

Использование альтернативных источников энергии для инициирования и проведения химических реакций и процессов

Микроволновая технология

Микроволны представляют собой альтернативный способ подведения энергии к химическим реакциям и процессам. В результате нагревания диэлектрика реакционные смеси нагреваются гомогенно и без контакта со стенками реактора. Времена реакций значительно снижаются по сравнению с обычными (термическими) нагревательными системами, а выходы и селективности сохраняются достаточно высокими. Небольшим недостатком является то, что химические реакции и процессы в микроволновых условиях больше зависят от используемых приборов и веществ, чем при термическом нагреве.

Введение

Многие реакции и процессы в органической химии протекают только при условии подвода энергии. Наиболее часто применяют тепловую энергию. В данном разделе описано применение микроволн в качестве альтернативного источника энергии.

Количество энергии, которая требуется для нагрева реакционной смеси, Q_{th} , определяется уравнением 1. Потребление электроэнергии Q_{el} можно измерить (уравнения 2 и 3).

$$Q_{th} = \Delta T \times c_p \times m \quad (1)$$

$$P = U \times I \quad (2)$$

$$Q_{el} = P \times t \quad (3)$$

Эффективность η_1 определяют в соответствии с уравнением 4

$$\eta_1 = Q_{th} / Q_{el} \quad (4)$$

Она показывает, какое количество электроэнергии превратилось в используемую в процессе тепловую энергию. Множественные процессы превращения энергии и ее переноса через граничные слои (например, воздух – реакционная среда) снижает эффективность и увеличивает потребление энергии. Когда температура реакции достигнута, устанавливается равновесие между подводимой энергией и ее потерями,

это равновесие зависит только от энтальпии реакции. Однако показатель энтальпии оказывает незначительное влияние при масштабах проведения реакции, характерных для лабораторных условий (приблизительно 0,1 моль продукта). Для большинства химических реакций равновесие достигается при кипячении с обратным холодильником, то есть часть подводимой тепловой энергии постоянно передается воде, протекающей через охлаждающий обратный холодильник, путем конденсации кипящего соединения. Баланс энергии для таких систем обязательно должен включать энергию, требуемую для охлаждения.

Альтернативные возможности подвода энергии

Альтернативные возможности подвода энергии суммированы в приведенном ниже списке.

- Химические реакции под воздействием рентгеновского и гамма-излучения
- Плазменная химия
- фотохимия
- химия при облучении микроволнами
- механохимия
- ультразвуковое воздействие

Различные по частоте участки электромагнитного спектра (ЭМС) оказывают значительное влияние на подвод тепла к химическим реакциям. Применение облучения в УФ/видимом диапазоне (150-800 нм) для инициирования химических реакций известно с давних пор. Фотохимия представляет собой независимый раздел органической химии [2]. Фотохимические реакции являются ключевыми для существования жизни на Земле (фотосинтез). С применением УФ/видимого диапазона осуществляются крупномасштабные промышленные процессы (сульфохлорирование, фотонитрование, фотохлорирование). Энергию фотона можно применять для реакций синтеза или разложения. Как и во многих других отраслях химии, результаты превращения зависят от условий реакции. Дополнительные подробности можно найти в учебниках по фотохимии [например, З. Н. Турро. Молекулярная фотохимия. М.: «Мир», 1967; М. Я. Мельников, В. А. Смирнов. Фотохимия органических радикалов. Издательство: Издательство МГУ, 1994 г., 336 стр.]

Реакции и процессы при микроволновом облучении: история применения и научные основы

Микроволновая технология возникла незадолго до Второй Мировой войны. Начиная с 1970-х годов микроволны используются в пищевой промышленности. Лабораторное и промышленное применение микроволн началось в 1980-х. Первые химические реакции при микроволновом облучении были осуществлены в 1986 г. [4, 5].

Интересно, что массовое применение микроволн для приготовления пищи, ее подогрева, сушки и т.д. намного опередило их использование в синтетической химии [6]. Микроволновые печи, разработанные для пищевых целей, соответствуют определенным стандартам безопасности при использовании электромагнитного излучения, однако они не подходят для проведения химических реакций в соответствии с требованиями хорошей лабораторной практики (ХЛП).

Область, в которой микроволны уже сейчас активно применяются в химических лабораториях, - это экстракция, или микроволновая экстракция (МВЭ) органических загрязнителей из различных сред, а также выделение и получение природных продуктов. МВЭ становится все более приемлемой альтернативой экстракции на аппарате Сокслета, которая обычно требует длительного времени и больших количеств растворителей. Преимущества МВЭ обусловлены высокой температурой кипения используемого экстрагирующего растворителя, что становится возможным благодаря увеличению давления [7].

Реакции и процессы с использованием микроволн: основы

Физические принципы микроволнового излучения достаточно просты, мы их кратко обсудим ниже.

