

MIKROTALASNI IZVORI U FIZIČKOHEMIJSKIM LABORATORIJAMA

Uvod

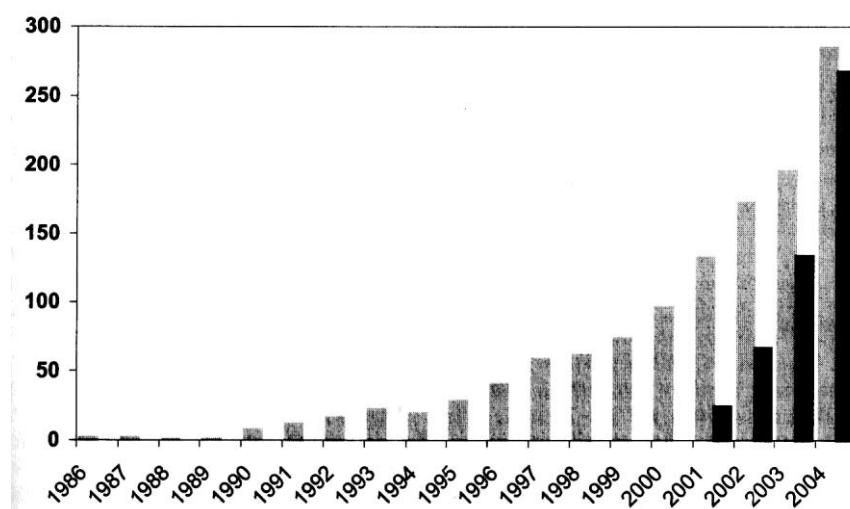
– Razvoj mikrotalsne tehnologije je započeo tokom drugog svetskog rata usavršavanjem izvora zračenja na radarskim postrojenjima.

– Potencijalna primena za zagrevanje otkrivena je slučajno.

– Usavršavanjem magnetronskih izvora mikrotalanog zračenja počela šira laboratorijska primena (i primena u domaćinstvu)

- Osnovne prednosti:
- homogeno zagrevanje reakcione smeše,
- izuzetno velika energija prenesena u jedinici vremena (efikasno zagrevanje),
- poboljšavanje reakcionog prinosa
- mogućnost velikog ubrzavanja procesa
- sinteza bez korišćenja velikih količina rastvarača

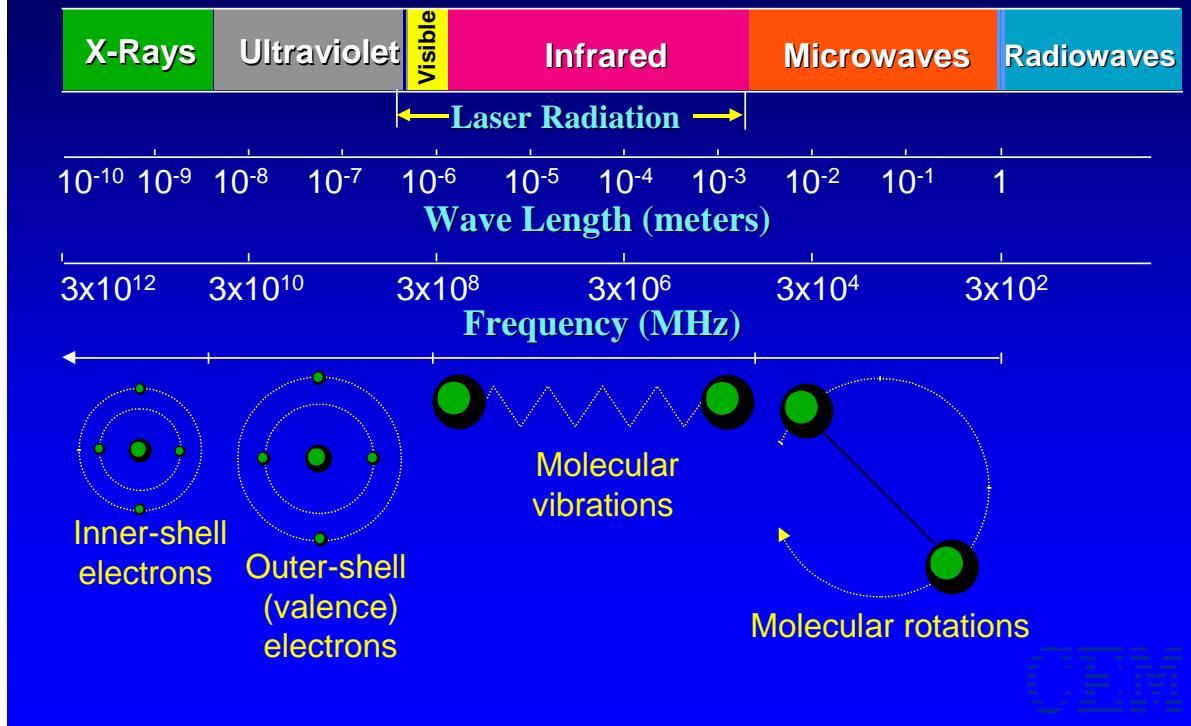
Mikrotalasna sinteza postaje sve popularnija u laboratorijama



