Mikrohullámú kémia

Bár a vegyipar és a gyógyszeripar sokat tesz az életkörülmények javításért, „az európai és amerikai polgárok legalább kétharmada negatívan értékelte a vegyipart az ezredfordulón. A negatív megítéléshez elég volt néhány szintetikus termékről kimutatni, hogy a környezetre és/vagy az egészségre káros hatású. Az emberek bizalmatlanná váltak a vegyiparral szemben, ezért a vegyészek igyekeznek megfelelni az új követelményeknek és visszaszerezni a bizalmat. Olyan ipari folyamatok és termékek kifejlesztésére törekednek, amelyek nem károsítják az egészséget, a környezetet. Ennek érdekében alkották meg a „zöld kémia” alapelveit”.

Az alapelvek tudása azonban nem elég. A zöld kémiai eljárások kidolgozása, megvalósítása hosszadalmas munka. Ebben visz fontos szerepet *Keglevich György*, a Műegyetem Szerves Kémia és Technológia Tanszékének tanszékvezető egyetemi tanára, aki egymás után két projektre nyert el támogatást (K83118 és K119202) a szóban forgó témában.

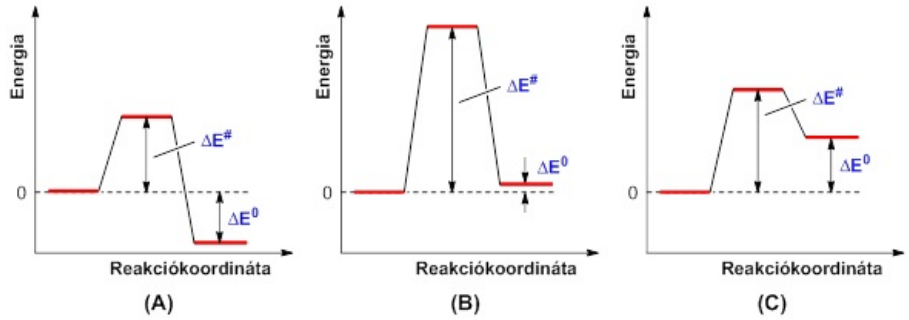
Keglevich professzor csoportja elsősorban a szerves foszforkémiai reakciók megvalósítása során alkalmaz környezetbarát módszereket. A szerves foszforvegyületek megjelennek például a növényvédő szerek, a tenzidek, a katalizátorok és a gyógyszerek előállításában. A korábbi projekt során a zöldebb eljárások érdekében oldószereket, felesleges katalizátorokat hagytak el, vagy új katalizátorokat dolgoztak ki, egyszerűsítették néhány – a gyakorlati élet szempontjából fontos – foszforkémiai reakció körülményeit. Többek között, egy csontritkulás kezelésére szolgáló gyógyszercsalád fejlesztésével is foglalkoztak.

Gazdag eszköztárukban kiemelt szerepet játszik a mikrohullámú technika.

Sohasem felejtem el – *meséli Keglevich professzor* –, hogy a nyolcvanas évek közepén Franciaországban jártam, és bevittek egy laborba, ahol csupa konyhai mikrohullámú sütővel dolgoztak. Mondták, hogy vigyázni kell, nehogy felrobbanjon az ember, mert a sütőkben nincs semmiféle kontroll. Ekkor kezdtem érdeklődni a mikrohullámú kémia iránt. Konyhai mikrohullámú sütőben soha nem folytattunk kísérleteket, inkább beszereztünk néhány professzionális reaktort. Ezekben a legtöbb reakció gyorsabb, hatékonyabb lesz, kevesebb melléktermék keletkezik, mint egyébként. Mi azonban olyan reakciókat kerestünk, amelyek nem játszódnak le a hagyományos melegítés hatására. Ezek közé tartozik például a foszfortartalmú szerves savak észteresítése. A szerves kémiai előadáson is tanítják, hogy míg a karbonsavakat lehet, a szerves foszforsavakat nem lehet alkohollal közvetlenül észteresíteni. Betettük a reaktánsokat a mikrohullámú berendezésbe – és láss csodát: lezajlott a reakció. Két másik típusú reakció, a tioészteresítés és az amidálás már nehezebben ment.

Miért?

A válaszhoz meg kell vizsgálnunk a reakciók energetikai hátterét. Azok a reakciók játszódhatnak le könnyen, amelyek energiafelszabadulással járnak (ezek az exoterm reakciók). Az energiabefektetést igénylő (endoterm) reakciók nehezebben, vagy egyáltalán nem játszódnak le. Másrészt minden reakció „aktiválási állapoton” keresztül megy végbe: olyan, mintha egy kisebb-nagyobb hegyet kellene megmászni.