Длина волны λ_0 (часто она составляет: 12.24 см) соответствует частоте (2,45 ГГц) в соответствии с уравнением (5). Частота показывает число колебаний электрического или магнитного поля в секунду [8].

$$\lambda_0 = \frac{c}{f} \quad (5)$$

Процесс, при котором материя поглощает микроволновую энергию, называют диэлектрическим нагреванием [9]. Важным свойством материи является относительная подвижность входящих в ее состав дипольных молекул и их способность подстраивать ориентацию в соответствии с воздействующим на материя электрическим полем. Если сила и направление электрического поля меняется с течением времени, ориентация диполей также меняется. Молекулы, обладающие постоянным дипольным моментом, подстраиваются путем поворота, частичного или полного, в направлении поля. В газах или жидкостях молекулы могут вращаться с полевыми частотами, составляющими 10^6 Гц и выше [10]. Однако они не могут безусловно соответствовать быстрым изменениям электрического поля. При облучении высокой частоты (более 10^8 Гц) переориентация молекул не происходит одновременно с переменной поля. Происходит сдвиг по фазе, и, вследствие этого, потери в диэлектрике. Диэлектрическая постоянная (диэлектрическая проницаемость) и размер (масса) возбужденных молекул являются ключевыми факторами. Энергия поля передается среде. Электрическая энергия превращается в кинетическую или тепловую энергию. Этот процесс часто описывают с применением модели трения. Известно множество полярных веществ, которые обеспечивают потери в диэлектрике при контакте с микроволнами [10].

Упрощенная схема механизма нагрева полярных растворителей под действием микроволнового излучения показана на рис. 1 на примере молекул воды. Быстрое изменение электрического поля микроволнового излучения заставляет молекулы воды вращаться. Из-за этого внутри полярной среды наблюдается «внутреннее трение», что приводит к непосредственному и очень равномерному нагреванию реакционной смеси. Однако отражения и преломления на локальных границах между фазами приводит к появлению так называемых «горячих точек» и эффекту «перегрева», который широко обсуждается в литературе [11].

Поглощение энергии микроволн средой зависит от диэлектрических свойств нагреваемого вещества, то есть насколько сильно среда препятствует прохождению через нее микроволн [10]. Мерой величины этой способности является относительная диэлектрическая постоянная ϵ_r , которая имеет определенное значение для каждого вещества и его состояния. ϵ_r связано с C (электрическая емкость) уравнением (6):

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad (6)$$

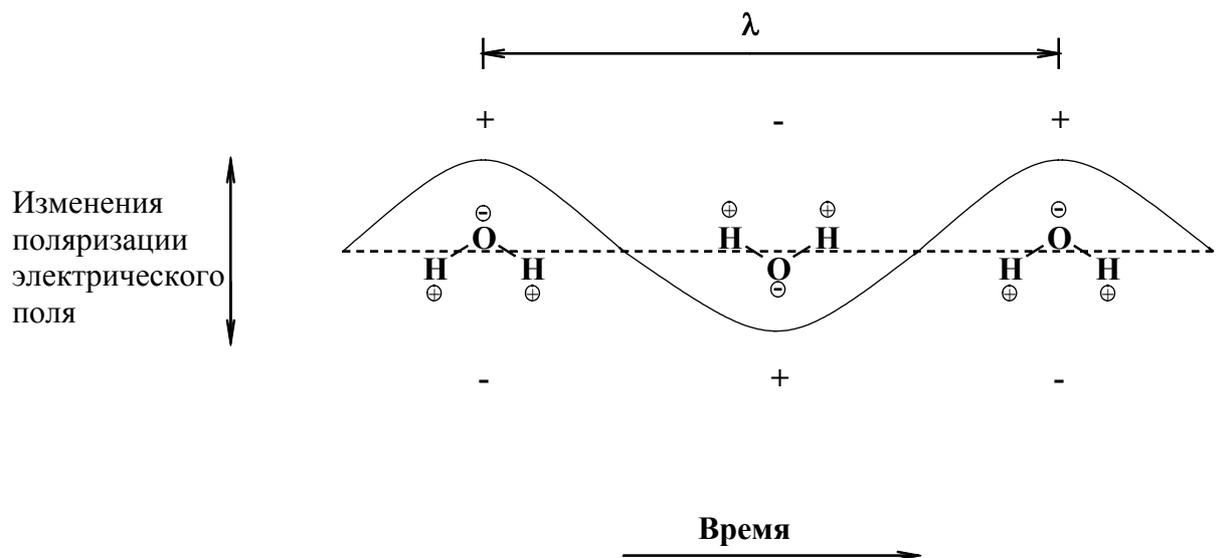


Рис. 1: Перенос энергии микроволнами на примере воды

Для электромагнитных полей ϵ_r емкость включает кажущуюся i -тую составляющую ϵ_r'' в соответствии с уравнением (7) ($i^2 = -1$):

$$\epsilon_r = \epsilon_r' + i\epsilon_r'' \quad (7)$$

коэффициент потерь в диэлектрике ϵ_r'' (его также называют динамической диэлектрической постоянной) рассчитывают из сравнения энергии микроволнового излучения и действительной энергии, поглощенной образцом. ϵ_r'' зависит от электрической проводимости σ и частоты f в соответствии с уравнением (8):

$$\epsilon_r'' = \frac{\sigma}{2\pi f} \quad (8)$$

В реакционной системе степень поглощения определяется величинами ϵ_r' и ϵ_r'' и называется коэффициентом рассеяния $D = \tan \delta$, в соответствии с уравнением (9):

