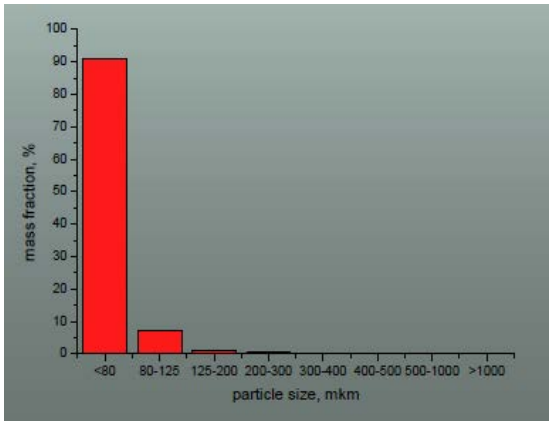
Приблизний склад рисової лушпайки:

- **Целюлоза – 35.5%**
- **Геміцелюлоза – 22.3%**
- **Лігнін – 13.6%**
- **Кремнезем – 16,1%**
- **Волога – 9,1%**
- **Інше – 3.4%**

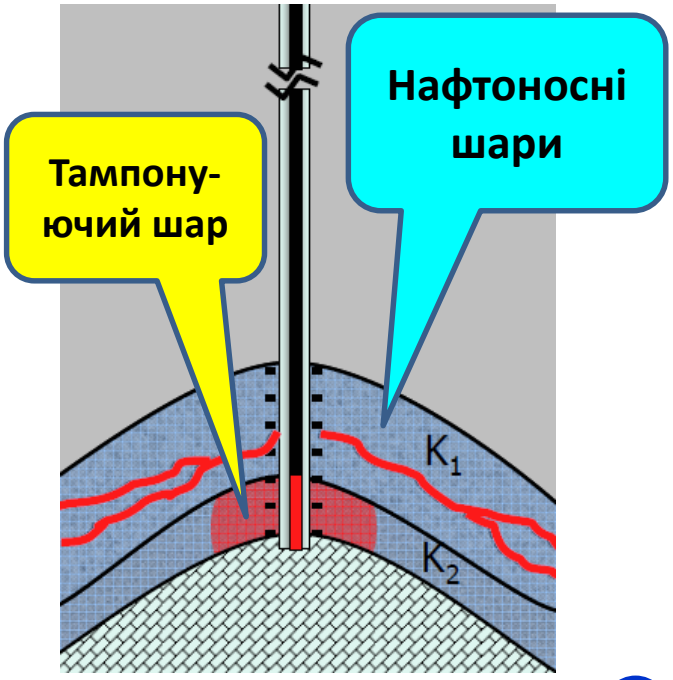
а)

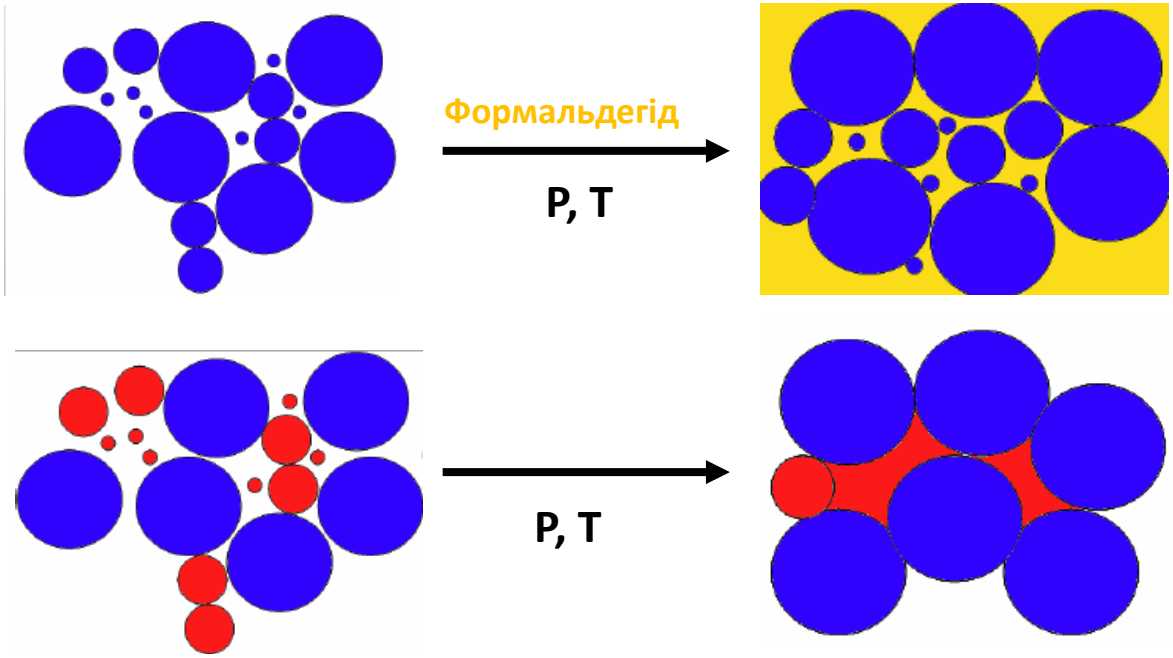


б)



Розподіл часток рисової лушпайки до (а) і після (б) механічного подрібнення

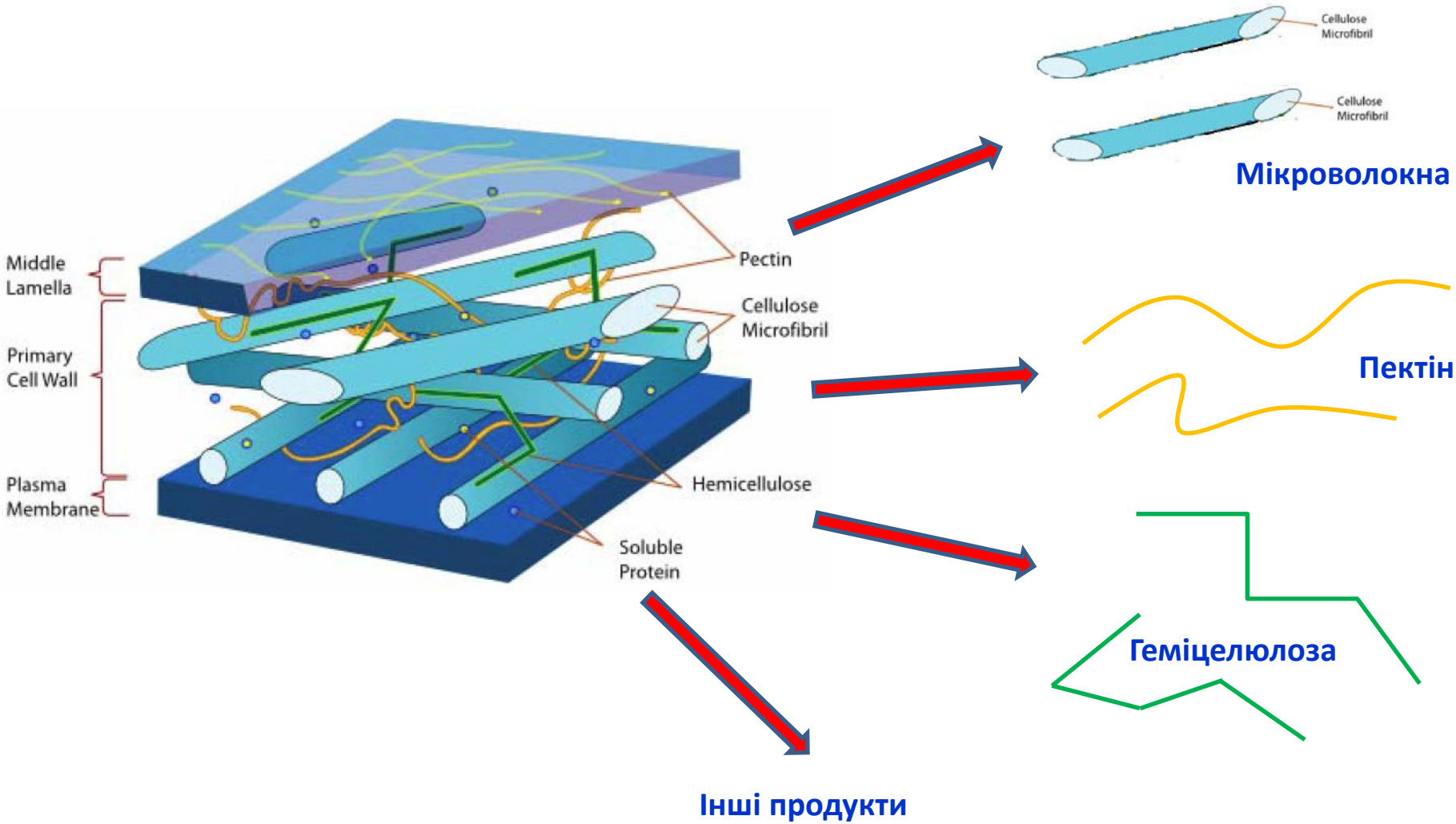




- пружна тирса

- клейка тирса (рисова лушпайка)

