

Особенности и возможности микроволновой химии

Бурное развитие естественных наук, опирающееся, прежде всего, на существенное расширение технических возможностей проведения исследований, которое наблюдается в последние десятилетия, а также тесное переплетение достижений химии, физики, биологии и других областей естествознания привели к тому, что во второй половине XX века появились такие новые области химии, как лазерная химия, плазмохимия, фотохимия, химия высоких давлений, механохимия. В последние 20 лет к ним присоединилась и микроволновая химия.

Микроволновая химия возникла на стыке физики и химии. Она включает химические превращения с участием твердых диэлектриков и жидкостей, связанные с использованием энергии микроволнового поля или, как было принято говорить ранее, сверхвысокочастотного поля, то есть СВЧ излучения. Было обнаружено, что микроволновое (МВ) излучение способно в десятки и сотни раз ускорять многие химические реакции, вызывать быстрый объемный нагрев жидких и твердых образцов, эффективно (быстро и полностью) удалять влагу из твердых, в том числе и высокопористых препаратов, модифицировать свойства различных сорбентов.

В современной истории науки и техники микроволновое воздействие прошло необычный путь — от оборонной промышленности, минуя другие отрасли хозяйства, в бытовую технику, лишь затем — в науку и промышленность. В 1946 году доктор Перси Спенсер, работающий в области создания радарных установок, случайно заметил, что при включении магнетрона конфета в его кармане расплавилась. Продолжая эксперименты, он обнаружил, что кукурузные зерна вблизи работающего магнетрона быстро превращаются в попкорн, а сырое яйцо взрывается. Он сделал вывод, что эти явления можно использовать для быстрого приготовления пищи, и вскоре была разработана первая микроволновая печь, что в дальнейшем привело к революции в кулинарии и привело к быстрому развитию бытовых микроволновых печей.

Спенсеру принадлежит патент на создание первой микроволновой печи, предназначенной для приготовления пищи. Производство крупногабаритных микроволновок было начато в США в 1949 г. В 1962 г. японская фирма «Sharp» приступила к массовому производству печей бытового назначения. В настоящее время интенсификация под воздействием микроволнового излучения применяется во многих промышленных процессах: сушка пищевых продуктов, сушка и склеивание древесины, производство фарфоровых и фаянсовых изделий, строительство, разработка нефтяных месторождений и т. д.

Если в микроволновой печи можно быстро нагревать пищу, то почему не использовать этот нагрев для проведения химических реакций? Первые работы в данной области появились в 1986 году. В частности, было показано, что гидролиз бензамиды проходит в микроволновой печи гораздо быстрее и с лучшим выходом, чем при обычном нагревании смеси с обратным холодильником. После химика стали использовать бытовые микроволновые печи, модифицируя их для проведения химических процессов.

Понятно, что бытовые микроволновки не предназначены для проведения химических реакций. Отсутствие контроля за такими важными для химика параметрами, как температура и давление реакционной смеси, неоднородность поля, неспособность к ведению химических экспериментов, приводит к невозможности получения результатов, к выбросам, воспламенению растворителей, а то и к взрывам.

Спрос химиков на подходящее микроволновое оборудование не остался без предположений. Производством микроволновых печей, предназначенных для проведения химических реакций, сейчас активно занимаются компании «СЕМ Corporation», США, «Biotage», Швеция, «Anton Paar», Австрия, «Milestone», Италия. Они поставляют на рынок различные модели, широко используемые в современных научных и производственных лабораториях.

По сравнению с бытовыми микроволновыми печами, лабораторные варианты обеспечивают возможность контроля температуры, давления реакционной смеси и мощности используемого излучения, они создают однородное и стабильное поле и обладают системами перемешивания. Это обеспечивает возможность очень равномерного нагревания реакционных смесей. Быстрый нагрев и системы быстрого охлаждения по окончании реакции позволяют контролировать время нагрева, что приводит к получению более воспроизводимых результатов. Большое внимание уделено безопасности оборудования.

Объемный, а не только поверхностный (как это происходит при обычном тепловом воздействии) характер разогрева облучаемых образцов — важная особенность воз-



действия МВ-поля. Если контейнер для образца изготовлен из материала, практически не поглощающего МВ-излучение, то под действием МВ-поля может идти быстрый подъем температуры по всему объему содержащегося в контейнере материала. В результате возникает значительное ускорение различных химических процессов (органические реакции, процессы разложения, спекания). Кроме того, при МВ-облучении водных суспензий твердых материалов (например, при кислотном вскрытии образцов руд и минералов) наблюдается резкое возрастание скорости растворения не только из-за роста температуры, но и за счет усиления конвекционных потоков в растворе, а также действия некоторых других факторов.