$$D = \tan \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad (9)$$

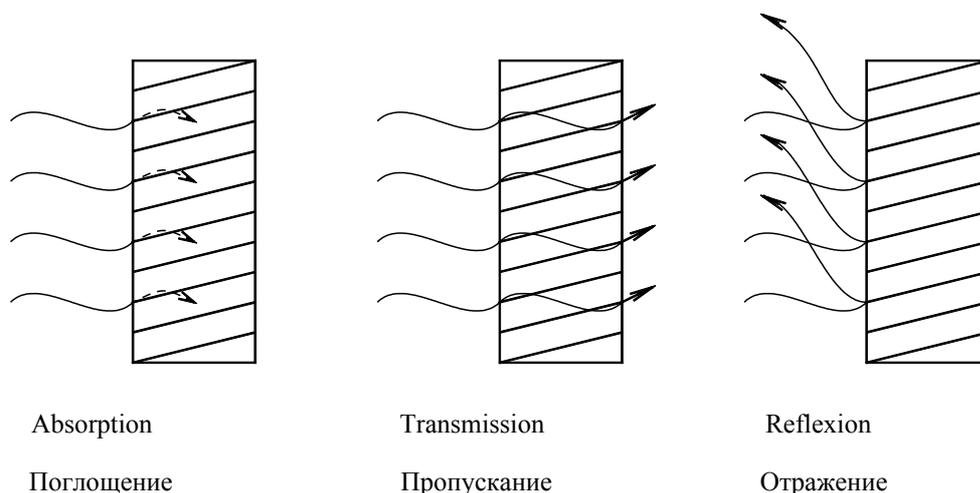
$$\tan \delta \sim \frac{1}{x} \quad (10)$$

Коэффициент рассеяния определяет способность среды превращать электромагнитную энергию в тепло для данных частоты и температуры. Можно также определить коэффициент рассеяния как меру глубины проникновения микроволнового излучения в материал, которая обратно пропорциональна x (уравнение (10)). По определению

глубина проникновения является такой глубиной, на которой все еще присутствует 37% ($1/e$) энергии изначально излученных микроволн. Поскольку обе величины, и глубина проникновения, и коэффициент рассеяния, зависят от температуры, их следует учитывать при конструировании промышленных реакторов. В зависимости от способа поглощения энергии (ионная проводимость или вращение диполя), коэффициент рассеяния зависит также от различных факторов; он прямо пропорционален концентрации ионов, их размеру, частоте микроволн, и вязкости реакционной среды. Коэффициент рассеяния воды и большинства органических веществ снижается с повышением температуры, то есть поглощение микроволновой энергии водой ухудшается с ростом температуры. Таким образом, глубина проникновения микроволнового излучения увеличивается.

Диэлектрические постоянные для многих веществ, таких, как органические и неорганические соединения, например, пластмассы, керамика, воски, стекла и пищевые продукты, приведены в литературе (см., например, [12]). Для обычных органических веществ зависимость диэлектрической постоянной от температуры также описана [12]. Однако данные по многим веществам до сих пор в литературе отсутствуют.

Рис. 2: Взаимодействие микроволнового излучения с материей



Взаимодействие электромагнитного излучения с материей характеризуется тремя различными процессами: поглощением, пропусканием и отражением (рис. 2, [13]). Вещества, обладающие высокими диэлектрическими свойствами, сильно поглощают микроволны и поэтому сильно нагреваются. Это означает, что ϵ_r'' и $\tan \delta$ больше, и

глубина проникновения микроволн в среду мала. Оптимальный процесс поглощения энергии системой в данном случае преобладает.

Если микроволновое излучение отражается от поверхности материала, поглощение энергии мало или отсутствует. В большинстве таких случаев повышение температуры не происходит. Это особенно характерно для металлов, имеющих высокую электрическую проводимость. Чтобы предотвратить распространение микроволнового излучения за пределы устройства микроволнового нагрева, внутреннюю поверхность прибора покрывают металлом (клетка Фарадея). Поскольку взаимодействия происходит на фазовых границах, излученная энергия очень быстро «затухает» в пустом микроволновом устройстве (нагревание межфазных границ микроволнового пространства), поэтому период распада (угасания) микроволн невозможно зафиксировать.

Неполярные вещества незначительно взаимодействуют с проникающими микроволнами, и поэтому их можно применять в качестве материала для изготовления реакторов. Эти материалы включают кварц, оксид алюминия высоко очистки (корунд), некоторые особые стекла, и большинство пластмасс. Полиэтилен и полипропилен подходят только для внешних частей реакторов, из-за низкой температуры размягчения. Фторуглеродные полимеры, обладающие высокой температурной и химической устойчивостью, можно применять для тех частей реакторов, которые находятся в непосредственном контакте с горячими реакционными смесями. Так называемые ISM частоты приведены в таблице 1.