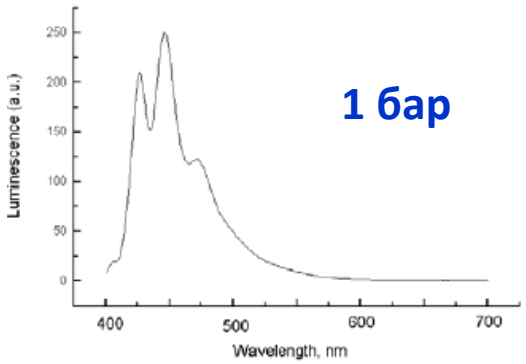
Механохімічна фрагментація рослинної сировини



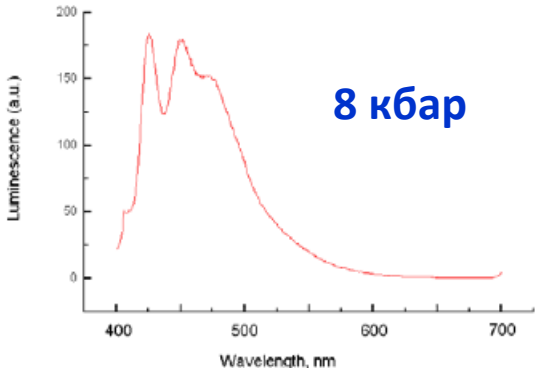
МЕХАНОХІМІЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

- ✓ **Механохімічний вплив на високомолекулярні речовини – деструкція полімерів.**
- ✓ **Механохімічний вплив на низькомолекулярні речовини.**

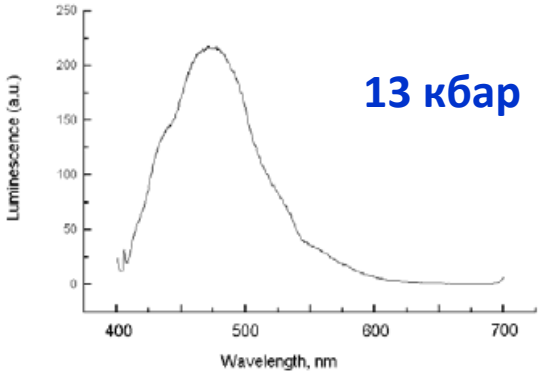
Люмінесценція антрацену за різних тисків



1 бар



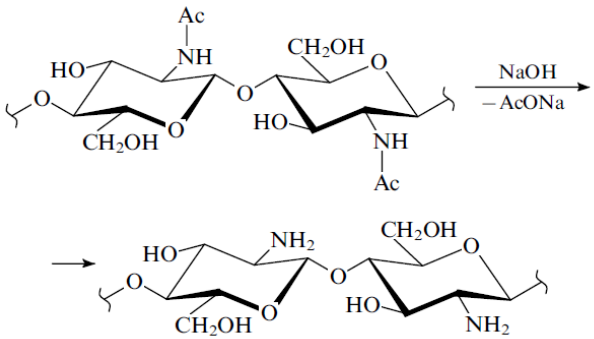
8 кбар



13 кбар

- ✓ **Конформаційні зміни та поліморфні перетворення органічних сполук при механохімічному впливі**
- ✓ **Проведення реакцій полімеризації**
- ✓ **Модифікація полімерів**

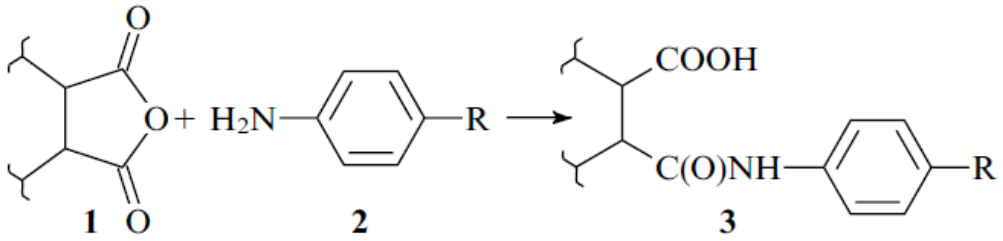
«Green chemistry» перетворення хітину в хітозан:



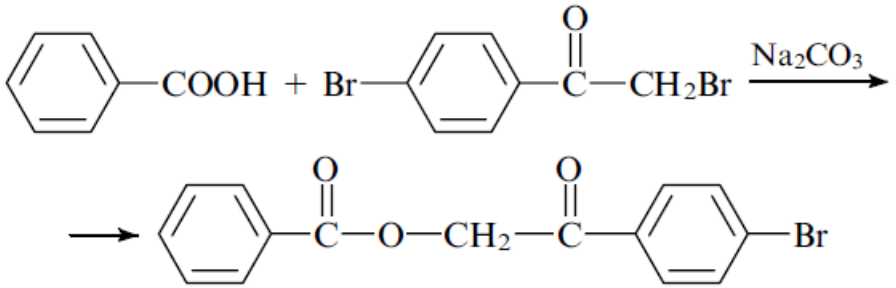
МЕХАНОХІМІЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

✓ **Органічний синтез:**

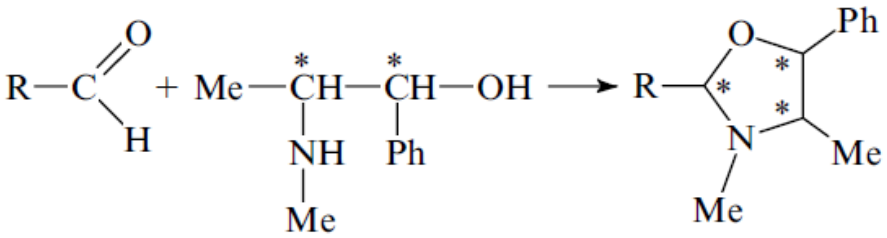
- **синтез солей органічних кислот: RCOOH + MOH → RCOOM + H_2O**
- **реакції ацилювання:**



- **реакції етерифікацій:**



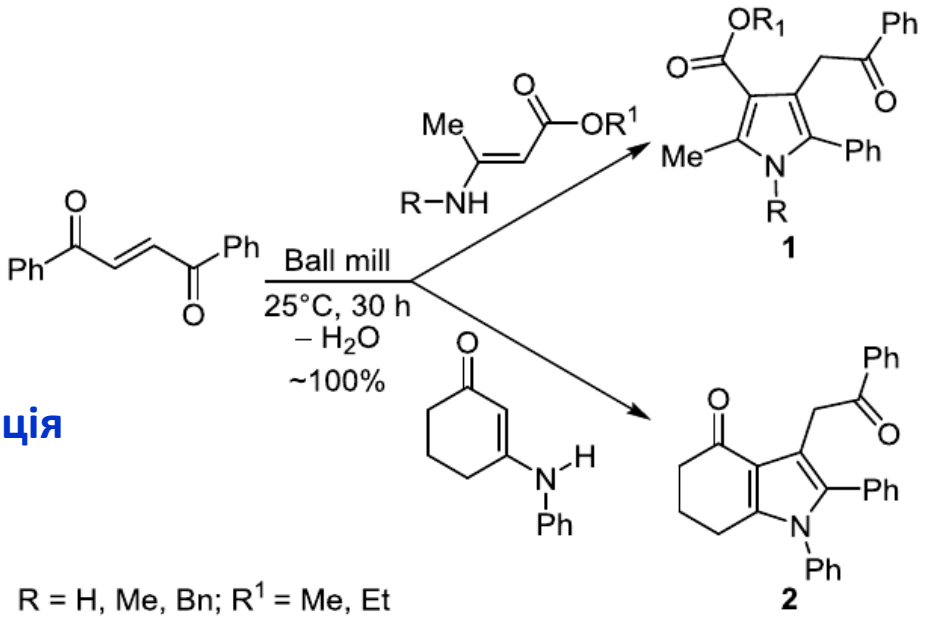
- **Стереоселективні реакції:**



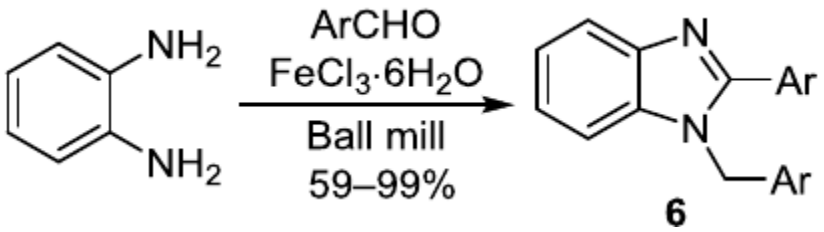
Подробней в обзоре: Н.З. Ляхов и др. // *Успехи химии*, 2010, 79 (3), 218 - 233

МЕХАНОХІМІЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

- **Синтез гетероциклічних сполук**



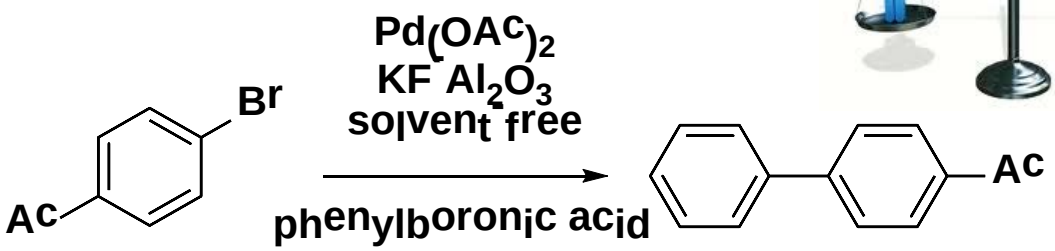
Реакція Михаеля и гетероциклізація

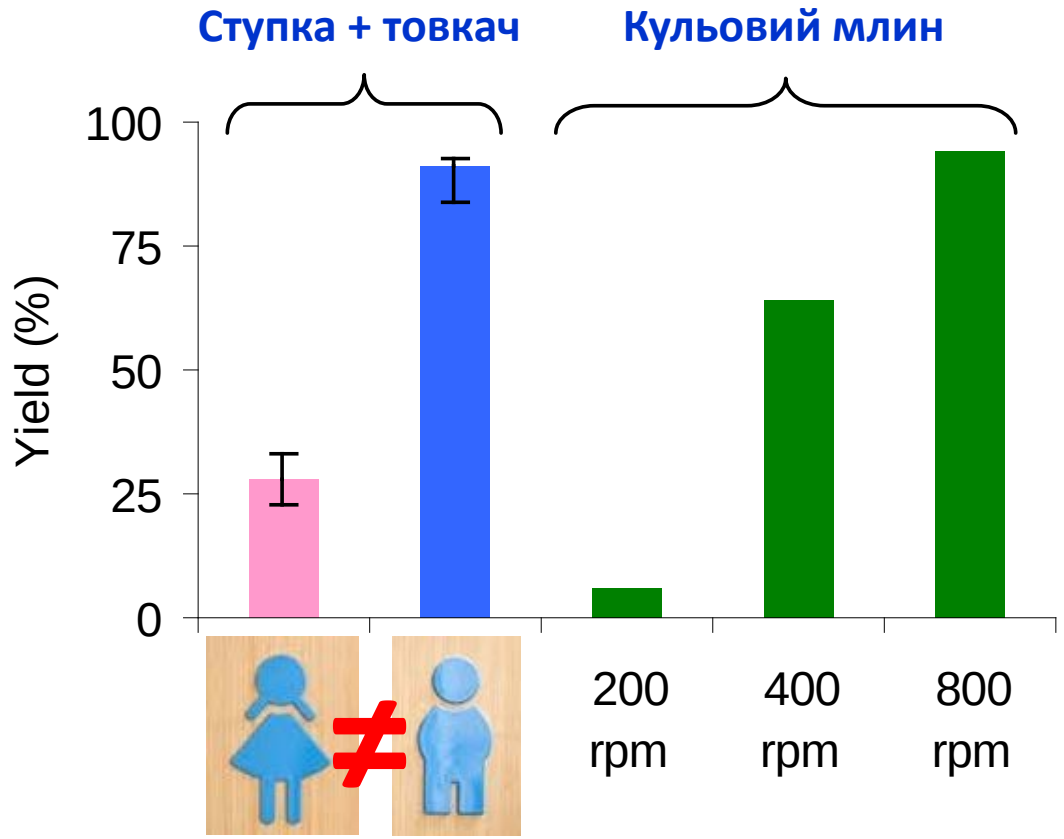


Синтез бензімідазолів з *орто*-фенілендіаміну

Chem. Heterocycl. Compd. 2016, 52(11), 856–865

МЕХАНОХІМІЯ И ГЕНДЕРНА РІВНІСТЬ

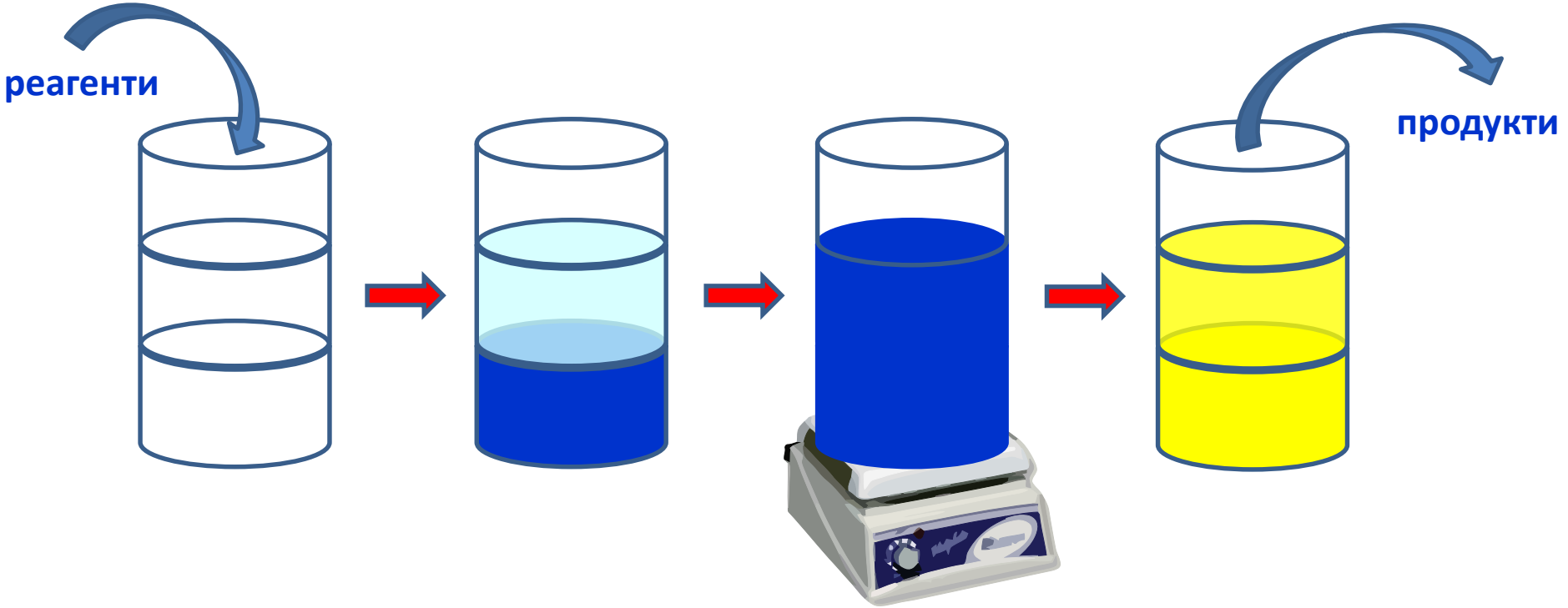




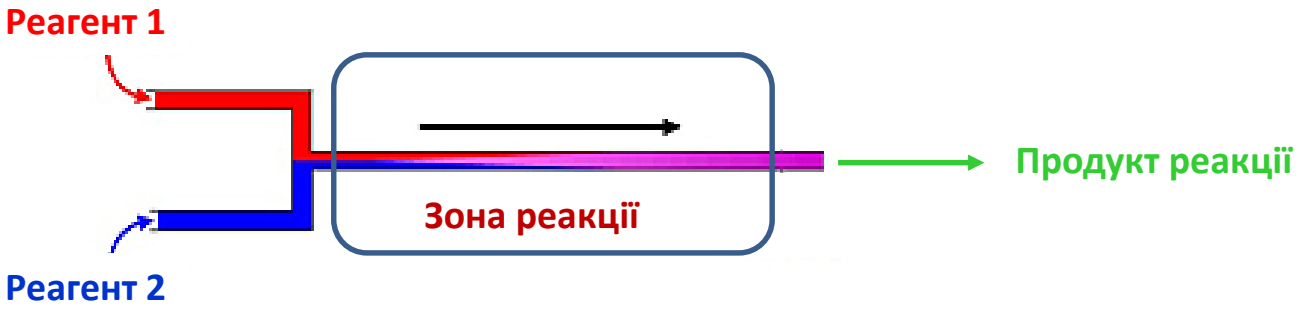
ПРОТОЧНІ РЕАКТОРИ

Існує два основних типі реакторів:

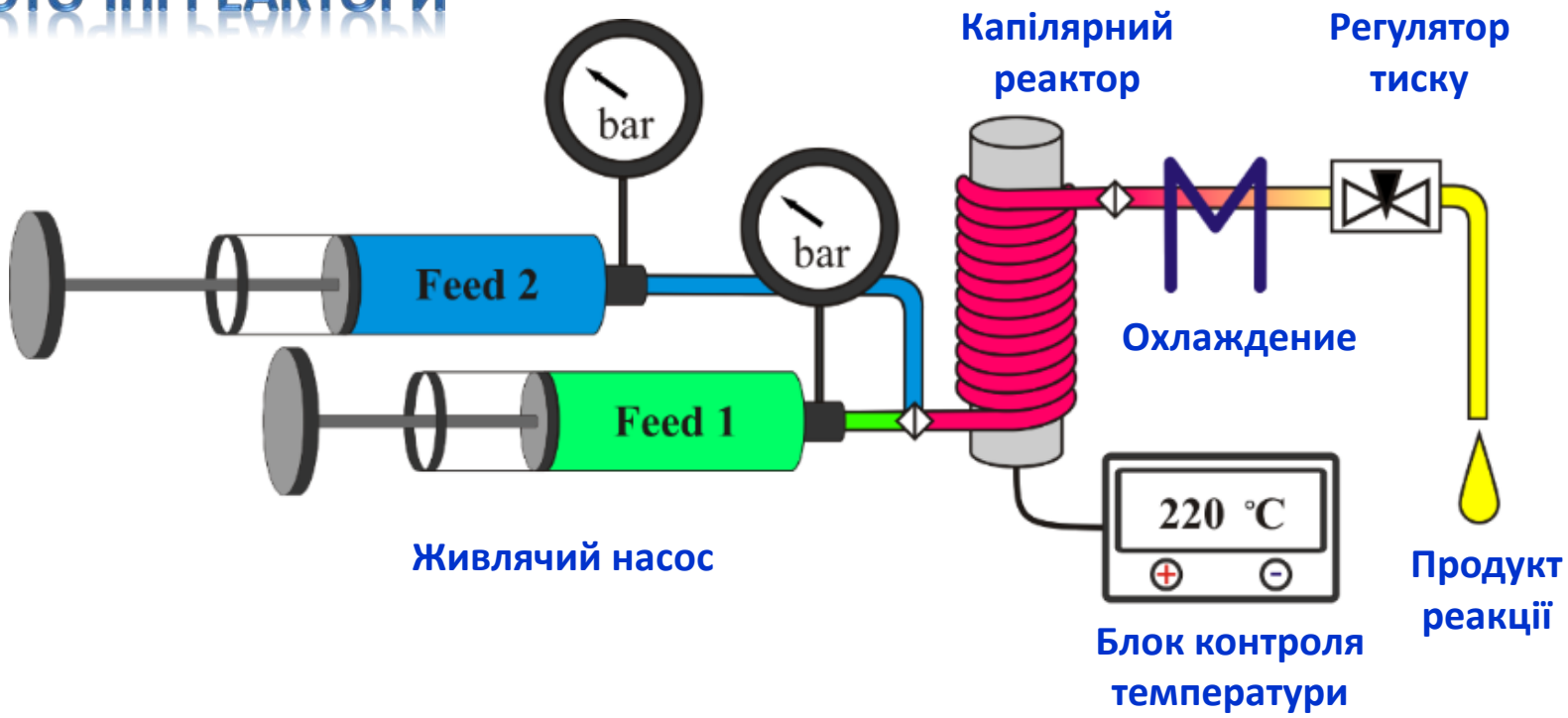
- **Реактор періодичної дії**



- **Проточний реактор**



ПРОТОЧНІ РЕАКТОРИ

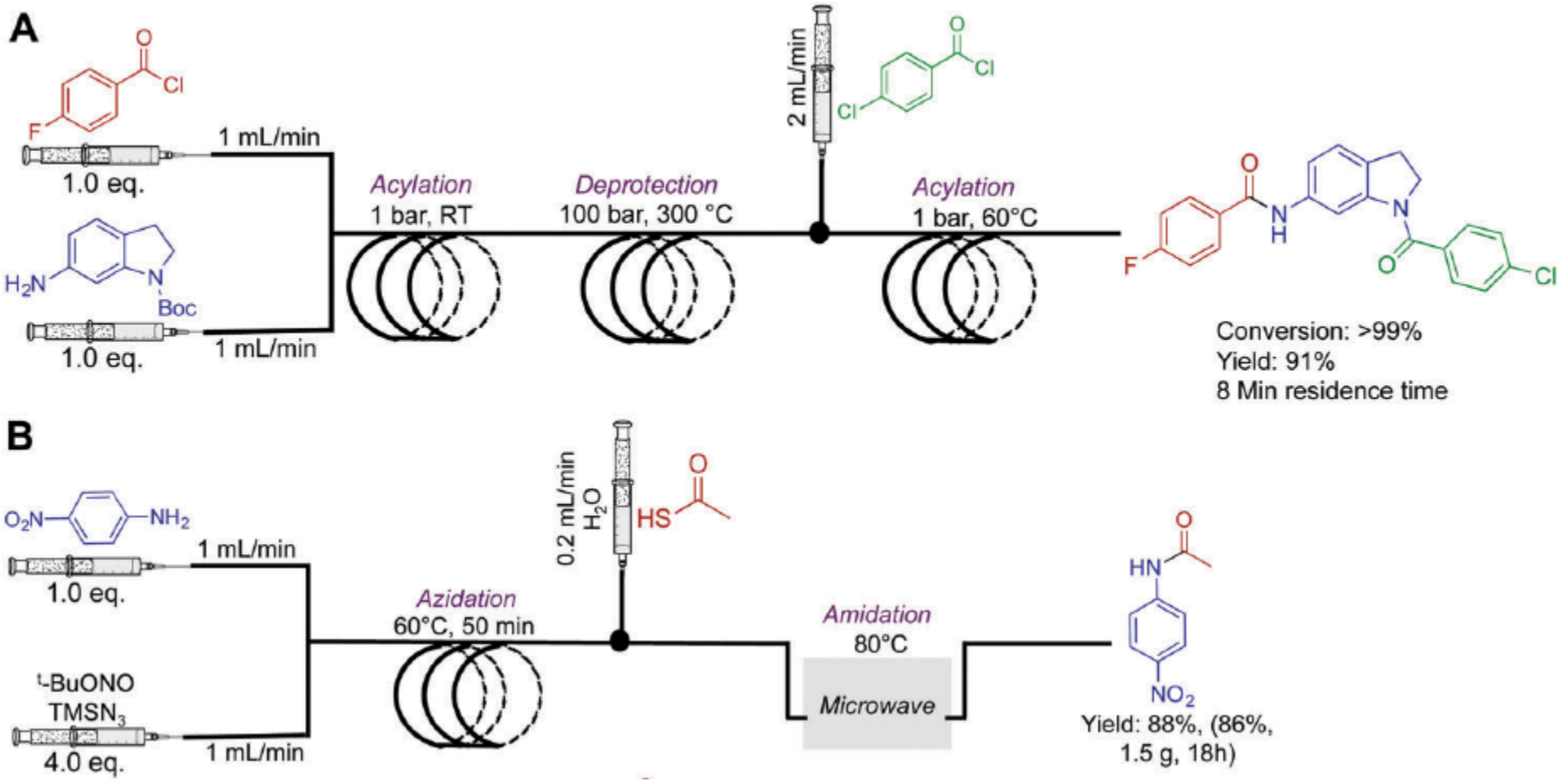


- ✓ **Час перебування реагентів в проточному реакторі легко регулюється:**

  Час перебування = Об'єм реактора / Загальна швидкість потоку

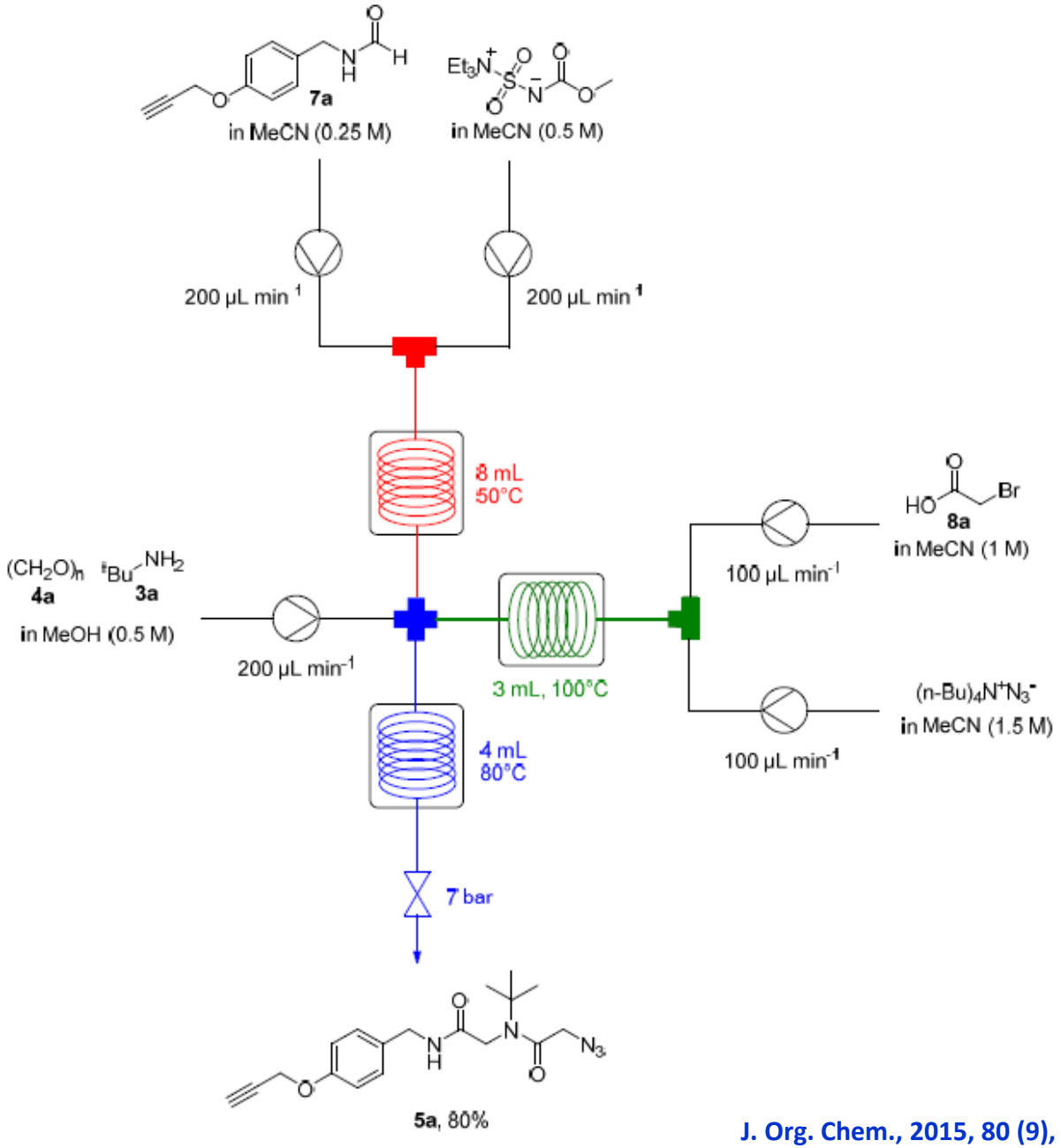
- ✓ **Нагрів і охолодження реакційної суміші проводиться швидко завдяки тому, що площа поверхні, що приходиться на одиницю об'єму, доволі велика. Це дозволяє легко підтримувати необхідну температуру для ендо- та екзотермічних реакцій.**
