



Carsten Bolm, José G. Hernández

Eine Lösung ohne Lösung

Mechanochemie ermöglicht neue Anwendungsgebiete und Materialien

Mechanical energy has been ubiquitous in the evolution of human beings, playing a fundamental role in the way our society has been shaped over time. Even today, common daily chores and valuable industrial practices find their origins in processes facilitated by mechanical energy. In recent years, chemists have developed a growing interest in chemical reactions affected or triggered by mechanical forces. These so-called mechanochemical reactions offer several advantages over transformations carried out by other activation modes. This article gives an overview of

mechanochemistry, highlighting the way mechanochemical reactions are carried out today, both at small and large scales. Finally, some remaining challenges in the field and opportunity scenarios for the consolidation of mechanochemistry as a unique alternative in chemical synthesis will be discussed. It is apparent that mechanochemistry benefits from the interplay between the molecular science “chemistry” and the engineering disciplines. Both can contribute individually - together, however, the impact will be stronger.

Zwischen der Nutzung mechanischer Energie und der Entwicklung der Menschheit besteht ein unmittelbarer Zusammenhang. So sind das Entzünden eines Feuers, die manuelle Extraktion einer medizinisch relevanten Nutzpflanze oder die Verarbeitung von Getreide oder metallhaltigen Erden Beispiele von Tätigkeiten, bei denen die Leistung von mechanischer Arbeit zu einer Verbesserung der Lebensumstände führt. Auch im wissenschaftlichen Umfeld wird mechanische Energie genutzt, wie etwa von Chemikern, die zeigen konnten, dass chemische Reaktionen durch mechanische Behandlung der Reaktionspartner beeinflusst werden. Diese Beobachtungen führten letztlich zu dem, was heute als „Mechanochemie“ bezeichnet wird.

Bild 1: Besprechung von großskaligen mechanochemischen Alternativen in Kooperation mit Professor Dr. Hermann Wotruba vom Lehr- und Forschungsgebiet Aufbereitung mineralischer Rohstoffe.
Foto: Peter Winandy

Traditionell werden, auch schon aus praktischen Gründen, die meisten chemischen Reaktionen in Lösung durchgeführt. Dabei kann es jedoch vorkommen, dass die eingesetzten Reaktanden oder entstehenden Zwischenprodukte im bevorzugten Lösungsmittel nur schwer oder gar nicht löslich sind. Als Konsequenzen beobachtet man eine Reaktionsverlangsamung und eine Minderung der Produktausbeute. Letztere kann sogar so weit gehen, dass kein Zielmolekül mehr entsteht. In diesen Fällen hat sich eine mechanochemische Aktivierung der Feststoffe durch Scheren, Mahlen oder Ziehen unter lösungsmittelfreien Bedingungen als besonders wirkungsvoll herausgestellt. Man kann so nicht nur das Problem der Unlöslichkeit umgehen, sondern es werden auch alternative Reaktionswege eröffnet, die zu neuartigen, herkömmlich unzugänglichen Produkten führen. Selbst einzelne Moleküle lassen sich durch mechanochemische Behandlung aktivieren und zur Reaktion bringen.

Reiben und Mahlen

Am Anfang der Mechanochemie stand das manuelle Reiben eines Substanzgemisches in einem Mörser mithilfe eines Pistills. Obgleich dieses Vorgehen oft praktikabel und ökonomisch war, erforderte es einen erheblichen physischen Einsatz des Experimentators. Auch hingen die Ergebnisse meist von der Art des Reibens und seiner Stärke ab, was die Reproduzierbarkeit der Experimente einschränkte. Mit der Einführung von automatisierten Kugelmøhlen änderte sich dieses Bild, denn sie ermöglichten längere Mahlzeiten unter definierten Reibbedingungen. Zu den Mahlbechern aus inerten, also reaktionsträgen, Materialien gehören stabile Kugeln, die den Energieeintrag in das zu aktivierende Reaktionsgemisch vermitteln. Nach dem Einfüllen der Reaktanden, und wenn nötig eines Katalysators, werden die Mahlbehälter fest verschlossen und mit hoher Geschwindigkeit gegenläufig rotiert. Alternativ können sie in sogenannten Schwingmøhlen mit hoher Frequenz geschüttelt werden. Beide Bewegungen führen zu einer großen Beschleunigung der Mahlkugeln, die auf sich selbst, die

Becherwand und das Reaktions- oder Produktgemisch geschleudert werden. Durch die starke Stoßbeanspruchung und Prallwirkung werden Feststoffe zerkleinert, sehr große reaktive Oberflächen erzeugt und Reaktionspartner in unmittelbaren Kontakt gebracht. Zugleich geht der Vorgang mit einer Temperaturerhöhung einher, deren Bestimmung noch immer Gegenstand aktueller Untersuchungen ist.