Sivom bojom predstavljeni su radovi iz oblasti Mikrotalano potpomognute organske sinteze **MAOS** (microwave–assisted–organic synthesis). Crnom bojom predstavljeni su radovi izvedeni sa opremom u specijalno dizajniranim mikrotalasnim reaktorima.

Oblast mikrotalasa u spektru elektromagnetskog zračenja

Electromagnetic Spectrum

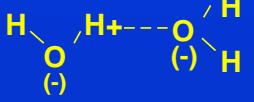


– Za tehničke primene koristi se oblast mikrotalasa talsnih duzina od 1cm-1m. Oblast 1-25cm se koristi za **radarsku emisiju**, Preostali deo oblasti se koristi u **telekomunikacijama**.

– Za mikrotalasne reaktore se koristi zračenje od **2.45 GHz** ($\lambda=12.25\text{cm}$)

-Mehanizam zagrevanja reakcione smeše nije povezan sa direktnim pobudjivanjem kvantnih energetskih nivoa što se vidi iz sledeće tabele.

Microwave Energy Versus Other Electromagnetic Energy

Radiation Type	Typical Frequency (MHz)	Quantum Energy (ev)	Chemical Bond Type	Chemical Bond Energy (ev)
Gamma Rays	3.0×10^{14}	1.24×10^6	H-OH	5.2
X-Rays	3.0×10^{13}	1.24×10^5	H-CH ₃	4.5
Ultraviolet	1.0×10^9	4.1	H-NHCH ₃	4.0
Visible Light	6.0×10^8	2.5	H ₃ C-CH ₃	3.8
Infrared Light	3.0×10^6	0.012	PhCH ₂ -COOH	2.4
Microwaves	2450	0.0016		0.21
Radio	1	4×10^{-9}		

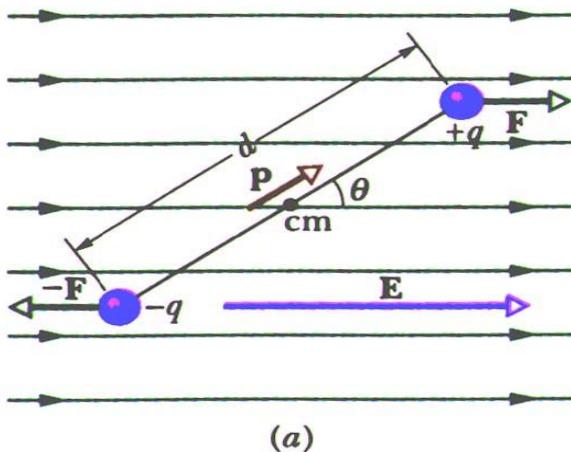


Mikrotalsano zagrevanje se objašnjava klasičnom fizikom preko tri mehanizma odnosno tri efekta koje MW zračenje ima na dipole, jone i medjufaznu granicu:

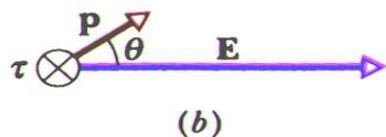
1. **dipolarni efekat** – kretanje dipola u električnom polju
2. **konduktioni efekat** – kretanje jona u električnom polju-
3. **medjufazna promena polarizacije**

dipolarni efekat

– Permanentni dipoli nastoje da se orijentišu u spoljašnjem električnom polju.



p-dipol, F-sila koja deluje na nanelektrisanje, d-dužina dipola, q-nanelektrisanja koja formiraju dipol, E-elektricno polje, cm-centar mase



– Momenat sile koji deluje na dipol u polju je:

$$\begin{aligned}\tau &= F \frac{d}{2} \sin \theta + F \frac{d}{2} \sin \theta = F d \sin \theta = (qE)(p/q) \sin \theta = \\ &= pE \sin \theta\end{aligned}$$

$$\text{U vektorskom obliku: } \tau = p \times E$$

(momenat je ozitivan ako se obrtanje vrši u smeru suprotnom od kazaljke na satu i obrnuto. Pošto se u prikazanom primeru rotacija vrši u smeru kazaljke onda je momenat negativan : $\tau = -pE \sin \theta$)

