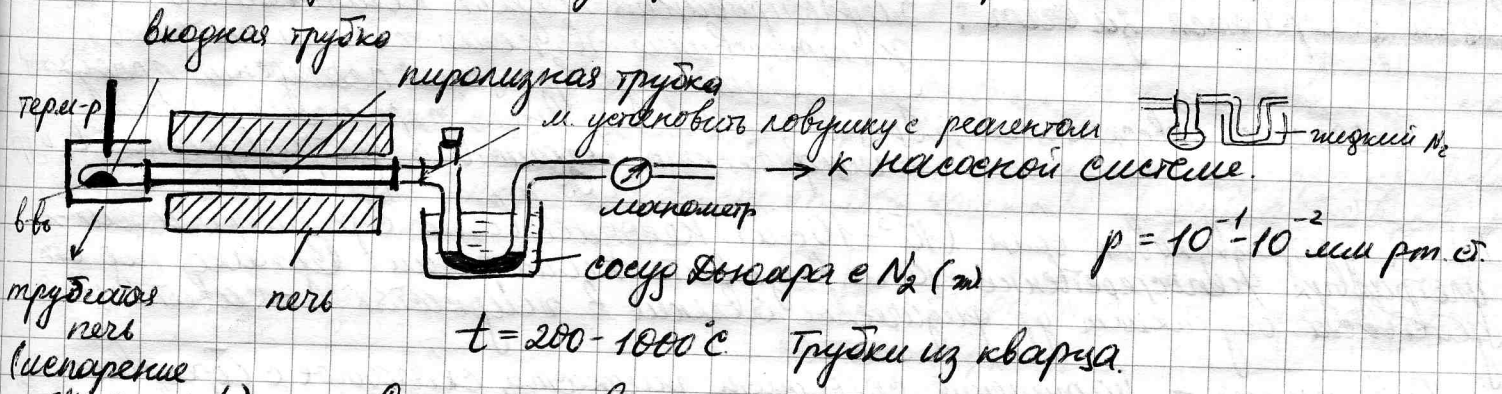


III. Флаш-вакуумный пиролиз (термолиз). FVT или FVP

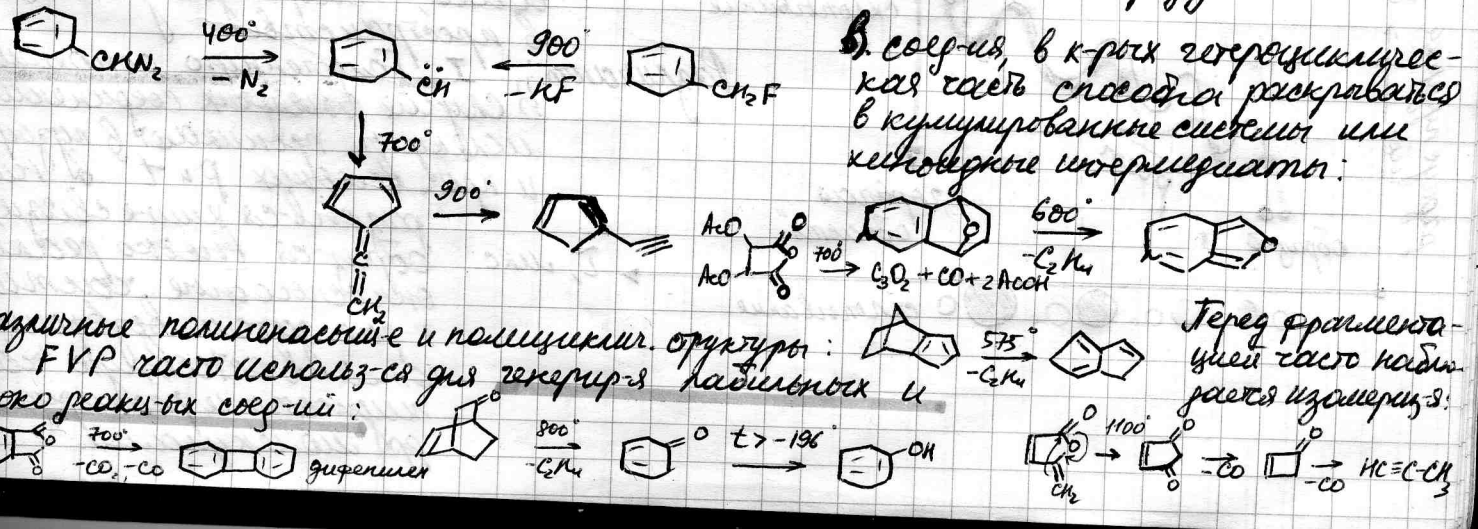
Пиролиз - р-ция, в к-рой в-во при t° разлагается. Однако при пиролизе в растворе из-за димольных р-ций субстрата (или образующихся реакционноспособных интермедиатов) с самим собой или с растворителем часто образуются целый ряд продуктов, полимеров и смол. Этого можно избежать при флаш-вакуумном пиролизе путем разложения молекул субстрата в паровой фазе при высоком вакууме и др. короткой выдержке при высокой темп. В данных условиях в-ва х. разделяется др. ф-ра. Это ведет к максимуму димольных процессов.



Соединение высокой t° с очень коротким временем контакта (1-20 мс) придает ФВП избирательность при разрыве связей. Даже незначительные изменения темп (на 50 C) и изменение направления р-ции, могут сильно влиять на ФВП продукты. ФВП селективно с высокими выходами.