Таблица 1. ISM частоты, разрешенные международными соглашениями (ISM – английская аббревиатура частот, разрешенных для промышленного (industrial), научного (scientific) и медицинского (medical) применения

Частота	Длина волны
433.92 МГц \pm 0.2%	69.14 см
915 МГц \pm 13 МГц (*)	32.75 см
2450 МГц \pm 50 МГц	12.24 см
5800 МГц \pm 75 МГц	5.17 см
24125 МГц \pm 125 МГц	1.36 см

(*) не разрешена в Германии

Всего за несколько лет применение микроволн в технике, особенно в химической области, развилось до такой степени, что появилась возможность осуществления реакций под действием микроволн. Многие преимущества микроволн стимулировали интерес к использованию этой технологии в промышленном масштабе. При обсуждении преимуществ подачи энергии для химических реакций с использованием микроволн следует учесть, что энергия микроволн гораздо меньше, чем та, которая требуется для инициирования химических реакций по теории столкновений. В таблице 2 приведены энергии связей и соответствующие частоты.

Таблица 2: Сравнение энергии некоторых ковалентных связей и содержания энергии в фотонах микроволн различной частоты [14,15]

Связь	Энергия [эВ]
C-C	3.61
C=C	6.35
C-O	3.74
C=O	7.71
C-H	4.28
O-H	4.80
Водородная	0.04 – 0.44
Микроволны $f = 300$ МГц	1.2×10^{-6}
Микроволны $f = 2.45$ ГГц	1.0×10^{-5}
Микроволны $f = 300$ ГГц	1.2×10^{-3}

Технические возможности осуществления реакций и разделения веществ с помощью микроволн

Большое число производителей (например, Хитачи, Панасоник, Шарп, Сименс) производят и распространяют по всему миру различные виды домашних микроволновых печей, которые различаются по размеру, мощности, и наличию дополнительного оборудования. Все они, однако, включают закрытую полость, пронизываемую микроволновым излучением (фотография 1). Большая часть этих домашних микроволновых печей действует при частоте излучения 2,45 ГГц. Причина,

по которой была выбрана именно такая длина волны, состоит в том, что магнетроны с такой частотой недороги в производстве. В домашних микроволновых печах гомогенность микроволнового излучения относительно невелика, но достаточна предполагаемой цели, то есть подогрева пищи. Распределение поля для приборов одной марки меняется в зависимости от номера серии, делая сравнение их между собой затруднительным.

Фотография 1: Образец домашней микроволновой печи



Первые эксперименты по синтезу с помощью микроволн были осуществлены в таких домашних микроволновых печах. Использованные приборы удовлетворяли определенным стандартам безопасности при работе с электромагнитным излучением; однако они только частично подходили для осуществления химических реакций. Задание и регулирование экспериментальных параметров в таких печах ограничено входной мощностью и временем облучения (в предположении о равномерном распределении энергии для равноудаленных точек). Измерение давления и температуры в этих условиях чрезвычайно затруднительно. Следовательно, сравнение с обычными реакциями также чрезвычайно затруднительно и часто приводит к обсуждению предполагаемых не температурных (или микроволновых) эффектов. Реакции регулируются только путем регулирования входящей мощности, без каких-либо ограничений по температуре.

Из соображений безопасности нельзя рекомендовать применение домашних микроволновых печей для проведения химических реакций в лаборатории и в образовательных целях.

Активно развивается другая отрасль применения микроволн – уже в течение 15 лет их применяют для осуществления реакций разложения, в первую очередь при приготовлении образцов для процедуры элементного анализа (AAS, ICP-MS). Многочисленные методики в этой области приняты Агентством по защите окружающей среды США (EPA) в качестве стандартных методик [16].

С этой целью были построены микроволновые устройства, соответствующие необходимым стандартам безопасности по работе с электромагнитным излучением и агрессивными химическими веществами при высоких давлениях и температурах. Эти системы также работают на частоте 2,45 ГГц и управляются при помощи специально разработанных компьютерных программ.

В развитии микроволновых систем для применения в органической химии наблюдаются две тенденции.

Одно из направлений – это разработка небольших приборов или специальных применений. Небольшие приборы позволяют проводить реакции небольшого масштаба, включающие вещества в количествах, составляющих несколько миллимолей, за короткое время (несколько минут) с относительно высоким подводом энергии. Эти приборы включают маленькие полости для микроволнового облучения (приблизительно объемом в 1 литр) или отверстия для реактора непосредственно в волноводе, которые часто допускают применение только маленьких запечатанных реакторов в форме сосудов для газовой хроматографии (виал). Химики-органики могут применять такие системы в тех случаях, когда требуется только получить ответ, проходит реакция или нет. Если же требуются точные и воспроизводимые условия реакции, кинетические параметры, или увеличение масштаба реакции до 0,1 моль продуктов (то есть в 100 раз), эти системы не подходят. С точки зрения понимания происходящих процессов, такие системы представляют собой «черные ящики», и следовательно, представляют ограниченный интерес для образовательных целей. Примеры таких приборов включают линейку EMRYS фирмы Personal Chemistry (S) с

различной степенью автоматизации, линейку Synthewave фирмы Prolabo (F) (сейчас не выпускается), с действительно монорежимной системой, и систему Discovery фирмы CEM (U.S.). Некоторые микроволновые системы, которые можно применять в органическом синтезе, приведены в таблице 3.