– Potencijalna energija dipola u električnom polju – negativna vrednost rada koji koji se pređa dipolu od strane polja kad se on zarođira za određeni ugao. Za nulu energije se dogovorno uzima energija pri uglu 90^0 .

$$U = -W = - \int_{90}^{\theta} \tau d\theta = -pE \cos \theta$$

- **dipol može da ima veliku energiju ako je polje u kojem se kreće jako.**

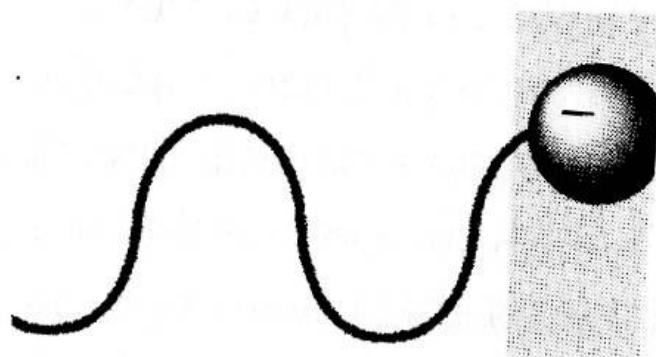
–Prenos energije dipolarnim efektom: U vodi (i drugim dipolarnim tečnostima) je kretanje dipola donekle ograničeno zbog postojanja vodoničnih veza (medjumolekulske sila).

Mehanizam disipacije energije-**mikroskopski pristup:** kontinuirano kidanje i fromiranje slabih vodoničnih veza (ili drugih slabih veza u nevodenim sredinama).



konduktioni efekat

U polju se kreću i joni. Solvatni motac oko jona takodje pravi vodonicne (ili druge slabe medjumolekulske veze u nevodenim rastvorima). Kontinuirno kidanje i reformiranje ovih veza dovodi do disipacije MT energije u toplotu-**mikroskopski pristup.**



I dipolarni i konduktioni mehanizam zagrevanja mogu se mikroskopski posmatrati kao rezultat trenja medju cesticama izazvanog postojanjem slabih medju molekulskih veza.

-**Makroskopski pogled** na disipaciju toplote: kašnjenje polarizacije u uzorku u odnosu na E-polje. (gasovi se veoma slabo zagrevaju u MT polju)

Podela supstanci prema načinu interakcije sa MT zračenjem

- Supstance koje apsorbuju mikrotalase (jednim od dva pomenuta mehanizma) mogu se brzo zagrejati u MT polju
- Supstance kao teflon, staklo, kvarc su propusne za MT – ne greju se
- Masivni metalni delovi reflektuju MT - ne zagrevaju se

Medjufazna promena polarizacije

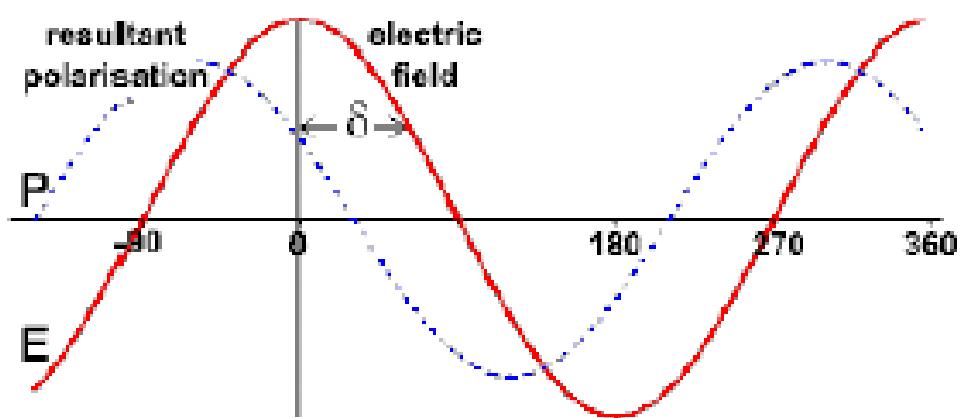
Kombinacija sitnih metalnih čestica (koje reflektuju zračenje) i sumpora (koji ne apsorbuje) može kreirati smešu koja jako apsorbuje. (Objašnjajte)

KVANTIFIKOVANJE EFEKTA APSORPCIJE MIKROTALASA

-za postojanje mikrotalasnog zagrevanja neophorno je kašnjenje polarizacije P (razdvajanje nanelektrisanja u polju) u odnosu na primenjeno E-polje.

