

Braun Tibor

■ ELTE, Kémiai Intézet, MTA Könyvtár és Információs Központ | dr.braun.tibor@gmail.com

Enyhén nedves mechanokémiai reakciók

Előszó

Wilhelm Ostwald 1890-ben a kémiai reakciókat energiafelvétel szempontjából termokémiai, fotokémiai, elektrokémiai és mechanokémiai reakciókként csoportosította. Mechanokémiaiainak olyan kémiai reakciókat értenek, amelyek mechanikai energia közvetlen felvételének hatására jöttek létre. E terület nagyot fejlődött az elmúlt évtizedekben az alap kutatásban bekövetkezett előrehaladásnak, valamint számos technológiai eljárás tökéletesítésének köszönhetően. A mechanokémia a szilárdtestfizikára és -kémiaira, a szilárdságtanra, a fizikai kémiai mechanikára, a katalízisre, az anyagtudományra, a geológiára stb. is átnyúlik. Az ilyen reakciók kémiaiájának jelentőségét mutatja, hogy segítségével számos szerves és szervetlen vegyületet hoztak létre szilárd fázisban anélkül, hogy a reakcióban részt vevő komponenseket feloldották volna. [1,2]

Jelen szerző eddig többször foglalkozott mechanokémiával és példaként a következő dolgozatait említené: *Mechanokémia: új lehetőség fullerénvegyületek előállítására; Mechanokémiai szintézisek a fullerénkémiaiban; Vízoldékony fullerén-ciklodextrin és fullerén-kalixarén szupramolekulák képződése mechanokémiai- lag aktivált szilárd-szilárd reakcióval; A folyadékfázisú szerves kémiai szintézistől a szilárd-szilárd szerves mechanokémiáig.* [3–6] A felsorolt dolgozatok részletesen ismertették a mechanokémia történetét, a működéséhez szükséges eszközöket és kellékeket, valamint más általános adatokat, ezért ismétlésüktől itt eltekintünk. Annyit azonban megjegyezzünk, hogy a fentiekben említett dolgozatok mindegyikében száraz mechanokémiai szilárd-szilárd reakciókról volt szó.

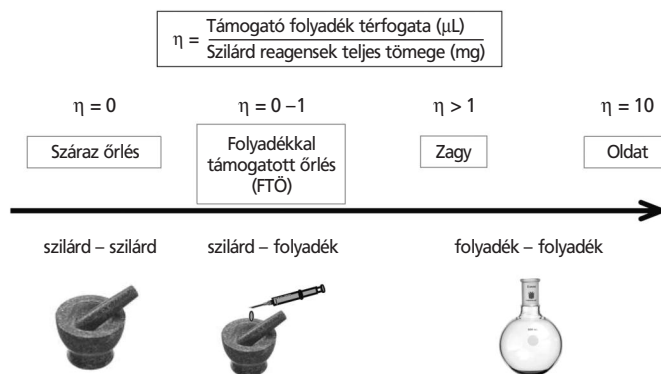
Amivel jelen dolgozatban foglalkozni szeretnénk, az a mechanokémia egyik legutóbbi fejlődésére és a dolgozat címében szereplő „enyhén nedves mechanokémia” bemutatására vonatkozik. A mechanokémiában – ahogy a cím is kiemeli – ez új fejleményt jelent, ugyanis 2002-ig kizárólag száraz szilárd-szilárd vegyületek (vagy zagyok), illetve szilárd-folyadék közötti reakciókkal dolgoztak.

Bevezetés

2002-ben publikálták (két angol és egy japán kutató) azt a különben egyszerű, de addig szokatlan és meglepő lehetőséget, hogy a szilárd-szilárd száraz közegben végzett mechanokémiai reakciókat kis térfogatú folyadék hozzáadásával enyhén nedvessé téve jelentősen megnövelhető a reakciók sebessége. [7,10] Itt még meg kell említenünk, hogy a nedves mechanokémiai reakciók működési mechanizmusára nem térünk ki ebben a dolgozatban, az egy következő cikk tárgyat képezi majd.