Селективными процессами фрагментации и перестройки под действием ФВП превращаются следующие основные группы соединений:

- а) соединения, к-рые в обычных термических условиях способны к р-циям полимеризации (отщепление HCl , H_2 , H_2O , HOH , ROH , $RCOOH$, Me_2 , пиролиз ксантогенатов, сульфоксидов, сл. эфиров).
CC(=O)OC1CCCCC1 >>[500][-AcOH] CC(=O)C1=CCCCC1
CC(=O)OC1=CC=CC=C1 >>[500][-MeOH] C=C1C=CC=C1
C1=CC=CC=C1C(=O)OC(=O)C1=CC=CC=C1 >>[800][-MeOH] C1=CC=CC=C1C(=O)O
C1=CC=CC=C1C(=O)OC(=O)C1=CC=CC=C1 >>[650][-SO2] C1=CC=CC=C1
- б) соединения (чаще всего полициклические и/или конденсированные), к-рые способны терять газобразные фрагменты (N_2 , CO , CO_2 , C_2H_2 , S , SO , SO_2 , CF_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 и др.). При этом обычно образ-ся дириконы, карбены или нитрены, к-рые и селективно превращ-ся в конечные продукты.



Различные полициклические и полициклические структуры: FVP часто используется для генерации радикалов и высоко реактивных соединений: дифенилен, $HC \equiv C - CH_3$

IV. Сонохимическая активация

Средство за счет сонохимии - использование химич. р-ций, возникающих под действием акустических колебаний (обычно ультразвуковых), кроме в отсутствие акустич. волн не идут, или идут медленно.

$\lambda > 20 \text{ кГц}$ - ультразвуковые колеб-я, $15-20 \text{ кГц}$ - звуковые, $< 15 \text{ Гц}$ - инфразвуковые. В сонохимии используют звук ν с $\lambda = 20-100 \text{ мкм}$.

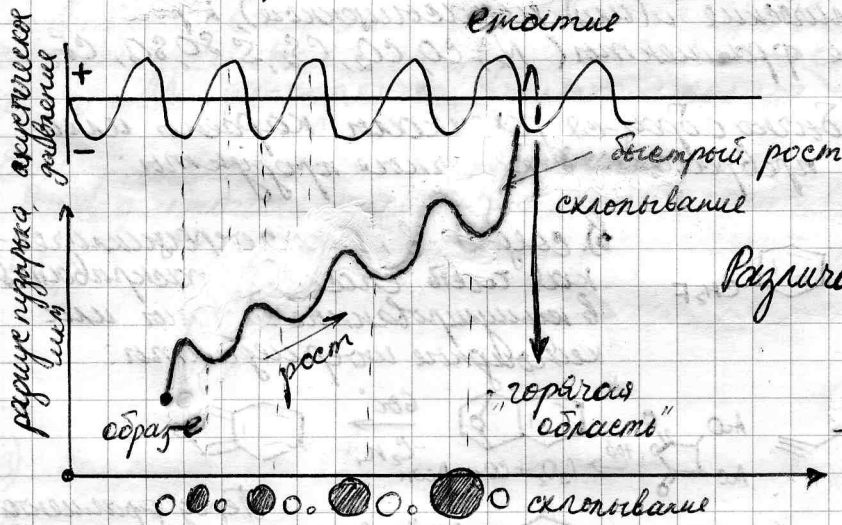
Р-ции ускоряются за счет: эмulsирования твердых компонентов; диспергирования Тв. комп-тов или катализ.; дегидратации, предохранения от окисления продуктов; очистки поверхности; р-ции: ионно-молекулярного перемешивания; специфического воздействия ультразвука на волю.

Т.к. λ ультразвуковых волн ($10^{-3}-10 \text{ см}$) несопоставима с размерами молекул, ультразвук непосредственно не может вызывать хим. р-ции. Однако, под его действием возникает др. физическое явление в жидкостях - кавитация.

Кавитация - нарушение сплошности жидкости, связанное с образованием, ростом, осцилляцией и схлопыванием паровых пузырьков в жидкости.

В фазе разрежения акустической волны в жидкости образуется разрыв в виде полости λ -раз западающей паровой или паровой дилкой жидкости.

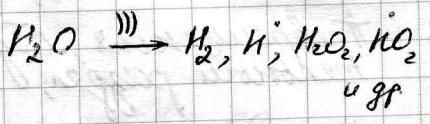
Далее пузырек набирает массу, поглощая энергию УЗ волн. Во время роста происходит осцилляцию размеров пузырька. В фазе сжатия под действием повышенного р-са на поверхности подтягивания размер пузырька слегка уменьшается. При достижении критического размера r ($r \sim 170 \text{ мкм}$ при 20 кГц) полость начинает быстро расти в течение 1 периода волны. С этого момента пузырек не может эффективно поглощать энергию, а без энергии он схлопывается. В момент схлопывания тем-ра газа достигает 5000°C (поверхность Солнца), $p \sim 1000 \text{ атм}$ (на дне океана). При этом в коллоид. в-щности образуются "горячие капли" с временем жизни $< 1 \text{ мкс}$ и ν нагрева и схлопывания $\sim 10^8 \text{ }^\circ \text{C/сек}$.



Т.обр. за короткий промежуток времени выделяется большое кол-во тепловой энергии. После схлопывания в окружающую жидкость распространяется сферическая ударная волна, быстро затухающая в пространстве.