$$E = E_{\max} \cos(\omega t)$$

$$P = P_{\max} \cos(\omega t - \delta)$$



$$I = \frac{dP}{dt} = -\omega P_{\max} \sin(\omega t - \delta)$$

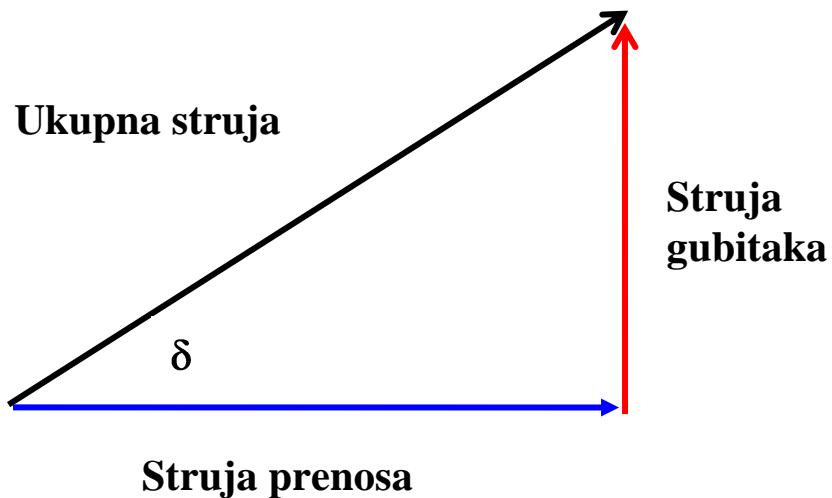
Snaga (W u watima) oslobođena u vidu toplote je srednja vrednost IE:

$$W = \frac{1}{T} \int_0^T EIdt = -\omega \frac{1}{T} E_{\max} P_{\max} \int_0^T \cos(\omega t) \sin(\omega t - \delta) dt \\ = 0.5 \omega P_{\max} E_{\max} \sin(\delta)$$

– Transformacija MT-energije u toplotu je moguća samo ako postoji kašnjenje u fazi izmedju struje i napona.

- jako male frekvence polja- $W=0$ (objašnjenje)
- jako visoke frekvence polja- $W=0$ (objašnjenje)
- U gasu (nema medjumolekulske sila) nema kašnjenja u fazi $\Rightarrow W=0$

– **Alternativna interpretacija disipacije topote** : samo deo ukupne struje kroz uzorak se troši na prenos nanelektrisanja i orijentaciju dipola a deo je izgubljen u vidu topote pa se ukupna struja može razložiti na **struju prenosa** (charging current) i **struju gubitaka** (current loss) sa faznom razlikom δ :



Pored fazne razlike izmedju struje gubitaka i struje prenosa (struje i napona) apsorpcija MT se izražava i odnosom faktora gubitaka L_f (loss factor) i relativnom dielektričnom konstantom ϵ_r . Njihova veza sa faznom razlikom može da se dobije preko razmatranja kompleksnih veličina:

$$E = E_{\max} e^{-i\omega t}, \quad P = \epsilon_r^* \epsilon_0 E$$

ε_r^* -kompleksna relativna dielektrična konstanta

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_r - iL_f$$

ε_r - ‘obična’ realna dielektrična konstanta.

(Često se kompleksna dielektrična konstanta piše i u obliku

$$\varepsilon_r^* = \bar{\varepsilon} - i\bar{\varepsilon}''$$

Realni deo kompoleksne polarizacije daje traženu vezu.

$$P = E_{\max} \varepsilon_0 (\varepsilon_r - iL_f) [\cos(\omega t) - i \sin(\omega t)]$$

$$\text{Re}(P) = E_{\max} \varepsilon_0 [\varepsilon_r \cos(\omega t) - L_f \sin(\omega t)]$$

Uz smene: $\varepsilon_r = \cos \delta$ $L_f = \sin \delta$; $\tan \delta = \frac{L_f}{\varepsilon_r}$