Az angol nyelvű szakirodalomban jelen témánkat „Liquid As-

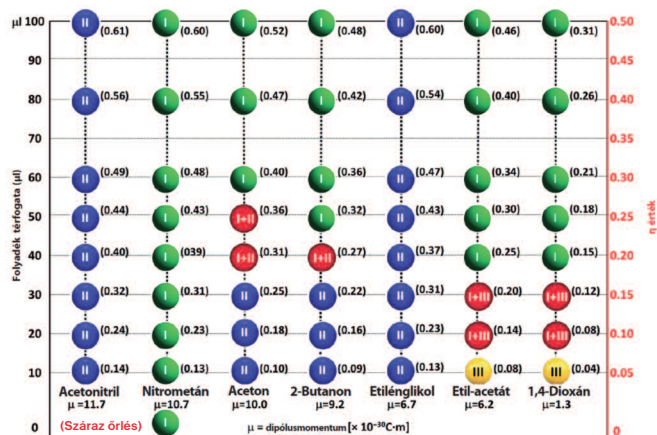
sisted Grinding”-nak* neveztek (akronimként: LAG) el. Említett elnevezésnek még nincs magyar nyelvű megfelelője, ezért itt a szó szerinti fordítást alkalmazzuk, azaz a „folyadékkal támogatott őrlés”-t (akronim: FTÖ) javasoljuk, ami leírja, illetve jellemzi azokat a szilárd-szilárd mechanokémiai reakciókat, amelyekhez nagyon kis térfogatú folyadékot is adagolnak. Persze az „assisted” szót lehetne más magyar szóra is fordítani, például „segített”-re, de a „támogatott” szinonimát találtuk megfelelőbbnek. Az FTÖ számszerűsítésére jelzőszámot is javasoltak (η), amiben a támogató folyadék (μl -ben kifejezett) térfogatát az igénybe vett szilárd vegyületek tömegéhez (mg-ban) viszonyítják. Ez lehetővé teszi a különböző őrlési eljárások, például a száraz őrlési mechanokémia (amikor $\eta = 0$) összehasonlítását az FTÖ-vel ($0 < \eta < 1$). Magasabb η értékek zagyok vagy homogén oldat képzésének felelnek meg (1. ábra). [8,9]



1. ábra. Enyhén nedves mechanokémiai jelzőszámok (η) különböző támogató folyadéktérfogatokkal

Az FTÖ-t eredetileg mechanokémiai egykristályosításhoz használták, és kimutatták, hogy az FTÖ a reakció sebességét jelentősen növelte. [10] Az is kiderült, hogy az FTÖ-reakciók nem függenek szükségszerűen attól, hogy mekkora a reagáló szilárd vegyületek oldhatósága a támogató folyadékokban. [11] Különböző térfogatú és polaritású támogató folyadékok többféle polimorf vegyület képződéséhez vezethetnek FTÖ mechanokémiai reakciókban (2. ábra). [8] Az ábra bemutatja a koffein és az antranilsav mechanokémiai őrlésekor képződött polimorfokat FTÖ-körülmények között. Látható például, hogy különböző térfogatú acetonnitrillel a II. számú polimorf képződik. Nitrometánnal őrlve a képződött polimorf az I-es. Ezzel szemben etil-acetáttal végzett FTÖ hatására a keletkezett polimorf a hozzáadott folyadék tér-

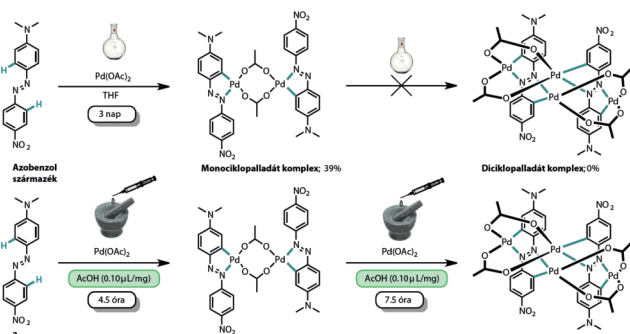
* A szakirodalomban ezt az elnevezést használják a leggyakrabban. Nevezik még: Solvent-Drop Assisted Grindingnek, One-Drop Assisted Grindingnek, Liquid Assisted Mechanochemistrynek is.



2. ábra. Polimorf kokristályok képződése koffein és antranilsav reakciójában (I., II., III. polimorfok) [7]

fogatótól függ. Általában azt találták, hogy kokristályok különböző polimorfjai a hozzáadott folyadék térfogatától és féleségétől függenek. Az FTÖ ezek szerint gyorsíthatja a reakciót, vagy más eredményhez vezethet, mint a mechanokémiai száraz őrlés vagy folyadékfázisban végbemenő oldódás. Különböző eredményekhez lehet jutni az FTÖ feltételeinek módosításával. Ilyen például a hozzáadott támogató folyadék polaritásának vagy térfogatának változtatása.