Заметное поглощение МВ-излучения наблюдается при облучении многих жидкостей и жидких растворов. Особенно сильное — в случае воды и водных растворов. Взаимодействие МВ-излучения с твердыми образцами может сопровождаться его отражением, поглощением и прохождением через объем образца без ослабления.

Твердые материалы по характеру взаимодействия с МВ-излучением можно разделить на три группы. К первой относятся металлы, гладкая поверхность которых полностью отражает МВ-излучение. При этом металл не нагревается, так как потеря энергии микроволнового излучения в его объеме практически нет. Если же поверхность металла шероховатая, то МВ-излучение способно вызывать на таких поверхностях дуговой разряд.

Ко второй группе принадлежат диэлектрики, пропускающие МВ-излучение через свой объем практически неизменным: плавный кварц, различные стекла, фарфор и фаянс, полиэтилен, полистирол и фторопласты (тефлон и др.).

Наконец, третья группа — диэлектрики, при прохождении через объем которых происходит поглощение МВ-излучения, сопровождающееся, в частности, разогревом образцов. На практике для МВ-нагрева часто используют смеси, содержащие вещества, слабо и сильно поглощающие МВ-излучение. Меняя состав таких смесей, удается регулировать максимальную температуру нагрева смеси и состав образующихся продуктов реакции.

Диапазон длин волн микроволнового излучения лежит между длинами волн инфракрасного света и радиоволнами. Кухонные и промышленные микроволновые печи работают на частоте 2,45 ГГц. Эта частота была выбрана для кухонных печей, как оптимальная по скорости нагрева воды, которой больше всего содержится в продуктах питания и остается неизменной во всех печах, чтобы избежать интерференции с радарными и телекоммуникационными системами.

Микроволновая химия интенсивно развивается за рубежом и слабо представлена в России, а в Сибирском отделении это направление практически отсутствовало. Исследования в СО РАН по использованию микроволнового излучения для интенсификации химических процессов начались в Институте ядерной физики СО РАН, где под руководством д.ф.-м.н. А.В. Аржанникова был разработан СВЧ стенд с прямоточным волноводом. Работа инициировалась и поддерживалась академиком Болдыревым В.В. При исследовании микроволнового воздействия на органические соли никеля и кобальта, а также при микроволновой сушке и спекании некоторых керамик были получены достаточно интересные результаты. При этом отчетливо выявилась необходимость создания или приобретения микроволновых установок, обеспечивающих четкий контроль параметров микроволнового воздействия на реакционные системы.

Ситуация в области микроволновой активации веществ и материалов кардиналь-



но изменилась в последние три года в связи с повышенным финансированием Новосибирского государственного университета за счет средств по национальной программе «Образование». Благодаря этим финансовым поступлениям в НГУ создан научно-образовательный комплекс «Наносистемы и современные материалы» (НОК НСМ), в котором, в частности, формируются условия для проведения исследований по микроволновой активации веществ и материалов. В 2009 году в НОК НГУ подготовлены три рабочих модуля общей площадью более 60 кв. м. и создана лаборатория микроволновых воздействий. В этой лаборатории приобретены и введены в эксплуатацию микроволновые системы фирмы СЕМ (США): «MARS XPRES», «Discover S-Class» с низкотемпературной приставкой «Cool Mate», системы «Exploger-48» и «Voyager Stop Flow». Кроме того, Институт ядерной физики разработал и изготовил уникальную станцию резонаторного СВЧ нагрева, не имеющую аналогов в России и за рубежом. Следует отметить, что микроволновое оборудование научно-образовательного комплекса НГУ уникально не только для Сибирского отделения, но и для Российской Федерации.

Система микроволновой прободности (СМП) MARS XPRES предназначена для экстракции, минерализации, разложения, гидролиза или выпаривания широкого спектра материалов в лабораторных условиях с целью быстрой подготовки проб к измерениям спектрометрическими, хроматографическими и другими аналитическими методами. Данная микроволновая система может быть успешно использована для процессов параллельного синтеза в органической и неорганической химии.