Die präzise Kontrolle der wichtigen Mahlparameter und die zunehmende Vielfalt der für die Container und Kugeln zur Verfügung stehenden Materialien haben in den vergangenen Jahren dazu geführt, dass verschiedenste mechanochemische Reaktionen aus der Organischen, Anorganischen und Metallorganischen Chemie erstmals detailliert untersucht und zur gezielten Materialherstellung genutzt werden konnten. Zunehmend gewinnen dabei verfahrenstechnische Fragestellungen an Bedeutung, denn Produktbildung und -verteilung werden durch einstellbare Reaktionsparameter maßgeblich beeinflusst.

Maßstabsvergrößerung

Nachhaltige Synthesen von Produkten und Materialien sind sowohl im akademischen als auch industriellen Umfeld von großer Bedeutung. Um die Effizienz chemischer Prozesse zu steigern und zugleich einen bestmöglichen Produktstandard zu garantieren, sind viele industriell betriebene Verfahren großskalig. Im einfachsten Fall lässt sich der Maßstab einer im Labor entwickelten mechanochemischen Reaktion vergrößern, indem das Volumen der Kugelmøhle oder Mahlvorrichtung angepasst wird. Dabei sind auch industrielle Anlagen sehr gut entwickelt, denn viele davon finden großtechnische Anwendung in der Zerkleinerung harter Materialien bis hin zur Gesteinshomogenisierung. Dass derartige Møhlen auch in der organischen Synthese nutzbar sind, wurde erst kürzlich gezeigt. Darüber hinaus haben sie sich in der Verwertung von Biomasse bewährt. Mahltechnische Anlagen wurden hierfür bei der Depolymerisation von Cellulose zu niedermolekularen Kohlenhydraten und der gezielten Zersetzung von Lignin eingesetzt.

Alles im Fluss

Maßstabsvergrößerungen bei mechanochemischen Reaktionen durch Møhlenanpassungen vorzunehmen, ist jedoch nur eine Möglichkeit. Eine andere besteht darin, Extrusionstechniken zu nutzen. Sie erlauben kontinuierliche Umsetzungen und somit eine gleichmäßige, lang anhaltende Produktherstellung. Für mechanochemische Prozesse erwiesen sich Doppelschneckenextruder als besonders geeignet. Dabei werden feste Reaktanden mit einem Trichter in den Reaktionskolben gefüllt und rotierende Schneckenwellen bewegen das Reaktionsgemisch voran. Parameter wie Druck, Temperatur und Kompression, die die Produktbildung beeinflussen, lassen sich instrumentell regeln und somit steuern. Darüber hinaus können einzelne Zonen oder sogar auch der gesamte Zylinder erwärmt oder gekühlt werden, was zur Anpassung der Reaktionskinetik genutzt werden kann. Nach der Austragszone kann das Produkt – meist wieder als Feststoff – aufgefangen und gesammelt werden. So wurden bereits schon jetzt ohne Reaktionsunterbrechung substanzielle Mengen von niedermolekularen organischen Molekülen und Metallkomplexen sehr effizient synthetisiert. Auch ließen sich interessante Materialien wie „metal organic frameworks (MOFs)“ und „covalent organic frameworks (COFs)“ gezielt herstellen. Neue Extrudereinsätze gehen in Richtung einer mechanochemischen Herstellung von Polyestern und Polypeptiden durch kontinuierlich betriebene enzymatische Polymerisation – und das alles im Fluss ohne Lösungsmittel!

Neueste Entwicklungen

Die erfolgreiche Nutzung mechanischer Energie in der chemischen Synthese eröffnet auch für andere Forschungsbereiche interessante Perspektiven. Das „klassisch verfügbare Kugelmøhlenrepertoire“ wird sicher noch erweitert werden müssen. Dabei ist abzusehen, dass verfahrenstechnische Fragestellungen stärker in den Fokus treten werden. Ein erstes Beispiel sehen die Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler am Lehrstuhl für Organische Chemie II in der Entwicklung

Bild 2: Experimente am Lehrstuhl für Organische Chemie II: Auswahl der Mahlkugel für ein Experiment in einem Kupfergefäß (links), Vorbereitung eines fotochemischen Experiments in einem transparenten Mahlbehälter (rechts).