- ✓ **Можливо використання спеціальних капілярних реакторів (наповнені каталізатором або одним з реагентів)**
- ✓ **Повний контроль и автоматизація процесу. Можна поєднувати з хроматогорофом для моніторингу реакції в реальному часі.**
- ✓ **Легкість оптимізації параметрів реакції.**
- ✓ **Масштабованість реакції практично не обмежена.**

ПРОТОЧНІ РЕАКТОРИ (ЛІНІЙНА СХЕМА)



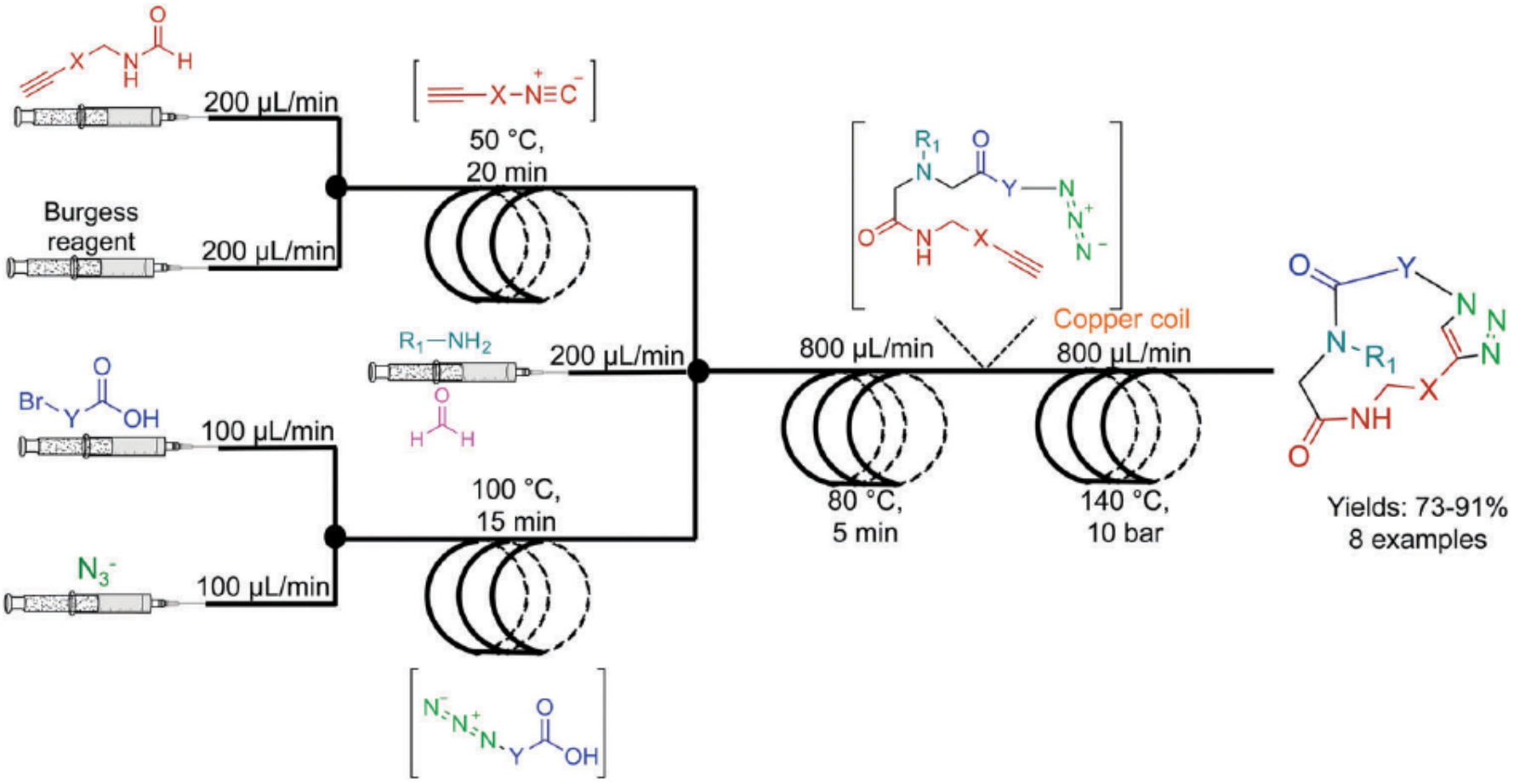
Chem. Soc. Rev., 2017, 46, 1250--1271

ПРОТОЧНІ РЕАКТОРИ (КОНВЕРГЕНТНА СХЕМА)