Микроволновая система для химического синтеза «Discover S-Class» ориентирована на решение задач эффективного химического синтеза и обеспечивает полный контроль давления и температуры в ходе проведения исследований. Дополнительное преимущество данной системы — возможность использования стандартных химических емкостей (реакторов) объемом до 125 мл.

Одновременный контроль температуры и давления, возможность точно воспроизвести условия микроволновой реакции при последующих экспериментах обеспечивает высокую воспроизводимость полученных результатов. Наличие в комплекте оборудования низкотемпературной приставки «Cool Mate» обеспечивает уникальную возможность исследования процессов при температурах до — 80°C с использованием специального температурного датчика внутри исследуемой реакционной системы.

Автоматизированная микроволновая система «Exploger» для химического синтеза предназначена для автоматизации синтеза и повышения производительности. «Exploger» объединяет в одно целое реакционный модуль «Discover» и модуль автоматической загрузки и выгрузки образцов. Дополнительно имеется цифровая видеокamera для визуального контроля и видеозаписи хода реакции.

Проточная микроволновая система «Voyager SF» для химического синтеза — компактная проточная система на базе реакционного модуля Discover и модуля автоматического перемещения реагентов для быстрого получения от миллиграммов до килограмма химических соединений и масштабирования процесса. Методы, разработанные для систем «Discover» или «Exploger», можно непосредственно перенести на систему «Voyager», что позволяет проводить масштабирование процесса без длительной трудоемкой оптимизации.

Микроволновые системы химического синтеза ориентированы на проведение реакций с химическими системами, обладающими высокими значениями тангенсов по-

терь, то есть с активно поглощающими материалами. Однако существует широкий круг веществ и материалов, для которых нагрев с использованием лабораторных микроволновых установок не является эффективным.

Для нагрева материалов с низкой эффективностью микроволнового поглощения в Институте ядерной физики СО РАН была разработана и изготовлена станция резонаторного СВЧ нагрева, которая обеспечивает нагрев образцов до 1500°C при регулируемой мощности СВЧ излучения от 0,5 до 6 кВт.

К настоящему времени уже начаты работы по использованию микроволнового оборудования для интенсификации химических процессов по нескольким направлениям, представляющим интерес для институтов Сибирского отделения — НИОХ СО РАН и ИНХ СО РАН. Это в первую очередь микроволновой синтез новых веществ и материалов (органических, неорганических и координационных), получение наноструктурированных углеродных материалов, получение наноразмерных металлических частиц на пористых носителях. Важное направление деятельности лаборатории — разработка эффективных и экологически чистых методов синтеза и экстракции, перспективных для фармации биологически активных соединений с использованием микроволновой активации.

При проведении исследований по микроволновой активации процессов синтеза ряда органических и координационных соединений показано, что время синтеза сокращается почти на два порядка, а выход продуктов значительно увеличивается по сравнению с традиционными способами нагрева. Совершенно необычным оказалось поведение воды — в условиях микроволновой активации органические соединения начинают растворяться в воде, и органический растворитель в синтезе можно заменить на воду!

Нами установлено, что получение наноструктурированного углерода при микроволновом воздействии на интеркалированные соединения фторированного графита происходит при температурах на 100—200 градусов ниже, чем при обычном термическом нагреве. Наличие видеокамеры в используемой микроволновой системе позволило зарегистрировать образование периодического коронного разряда на появляющихся углеродных волокнах в процессе микроволнового воздействия.

Весьма важно, что под действием микроволновой активации экстракционные процессы также протекают за короткое время и более эффективно, в качестве экстрагента можно использовать воду. МВ-экстракция успешно применена для выделения биологически активных соединений из природного лекарственного сырья.

При микроволновом синтезе п-ацетотолуидина — замещенного аналога парацетамола, удалось упростить схему синтеза, снизить время реакции в 12 раз и увеличить выход целевого продукта почти в два раза. МВ-синтез активно используется для получения оптически активных соединений, замещенных фуллеренов, аналогов лекарств.

Важное обстоятельство здесь — факт активного использования микроволновых систем химического синтеза студентами Новосибирского университета, что является залогом успешного развития нового для Сибирского отделения направления. Следует отметить, что предварительные результаты по микроволновому воздействию на вещества и материалы ряда институтов СО РАН подтверждают правильность формирования этого направления в Сибирском отделении и его высокую научную и технологическую значимость.

А.Н. Михеев, Н.А. Панкрушина, лаборатория микроволновых воздействий, НОК НГУ «Наносистемы и современные материалы».