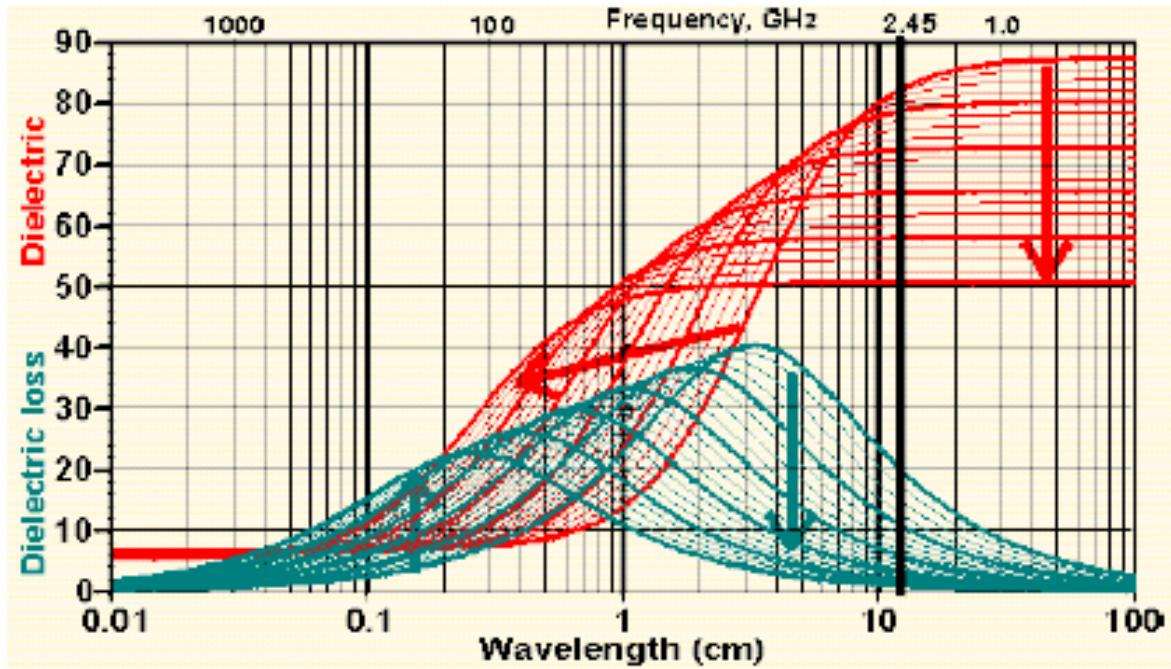
dobija se već poznati izraz za (realnu) polarizaciju $P = P_{\max} \cos(\omega t - \delta)$, odnosno, važna veza izmedju fazne razlike δ i karakteristika sistema L_f .

-Za dobru apsorpciju mikrotalasa nije važna samo dielektrična konstanta već i L_f (L_f/ε_r), odnosno $\tan \delta$.

Dielectric constant (ϵ'), tan δ , and dielectric loss (ϵ'') for 30 common solvents (measured at room temperature and 2450 MHz)

Solvent (bp °C)	Dielectric Constant (ϵ')	Solvent	Tan δ	Solvent	Dielectric Loss (ϵ'')
Water (100)	80.4	Ethylene Glycol	1.350	Ethylene Glycol	49.950
Formic Acid (100)	58.5	Ethanol	.941	Formic Acid	42.237
DMSO (189)	45.0	DMSO	.825	DMSO	37.125
DMF (153)	37.7	2-Propanol	.799	Ethanol	22.866
Acetonitrile (82)	37.5	1-Propanol	.757	Methanol	21.483
Ethylene Glycol (197)	37.0	Formic Acid	.722	Nitrobenzene	20.497
Nitromethane (101)	36.0	Methanol	.659	1-Propanol	15.216
Nitrobenzene (202)	34.8	Nitrobenzene	.589	2-Propanol	14.622
Methanol (65)	32.6	1-Butanol	.571	Water	9.889
NMP (215)	32.2	Isobutanol	.522	1-Butanol	9.764
Ethanol (78)	24.3	2-Butanol	.447	NMP	8.855
Acetone (56)	20.7	2-Methoxyethanol	.410	Isobutanol	8.248
1-Propanol (97)	20.1	<i>o</i> -Dichlorobenzene	.280	2-Butanol	7.063
MEK (80)	18.5	NMP	.275	2-Methoxyethanol	6.929
2-Propanol (82)	18.3	Acetic Acid	.174	DMF	6.070
1-Butanol (118)	17.1	DMF	.161	<i>o</i> -Dichlorobenzene	2.772
2-Methoxyethanol (124)	16.9	1,2-Dichloroethane	.127	Acetonitrile	2.325
2-Butanol (100)	15.8	Water	.123	Nitromethane	2.304
Isobutanol (108)	15.8	Chlorobenzene	.101	MEK	1.462
1,2-Dichloroethane (83)	10.4	Chloroform	.091	1,2-Dichloroethane	1.321
<i>o</i> -Dichlorobenzene (180)	9.9	MEK	.079	Acetone	1.118
Dichloromethane (40)	9.1	Nitromethane	.064	Acetic Acid	1.079
THF (66)	7.4	Acetonitrile	.062	Chloroform	0.437
Acetic Acid (113)	6.2	Ethyl Acetate	.059	Dichloromethane	0.382
Ethyl Acetate (77)	6.0	Acetone	.054	Ethyl Acetate	0.354
Chloroform (61)	4.8	THF	.047	THF	0.348
Chlorobenzene (132)	2.6	Dichloromethane	.042	Chlorobenzene	0.263
<i>o</i> -Xylene (144)	2.6	Toluene	.040	Toluene	0.096
Toluene (111)	2.4	Hexane	.020	<i>o</i> -Xylene	0.047
Hexane (69)	1.9	<i>o</i> -Xylene	.018	Hexane	0.038

- I realni i kompleksni deo dielektrične konstante se menjaju sa frekvencijom polja:



Realna dielektrična konstanta i dielektrični gubici za čistu vodu u funkciji frekvencije polja. Strelice pokazuju uticaj povećanja temperature u intervalu 0-100°C.