J. Org. Chem., 2015, 80 (9), pp 4590–4602

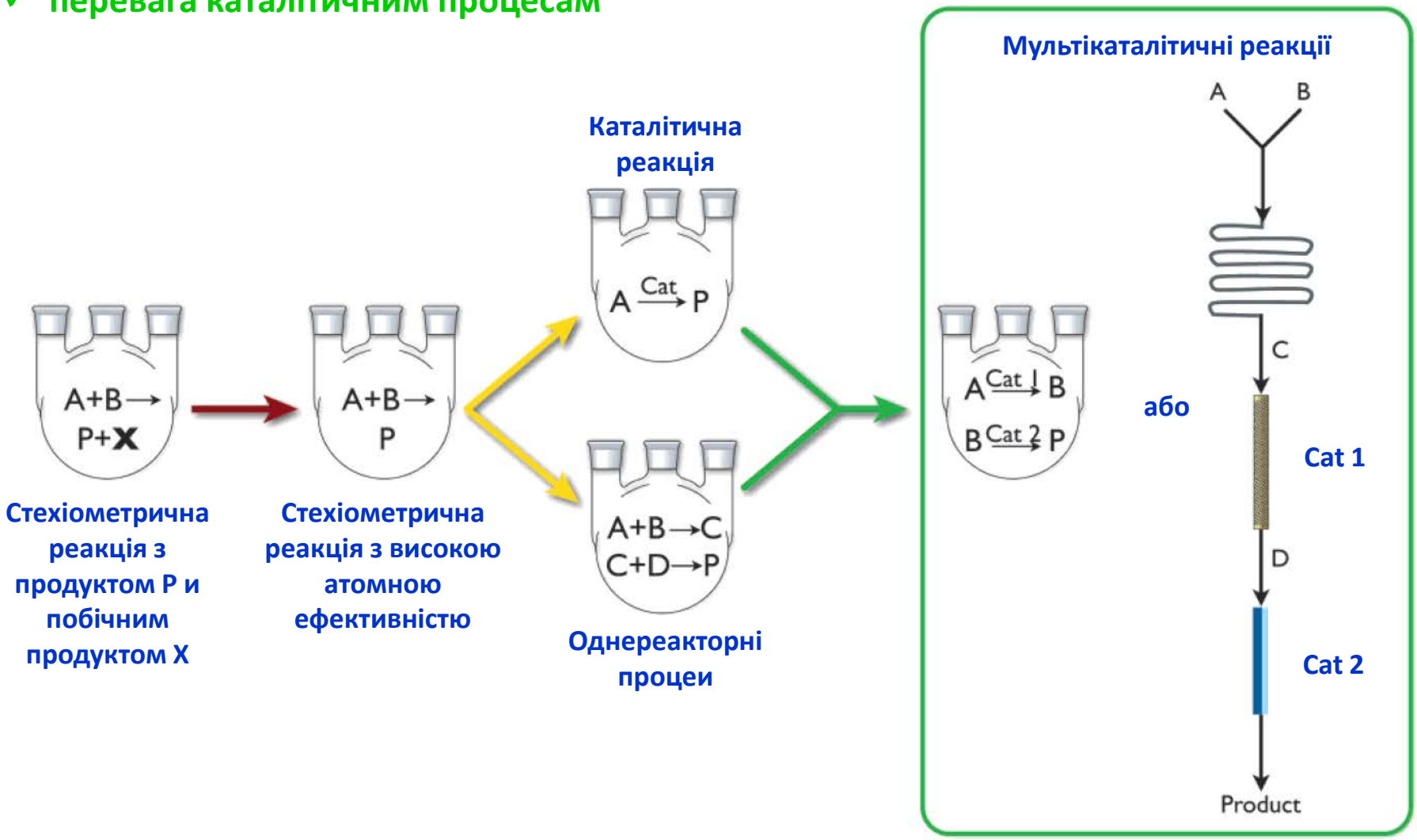
ПРОТОЧНІ РЕАКТОРИ (КОМБІНУВАННЯ КОНВЕРГЕНТНОЇ ТА ЛІНІЙНОЇ СХЕМ)



Chem. Soc. Rev., 2017, 46, 1250--1271

ПРОТОЧНІ РЕАКТОРИ (МУЛЬТІКАТАЛІТИЧНІ РЕАКЦІЇ)

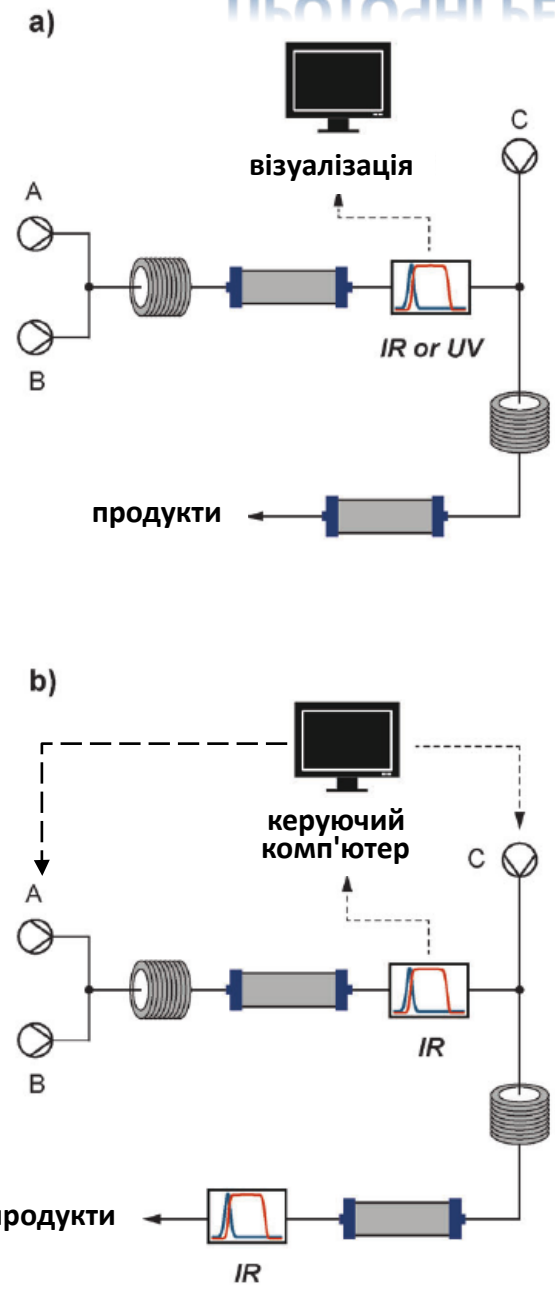
- ✓ Стадійна ефективність
- ✓ Атомна ефективність
- ✓ перевага каталітичним процесам



Стехіометрична реакція з продуктом Р и побічним продуктом Х

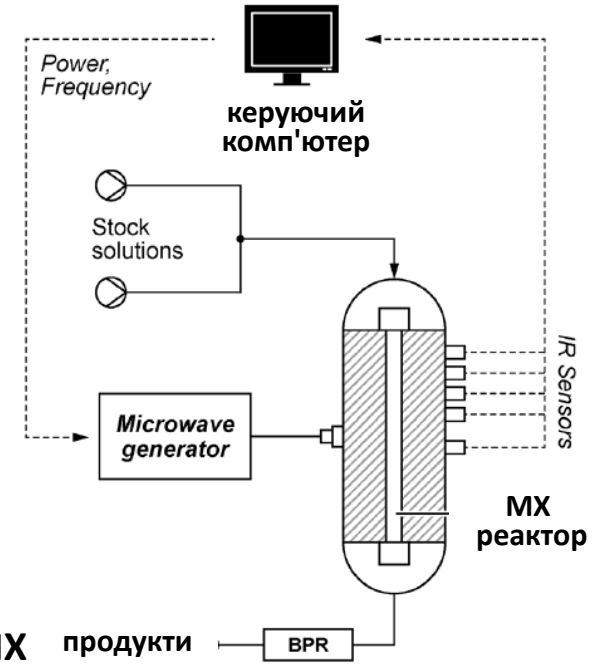
Стехіометрична реакція з високою атомною ефективністю

ПРОТОЧНІ РЕАКТОРИ: MACHINE-ASSISTED SYNTHESIS



Використання контролю перебігу реакцій у реальному часі з ручним керуванням (a) та в автоматичному режимі за допомогою керуючого комп'ютера (b)

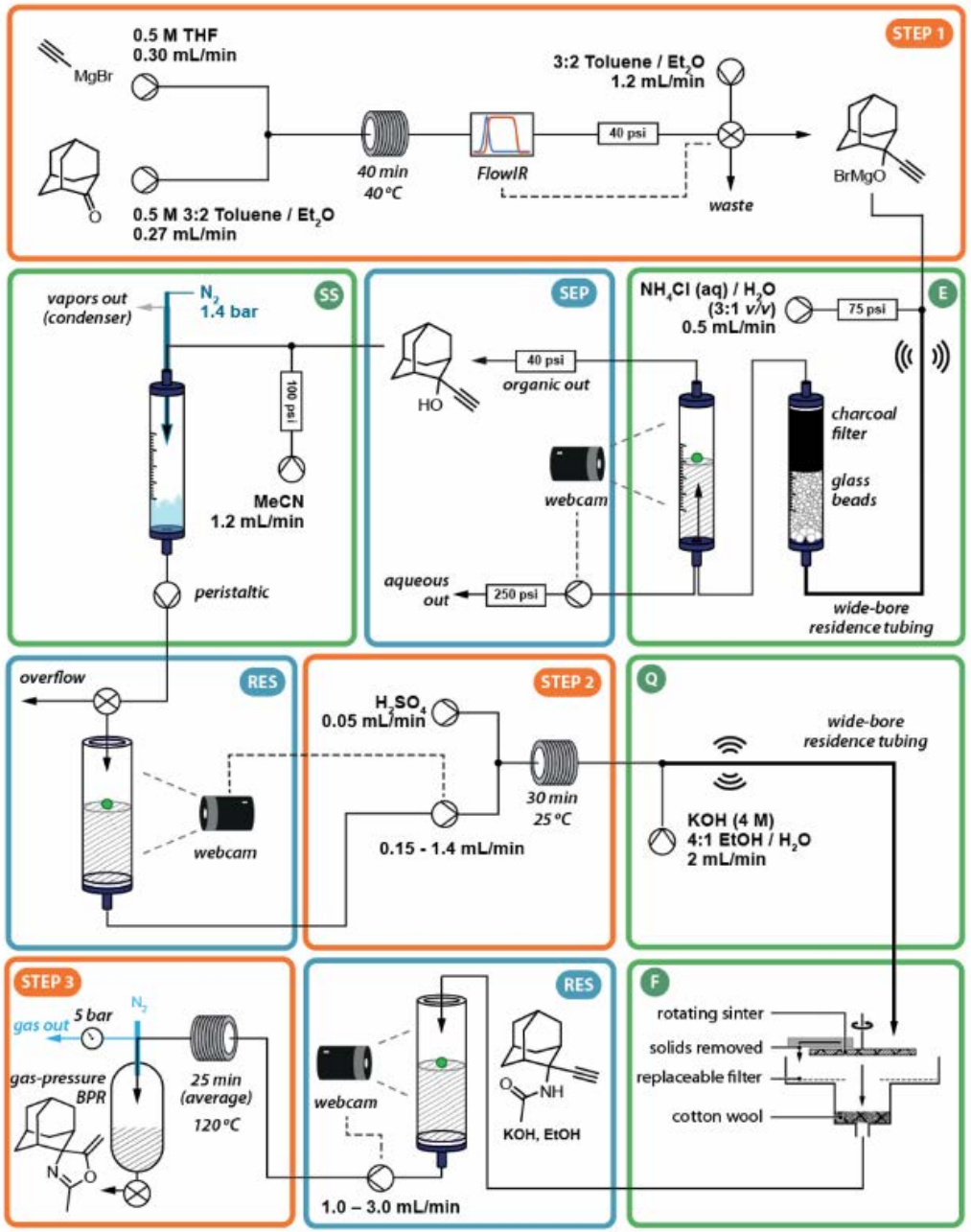
Мініатюрні керуючи системи типу Raspberry Pi (різних поколінь)