I. Гомогенную сонохимию. В случае летучих соединений молекулы проникают в пузырьки и при высоких р и т в них разрыв-ся хим. связи, образ-ся высоко реактивные свободные радикалы, к-рые затем возвращаются в остальную часть жидкости и реагируют с др. молекулами.

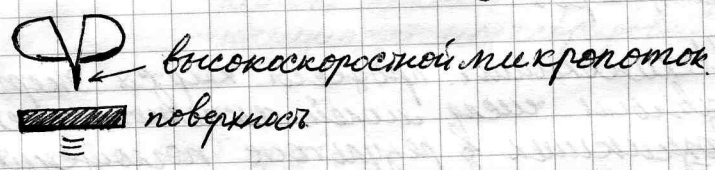
Всплывшие пузырьки в пузырьки не проникают, но акустические волны также оказывают на них влияние, а также они м. реагировать с частицами, образующимися из летучих соединений, как мол-л реагента.



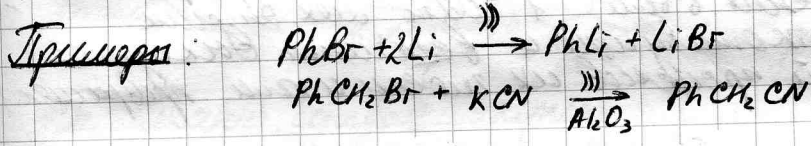
⊙ на поверхности - обычные условия
 / внутри пузырька высокие р и t°
 обложке р и t°

II. Гетерогенную сонохимию (ж-ж, ж-тв)

Ускорение р-ции связано в основном с локальным последствием как тащии. В жидкой среде пузырек при схлопывании остается сферическим, но вблизи твердой поверхности он асимметричен, при схлопывании образуется поток жидкости со v ~ 400 км/ч, к-рый действует на поверхность с большой силой.



III. Сонокатализ



V. Механохимическая активация.

Механохимия изучает химические и физико-химические превращения в-ва при механических воздействиях. Превращения, обусловленные трением, иногда возникают в самостойтельном режиме, называемом трибохимией.

Механохимические превращения обусловлены переходом в-ва в метастабильное химически активное состояние также интенсификацией массопереноса в результате поглощения механической энергии.

Активность тв-х тел при деформировании, трении или разрушении возникает в результате образования и эволюции структурных элементов: дислокаций, вакансий, свободных радикалов, ион-радикалов, координационных комплексов атомов, разл. структурных дефектов, а также локализацией зарядов в-ва и стабилизацией электростатически заряженных центров.

Механохимические процессы характеризуются скоростью G (моль / МДж), равной числу молей активных элементов или продуктов хим. превращения, возникших в результате поглощения в-вом 1 МДж мех. энергии. Обычно активная зона имеет короткую длину и величину скорости G определяется соотношением скорости процессов их зарождения и хим. превращения.

В стационарных условиях

$$G = G_{\text{зр}} \cdot \frac{\tau_{\text{пр}}}{\tau_{\text{пр}} + \tau_{\text{хим}}}$$

где $G_{\text{зр}}$ - скорость образования активных элементов.

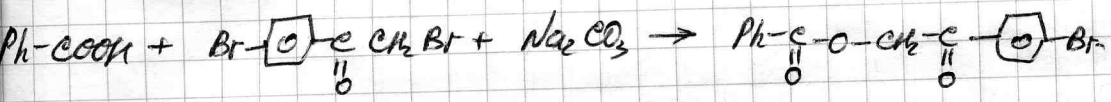
$\tau_{\text{пр}}$ и $\tau_{\text{хим}}$ - характерные времена их зарождения (релаксации) и хим. реакции.

Механоактивация происходит, когда в результате деформации превращаются в их энергетическое состояние. Это реализуется в центробежных планетарных и ступенчатых мельницах, дезинтеграторах и др. где сочетаются высокие скорости и сила механических воздействий.

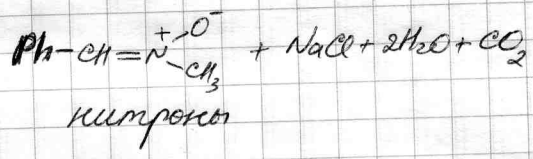
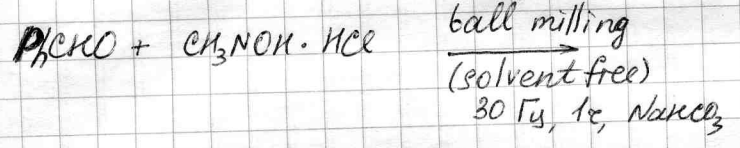
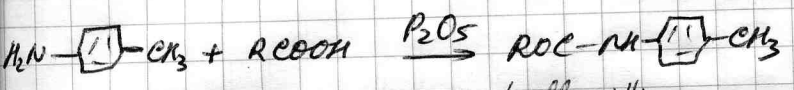
planetary mills

Твердотельный механохимический синтез возможен благодаря интенсификации массопереноса и перемешиванию реагентов в-ва на молекулярном или кластерном уровне. Он реализуется при низкой температуре, в т.ч. в т, и перспективен для смесей компонентов с высокими т.п. или разлагающихся при т.

