

Лекция 20

Реакционная способность твёрдых тел

НГУ, 2017

Реакционная способность – это способность вещества вступать в химическую реакцию. При твёрдофазных химических реакциях реакционная способность определяет скорость процесса, химический состав, кристаллическую структуру и морфологию (размер, форма) продукта реакции, а также пространственное протекание реакции (топологию реакции).

Факторы, определяющие реакционную способность.



Влияние кристаллической структуры

- Взаимное расположение атомов или молекул в кристалле
- Существование или отсутствие сходства между продуктом и исходным реагентом
- Энергетика образования и подвижность дефектов в продукте и исходном реагенте

Ограниченная подвижность частиц, предопределенное положение частиц

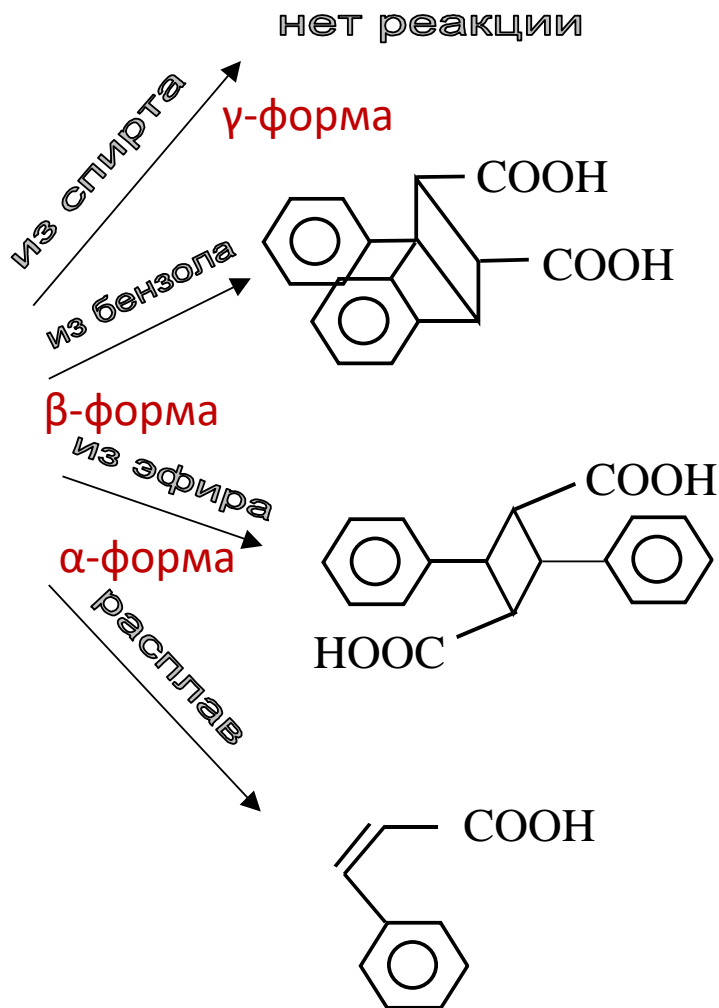
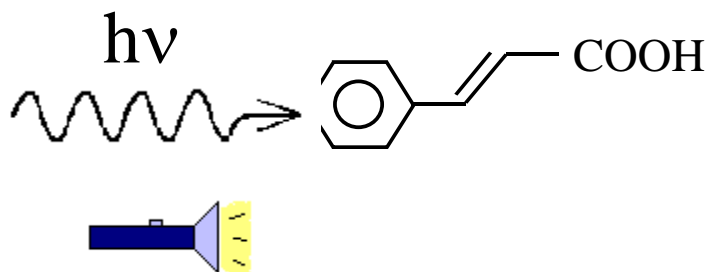
- Реакции внутри одного кристаллика

Расположение частиц в структуре ПРЕДОПРЕДЕЛЕНО, и, в силу их низкой подвижности, задает возможность или невозможность вступления в реакцию, а также состав и структуру продуктов

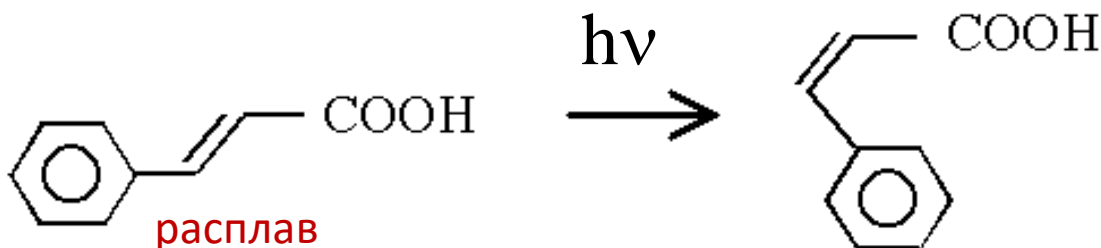
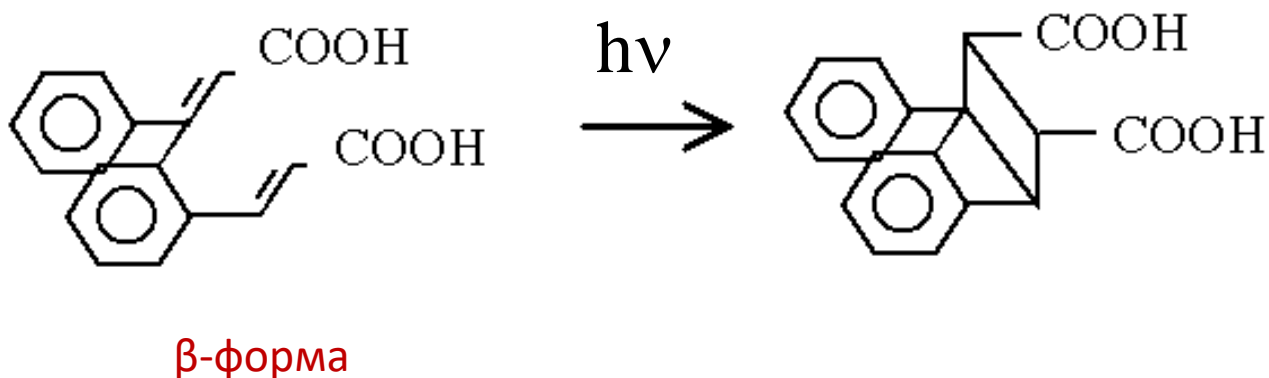
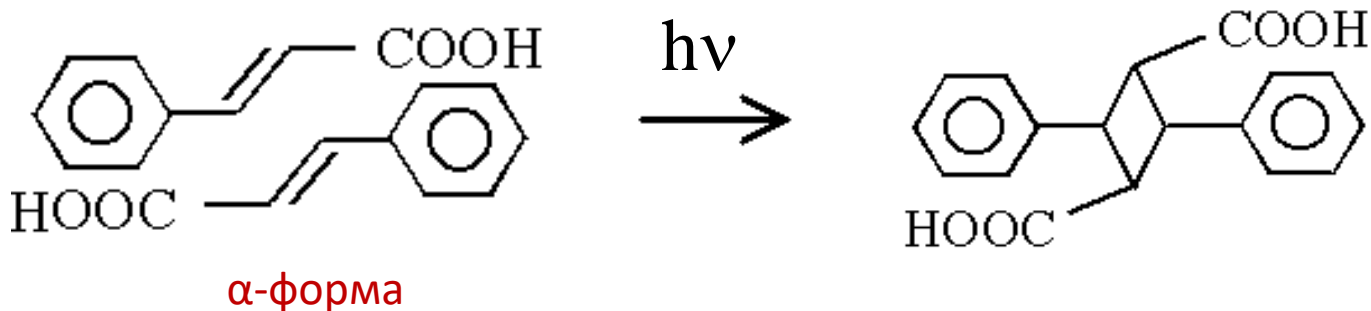
«Топохимический принцип», «метод предшественника», «топотаксиальные реакции», «понятие реакционной полости», «реакции в микрореакторах», возможность управлять химическими и физическими свойствами через структуру

Влияние взаимного расположения молекул в кристалле

Действие света на коричную кислоту



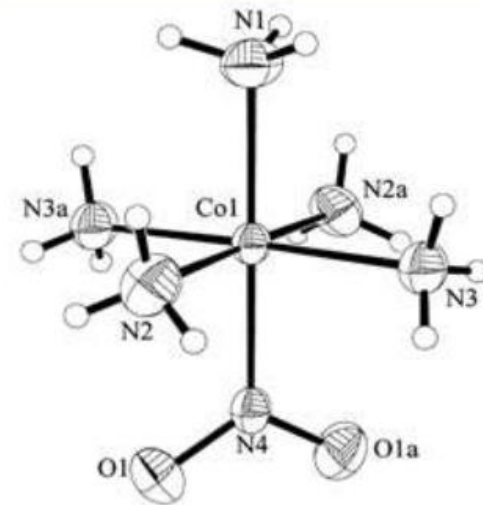
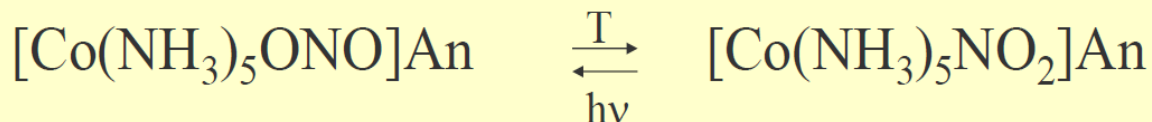
Влияние взаимного расположения молекул в кристалле



Топохимический принцип Шмидта – Коэна – реакция димеризация происходит только в случае, если в соседних молекулах двойные связи расположены параллельно на расстоянии менее 4 Å.

Влияние взаимного расположения молекул в кристалле

Внутрисферная связевая изомеризация в комплексах Co(III)



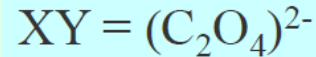
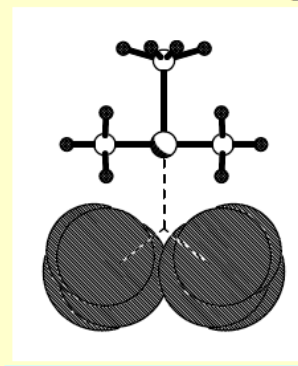
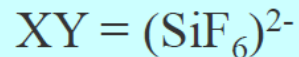
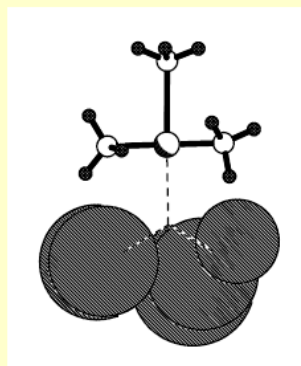
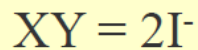
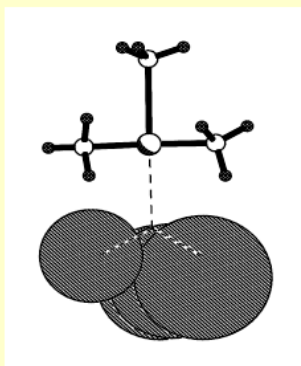
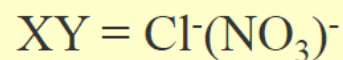
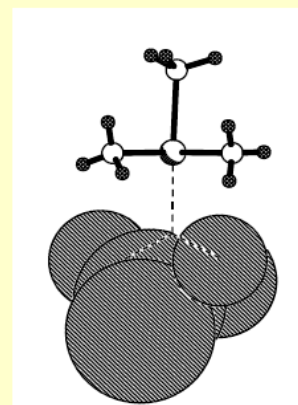
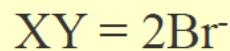
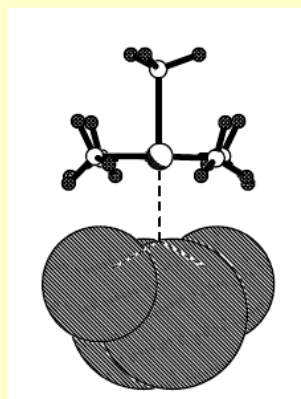
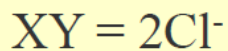
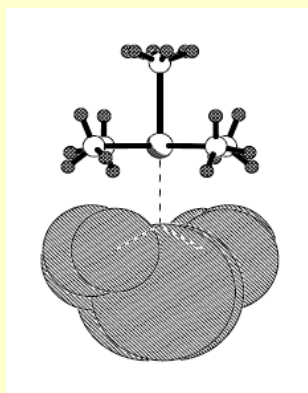
Раствор: 75% red-ox разложение + 25% связевая изомеризация

Кристаллы: An = 2Cl⁻, 2Br⁻, 2I⁻, 2F⁻, Cl(NO₃)⁻, 2(NO₃)⁻, (SO₄)²⁻, etc.
⇒ 100% связевая изомеризация

An = (C₂O₄)²⁻ ⇒ нет фотоизомеризации, 100% red-ox разложение

An = (SiF₆)²⁻ ⇒ неполная фотоизомеризация (40%), нет red-ox разложения

«Свободное пространство» вокруг нитро-лиганда
в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{XY}$

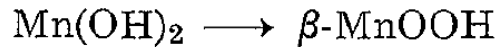
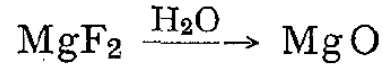
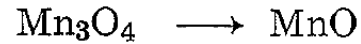
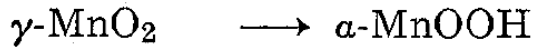
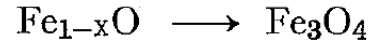
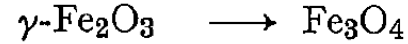
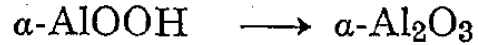
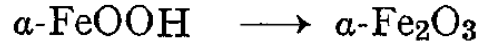
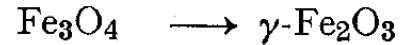
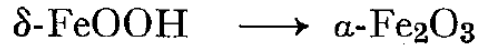


Уменьшение «реакционной полости» вблизи нитро группы
в случае «больших» анионов SiF_6^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ затрудняет реакцию.