В дополнение к упомянутым выше системам другие модульные системы доступны в продаже (ETHOS фирмы MLS GmbH / Milestone srl). В зависимости от конкретных требований система позволяет осуществлять гибкое регулирование условий реакции с применением различных реакторов в одном базовом приборе. При этом можно одновременно использовать преимущества микроволнового излучения и точно регулировать параметры реакции. В таких модульных системах реакции можно проводить в различном масштабе, от миллимолей до молей продукта. Более того, можно предусмотреть переход от периодической реакции к проточной системе, что было показано для нескольких типов реакций [17,18]. Предлагаются формы приборов, являющиеся производными от основной системы, в том числе системы для новичков с упрощенным измерительным оборудованием (фирмы Praktika). Максимальная мощность составляет 1000 Вт (800 Вт для системы Praktika, причем мощность можно регулировать с шагом в 10 Вт).

Таблица 3: Сравнение доступных микроволновых систем для синтеза

	Домашняя микроволновая печь R-220A Фирмы Sharp	Emrys™ Creator Personal Chemistry	Discovery™ CEM	ETHOS™ MR MLS / Milestone
Способ облучения	многорежимный	Одно-режимный	Одно-режимный	многорежимный
Максимальная мощность	800 W пульсирующая	300 W не пульсир.	300 W не пульсир.	1000 W Пульсирующая или не пульсир.
Емкость полости	15.7 л	Примерно 1 л	Примерно 1 л	42.8 л
Максимальная плотность энергии внутри пустой печи	Примерно 50 Вт/л	Примерно 300 Вт/л	Примерно 300 Вт/л	Примерно 23 Вт/л
Масштаб реакции	Максимально 100 г для реакции между сухими веществами	< 20 г	< 50 г	до 3000 г в зависимости от реактора

В настоящих приборах применяются различные способы измерения температуры, многочисленные параметры регулирования подачи энергии, и специально сконструированные реакторы для безопасного обращения с химическими веществами. В области синтетической химии можно применять все виды обычных лабораторных стеклянных реакторов. В целом, следует избегать использования любых металлических частей внутри микроволнового устройства. Исключения будут обсуждаться ниже.

Экспериментальные условия микроволнового эксперимента зависят от технических показателей микроволнового устройства. Чтобы разработать точные инструкции по безопасному применению микроволновых реакций в области органической химии в лабораторном курсе, нужно выбрать микроволновое устройство в качестве образца. Все эксперименты проводили в приборе ETHOS производства MLS GmbH, Leutkirch, Германия. Этот прибор удовлетворяет всем требованиям безопасности и техническим требованиям к лабораторным экспериментам. В последующем тексте упоминается только этот прибор и аксессуары к нему. В принципе все микроволновые эксперименты, описанные в данном руководстве, можно проводить на других приборах, произведенных другими фирмами. Однако в соответствии с этим требуется уточнить и адаптировать параметры мощности и другие экспериментальные условия, а также технические инструкции и правила безопасности.

На фотографии 2 показан основной прибор ETHOS производства MLS GmbH, оснащенный устройством для кипячения с обратным холодильником. Единственное отличие от обычного обратного холодильника состоит в наличии стеклянной соединительной трубки, которая соединяет реактор внутри микроволнового устройства с обратным холодильником, находящимся вне поля микроволнового излучения. Этот прибор можно легко усовершенствовать добавлением воронок на шлифах, устройств отделения воды, перегонки, или стеклянных мешалок, которые обычно используют вне микроволновых устройств, при помощи насадок Кляйзена.

Фотография 2: микроволновая систем ETHOS MR с устройством для кипячения с обратным холодильником (измерение температуры производится волоконно-оптическим сенсором)



Проведенные с использованием данного прибора эксперименты описаны в таблице 4. Для сравнения приведены также реакции, проведенные в обычных условиях.

Кроме «обычных» приборов с обратным кипячением, были разработаны специальные реакторы с внутренним воздушным охлаждением. Можно приобрести отдельные реакторы или объединенные в серию. Поэтому кроме оптимизации реактора можно осуществить также работу в группе. На фотографии 3 показан отдельный реактор, вращающийся держатель на 8 реакторов и на 15 реакторов, каждый из реакторов объемом 20 мл. Измерения температуры можно проводить с использованием оптоволоконного или инфракрасного сенсоров. Воздушное охлаждение достигается путем вентиляции микроволновой полости и специальных вводных отверстий для воздуха.

Фотография 3: Реакторы с внутренним охлаждением для применения в технических микроволновых системах типа ETHOS или ПРАКТИКА

Фото 3а: Отдельный реактор

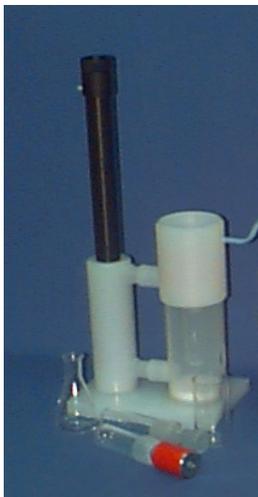


Фото 3б: Вращающееся устройство для кипячения с обратным холодильником на 8 реакторов с оптоволоконным измерением температуры



Фото 3в: Вращающееся устройство для кипячения с обратным холодильником на 15 реакторов для групповых экспериментов или параллельных синтезов



При использовании этих реакторных систем можно проводить эксперименты, требующие обратного кипячения, в масштабе от 1 до 10 ммоль. Охлаждение лучше осуществлять путем вентиляции внутри микроволновой системы или путем отдельной

подачи воздуха для воздушного охлаждения реакторов. Применение воздушного охлаждения требует, однако, некоторых познаний в области микроволнового излучения и регулирования реакций, проходящих с помощью микроволнового излучения, и поэтому его можно применять только для практических работ на поздних стадиях обучения.