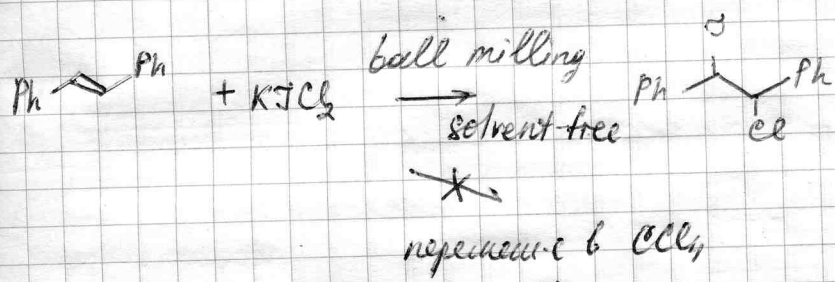
Энергия вихря синтезателл больше, чем выше тепловой эффект реакции.



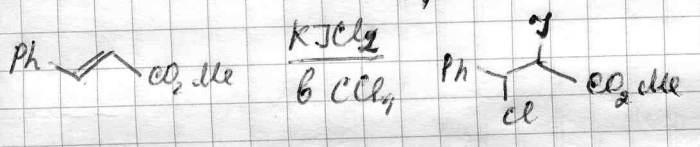
PROFF®



ball-mill 82%
MW 42%



механич. разрушение тв. KJCl₂ и крупных кристаллов транс-стильбена приводит к ионно-каким-то реакциям. Энергия из-за перемешивания и измельчения.



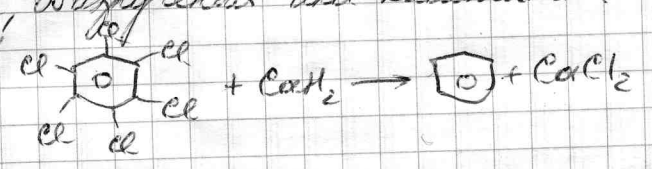
но не идет при рацемизации дез-рхез-ид.

При механич. обработке энергии хватает на плавление низкотемпературного металлокатамата, а не на активацию перхлоридов

- Дефект в структуре патчиально м.д. центрами, с к-рых кажутся р-ции

Увеличение S поверхности вносит лишь 10%. В увелич. р-ции способно. Более важным является активирование энергии в дефектах кристаллической решетки, к-рые накапливаются при механич. воздействии. Эта энергия м.д. ионизируется и вводится в виде тепла, выделенная или каленоская энергия. Со взрывом идет р-ция между

при механич. активации.

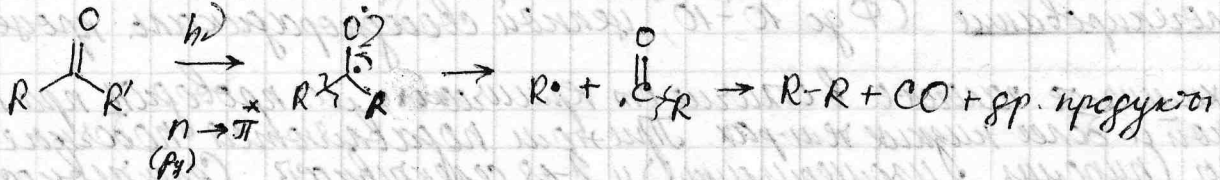


Основные типы фотехимич. р-ций.

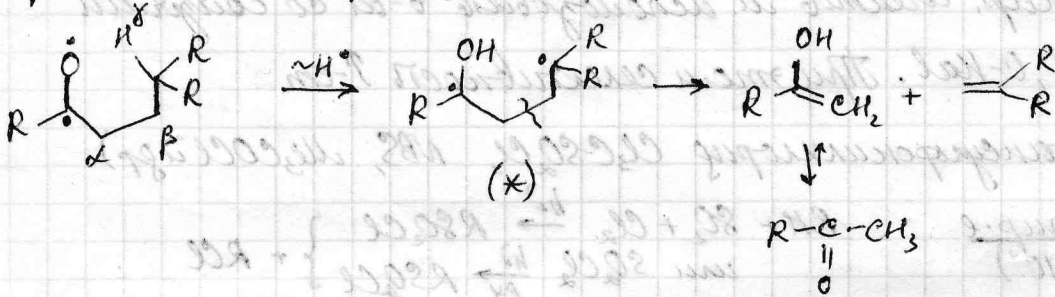
I. Фотозамещение.

1) фотозамещение карбонилсодержащих соединений

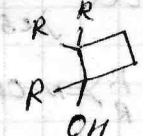
а) α -распад по C-C-связи (распад по Норришу I типа)

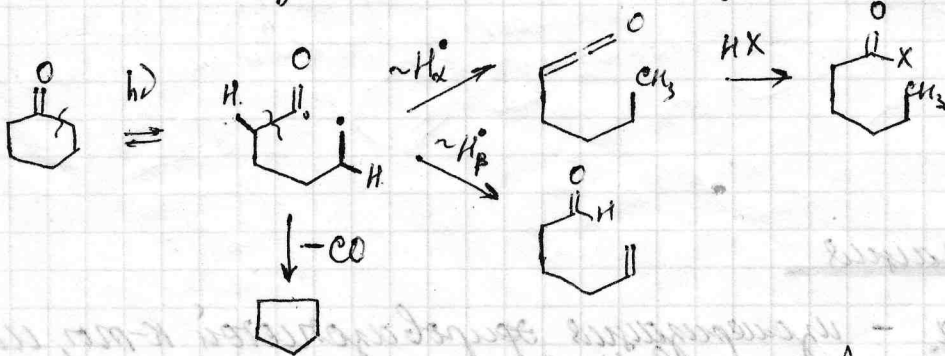


б) внутримолекулярный отрыв H-атома из δ -положения (распад по Норришу II типа):