Foto: Peter Winandy

von mechanochemischen Hochdurchsatzverfahren, mit denen es möglich wäre, eine Vielzahl von Produktmolekülen mit minimalem Zeitaufwand (mechanochemisch) herzustellen und zu analysieren. Auch werden in vielen industriellen Prozessen Gase eingesetzt. Für mechanochemische Anwendungen wären neuartige Temperatur- und Drucksensoren zu entwickeln, die auch unter stärkster mechanischer Belastung noch genau messen und sicher regeln können. Wäre dies gewährleistet, stünde dem Einsatz von gasförmigen Reaktionskomponenten in Kugelmøhlen nichts mehr im Wege. Selbst thermosensitive Ausgangsmaterialien könnten problemlos eingesetzt werden. Als Konsequenz würden derzeitige Verfahrensbegrenzungen aufgehoben. Das Reaktionsspektrum ließe sich maßgeblich erweitern.

Neben der Geräteweiterentwicklung zur Verfahrensoptimierung und -anpassung besteht in einem zweiten Bereich Nachholbedarf: Es muss ein besseres Verständnis von mechanistischen Details erreicht werden. Dieser Aspekt ist dann bedeutsam, wenn ein ungewöhnliches Reaktionsverhalten beobachtet wird. Wiederum muss das Mahlinstrumentarium angepasst werden, um so zum Beispiel auch unter Reaktionsbedingungen die Produktbildung spektroskopisch (in Echtzeit) verfolgen oder gegebenenfalls einfach Proben ziehen zu können. Auch hier wird das Zusammenspiel zwischen Naturwissenschaftlern (hier vorrangig wahrscheinlich Chemikern), Ingenieuren und Verfahrenstechnikern essenziell sein, um die gesteckten Ziele erreichen zu können.

Das Unerreichbare erreichen

Bis heute führt die Mehrzahl der mechanochemischen Verfahren zu Produkten, die auch auf Alternativwegen unter Nutzung anderer Aktivierungsmodi – zum Beispiel thermisch oder mikrowellenaktiviert – hergestellt werden können. Letztere sind jedoch mit sehr wenigen Ausnahmen lösungsmittelbasiert, was aus Nachhaltigkeitsgründen als Negativpunkt gewertet werden muss. Die Entwicklung von (lösungsmittelfreien) mechanochemischen Prozessen ist deshalb angezeigt.



Noch interessanter wird es aber, wenn die mechanische Aktivierung zu gänzlich anderen Produkten führt. Dieses ist etwa dadurch möglich, dass ohne Lösungsmittel Reaktionen bei maximaler Konzentration ablaufen und die Wechselwirkungen des Lösungsmittels mit den Reaktanden irrelevant sind. Dies gilt auch für die katalytisch aktiven Spezies, die meist vom Lösungsmittel umgeben sind. Fehlt das Lösungsmittel, verändert sich der Aggregatzustand. Das hat eine strukturelle

Modifikation zur Folge, die sich unmittelbar auf die Reaktivität und Aktivität auswirkt. Hinzu kommt, dass unter Mahlbedingungen – anders als in Lösung – alle Reaktionspartner einem hohen mechanischen Stress ausgesetzt sind. Auch dies kann zur Öffnung alternativer Reaktionspfade und somit zu anderen Produkten führen.

Bislang sind systematische Studien zu diesem Thema selten. Die Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler am Lehrstuhl für Organische



Chemie II sind überzeugt, dass ein tiefergehendes Verständnis mechanochemischer Prozesse zu weiteren interessanten Anwendungsperspektiven führen wird. Womöglich ist die Mechanochemie dann (selbst im industriellen Maßstab) bei der Herstellung neuer Materialien oder biorelevanter Produkte eine überzeugende Alternative. Bislang haben Mechanochemiker nur an der Oberfläche gekratzt. Den wahren Inhalt – eine Goldmine – gilt es noch zu entdecken.

Autoren

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Carsten Bolm ist Inhaber des Lehrstuhls für Organische Chemie II.

Dr. José G. Hernández ist wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Organische Chemie II.