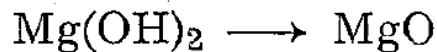
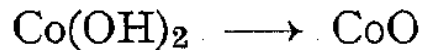
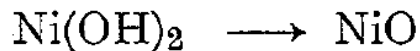
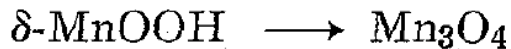
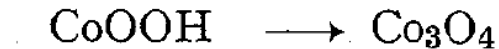
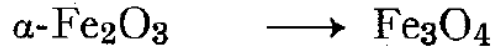
Топотаксия - это наследование продуктом структурных элементов исходного реагента. Если наследуется трёхмерный каркас, то топотаксия называется трёхмерной, если плоскости - двумерной, а если цепочки - одномерной.

Примеры топотаксиальных реакций.

Трёхмерная топотаксия



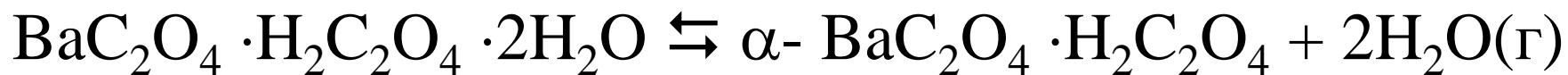
Двумерная топотаксия



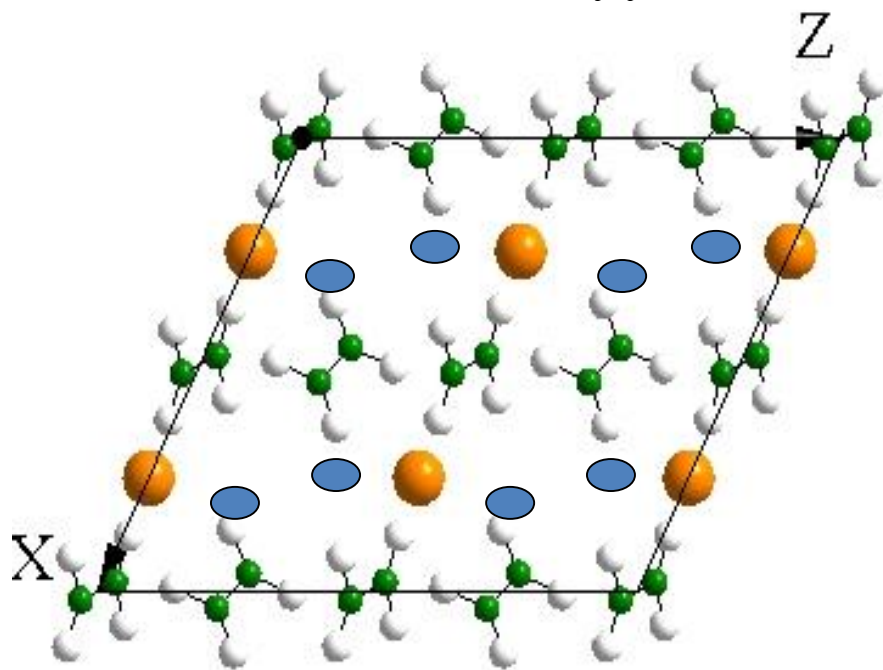
интеркаляция различных веществ в графит и глинистые минералы, дегидратация и реакции ионного обмена в слоистых силикатах и каолините.

Топотаксия

Трёхмерная



вакуум ($P \sim 10^{-2}$ Па), $T < 323$ К

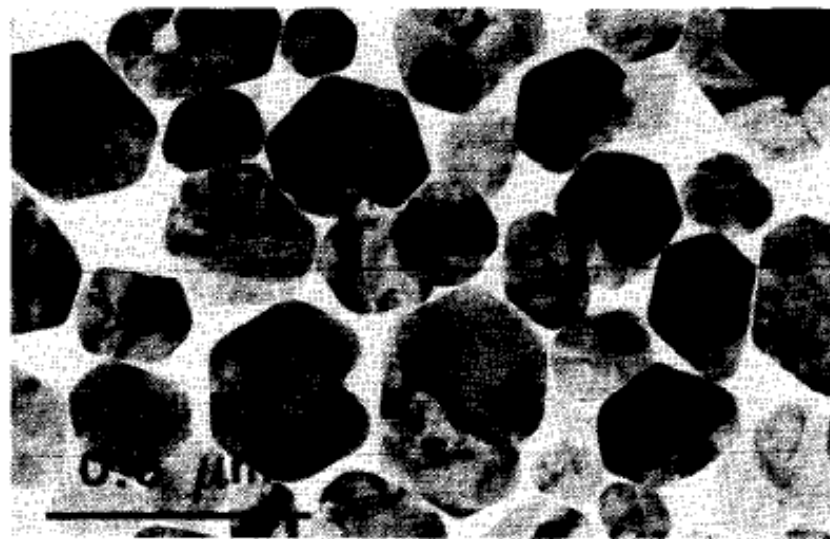
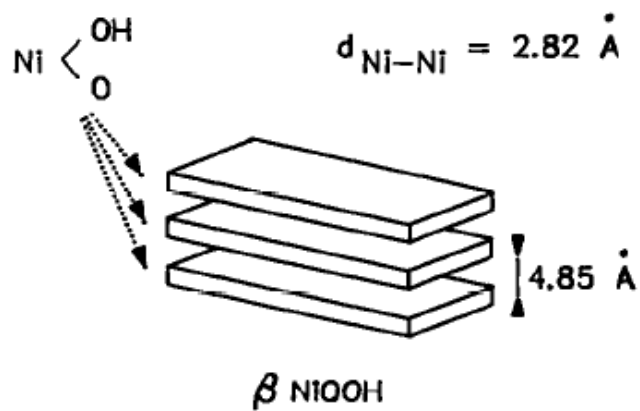
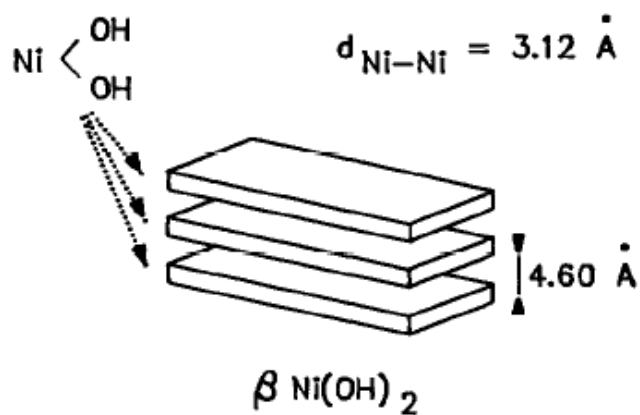


Кислый оксалат бария дигидрат
C2/c, $a=14.45$ А, $b=5.4$ А,
 $c=12.45$ А, $\beta=116^\circ$

Безводная вакансионная
структура
C2/c, $a=15.39$ А, $b=4.88$ А,
 $c=12.36$ А, $\beta=118.8^\circ$

Топотаксия

двумерная

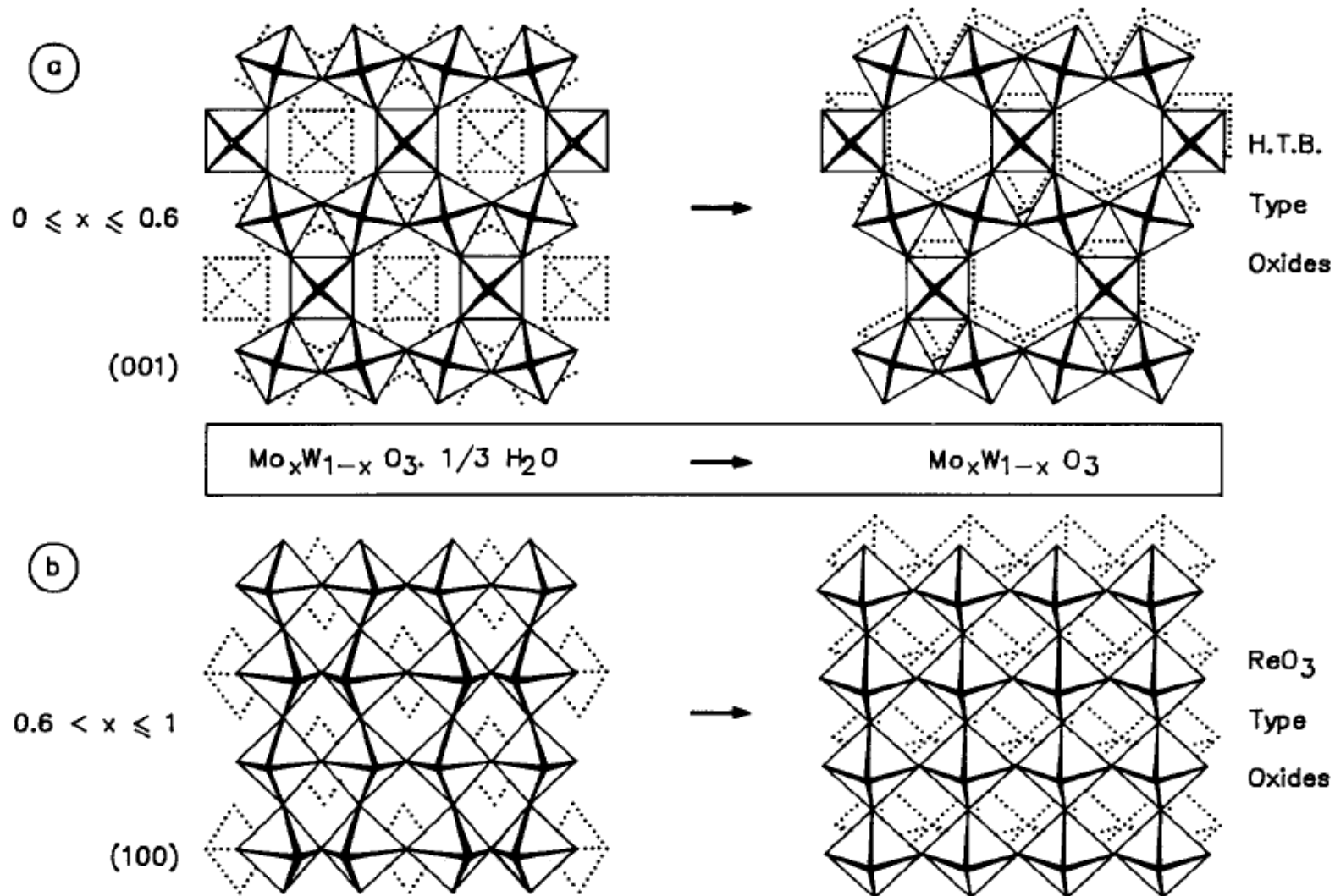


(001) β (III) // (001) β (II)

(110) β (III) // (110) β (II)

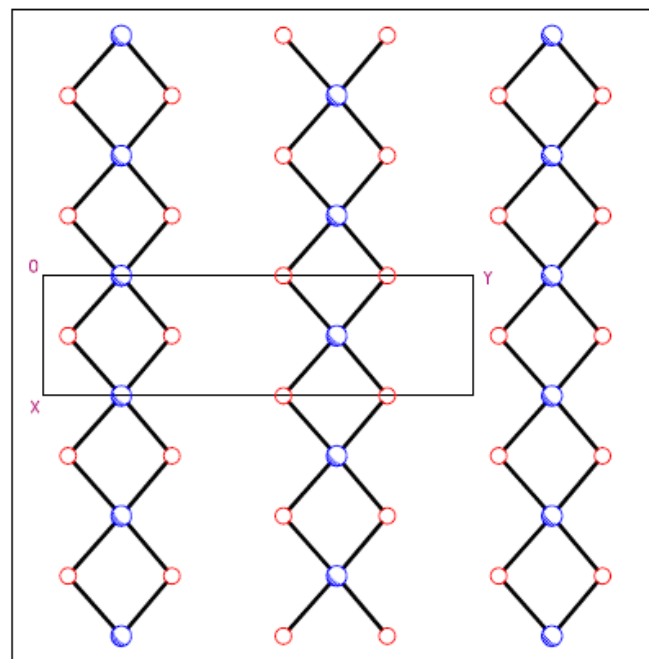
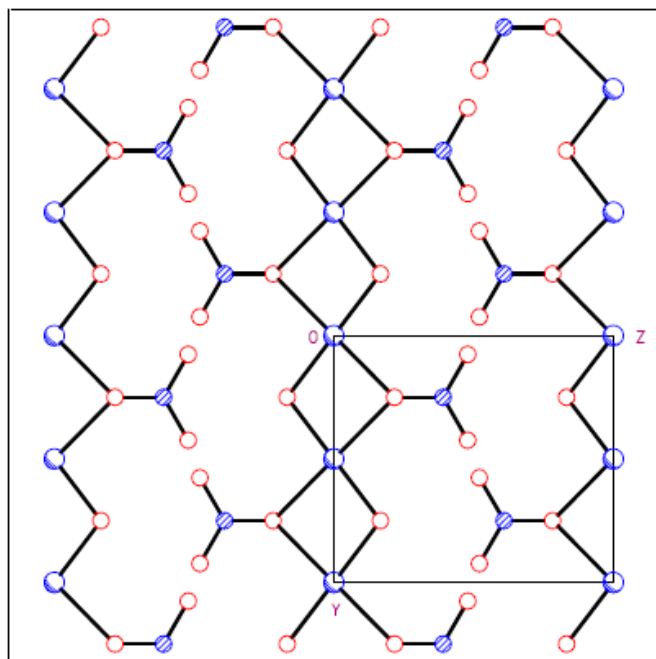
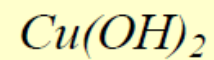
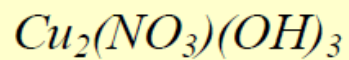
Топотаксия