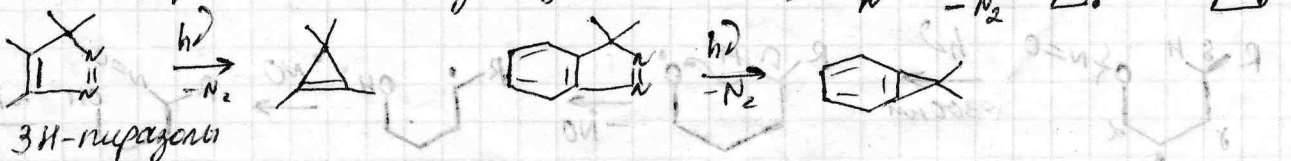


Если нет δ -водородного атома, то распад идет по I типу.
Третьютильную функцию устойчивые радикалы, преимущественно расщепляется по I типу, даже при наличии δ -H-атома.
Ароматич-е кетон-е сложно не расщеп-ся, а вос-ся.

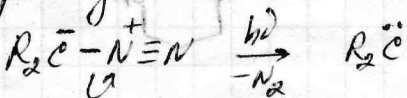
Возможно образование из (*) циклобутанолов: (*) \rightarrow 



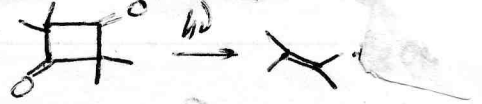
2) фотозамещение азосоединений



3) фотозамещение алкариленовых азидов:



4) Восстановление пентадиена с помощью молибдена.



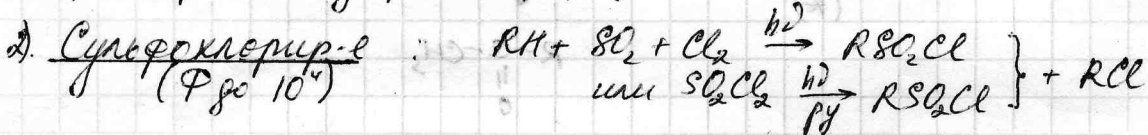
II. Фотозамещение

1) Галогенирование (Φ до 10^{-4} - 10^{-5} , цепной свободнорадикальный процесс)

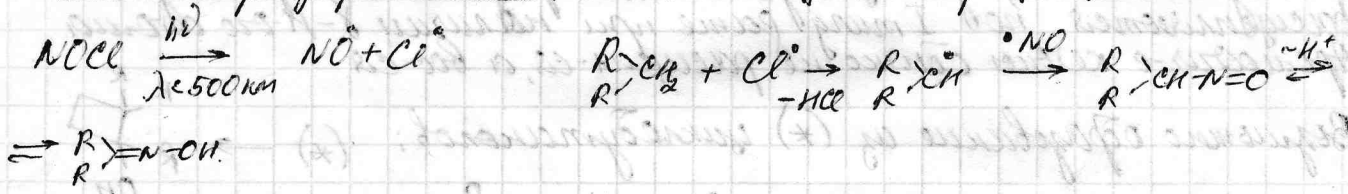
Фотолитер-де галоген-е в отличие от термического, не проводится при комнатной и более низких тем-рах. При этом преобладают побочные процессы (пирролиз, изомеризации) и γ -селективность. Селективность возрастает при проведении р-ции в ароматах, пероксиде или CS_2 из-за образования π -комплексов с атомами галогена, к-рые менее активны и \Rightarrow более селективны, чем Hal .

В аз галогенир. агентов и использовать в-ва со связями S-Hal, N-Hal, O-Hal. При этом селективность \uparrow -ет

(трихлорметилсульфонилхлорид Cl_3C-SO_2Cl , NBS, Me_3COCl и др.)

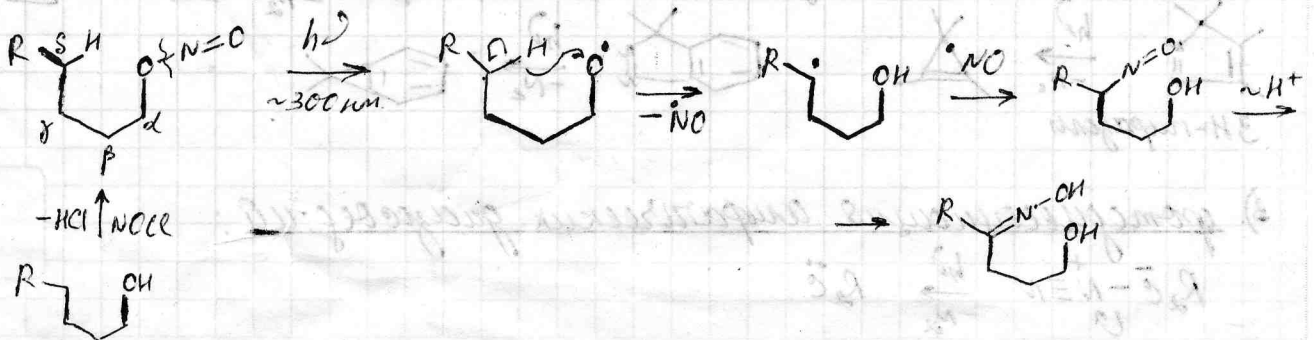


3) Фотонитрозирование ($\Phi < 1$) (не цепной процесс)