- Iako je apsorpcija mikrotalasa najveća u oblasti oko 10 GHz svi komercijalni reaktori uredjaji rade na 2.45 GHz ???

U ovoj oblasti povećanje temperature smanjuje i L_r i ϵ .

- ***Povećanje temperature slabih vodoničnih veza medju molekulima što ima višestruke efekte:***

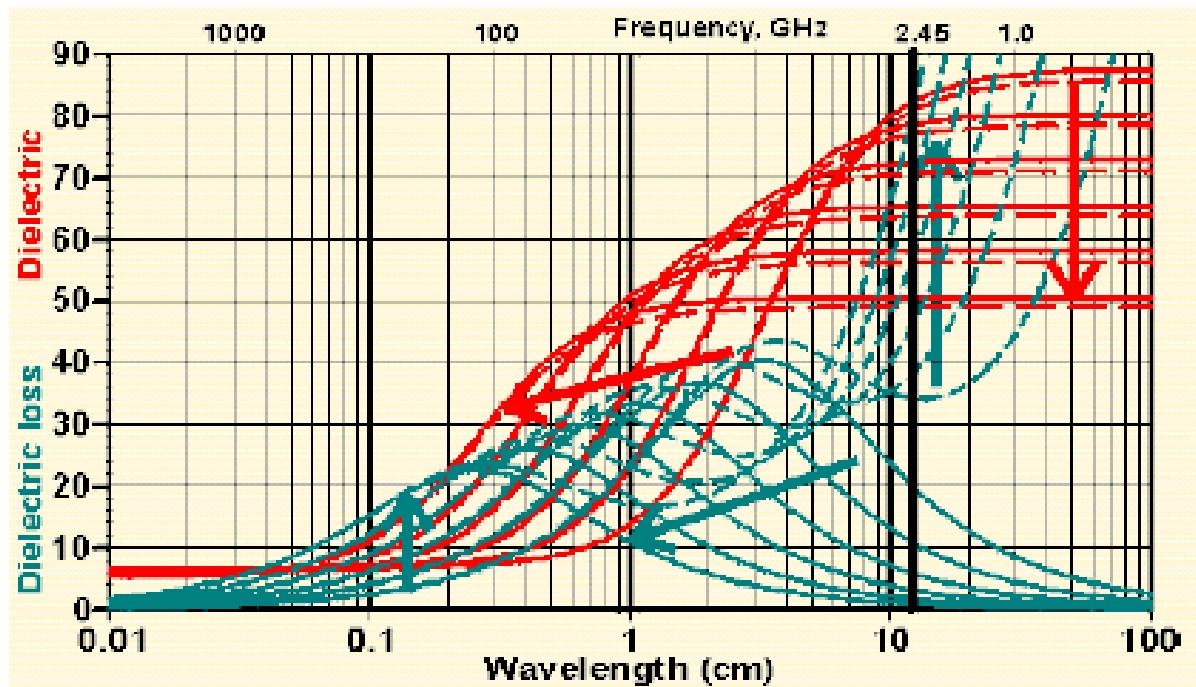
1. Slabije veze omogućuju oscilovanje dipola i na višim frekvecama – maksimumi apsorpcije se pomjeraju ka višim frekvencama
2. Olakšano kretanje dipola smanjuje faznu razliku izmedju polarizacije i polja-manje trenje medju molekulima smanjuje apsorpciju MT

- ***Uticaj temperature na niskim i visokim frekvencijama:***

-Na nižim frekvencijama fazna razlika izmedju polarizacije i polja je već dovoljno velika i olakšano kretanje dipola (podizanjem temperature) kvari optimalne uslove za apsorpciju

-Na visokim frekvencijama uticaj temperature je obrnut: dipoli se generalno vrlo slabo kreću –mala polarizacija. Svako olakšavanje kretanja (podizanjem temperature) povećava apsorpciju

- Prisustvo elektrolita u vodi značajno menja apsorpciju MT zračenja. Apsorpcija kondukcionim efektom može da predstavlja primarni doprinos



puna linija: Dielektrična konstanta i koeficijent gubitaka čiste vode
isprekidana linija : Dielektrična konstanta i koeficijent gubitaka razblaženog rastvora (10 ppt) NaCl

Na nižim frekvencama, joni se povećavanjem temperature lakše kreću u spoljašnjem polju pa je apsorpcija kondukcionim efektom izraženija na višim T (za razliku od apsorpcije čiste vode).