Некоторые простые реакторы под давлением также существуют, они применяются для увеличения температурного интервала реакции выше температуры кипения применяемого растворителя. Эти реакторы первоначально были разработаны для реакций разложения, но их можно также применять и в органическом синтезе, фотография 4.

Фотография 4: реакторы под давлением для применения в технических микроволновых системах типа ETHOS и ПРАКТИКА

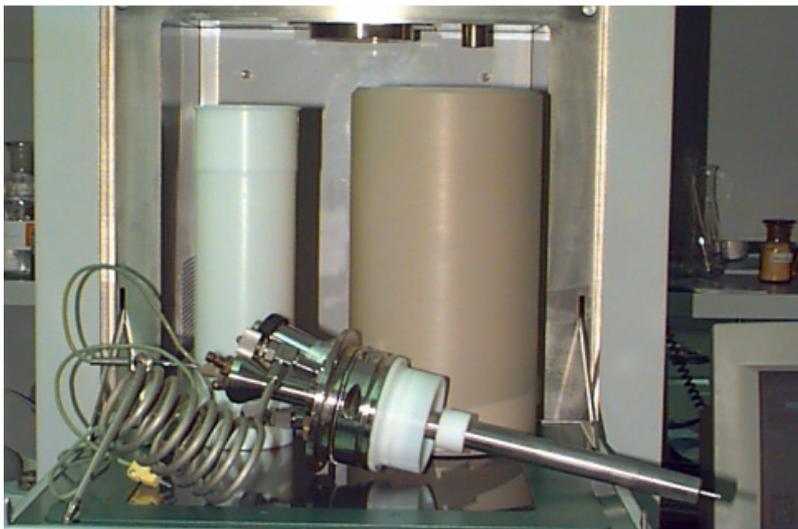
Фото 4а: Реактор высокого давления на 6 отделений



Фото 4б: Реактор высокого давления на 36 отделений



Фото 4в: Микроволновой автоклав с реактором на 500 мл (механическое или магнитное перемешивание, подача инертного газа или газа или газообразного компонента реакции, внутреннее охлаждение)



На фотографии 4 показаны отдельные реакторы и вращающиеся устройства, содержащие интегрированные реакторные системы, включающие несколько реакторов. Их можно применять для оптимизации реакции путем варьирования молярного состава, а также для групповых экспериментов в лабораторном практикуме для студентов. Пластмассовые или стеклянные реакторы можно применять для реакций объемом до 50 мл, и, в зависимости от материала, для температур до 280 °С и давления до 40 бар. Измерения давления и температуры осуществляют в свинцовом сосуде. Эксперименты, проведенные в этих реакторах, приведены в таблице 5. Для сравнения в ней приведены также эксперименты с применением обычных методик.

Для перенесения экспериментов из приборов с обратным кипячением в системы под давлением необходимо точно знать, как протекает реакция, и связанные с этим физические параметры. То же необходимо для увеличения масштаба эксперимента и переноса реакции из периодической в проточную систему.

Кроме химических реакций, в микроволновых условиях можно без проблем проводить многие термические разделения или их комбинации с химическими реакциями. Примерами служат экстракция, различные виды перегонок (ректификация, очистка реактивов перегонкой, перегонка с водяным паром), сушку, прокаливание и

перекристаллизацию. Для этих целей были сконструированы специальные реакторы (фотография 5).

Фотография 5: Система для горячей экстракции и фильтрации



Преимуществами процессов с помощью микроволн являются экономия времени, более точное регулирование температуры непосредственно в кубовом сосуде экстрактора, и контролируемая подача энергии.

В таблице 6 приведены результаты некоторых экспериментов по термическому разделению в микроволновом поле. Примеры показывают, что применение микроволн в химической лаборатории не ограничивается только проведением реакций, но касается также других процессов, требующих высокой температуры. Следовательно, для этого требуются высоко технически оснащенные микроволновые системы, а бытовые микроволновые печи не удовлетворяют этим техническим требованиям и не подходят для использования в лабораториях.

Практические инструкции по проведению реакций и процессов в микроволновом поле

Изучение литературы относительно экспериментов с помощью микроволн показывает, что только в некоторых случаях условия реакции описывают с достаточными подробностями для воспроизведения этого эксперимента в той же самой или других системах. В большинстве случаев важные подробности пропущены, это касается размера загрузки, максимальной температуры и подачи мощности.

Те же данные необходимы и для воспроизведения других процессов. Реакции с применением обычных источников энергии в большинстве случаев стандартизовано, а реакции или способы разделения с использованием микроволн сильно зависят от условий реакции и используемых веществ. Следует это учитывать при точном описании экспериментальных условий.