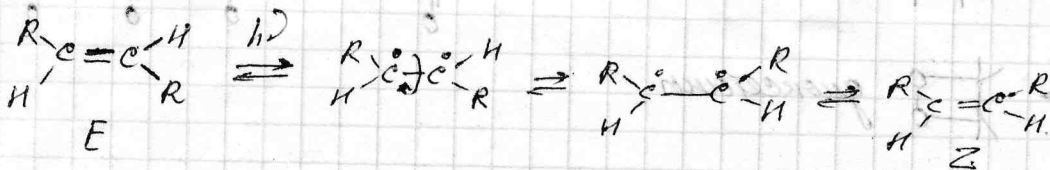
III. Фотоиomerизация

1) р-ция Бартена - изомеризация α -нитрозосоединений к-той, или δ -H-ий атом δ оксимой ($\Phi = 0,1-1$)

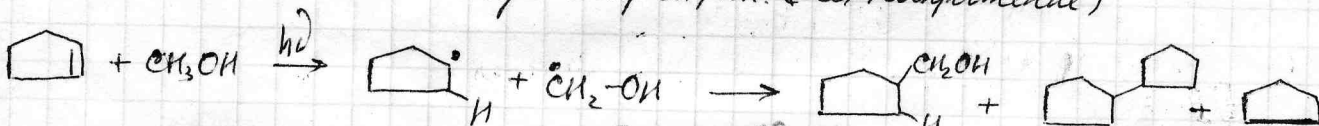
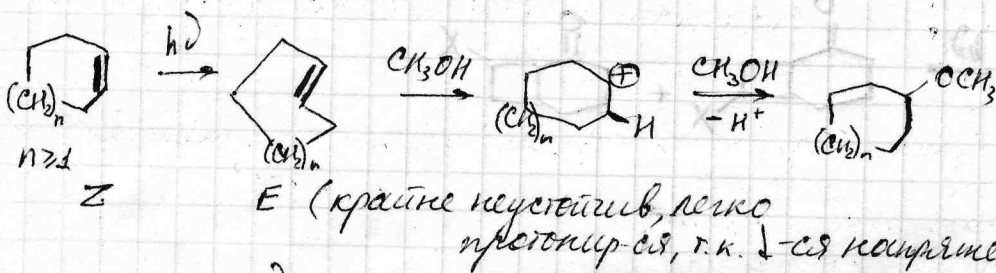
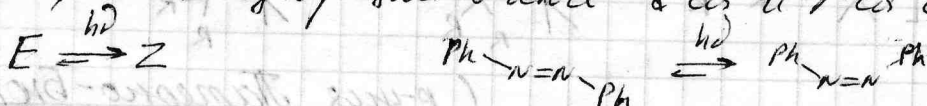


2) E, Z-изомеризация

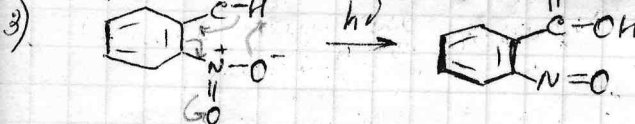
$E_{\text{C}=\text{C}} = 189 \text{ кДж/моль}$
 $(\text{N}=\text{N}) = 97 \text{ кДж/моль}$
 $(\text{C}=\text{N}) = 84 \text{ кДж/моль}$



Обычно E-измерит устойчивее, но поскольку E-измерит легче возбудить - есть, его концентрируется в свете \downarrow -св и \uparrow -св содержатся Z-изомера.



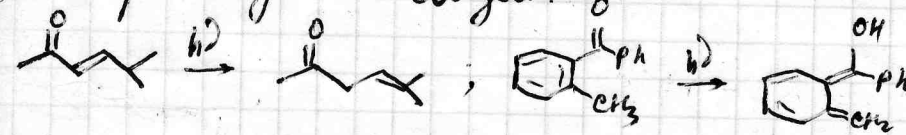
молекула. о перер-ки



4) Валентная полимеризация, включение в реакцию расщепления и замещения кальция.

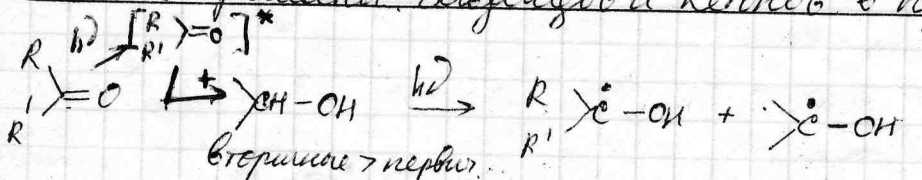


5) Миграция двойных связей:

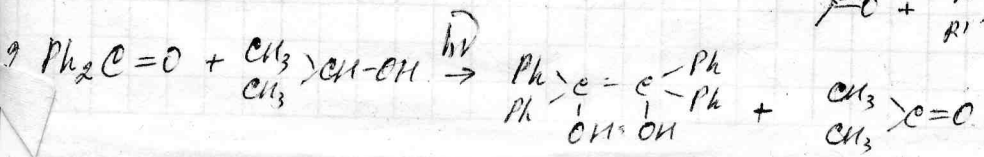
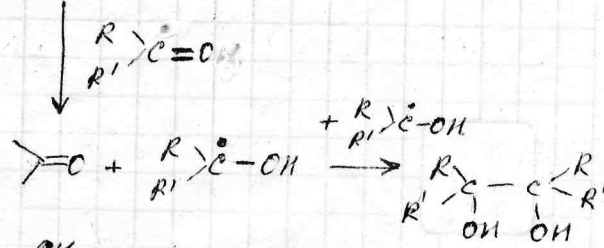


IV. Фотосенсибилизация

1) Вос-ние ароматич алкилов и кетон в пикароны



R=Ar, R'=Ar, H, Alk
 (генератор H)



Органическая фотохимия

Фотохимия изучает превращение в в под действием света (100-400 нм - ближний УФ-т, 400-800 нм - видимый свет, 800-1500 нм - ближний ИК-т.)