двумерная



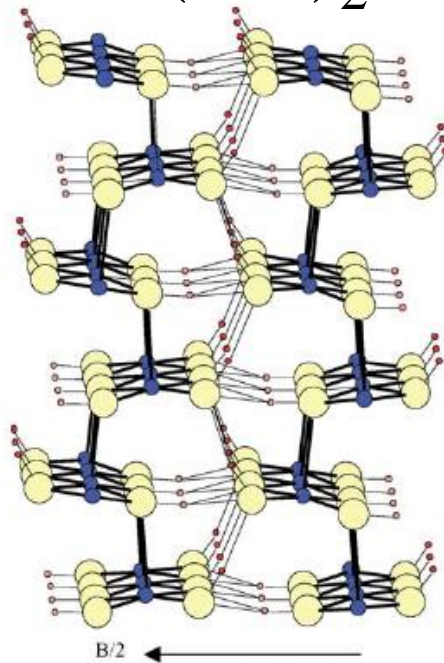
Топотаксия

одномерная



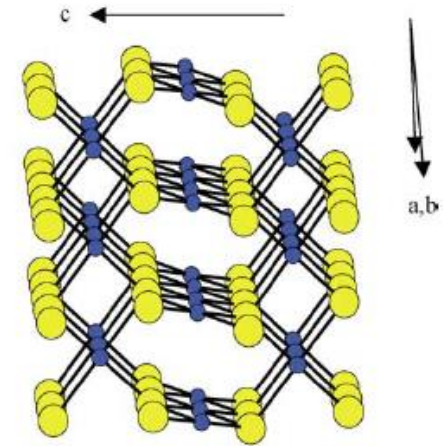
одномерная

Топотаксия



B/2

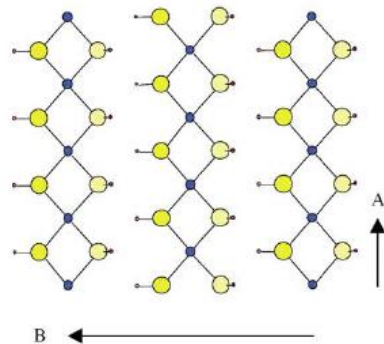
Topotactic or pseudo-
morphous transformation



c

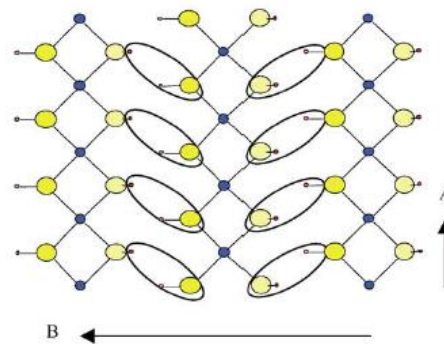
a,b

(a)



B

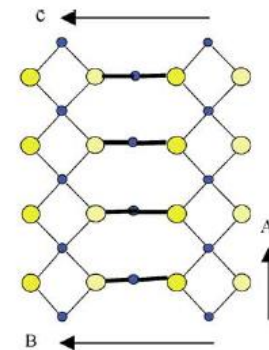
A



B

A

(b)



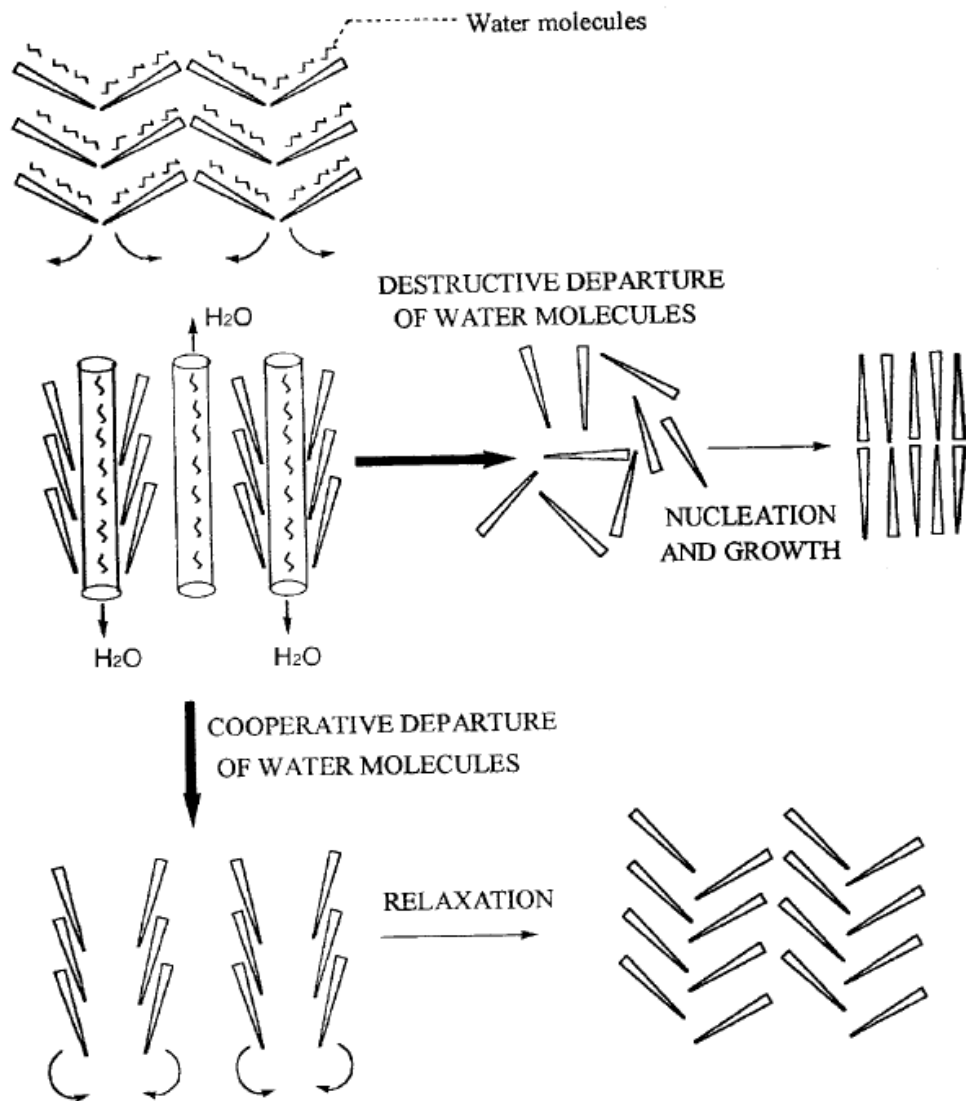
B

A

Кристаллические структуры продуктов твердофазных реакций

- Из разных предшественников могут быть получены разные кристаллические структуры
- В различных условиях могут быть получены разные кристаллические структуры
- Часто образуются метастабильные, неравновесные кристаллические структуры

Влияние условий реакции на структуру продукта



Дегидратация в вакууме часто дает аморфные продукты, Дегидратация в парах воды – кристаллические.

Изменение условий дегидратации может давать новые полиморфы – продукты дегидратации

Применение к α -лактозе

Эксипиент для са. 2000 фармацевтических продуктов

Три кристаллические формы: моногидрат и две безводные формы (α_S и α_H)

α_H : получают нагреванием моногидрата при 120°C в течение 2-3 часов;

гигроскопична (обратимая дегидратация)

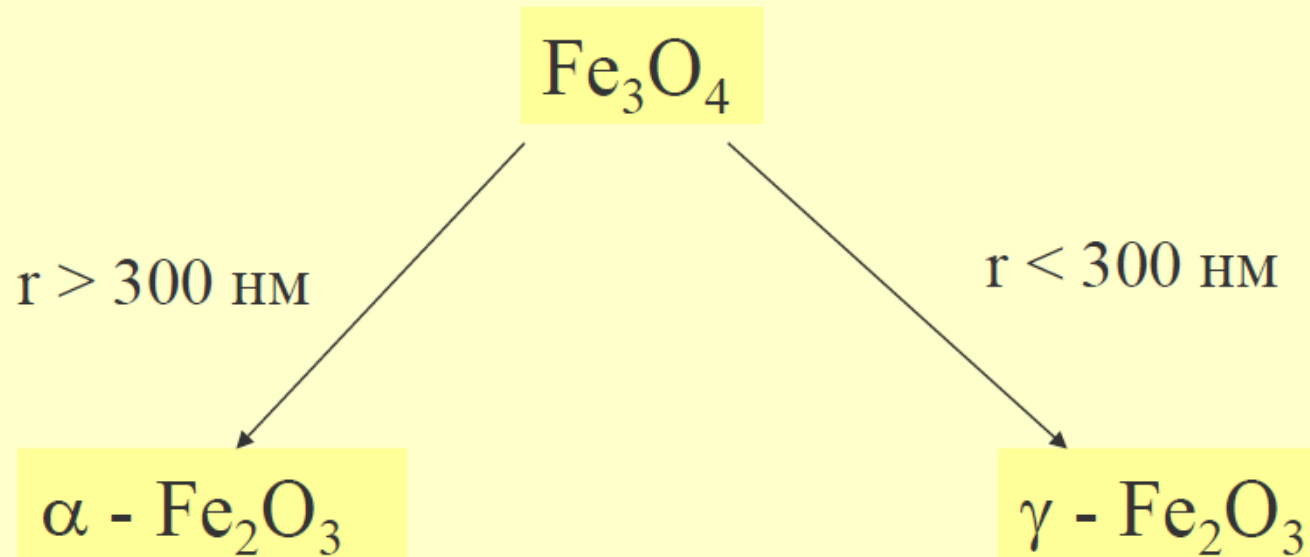
Дегидратация, дающая α_H – топотаксиальная реакция

α_S : получают из суспензии моногидрата в EtOH в течении 24 часов при 25°C, или при нагревании при са. 170°C;

Устойчивая форма (необратимая дегидратация)

Дегидратация, дающая α_S - реорганизация структуры, образование и рост зародышей

Размерные эффекты:



Устойчивая,
неактивная

Метастабильная,
активная

Разные структуры – разные свойства

	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
цвет	коричневый	кирпичный
магнитные свойства	Ферро-магнетик	Пара-магнетик
Катализ разложения H_2O_2	Очень сильный	Очень слабый
Влияние на рост <i>Leptospira interrogans</i> bacteria	Очень сильное	отсутствует
Влияние на продолжительность жизни <i>Streptococcus pneumoniae</i> (Dubos-Baudisch test)	Сильно возрастает	отсутствует

Некоторые физические и химические свойства, которыми могут различаться полиморфы

- температура плавления
- давление паров
- твердость, спайность
- оптические, электрические, магнитные свойства, окраска
- колебательные спектры
- ЯМР спектры
- молекулярные конформации
- фотохимическая реакционная способность
- термическая устойчивость
- фильтруемость, способность к сушке
- таблетруемость
- скорость растворения
- биодоступность

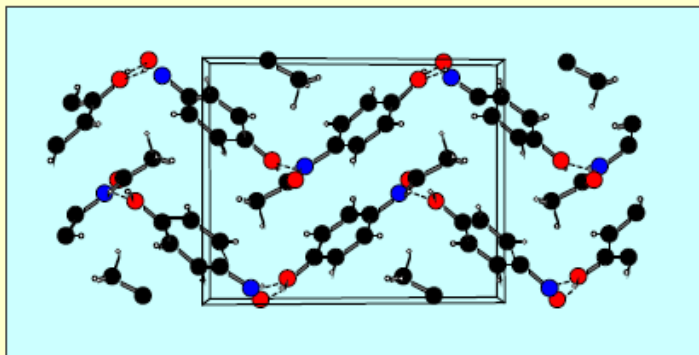
Разные структуры – разные свойства

Особое значение – для фармации

Примеры (продолжение):

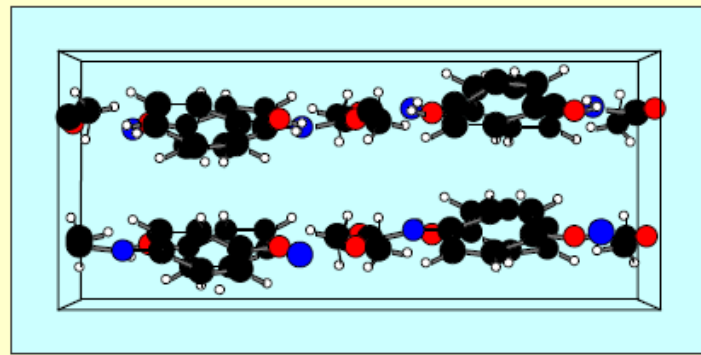
Парацетамол

Полиморф I (моноклинный)