Na visokom frekvencama joni teže prate promene spoljašnjeg polja pa je apsorpcija mala ali se povećava sa povećanjem temperature .

MIKROTALASNI EFEKTI

–Brzine procesa u mikrotalsnom polju mogu biti i do hiljadu puta veće od brzina u standardno grejanim sudovima (Uljana i vodena kupatila).

–Razlog ovakvih promena nije lako objasniti ali se generalno može opisati sa tri moguća efekta (ili njihovom kombinacijom):

1. Termalni,
2. Specifični,
3. Netermalni.

1 **Termalni efekti** –svode se na dostizanje visokih temperatura u vrlo kratkom vremenu.

Primer:

Podrazumevajući 100% konverziju mikrotalasne u topotnu energiju, mikrotalasni sistem od 300W isporučuje:

$$W=300 \text{ J/s}$$

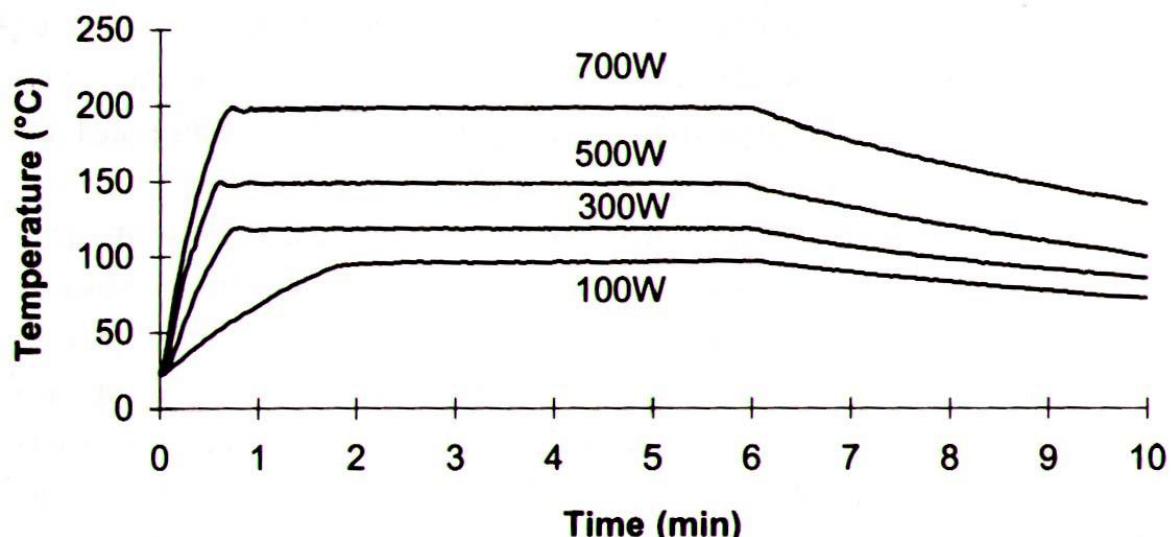
Ukoliko se ispituje reakcija neke tipične komponente farmaceutske industrije ($M=300 \text{ g/mol}$, $E_a=200 \text{ kJ/mol}$) u količini od 30 mg, potrebna energija za konverziju ove susptance u datom procesu je:

$$\frac{0.03g}{300g/mol} \cdot 200 \text{ kJ/mol} = 20J$$

Kod striktno termalnih efekata **ne menjaju se parametri Arenijusove jednačine:**

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Ubrzanje procesa se postiže na osnovu bržeg postizanja visokih temperatura.



Temperaturski profil pri zagrevanju 30 ml *1-metil-2-pirolidona* (tan $\delta=0.275$, $T_B=202^0\text{C}$) u otvorenom sudu tokom 6 minuta. Prikazana snaga je maksimalna zadata snaga koja se pri dostizanju željene temperature automatski smanjuje (preko komunikacije sa senzorom temperature) da bi održala konstantnu temperaturu.