I закон фотохимии (Гротгус-Дрепера): только поглощаемое светом вещество может подвергнуться фотохимическому превращению.

	$\lambda_{max}, \text{нм}$
простые алкены	190-280
диены	220-270
красные кетоны	270-280
арены	250-280

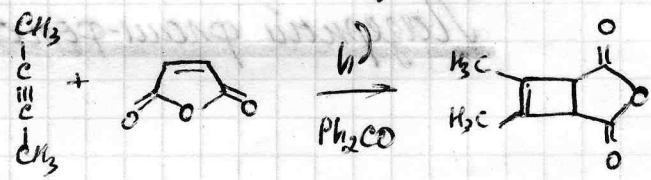
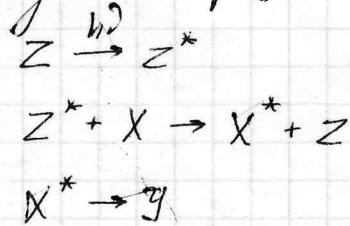
Кел-во протекта фотохим. р-ции \sim I закон фотохимии, при этом только поглощающее вещество подвергается фотохимическому превращению.

$\Delta \lambda = 200 - 700 \text{ нм}$, это соответствует поглощаемой энергии в 170-590 кДж/моль.

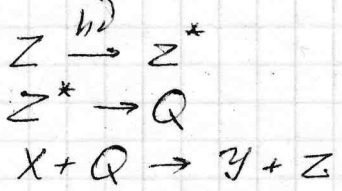
Данные значения энергии часто превышают энергию активирующей термической ("темновой") р-ции и Едиссоц. хим. связей.

При фотолизе в-ва X светом, поглощаясь непосредственно молекулой этого в-ва (прямое возбуждение): $X \rightarrow X^* \rightarrow Y$.

В сенсибилизированных процессах свет поглощается др. в-вом - сенсибилизатором, мол-лы которого не подвержены хим. превращению, а передавая популяционно энергию мол-лам в-ва X, к-рое затем и вступает в р-цию (физическая сенсибилизация):



Поглощенный свет мол-лы сенсибилизатора превращается в энергию Q, к-рая, взаимодействуя с X в темновой фазе, дает в-во Y, а сенсибилизатор при этом регенерируется (химическая сенсибилизация):



II закон фотохимии (Эйнштейна-Штарка): каждой поглощаемой квант света в первичном акте способен активировать только 1 мол-лу.

Т.собр. кел-во энергии, поглощаемое 1 мол-лой в-ва $E_{\text{м}} = N_A \cdot h\nu = N_A \cdot h \cdot c / \lambda$

Напр. при $\lambda = 400 \text{ нм}$ $E = 297 \text{ кДж/моль}$ $E_{\text{б.}} \text{ C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 = 235 \text{ кДж/моль}$
(фотолитическая)

Воздушное мол-но претерпевает хим. превращение в первичном фотхимии, аке. Фотохимические вторичные р-ции сего являются термическими и в них преобладают реакции сего, образовавшиеся в первичных фотхимии. р-циях.

Квантовый выход первичной фотхимии р-ции Фпрв равен отношению числа прореагировавших молекул воздуха к числу поглощ. квантов.

Тожд. кв. выход - отношение числа действительно прореагировавших молекул к числу поглощенных квантов

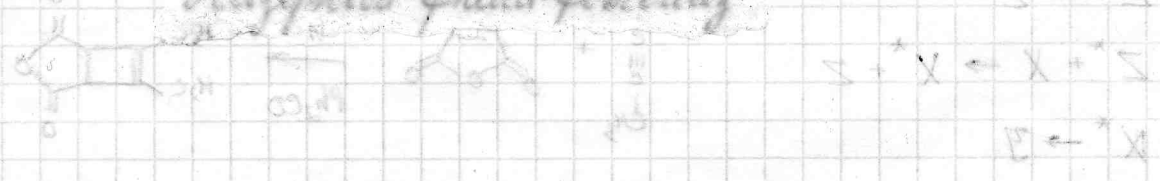
$$\Phi_{прв} \geq \Phi_{хим.}$$

т.к. образовавшиеся в первичной фотхимии. аке. частицы м. рекомбинировать и давать иск-во в. в.

Кв. выход позволяет судить о путях расхождения энергии электронов возбужденных молекул иск-во в. в., оценивая ту его долю, которая затрачивается в фотхимии. р-циях.

Химич. выход показывает вклад побочных р-ций и конечную эффективность превращения иск-во в. в. в продукт химии сего от числа поглощенных квантов света.