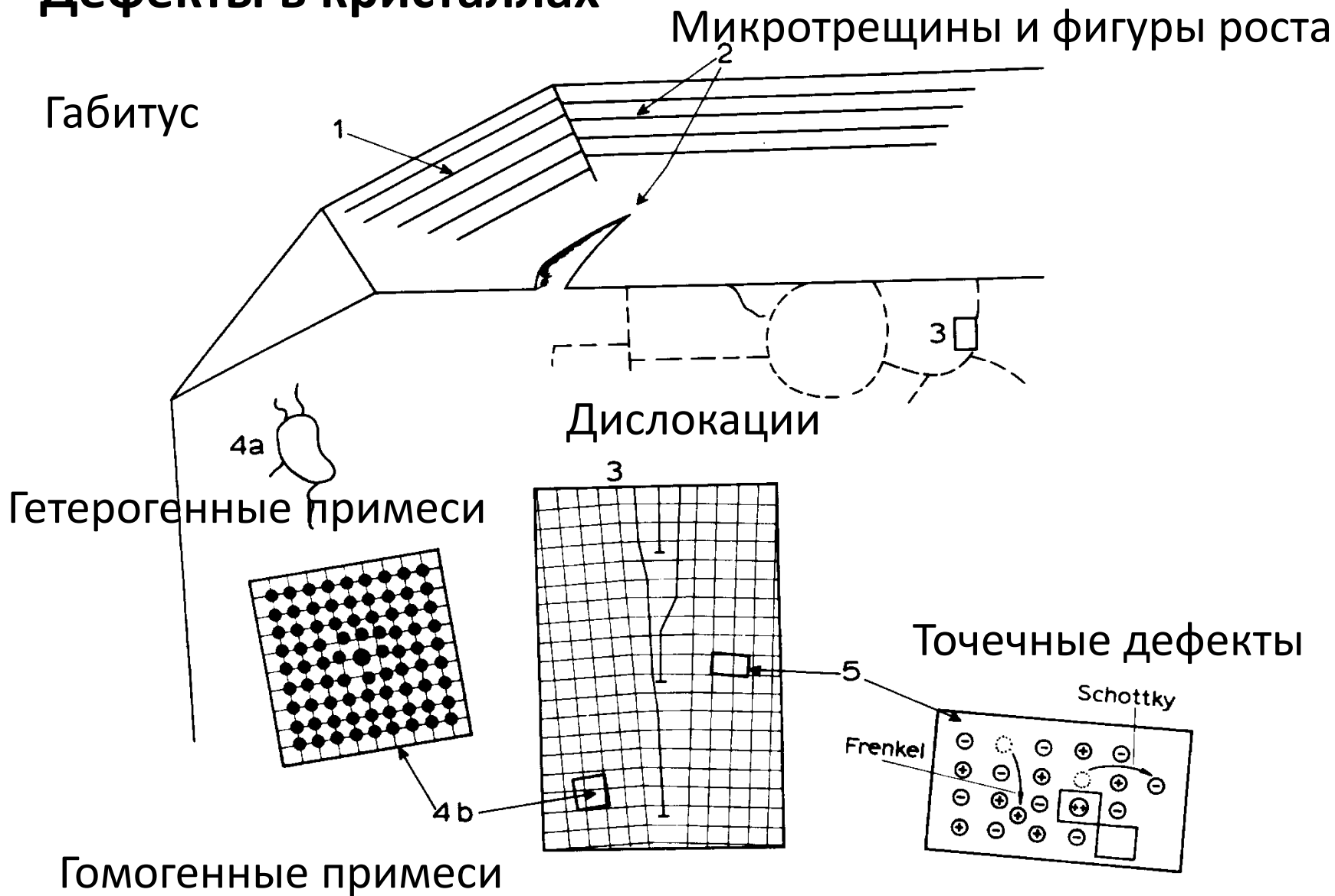
менее активный
устойчивый
плохо таблетруется

Полиморф II (ромбический)



более активный
нестабильный
хорошо таблетруется

Дефекты в кристаллах



Декорирование.

Дислокации являются местами ускоренной диффузии и облегченного зарождения при химических реакциях. Химические реакции позволяют визуализировать дислокационную структуру.

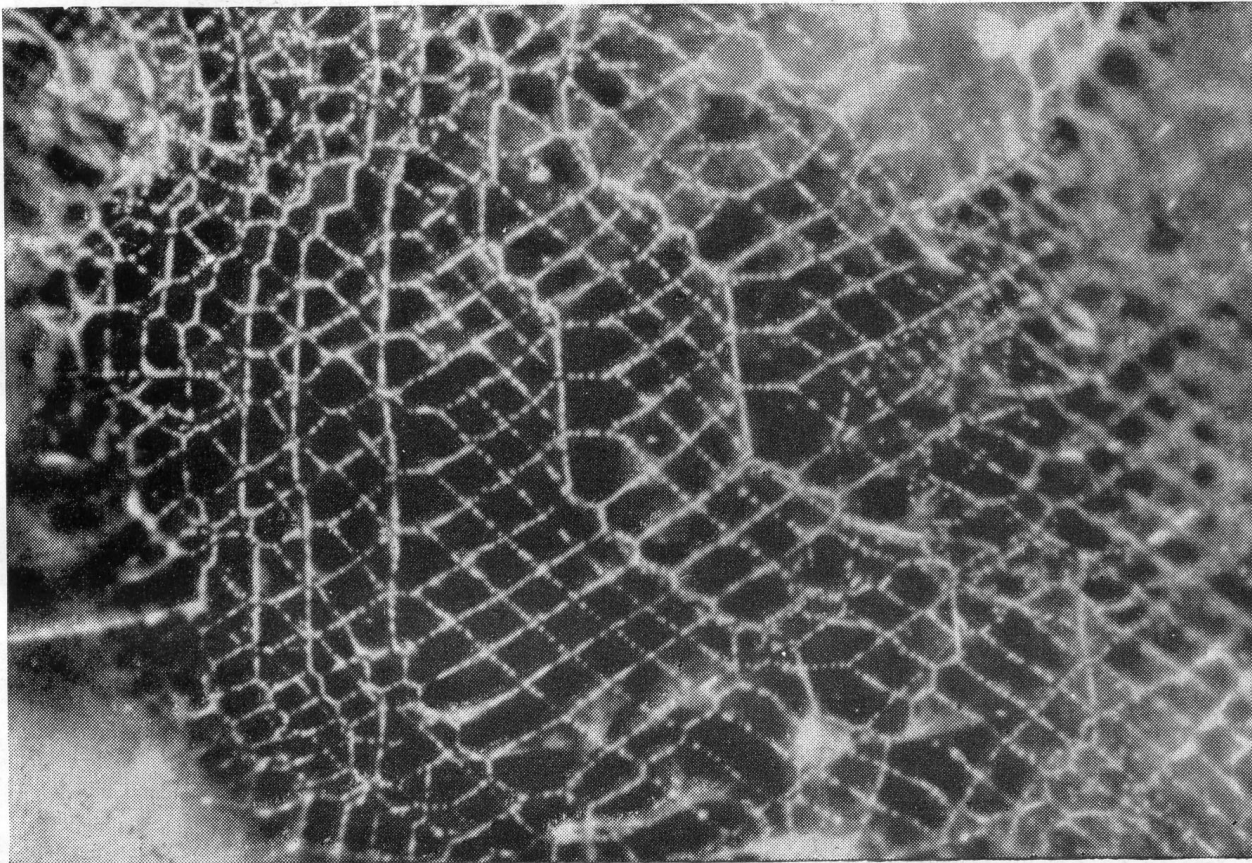
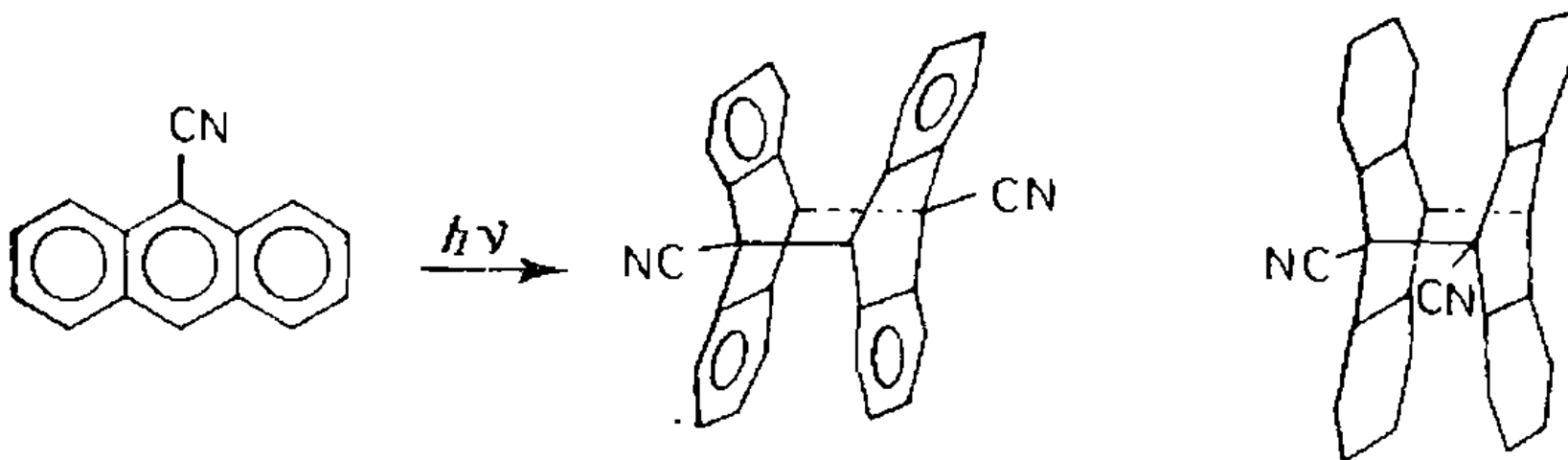


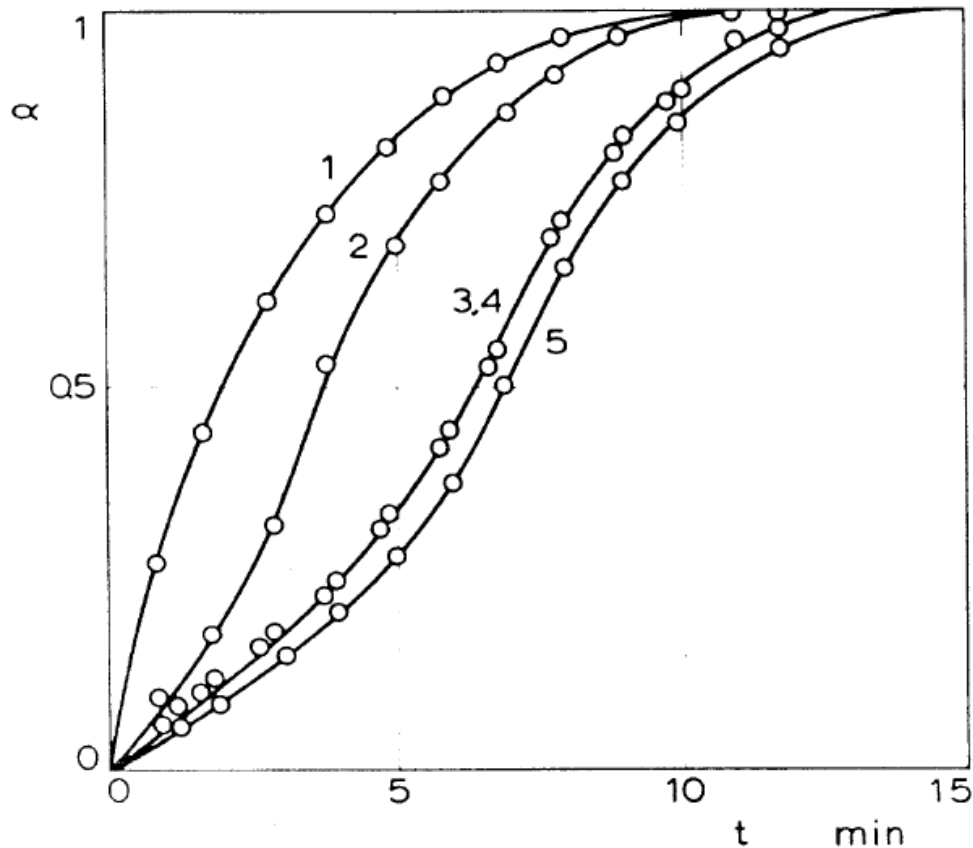
Фото 12. Пример декорированной малоугловой границы в КС1 [23], $\times 420$.

Фотодимеризация 9-цианоантрацена



В исходном кристалле молекулы расположены «голова» к «голове» и следовало бы ожидать образование цис-димера. Но в результате реакции образуется транс-изомер. Это связано с тем, что фотодимеризация происходит на дефектах упаковки. В ходе реакции происходит образование новых дефектов упаковки и дальнейшее протекание реакции.

Влияние старения



1 - свежеприготовленный

2 - хранился 1 день

3 - хранился 4 дня

4 - хранился 10 дней

5 - хранился 30 дней

Химический состав и структура не изменяются. Изменяется концентрация дислокаций.

Термическое разложение PbC_2O_4

Пример: термическое разложение NH_4ClO_4

Перхлорат аммония (ПА) разлагается с заметной скоростью в широком интервале температур 200 - 500°C.