– Ovim mehanizmom (termalnim) bi se mogla očekivati ista brzina reakcije koja bi se sprovodila i u Sokstletovom apartu na tački ključanja rastvarača. (u praksi ovo ne mora biti slučaj i spada u specijalne MT efekte)

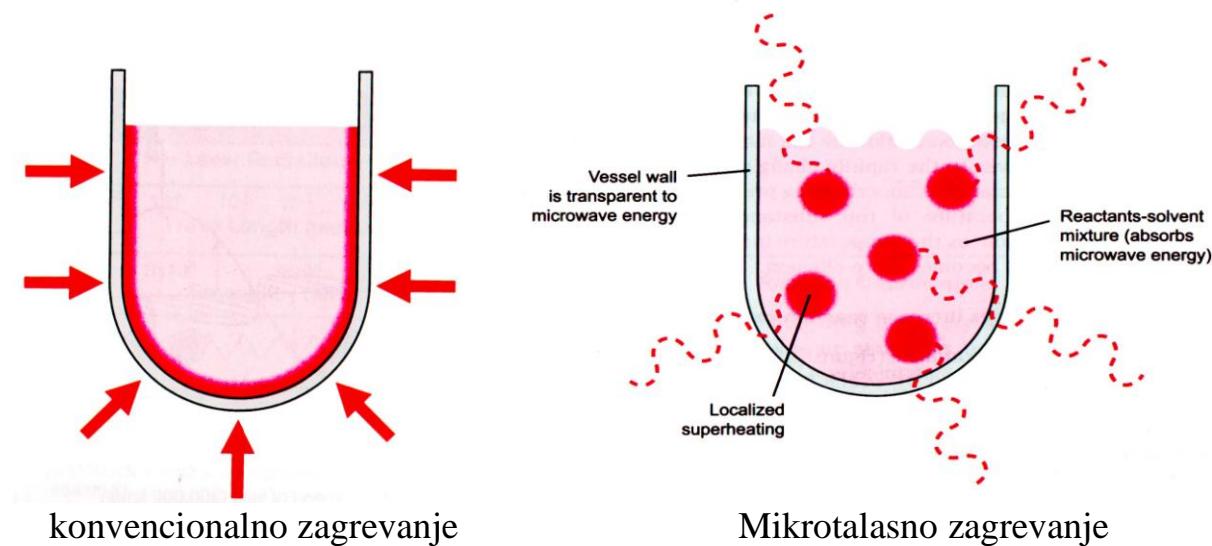
-Ubrzavanje procesa ovim putem je moguće i sprovodenjem reakcije u zatvorenim sudovima gde se zbog porasta pritiska omogućuje dostizanje mnogo viših temperatura od temperature ključanja korišćenog rastvarača.

Relationship between temperature and time for a typical first-order reaction ($A = 4 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, $E_a = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$)

Temperature (°C)	Rate constant, $k (\text{s}^{-1})$	Time (90% conversion)
27	1.55×10^{-7}	68 days
77	4.76×10^{-5}	13.4 h
127	3.49×10^{-3}	11.4 min
177	9.86×10^{-2}	23.4 s
227	1.43	1.61 s

2. Specifični mikrotalasni efekti: ubrzavanje procesa u mikrotalasnem polju koji ne mogu biti postignuti ili reproducirani konvencionalnim zagrevanjem ali su u suštini termalni efekti.

a) efekti vezani za različit način transfera topline.



– Zbog veće temperature na zidovima suda pri konvencionalnom zagrevanju može doći do neželjenih nuzprodukata ili do razgradnje komponenata u smeši.

b) pregrevanje rastvarača u slučaju rada pri konstantnom pritisku.
(Objašnjenje preko efekta nukleacije na temperaturu ključanja)

c) različito zagrevanje komponenti u heterogenim hemijskim reakcijama.

– Kod katalitičkih reakcija: čvrsto-gas, čvrsto-tečno, može doći do velikog porasta temperature na površini čvrstog katalizatora u odnosu na rastvarač naročito ako rastvarač slabo apsorbuje.
– U sistemima tečno-tečno mogu se kombinovati nemešljivi rastvrači sa različitom apsorpcijom mikrotalasa. U sistemu voda-hloroform, postižu se T vodene faze i do 110°C dok je hloroform na 55°C . Hloroform može da ekstrahuje osetljivi reakcioni produkati i spreči njegovo razlaganje

3. **Netermalni efekti.** Efekti koji se ne mogu objasniti sa prethodna dva pomenuta.

Ove efekte je najteže racionalizovati i još uvek nije razjašnjen (i prihvaćen) mehanizam njihovog delovanja.

Uključivanje ovih efekata u reakcioni mehanizam podrazumeva promenu Arenijusovih parmetara:

- a) orijentacioni efekti dipolarnih molekula mogu menjati predeksponencijalni faktor A
- b) u slučaju stvaranja polarnog aktiviranog kompoleksa, različita solvatacija može menjati i energiju aktivacije procesa.

-oscilatorne reakcije u mikrotalsnom polju.