Szerves kémiai reakciók tipikus energiaprofiljai (a reakciókoordináta a reakció előrehaladását jelzi)

Az ábrán bemutatott (A) esetben viszonylag kicsi az aktiválási energiaigény, és az átalakulás energianyereséggel jár (exoterm). Az ilyen típusú reakciók minden további nélkül lejátszódhatnak, és valójában nincs szükség mikrohullámú aktiválásra. A második esetben (B) nagy az aktiválási energia, és nincs számottevő energianyereség (vagy -veszteség). Ilyenkor lehet hasznos és segíthet a mikrohullámú besugárzás. Endoterm reakció (C) esetén csak részleges átalakulást érhetünk el a mikrohullámmal. A (B) kategóriába tartozik például a szerves foszforsavak észteresítése, a (C)-be pedig az amidálása.

Éppen ennek a megértésén dolgozunk. A mikrohullámok hatását sokan egyfajta „fekete mágiaként” fogták fel korábban. Egy másik tábor valamiféle termikus hatást tételezett fel. Mi is így gondoljuk. Amikor mikrohullámmal sugárzunk be valamit (a mikrót használjuk), akkor a molekulák periodikusan változó elektromágneses térbe kerülnek, és a dipólus molekulák (például ételek esetében a hús fehérje- vagy a burgonya szénhidrát-molekulái) elkezdenek oszcillálni – minél polárisabbak, annál inkább felveszik az elektromágneses tér változásának a ritmusát. Az ide-oda mozgó molekulák kissé elcsúszhatnak egymáson, és ez a súrlódás vezet a melegedéshez. Ez a folyamat nem minden szegmensben játszódik le ugyanúgy. Van, ahol csak néhány fokkal lesz melegebb, mint máshol, de lesznek olyan gócpontok is, ahol nagyobb lokális túlmelegedés következik be: itt az átlagos hőmérsékletnél akár 50 °C-kal melegebb „nanoszegmens” is kialakulhat. A mikrohullámú melegítés nagyon kíméletes, mert egy statisztikus eloszlás szerint mindig máshol jelentkezik. Végül is a túlmelegedés segíti elő az aktiválási energia leküzdését. A továbbiakban a lokális túlmelegedés

eloszlását próbáljuk meg modellezni.

Azt is fontosnak tartjuk, hogy katalizátorrendszereket váltsunk ki vagy egyszerűsítsünk a mikrohullámú sugárzással. A zöldkémia 12 alapelve között szerepel, hogy előnyben részesítjük a katalitikus reakciókat. Nézzük például a fázistranszfer katalízist. A heterogén fázisú reakciók például kvaterner ammóniumsókkal katalizálhatók. A fázistranszfer katalizátor a két fázis között mozog, és szállítja a reaktánst. Azt találtuk, hogy a fázistranszfer katalizátor elhagyható, ha a szilárd–folyadék fázisú rendszert mikrohullámmal sugározzuk be; ugyanis a mikrohullám elősegíti a fázisok közötti átmenetet. A fázistranszfer katalizátorokat a gyógyszer- és a műanyagiparban is használják, de a mikrohullámú besugárzás ipari alkalmazása napjainkban még nem egyszerű.

A mikrohullámmal más katalizátorokat, sőt oldószereket is kiválthatunk, mert a mikrohullámú reakciók olvadékban is lejátszódhatnak; a reaktorok akár 220 °C-on is üzemelhetnek.

Mi gátolja a mikrohullámú technika ipari alkalmazását?

A mikrohullámú reakciók megvalósításának egyik fő akadálya, hogy nem állhat fémből a reakcióedény. Az „ipari méretű” üveg veszélyes, mert eltörhet, de a nagy volumenű mikrohullámú besugárzás sem könnyű. Ezért az iparban nem jön szóba szakaszos eljárás. Marad a folytonos megvalósítás. Már két ilyen reaktorunk is van. A megvalósítás elve az áramlásos kémiához hasonló. Ott a reakció kapillárisokban folyik, hogy elkerüljék a robbanást. Akár több ezer kapillárist helyeznek el egymás mellett, és sok kicsi sokra megy: megnő a kapacitás. Ha a mikrohullámú reaktorban vékony párhuzamos csövekben folyik a reakció, az eljárás már ipari méretben is működhet. Az alkalmas reakciók megkeresése megint komoly kihívás, mert például nem tömődhet el a cső, nem lehet viszkózus az anyag. De fejlődnek a berendezések, és a most induló projektben, amelynek a mikrohullámú technika alkalmazása áll a középpontjában, már egy új reaktor beszerzését is tervezzük, másrészt magunk is fejlesztjük a készülékeinket.

2016. december