Термостабильность ПА намного ниже, чем перхлоратов щелочных металлов (e.g. RbClO_4 разлагается при 400°C). В отличие от перхлоратов щелочных металлов, термическое разложение перхлората аммония очень чувствительно к предварительному облучению, чистоте образца, механическому воздействию. Маленькие кристаллы ПА устойчивее крупных.

Несмотря на то, что в ходе термического разложения ПА образуются только газообразные продукты, так что поверхность не блокируется твердым продуктом, при температурах ниже 300°C реакция останавливается при степени превращения около 30% .

Проблема:

Важно для практических приложений

- как увеличить срок хранения?

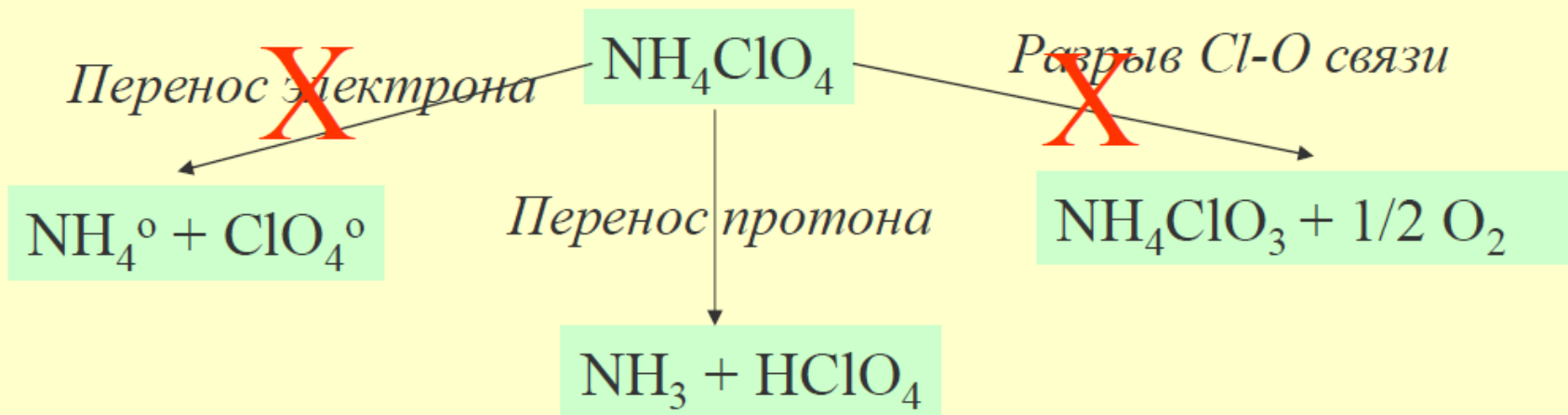
стабилизация

- как добиться полного протекания реакции?

повышение реакционной способности

Для решения проблемы нужно знать механизм реакции

Химия разложения

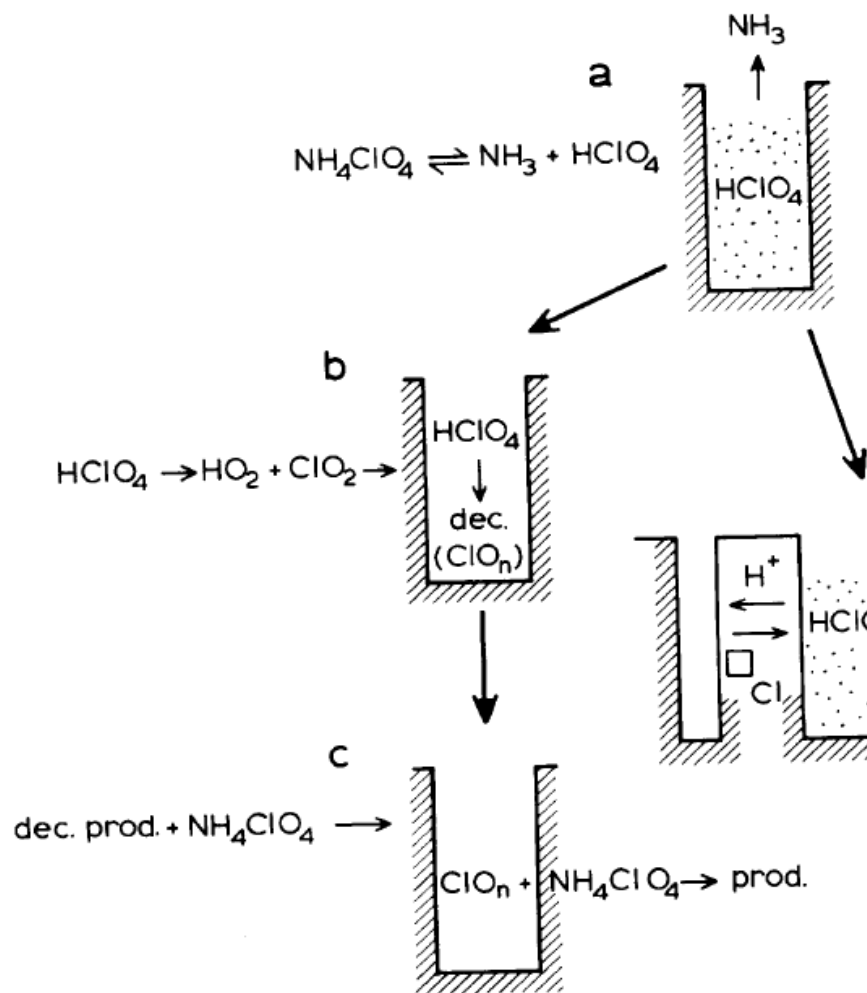


- Какой из вариантов верен?

- Где локализованы данные стадии?

- Как можно влиять на реакцию?

Схематичное представление локализации и автолокализации термического разложения перхлората аммония

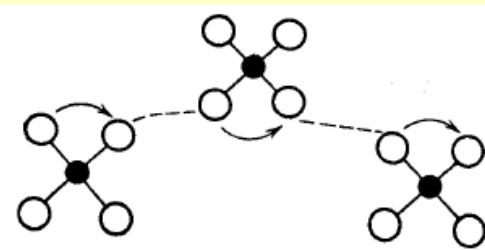


NH_3 и HClO_4 разделяются в поре
(выход дислокации)
из-за разных коэффициентов диффузии

HClO_4 разлагается

Продукты разложения HClO_4
Взаимодействуют с непрореагировавшим
ПА на стенках поры

H^+ мигрирует в соседнюю пору



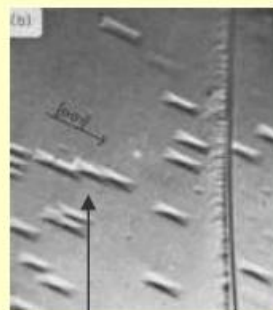
Перенос протона в ПА
за счет поворота
 NH_4^+ катионов

Локализация и автолокализация термического разложения перхлората аммония

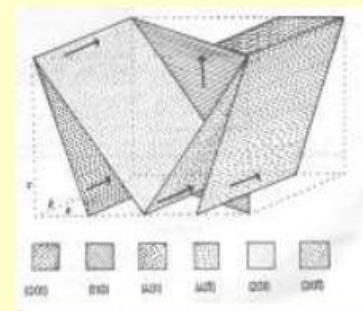
- Термическое разложение начинается на дислокациях.
- Во время разложения наблюдаются сигарообразные “зародыши”, вытянутые вдоль одного кристаллографического направления. Эти “зародыши” состоят из многих пузырьков и прекращают расти, достигнув определенного размера.
- Вблизи растущих “зародышей” образуются новые дислокации.
- Направления, в которых вытянуты “зародыши” совпадают с направлением скольжения дислокаций.



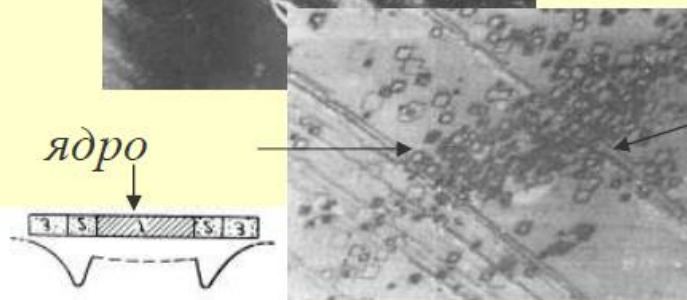
Несколько ядер



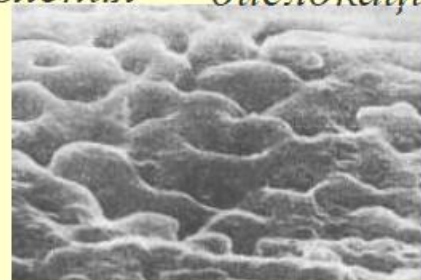
Ямки травления



Плоскости скольжения дислокаций

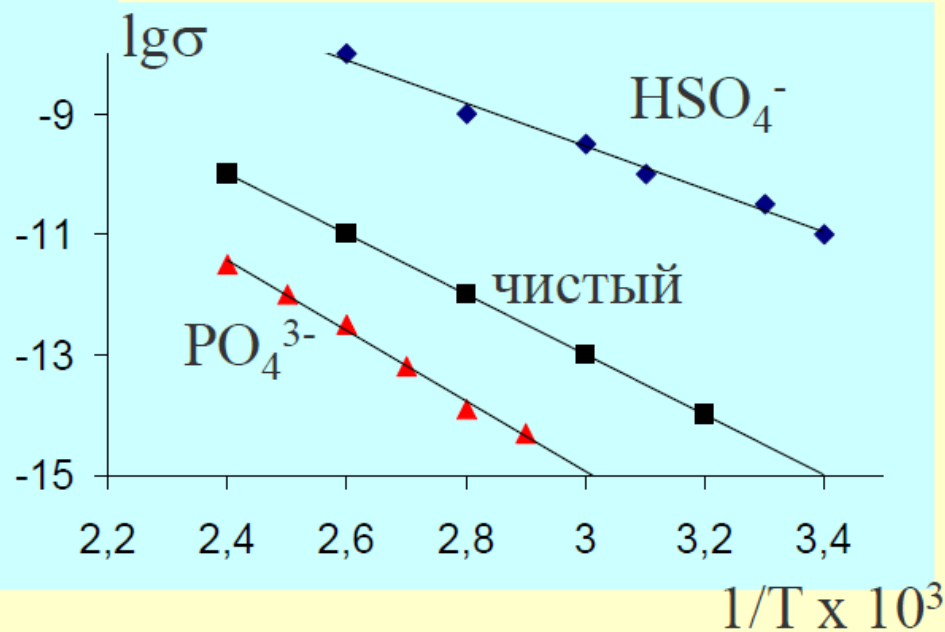
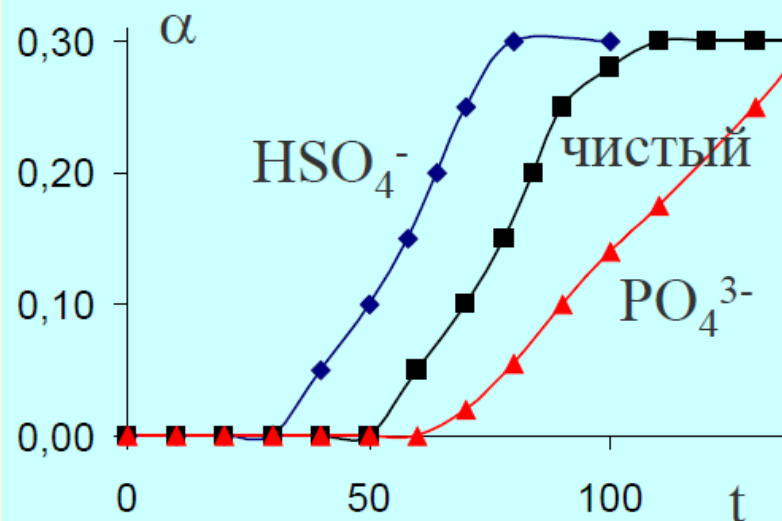


Распределение напряжений вблизи ядра



Поверхность разложенного кристалла

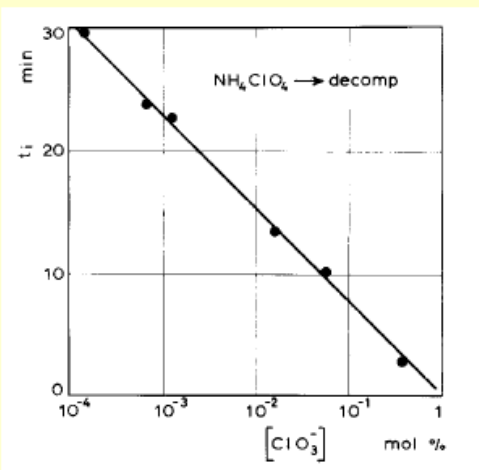
Допирование NH_4ClO_4 как метод управления термической устойчивостью



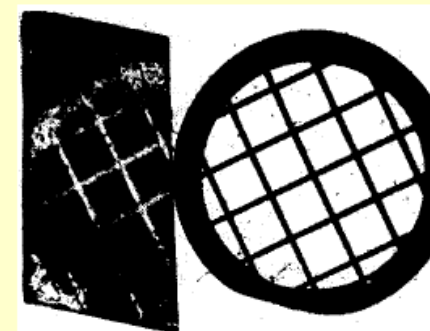
Акцепторы протонов: уменьшают протонную проводимость, ингибируют термическое разложение

Доноры протонов: повышают протонную проводимость, ускоряют термическое разложение

Влияние предварительного облучения NH_4ClO_4



Влияние концентрации ClO_3^- на индукционный период



фотографическое изображение на кристалле ПА (облучение + разложение)

Облучение ПА генерирует ионы ClO_3^-

Термическое разложение начинается в облученных областях

Ионы ClO_3^- могут быть введены в кристалл при кристаллизации.