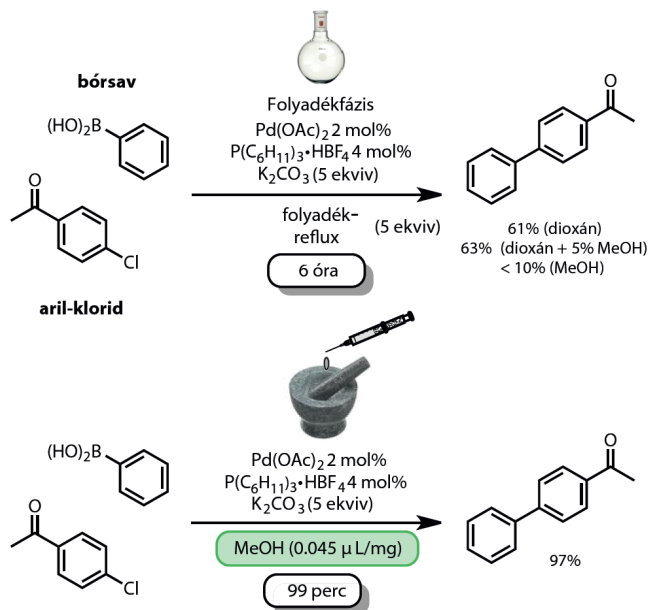
A továbbiakban helyhiány folytán csak két példát mutatunk be FTÖ mechanokémiai reakciókra. Az első a 3. ábrán látható. [11] Ecetsavas palládiumciklust szintetizáltak FTÖ-vel aszimmetrikusan szubsztituált azobenzolból és palládium-acetátból (Pd(OAc)₂).



3. ábra. Palládiumciklusok szintézise [11]

Az FTÖ-reakció, mint látható, 78%-os kitermelést eredményezett 4,5 óra alatt. Folyadékfázisban ez a reakció 3 napot igényelt és jelentősen kisebb volt a kitermelése. További őrlés dicyclopalladátot eredményezett, ami folyadékfázisban nem képződött. A teljes reakcióhoz szükséges rövidebb idő bizonyította, hogy az FTÖ használata új reakcióutakat nyithat olyan szerves fémvegyületek szintéziseihez, amelyek más módszerekkel nem valósíthatók meg.

A második példa az aril-kloridok és bórsav palládiumkatalizált Suzuki–Miyaura kapcsolási reakció (4. ábra) FTÖ-körülmények



4. ábra. Aril-kloridok és bórsavak Suzuki–Miyaura FTÖ-reakciója [12]

között. [12] A folyadékfázisban végzett reakcióval összehasonlítva a mechanokémiai FTÖ nagyobb hozamot mutatott és rövidebb reakcióidőt igényelt. Tetrahydrofuran, dioxán és dimetil-furán hozzáadása FTÖ-támogatott folyadékként nem javított az eredményeken. [13] Viszont protikus oldószerek, például alkoholok/H₂O nagyobb reaktiváshoz vezettek. Ilyen körülmények között alkoholok in situ oxidokat képeznek, amelyek ligandumcserében és bórsavaktiválásban vehetnek részt. Ez okozza az FTÖ használatával elért jobb reaktivitást, illetve nagyobb reakciósebességet.

Utószó

A „nedves” mechanokémia tématerületét, azaz kis folyadéktérfogatokat (az FTÖ-t) csak 2002-ben kezdte alkalmazni a kémia. Ezen a területen (témán) azóta is jelentős kutatás folyik világszerte és egyre reménykeltőbb eredményekre számítanak. [14]

IRODALOM

[1] J. Andersen, J. Mack, Green Chem. (2018) 20, 1435.
 [2] D. Tan, T. Friščić, European J. Org. Chem. (2018) 18.
 [3] Braun Tibor, Magy. Kém. Foly. (1995) 101, 76.
 [4] Braun Tibor, Magy. Kém. Lapja (1999) 54, 57.
 [5] Komatsu Hoichi, Fujiwara Hoichi, Morata Yoshihiro, Braun Tibor, Magy. Kém. Foly. (1999) 105, 383.
 [6] Braun Tibor, Magy. Kém. Lapja (2021) 76, 44.
 [7] D. Hasa, E. Miniussi, W. Jones, Cryst. Growth. Des. (2016) 16, 4582.
 [8] J. L. Do, T. Friščić, ACS Sci. (2017) 3, 13.
 [9] S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm et al., Gen. Soc. Rev. (2012) 41, 413.
 [10] N. Shan, F. Toda, W. Jones, Chem. Commun. (2002) 2372.
 [11] M. Juribašić, K. Užarević, D. Gracina, M. Čurić, Chem. Commun. (2014) 50, 10287.
 [12] Z. J. Jiang, Z. H. Li, J. B. Yu, W. K. Su, J. Org. Chem. (2016) 81, 10049.
 [13] A. F. Littke, G. C. Fu, Angew. Chem., Int. Ed. (1998) 37, 3387.
 [14] Ping Ying, Jingbo Yu, Weike Su, Adv. Synth. Catal. (2021) 363, 1245.

Újabb példa

Réteges kettős hidroxidok (LDH) előállítása nedves mechanokémiai reakcióval (B. A. Barnard, F. J. W. J. Labuschagné: Crystals (2020) 10, 954.)