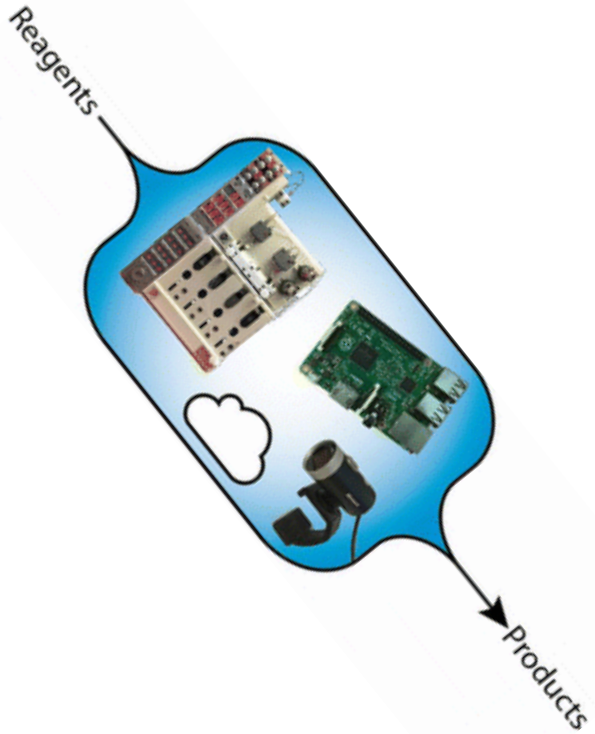


Комп'ютерний контроль МХ реакції шляхом моніторингу даних ІЧ сенсорів

Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 3449

ПРОТОЧНІ РЕАКТОРИ: MACHINE-ASSISTED SYNTHESIS



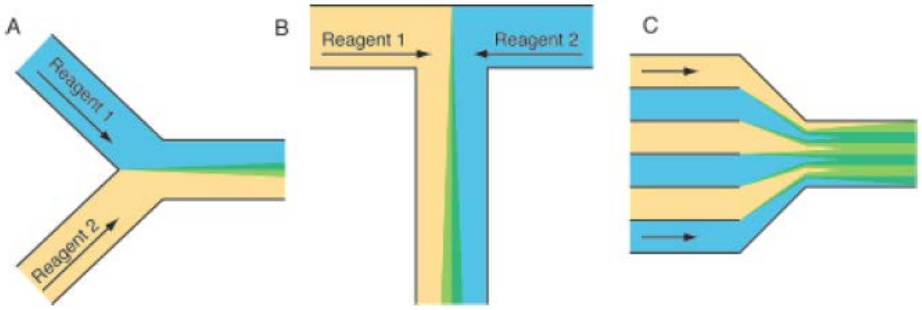


Повністю автоматизована система синтезу з використанням різних варіантів контролю процесів

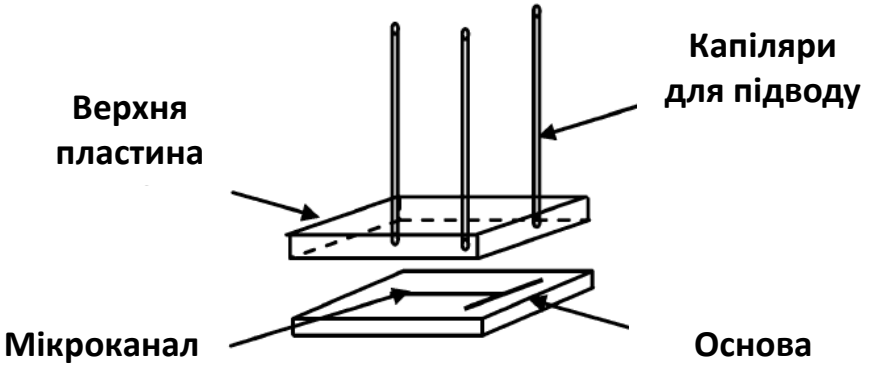
ACS Cent. Sci., 2016, 2, 131-138

МІКРОРЕАКТОРИ

Реакції в мікропотоці проводяться невеликій кількості речовини. Основна частина мікрореактору складається з невеликих за діаметром (10 – 1000 мкм) мікроканалів (капілярів), поєднаних різною геометрією.

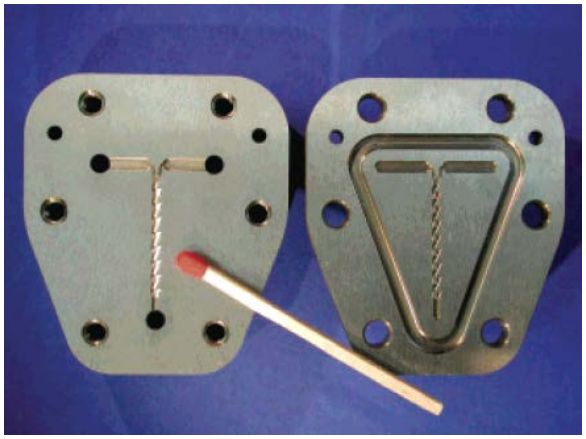


Геометрія мікроканалів: А) Y-подібна; В) Т-подібна; С) мультіламінарний змішувач



Будова мікрореактору під тиском

Змішування компонентів в мікрореакторах відбувається завдяки дифузії у ламінарному потоці, на відміну від реакторів періодичної дії, де спостерігається турбулентний потік.



МІКРОРЕАКТОРИ (КОНТРОЛЬ ПОТОКУ РІДИНИ)

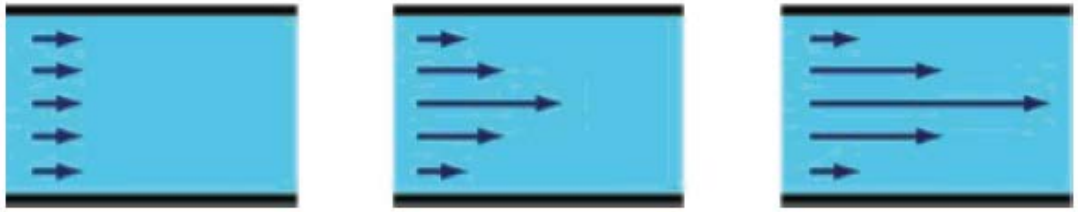
Контроль потоку рідини в мікрореакторі здійснюється двома способами: гідродинамічний и електрокінетичний.