Рекомендации по увеличению срока хранения ПА

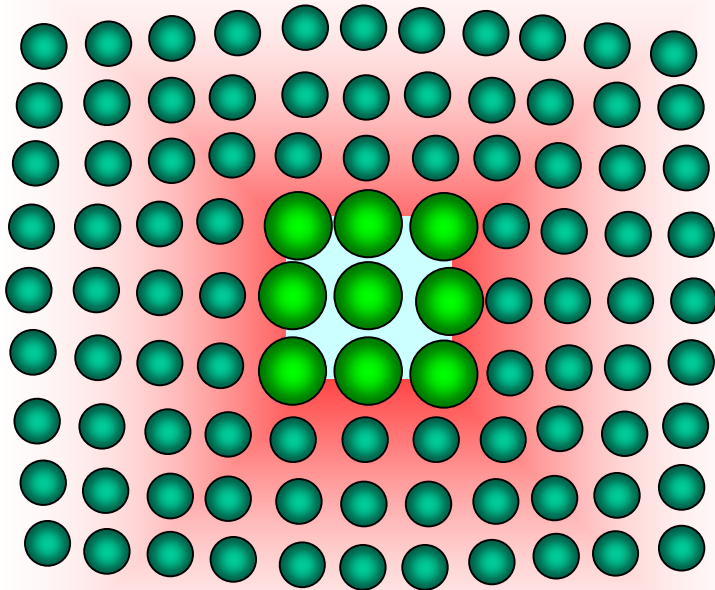
1. Максимально очищать от примесей ClO_3^- .
Вводить в качестве примесей SO_4^{2-} or PO_4^{3-} .

2. Избегать предварительного облучения.

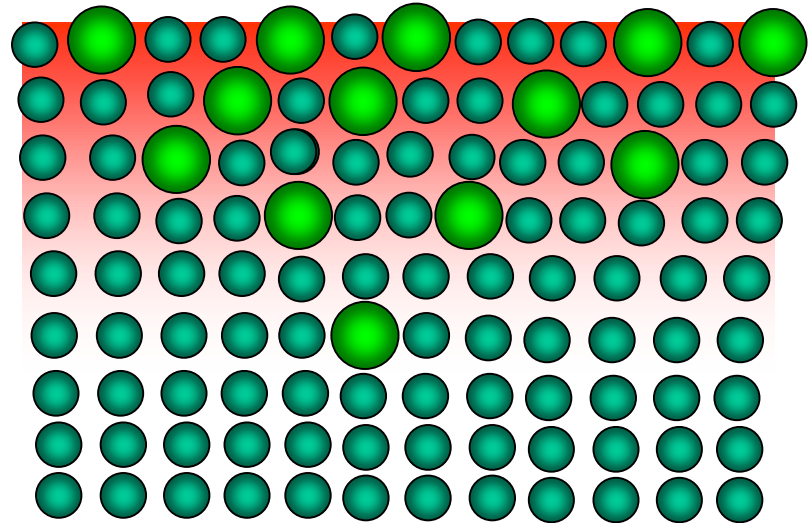
3. Избегать условий, в которых образуются дислокации.
(Избегать пластической деформации, брать мелкие частицы)

Причины возникновения механических напряжений в результате твердофазных реакций

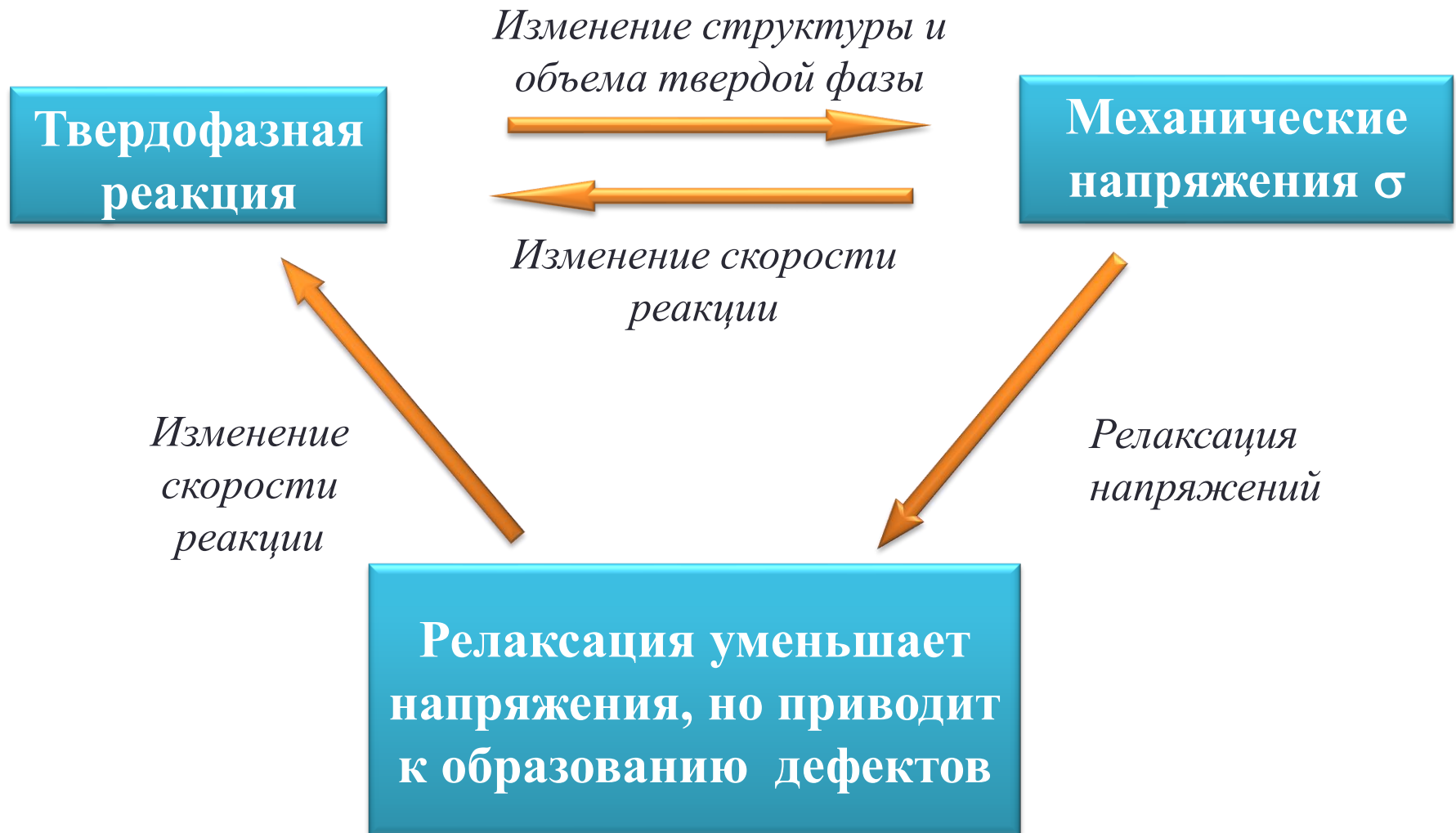
Структурные напряжения - несоответствие параметров структуры.



Дилатационные напряжения - несоответствие объема, приходящегося на один узел решетки.



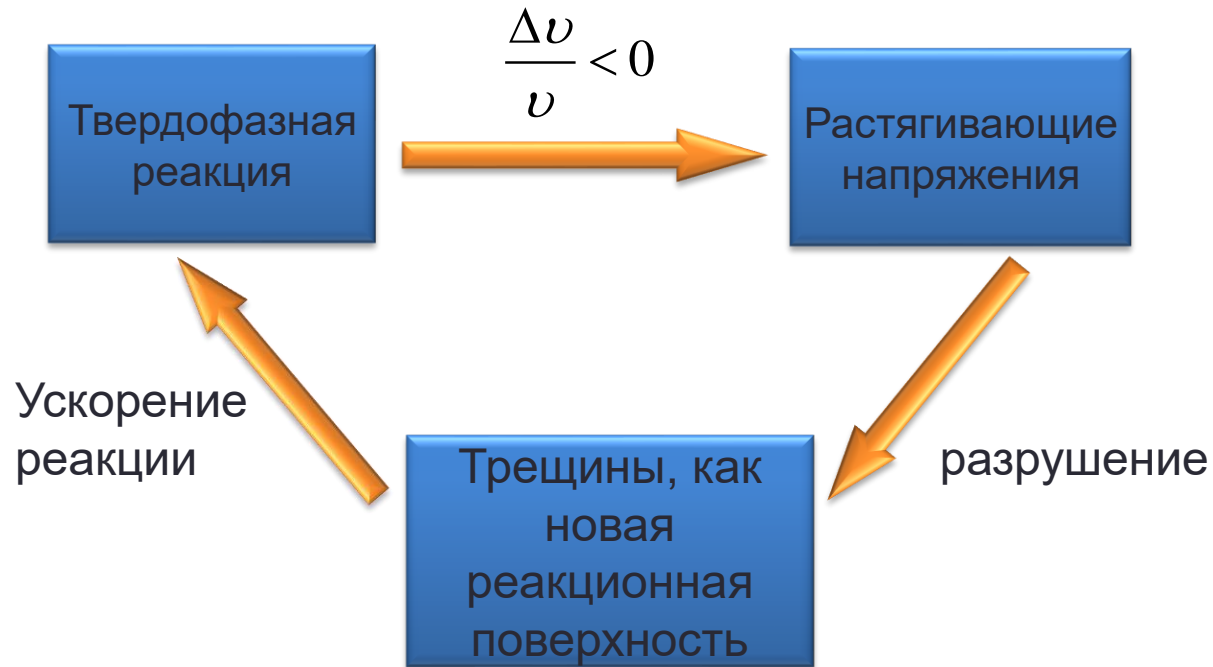
Роль механических явлений в твердофазных реакциях



Механизмы релаксации механических напряжений

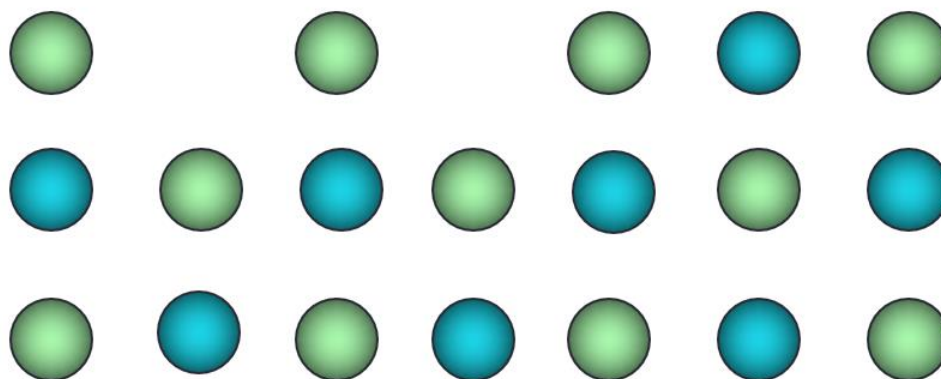


Обратная связь между реакцией и разрушением



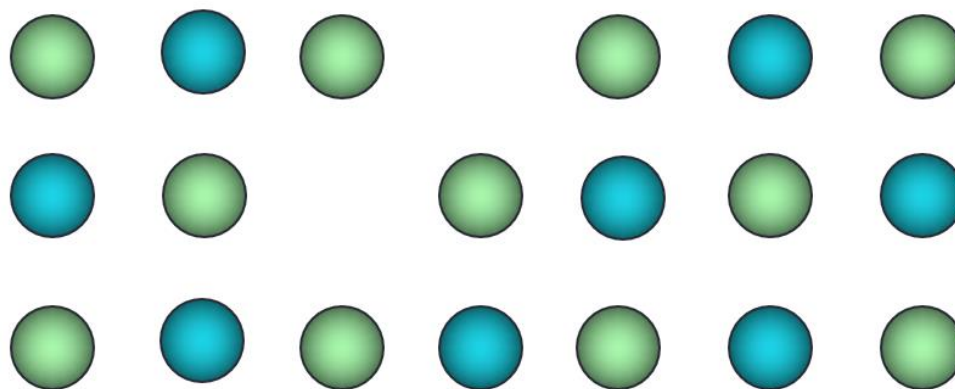
Механические явления наиболее ярко проявляются при реакциях термического разложения. При этих реакциях происходит значительное уменьшение объёма и разрушение в реакционной зоне.