Воздушная фотохимия



Техника эксперимента

I. Источники света

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Здесь } h \text{ — постоянная Планка, } E_{\text{фот}} = E \cdot N_A \text{ — кол-во фотонов-ой энергии.}$$

а) газоразрядные лампы

— ртутные лампы низкого давления (не различаются давлением разряда, количеством вольфрамовых нитей; $p = 10^{-2} - 10^{-3} \text{ Па}$)
 $W = 5 - 20 \text{ Вт}$
 $W = 10 \text{ Вт}$ (некоторые кВт) — десятки-сотни Вт.
 Имеют линейчатый спектр, большая доля излучения ($> 85\%$) приходится на свет с $\lambda = 254 \text{ нм}$. Используются для р-ции, или для УФ-света.

— ртутные лампы высокого и среднего давления ($10^4 - 10^5 \text{ Па}$)
 $W \text{ до } 600 \text{ Вт}$, более высокая светимость $W = 100 - 400 \text{ Вт}$

Основное излучение приходится на среднюю и длинноволновую Ф-область и видимую (400-800 нм)

— рт. лампы сверхвысокого давления ($> 10^5 \text{ Па}$)

$W \text{ до } \text{неск-ух кВт}$, светимость выше, больше линий в спектре, особенно в непрерывное излучение. Используются, когда для возбуждения нужен свет с $\lambda > 300 \text{ нм}$.

— кислотные лампы сверхвысокого р

б) лампы накаливания (вольфрамовые и галогенные)

$W \text{ до } \text{неск. кВт}$. Основное излучение приходится на ИК-область. Излучают р-ции светом в области 400-800 нм.

В настоящее время используют не источники монохроматического света (ртутные лампы низкого давления $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ нм}$, лампы натриевые ($\lambda_{\text{max}} = 589 \text{ нм}$))

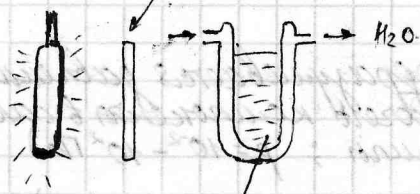
а полихроматические, т.к. любое ограничение спектра снижает излученный светом с потерями энергии.

Иногда для перемещения прожекторов по дуге излучения можно спектры составят протеев, спектр ограничивается с помощью фильтров

	толщина, мм	область пропускания, нм
кварцевое стекло	5	> 190
стекло "Пирекс"	2	> 310
(термостойкое)		
др. сорта стекла		190 - 310
ПММА	25	> 310
Кеда	20	> 190
1М водн. р-р NaNO ₂	20	> 400

II. Реакторы

а) с погруженным облучателем
светозитр.



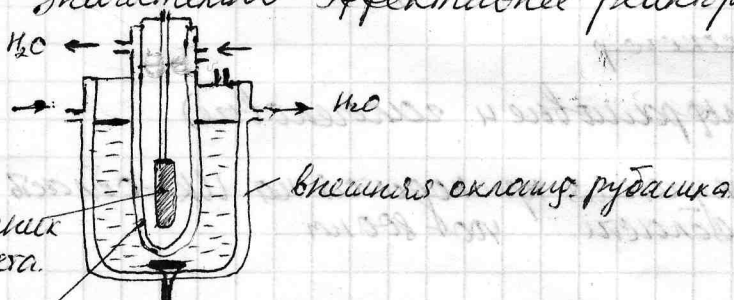
источник света. реакт. сосуд с внешней облученной.



Р-ция протекает в тонком слое р-ра (от десятков до нескольких мм), облучаемой к источнику излучения. Поэтому необходимость записки в светополучающей среде прореагировавшего в баг исходной, что достигается интенсивными перемешиваниями и крешением, осуществляется, по-жалуй, перемешивание за счет перемешивания жидкостями вращением светового потока.

Светимость реактора $\sim r^{-2}$ рассчитана от лампы. На близких расстояниях при крешении углах переключения света значительные потери за счет отражения.

б) с погруженными лампами
Значительно эффективнее реакторы с погруженными лампами



источник света. внешняя облуч. рубашка.
внутренняя облуч. рубашка. барботируется через пористую пластинку газ ($N_2, H_2, \text{воздух}$) для перемешивания.

$C = 0,01 - 0,05 M$, что способствует хорошему проникновению излучения в реакт. р-р

Превершена с. за счет повышенной излучения, первичная фотохимическая

Лазерной флам-фотелиз

Кол в-во действует короткая ($\leq 10^{-7}$ с) и интенсивная ($\geq 10^7 - 10^8$ Вт/см²) излучением лазерного излучения при низкой р. (доли мм рт.ст.) При этом м. возбудить и флуоресцировать молекулы за времена от нескольких пикосекунд, тем самым м. избежать потерь энергии при их столкновениях. При этом высокая селективность лазерного излучения позволяет селективно возбудить молекулы одного вида, при этом м. избежать конкуренции с другими молекулами. Кроме того, высокая скорость флуоресценции позволяет вводить жидкие вещества, в определ. объеме реакт. от смеси.

Лазерное воздействие на хим. р-ции м.б. термическая и фотохимическая. При термическом воздействии реакт. смесь только нагревается. Энергия м. вводить только в кинетическую энергию смеси за короткое время, а также излучения нагревателя. Короткая реакция с нагреванием поверхности реакт. Фотохимическое воздействие позволяет достигать концентрации возбужденных молекул в реакт. смеси, которые превращаются в значительные количества в реакт. смеси.