- **гідродинамічний потік (потік, що керується тиском) – рух завдяки різніци тиску на вході та на виході каналу. Зазвичай зайвий тиск створюють на вході за допомогою механічних насосів (мембранний, шприцевий, водокільцевой тощо).**

Переваги – піходить практично для будь-яких реагуючих систем та реакційних середовищ, незалежно від їх природи

Недоліки:

- **не можна використовувати для дуже тонких капілярів;**
- **пульсуючий характер руху рідини;**
- **профіль швидкості потоку має параболічний характер – рідина в центре капіляру рухається швидше, ніж по краях:**

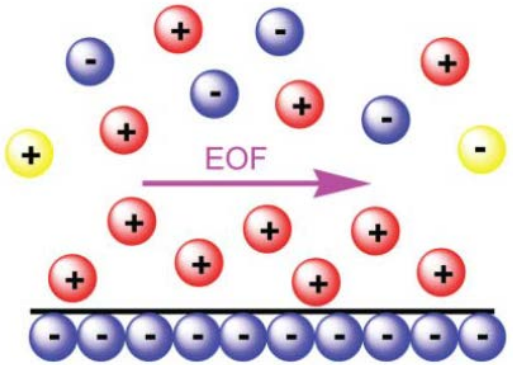


Початок капіляру | Середина капіляру | Кінець капіляру

МІКРОРЕАКТОРИ (КОНТРОЛЬ ПОТОКУ РІДИНИ)

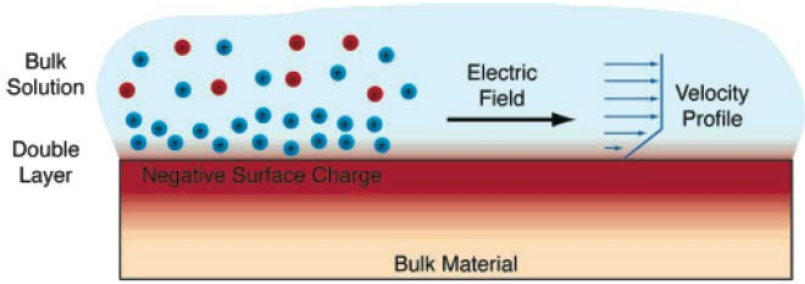
❑ **електрокінетичний потік – виникає завдяки різниці потенціалів на вході і на виході каналу. Має два основних механізми:**

- **електрофоретичний – рух іонів в розчині у напрямку до протилежно зарядженого електроду**
- **електроосмотичний – пов'язаний з подвійним елетричним шаром, що утворюється у внутрішньої поверхні каналу. Іони подвійного шару в середовище рухаються до одного з електродів, захоплюючи з собою рідину в каналі; між краями каналу виникає гідростатичний тиск.**



Переваги:

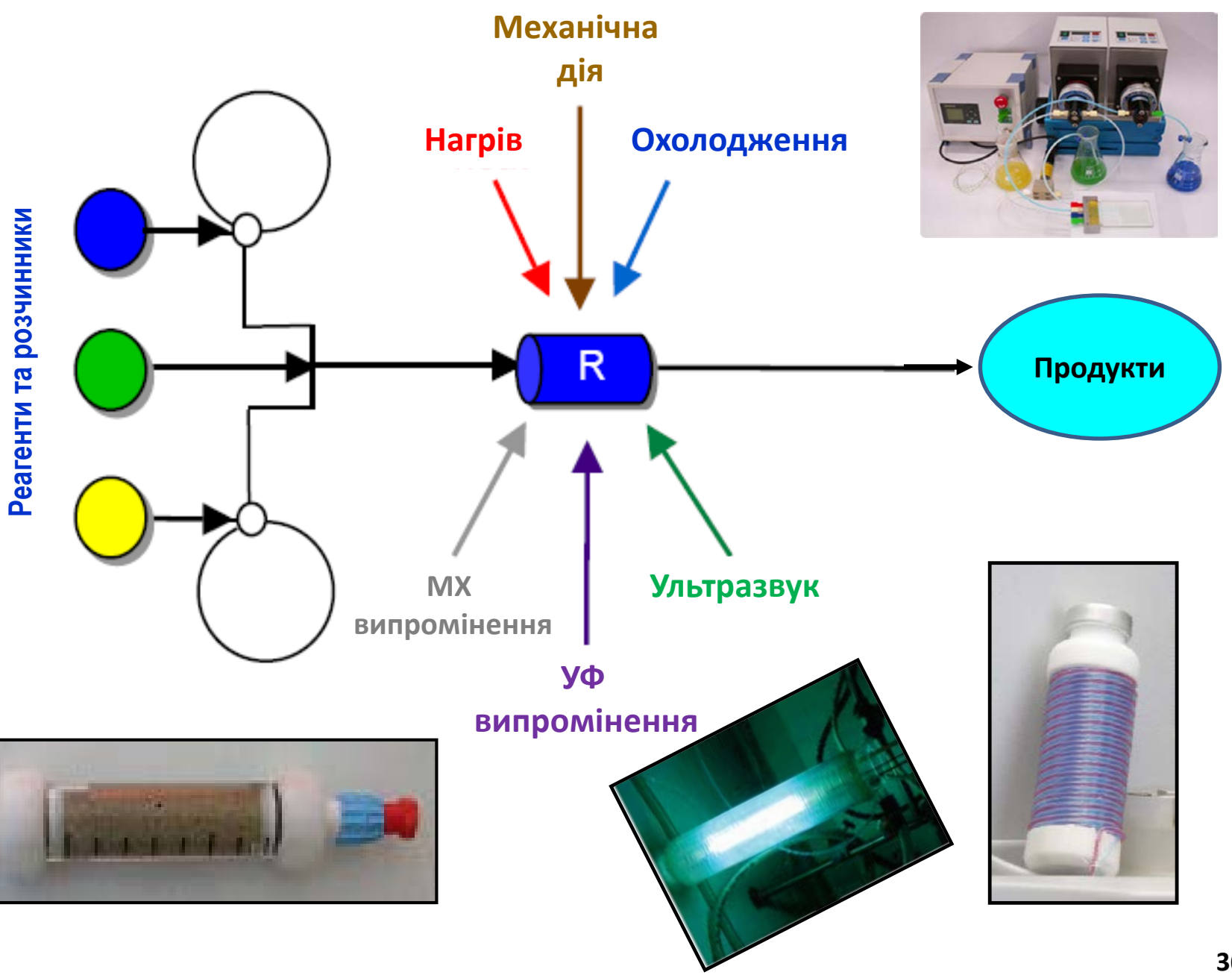
- **швидкість руху потоку лінійно пропорційна прикладеній напрузі, що дозволяє дуже прецизійно його контролювати;**
- **профіль швидкості потоку має практично плаский характер.**



Недоліки:

- **можливість використовувати тільки полярні розчинники (вода, спірти, ацетонитрил, ДМФА, ТГФ тощо)**
- **обмеження щодо матеріалу каналу – скло, кремній, полідиметилсилоксан тощо (для формування подвійного шару)**

МІКРОРЕАКТОРИ ТА ДОДАТКОВІ СПОСОБИ АКТИВАЦІЇ



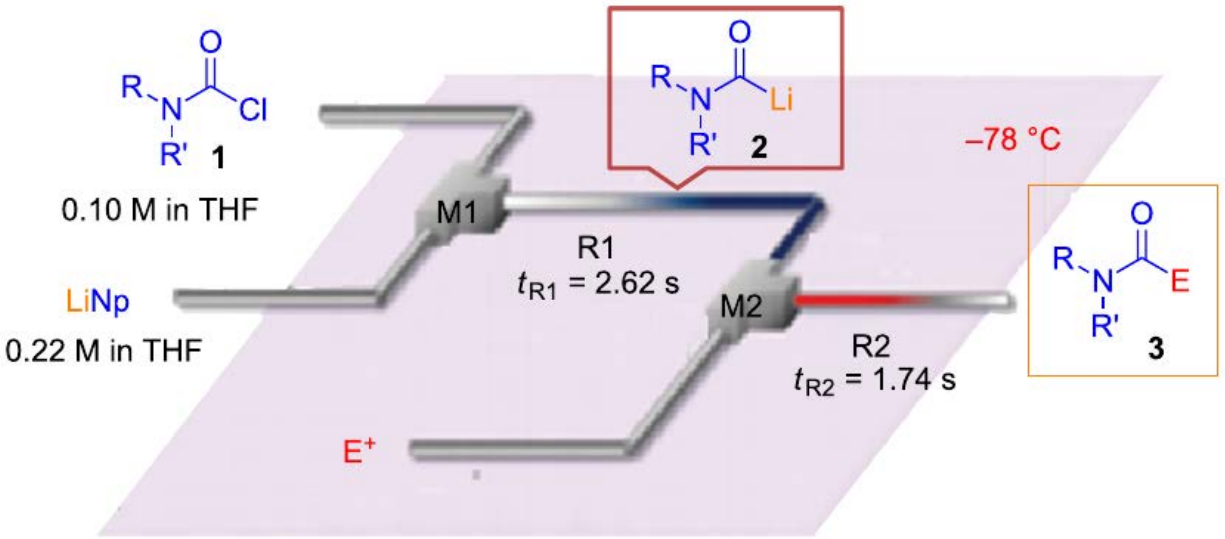
КОМБІНУВАННЯ МІКРОРЕАКТОРІВ ТА ПРОТОЧНОЇ ХІМІЇ

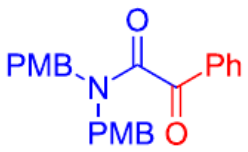
Мікрореакторні технологгії

Проточна хімія (Flow chemistry)

«Зелена» хімія

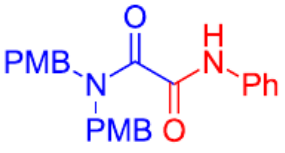
- **Ефективний синтез**
- **Економія ресурсів**
- **Безпека**
- **Екологічність**





72%

52%



77%

Beilstein J. Org. Chem. 2017, 13, 520–542.