Реакция термического разложения
 $AB(тв) \rightarrow A(тв) + B(газ)$



Реакция на поверхности

Реакция термического разложения

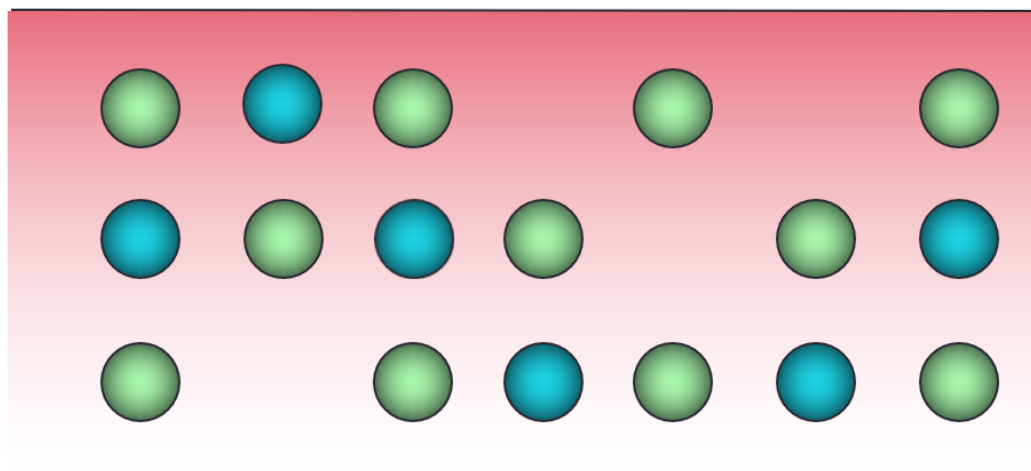
$$AB(тв) \rightarrow A(тв) + B(газ)$$


Реакция на поверхности

Образование вакансионной структуры

Реакция термического разложения

$AB(тв) \rightarrow A(тв) + B(газ)$



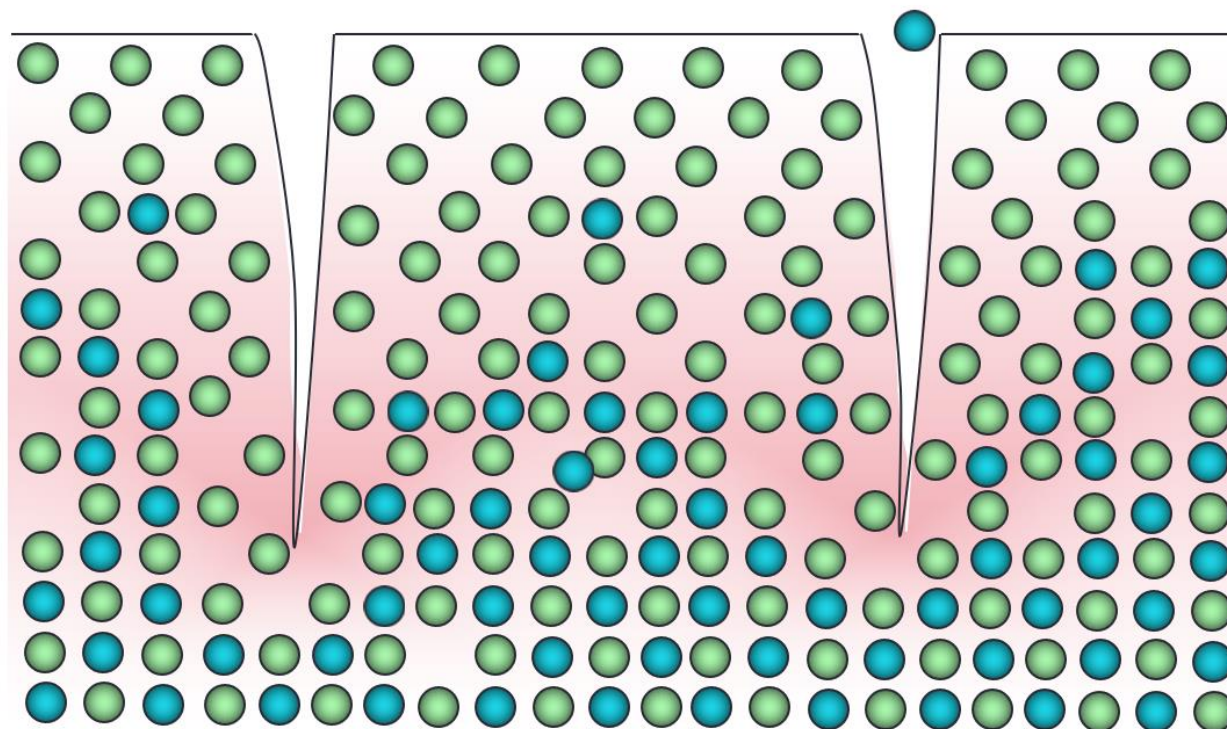
Реакция на поверхности

Образование вакансионной структуры

Рост напряжений в поверхностном слое

Критерий для образования трещины: величина упругой энергии, которая релаксирует при разрушении, должна быть больше или равна энергии поверхностей образовавшихся при росте трещины.

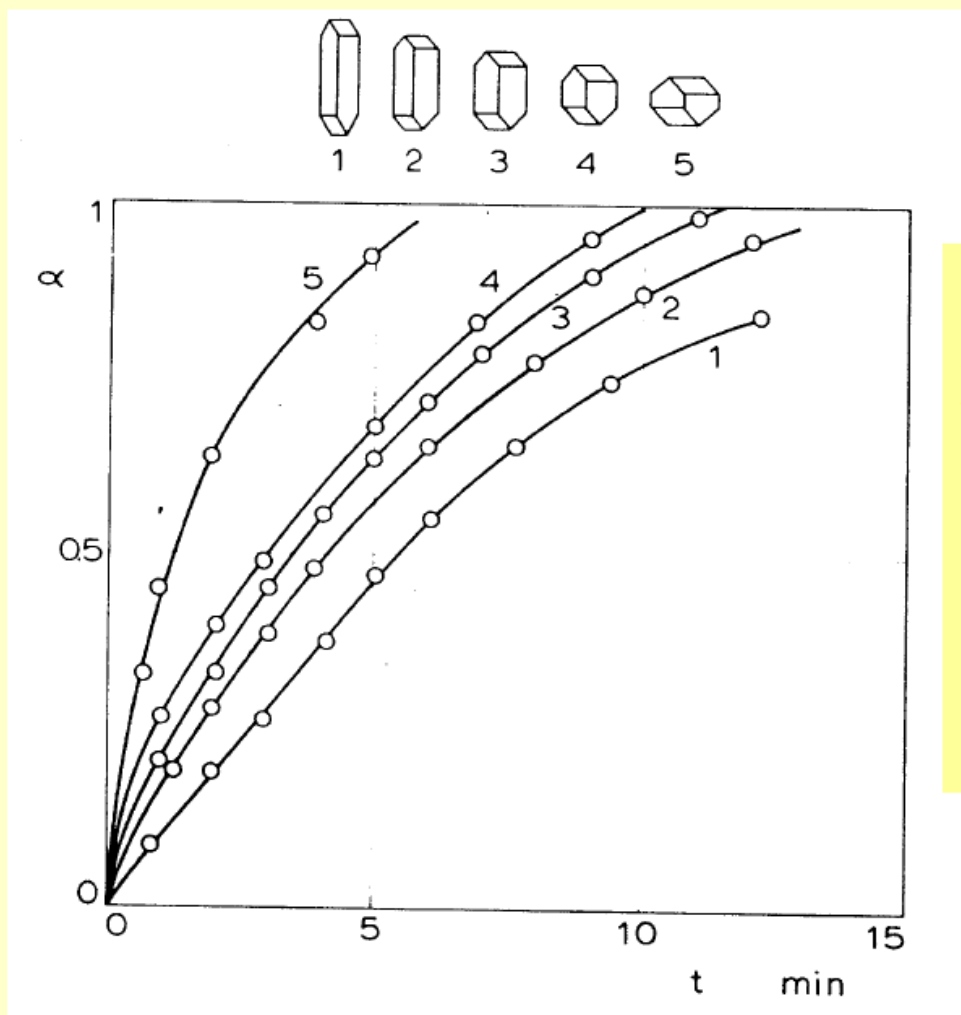
Реакция термического разложения

$$AB(\text{ТВ}) \rightarrow A(\text{ТВ}) + B(\text{газ})$$


Образование совместного фронта реакции и разрушения – механо-реакционного фронта.

Механические явления определяют морфологию и кинетику реакций термического разложения.

Влияние формы частиц



Скорость реакции может различаться для разных граней.
В этом случае изменения формы кристалла заметно скажется на скорости процесса.

Дегидратация $\text{MgSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ при 50°C

Зависимость скорости реакции от габитуса кристалла

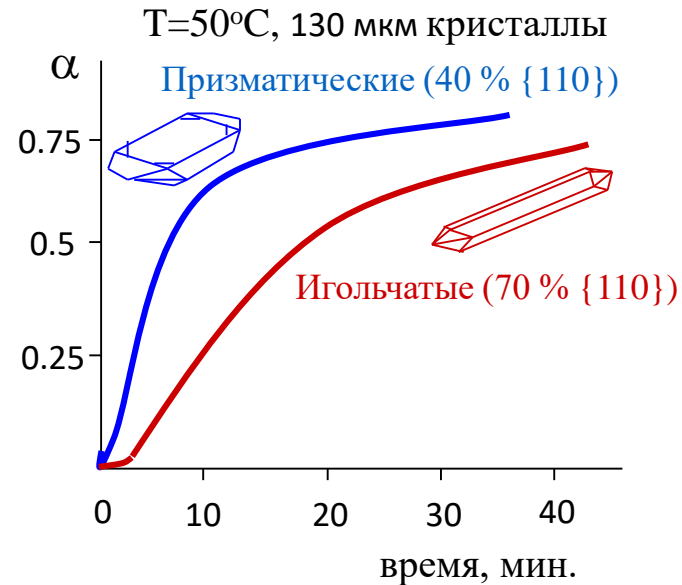
Скорость фронта реакции:

$$V \sim D/h,$$

где D – коэффициент диффузии молекул воды в вакансионной структуре ; h – масштаб разрушения.

$$\begin{aligned} h_{(100)} &< h_{(110)} \\ V_{(100)} &> V_{(110)} \end{aligned}$$

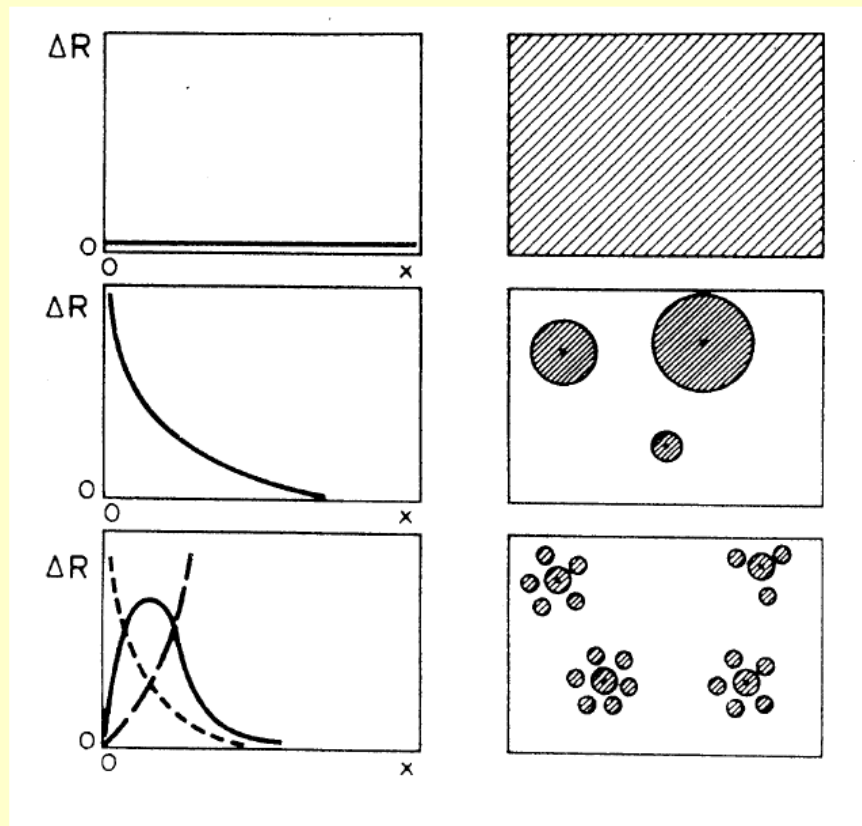
$D \sim 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{c}$ – коэффициент диффузии молекул воды в вакансионной структуре, полученный из экспериментальных данных.



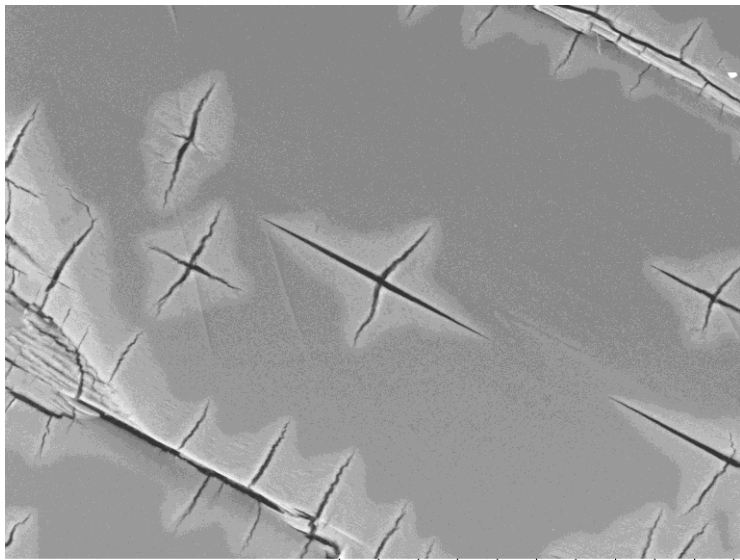
Кинетические данные из :
J.C.Mutin, G. Watelle J. of Solid State Chem. **28** (1979), 1-12.

Локализация и автолокализация твердофазных реакций

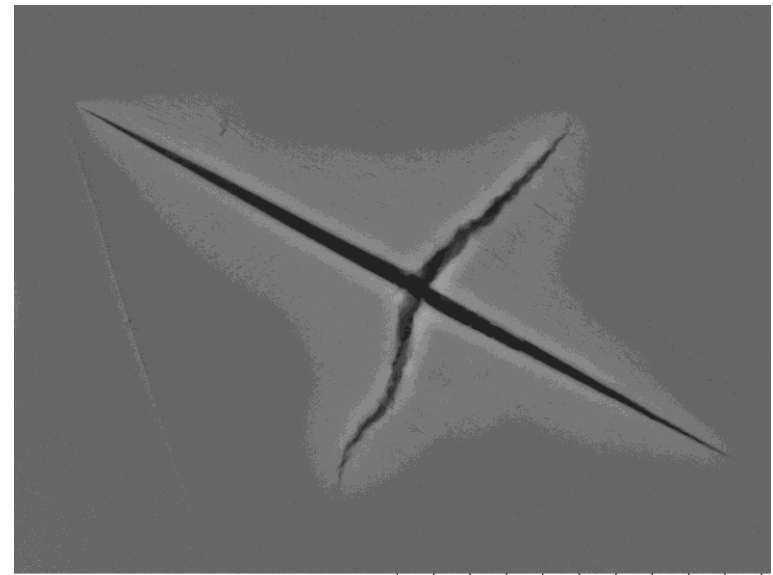
Положительная / отрицательная обратная связь



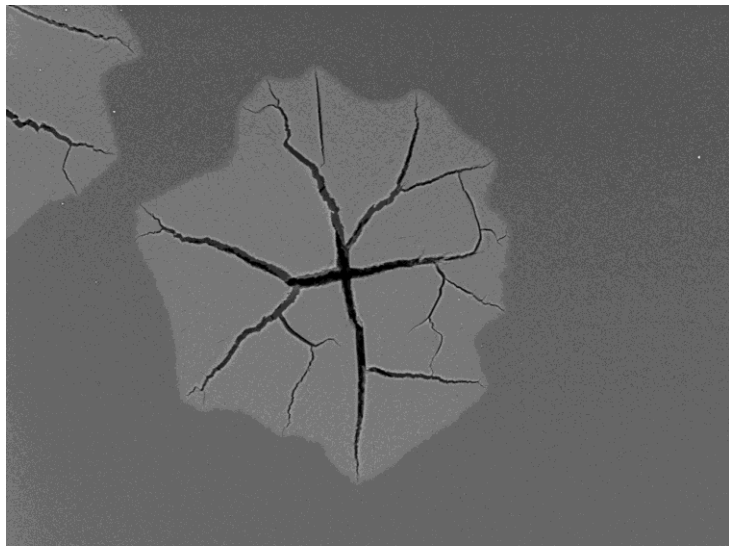
Автолокализация при дегидратации $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



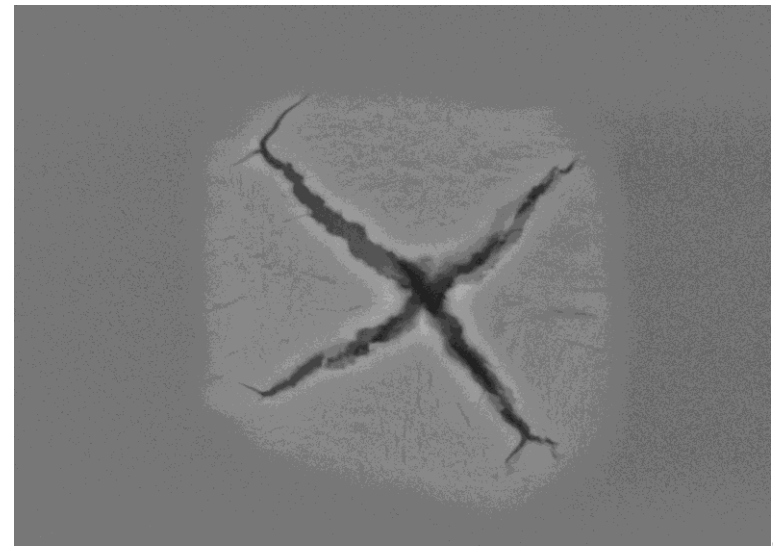
TM-1000_0169 2008.12.19 L D1.9 x1.0k 100 um



TM-1000_0168 2008.12.19 L D1.9 x3.0k 30 um

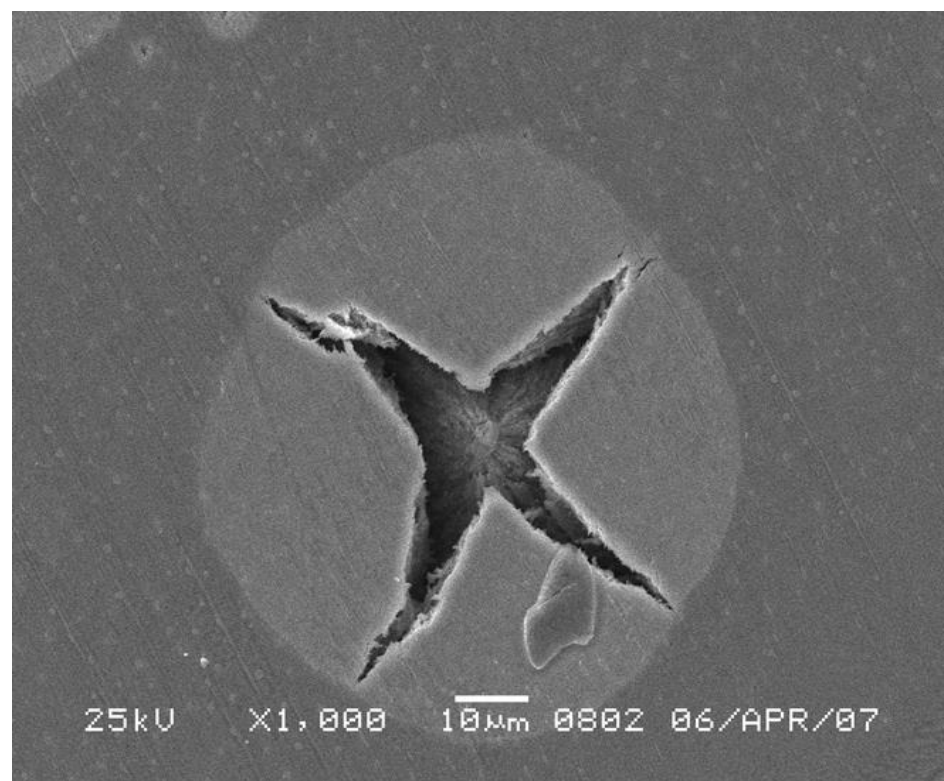
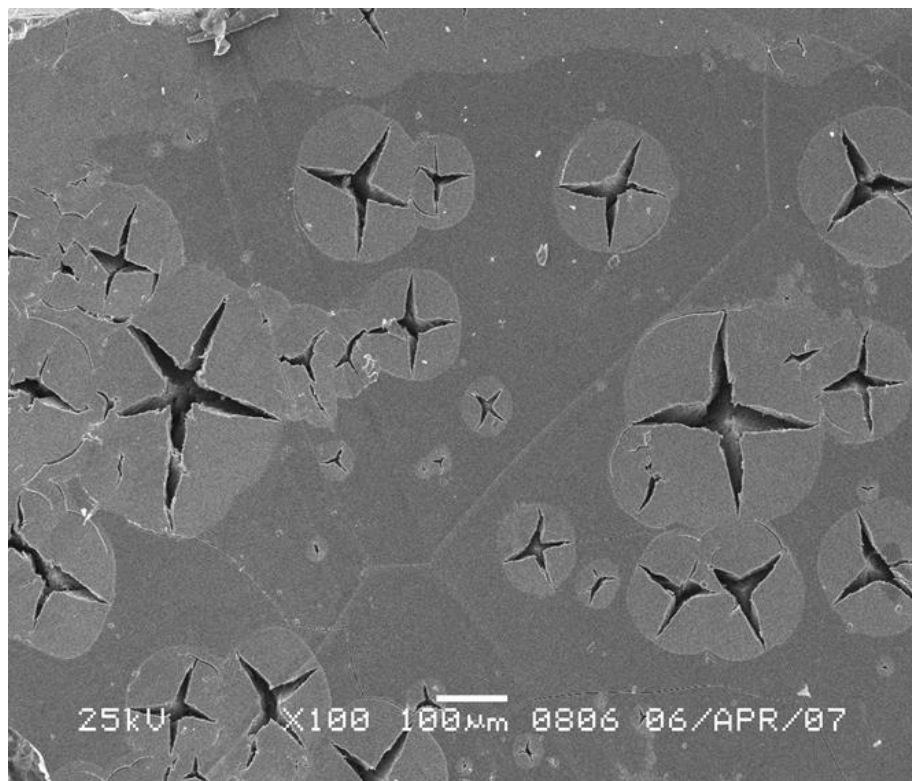


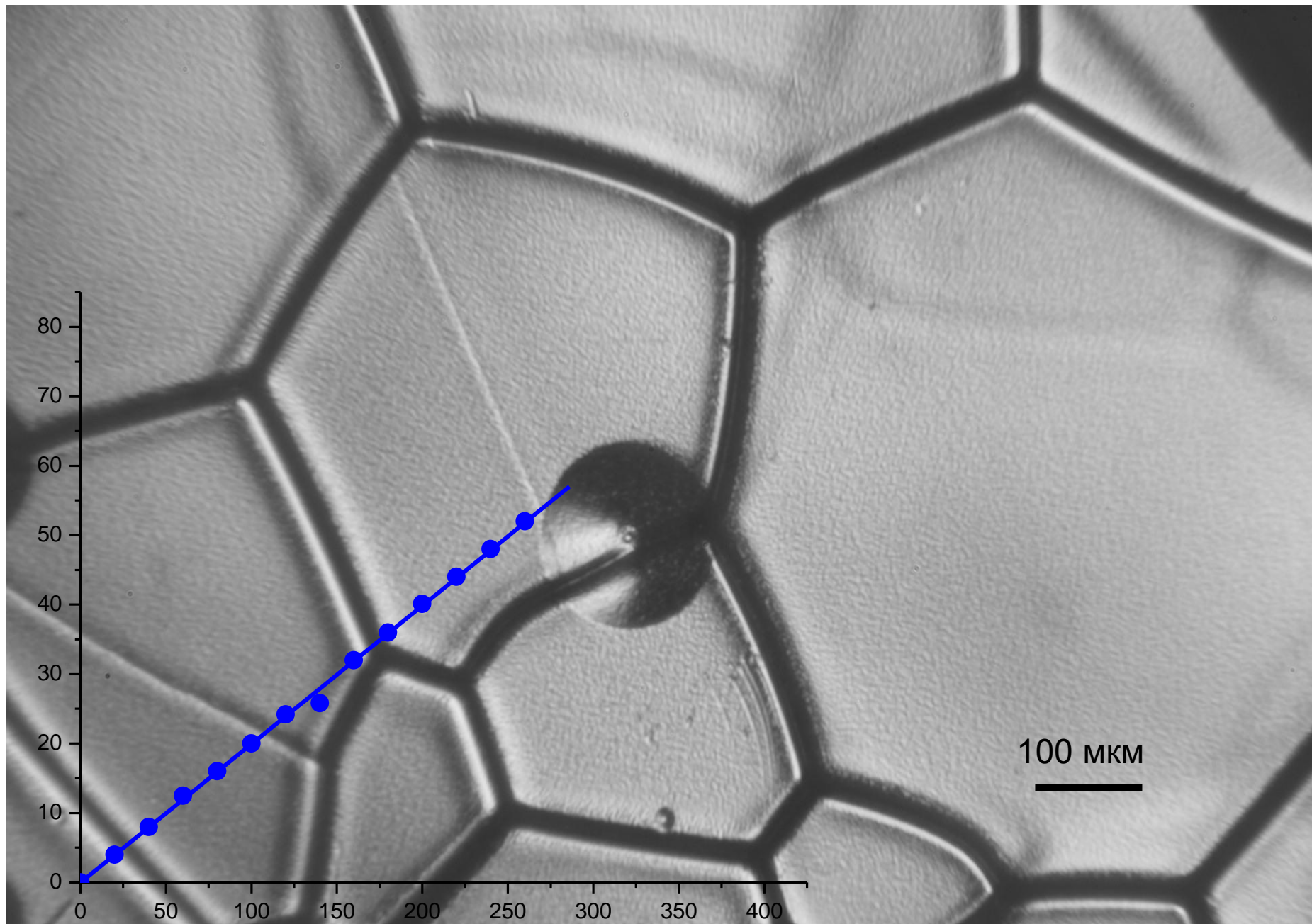
TM-1000_0176 2008.12.19 L D2.2 x500 200 um



TM-1000_0166 2008.12.19 L D2.2 x4.0k 20 um

Автолокализация при восстановлении Cu_2O водородом или CO .





Причины автолокализации процесса.

1. Различие реакционной способности поверхности и объёма или различных мест на поверхности.
2. Зарождение на дефектах кристалла.
3. Возникновение механических напряжений на границе раздела фаз и их релаксация через образование дефектов.
4. Изменение условий протекания электронных и ионных процессов при появлении продукта реакции.
5. Влияние газообразных или жидких продуктов реакции на реакционную способность исходного реагента.

ХТТ – это красиво

кристаллизация
лимонной
кислоты