Таблица 4: Сравнение обычных методов синтеза и методов с использованием микроволнового излучения (приборы с кипячением с обратным холодильником)

Реакция с использованием микроволн	Реакция с использованием микроволн (литературные данные)	Обычная реакция, литературные данные и данные собственных экспериментов
<p>Нитрование толуола:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Т: ледяная баня + max. 60 °С • t: 0.5 ч + 1 мин • размер загрузки: 100 ммоль • мольное отношение: 1 : 1.5 • активатор: серная кислота • выход: 88% 		<ul style="list-style-type: none"> • Т: ледяная баня + комнатная температура • t: 0.5 ч + 2ч • размер загрузки : 100 ммоль • мольное отношение: 1 : 1.5 • а активатор: серная кислота • • выход: 75% [1]
<p>Ацетилирование 3-нитробензальдегида гликолем:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Т: 130 °С • t: 50 мин • размер загрузки: 100 ммоль • мольное отношение: 1 : 1.5 • катализатор: пара-толуолсульфо кислота • выход: 91% 		<ul style="list-style-type: none"> • Т: кипячение с циклогексаном • t: 2 – 3 ч • размер загрузки: 100 ммоль • мольное отношение: 1 : 1.1 • катализатор: пара-толуолсульфо кислота • выход: 92% [2]
<p>Ацилирование по Фриделю-Крафтсу: синтез флуоресцина:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Т: 220 °С • t: 30 мин • размер загрузки: 135 ммоль • мольное отношение: эквимолярное • катализатор: нет • выход: 82% 		<ul style="list-style-type: none"> • Т: 170 °С • t: 10 h • размер загрузки: 135 ммоль • мольное отношение: эквимолярное • выход: 73% [3] • Т: 180 – 210 °С • t : 1-2 h • размер загрузки: 0.1 моль • мольное отношение: эквимолярное • катализатор: ZnCl₂ (50 ммоль) • выход: количественный [4]
<p>Синтез фталоцианина меди:</p>		

<ul style="list-style-type: none"> • T: 200 °C • t: 30 мин • размер загрузки: 4.5 ммоль • мольное отношение: 18.4 : 3.6 : 1 • катализатор: $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ • выход: 93% 	<ul style="list-style-type: none"> • T: неизвестна • t: 4.5 – 7 мин • размер загрузки: 0.05 моль • мольное отношение: 18.4 : 3.6 : 1 • катализатор: $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ • выход: 86% (домашняя микроволновая печь) [5] 	<ul style="list-style-type: none"> • T: 200 °C • t: 30 мин • размер загрузки: 4.5 ммоль • мольное отношение: 18.4 : 3.6 : 1 • катализатор: $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ • выход: < 10% [6]
<p>Конденсация по Кневенагелю:</p> <ul style="list-style-type: none"> • T₁: 110 °C / 20 мин • T₂: 140 °C / 5 мин • размер загрузки: 0.25 моль • мольное отношение: эквимольное • катализатор: AcOH/пиперидин (15/30 ммоль) • реакция «в одном сосуде» • выход: 72% 		<ul style="list-style-type: none"> • T: 110 °C • t: 2 – 6 ч • размер загрузки: 0.5 моль / 150 мл бензола • мольное отношение: эквимольное • катализатор: AcOH/пиперидин (30/60 ммоль) • Прибор Дина-Старка • выход: 75 % [6,7]
<p>Ацетилсалициловая кислота:</p> <ul style="list-style-type: none"> • T: 140 °C • t: 60 с • размер загрузки: 0.2 – 1.0 моль • мольное отношение: 1 : 1.2 • катализатор: нет • выход: 92% 	<ul style="list-style-type: none"> • T: 120 – 130 °C • t: 90 sec • размер загрузки: 15 – 150 ммоль • мольное отношение: 1 : >1 • катализатор: нет • выход: нет данных [8] 	<ul style="list-style-type: none"> • T: 140 °C • t: 2 ч • размер загрузки: 1 моль • мольное отношение: 1 : 1.2 • катализатор: H₂SO₄ • выход: 85%
<p>Конденсация бензоина C₁₄H₁₂O₂ с мочевиной:</p> <ul style="list-style-type: none"> • T: 150 °C • t: 11 мин • размер загрузки: 94 ммоль • мольное отношение: 1 : 3.5 • выход: 74% 	<ul style="list-style-type: none"> • T: неизвестна • t: 3 – 5 мин • размер загрузки: 10 ммоль • мольное отношение: 1 : 3.5 • выход 65% (домашняя микроволновая печь) [10] 	<ul style="list-style-type: none"> • T: 180 °C • t: 60 мин • размер загрузки: 4.7 ммоль • мольное отношение: 1 : 3.6 • выход: 70% [6,11]

Литература к таблице 4:

- [1] S. Hünig, G. Märkl, J. Sauer; Integriertes organisches Praktikum; Verlag Chemie, Weinheim **1979**
- [2] Integriertes Organisch-Chemisches Praktikum, Regensburg, **2000**, Versuch-Nr. 4.1.1.3
- [3] J. O. Metzger, private communication, Oldenburg **2000**
- [4] W. Gattermann, „Die Praxis des organischen Chemikers“, Verlag de Gruyter, Berlin – New York **1982**, 584-595
- [5] A. Shaabani, *J. Chem. Res. (S)*, **1998**, 672-673
- [6] Test reactions, FSU Jena, ITUC, Jena **2002**
- [7] Autorenkollektiv, „Organikum: organisch-chemisches Grundpraktikum“, 20., bearb. und erw. Aufl., korr. Nachdruck, Wiley-VCH, Weinheim **1999**, 502
- [8] A. K. Bose, B. K. Banik, N. Lavlinskaia, M. Jayaraman, M. S. Manhas, *CHEMTECH*, **1997**, 18-24
- [9] Lit. [7] 444-445
- [10] J.-C. Feng, Qu.-H. Meng, Y. Liu, L. Dai, *Org. Prep. Proc. Int.* **1997**, 29, 687-689
- [11] B. K. Yong, S. K. Chung, K. L.Chang, *J. Heterocyclic Chem.* **1994**, 31, 1653-1656

Таблица 5: Примеры использования реакторов под давлением в реакциях с помощью микроволн, сравнение с обычными реакциями

Реакции с помощью микроволн	Обычные реакции, литературные данные и собственные эксперименты
<p>Реакция Бигинелли:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Т: 110 °С • t: 20 мин • размер загрузки: 0.1 моль • 3% избыток мочевины • мольное отношение: 1.03 : 1 : 1 • катализатор: HCl/EtOH 25 мл • выход: 75% 	<ul style="list-style-type: none"> • Т: 80 – 90 °С • t: 4 – 8 ч • размер загрузки: 0.01 – 1 моль • высокий избыток мочевины • мольное отношение: различное • катализатор: HCl/EtOH • выход: 78% <ul style="list-style-type: none"> • Т: 25 °С • t: 12 ч • размер загрузки: 0.05 моль • 50% избыток мочевины • молярное отношение: 1.5 : 1 : 1 • катализатор: HCl/EtOH 5 мл • выход: 70% [2]
<p>Гликозидирование глюкозы с метанолом по Фишеру Fischer-glycosidation of glucose with methanol:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Т: 140 °С • t: 40 мин • размер загрузки: 27 ммоль • molar ratio: 1 : 37 • катализатор: хлористый ацетил • выход: количественный [3] 	<ul style="list-style-type: none"> • Т: 70 – 75% • t: 8 – 24 ч • размер загрузки: 0.01 – 10 моль • мольное отношение: различное • катализатор: различные кислоты • выход: 80% [2,4]
<p>Поликонденсация ε-капролактама:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Т: 200 °С • p: 50 мбар • t: 45 мин • размер загрузки: 25 ммоль • H₂O: 10 – 25 ммоль • выход: 80% 	<ul style="list-style-type: none"> • Т: 250 °С • p: >1 бар (ампула) • t: 4 ч • размер загрузки: 25 ммоль • катализатор: HCl (1 капля) • выход: не определен [5]

Литература к таблице 5:

- [1] P. Biginelli, *Gazz. Chim. Ital.* **1893**, 23, 360-416
- [2] Test experiments, FSU Jena, ITUC, Jena **2001-2002**
- [3] M. Nüchter, B. Ondruschka, W. Lautenschläger, *Synth. Commun.* 2001, 31, 1277-1283
- [4] K. Hill, W. von Rybinski, G. Stoll (eds.), "Alkyl Polyglycosides", VCH, Weinheim **1997**, 1-22
- [5] Autorenkollektiv, „Organikum: organisch-chemisches Grundpraktikum“, 20., bearb. und erw. Aufl., korr. Nachdruck, Wiley-VCH, Weinheim **1999**, 625

Таблица 6: Примеры способов разделения с помощью микроволн

Процессы с использованием микроволн	Применение
Разделение веществ	<p>Реактор: Стеклянный прибор для перегонки с дефлегматором Т: до 150 °С, вакуум до 100 мбар размер загрузки: до 2 л реакционной смеси</p> <ul style="list-style-type: none"> • Конверсия высших карбоновых кислот с уксусным ангидридом в уксусную кислоту и производные высших карбоновых кислот • Этерификация третичных спиртов с ангидридами карбоновых кислот
Перегонка с водяным паром	<p>Реактор: стеклянный прибор для перегонки Время: 30 мин для получения 250 мл дистиллата Не требуется дополнительный источник пара (нитрование фенола)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Выделение эфирных масел (лавандового, конопляного)
Ректификация	<p>Реактор: Стеклянный прибор для перегонки с дефлегматором Т: до 150 °С, вакуум до 100 мбар размер загрузки: до 2 л реакционной смеси</p> <ul style="list-style-type: none"> • Очистка ангидридов карбоновых кислот
Экстракция I	<p>Реактор: реактор высокого давления на 6 отделений [1] Т = 120 °С, t < 20 мин Приготовление образцов для определения ароматических веществ в почве</p>
Экстракция II	<p>Реактор: система горячей экстракции с фильтрацией Горячая экстракция продуктов Выделение природных продуктов из растений</p>
Перекристаллизация или горячая экстракция при атмосферном давлении	<p>Реактор: прибор для кипячения с обратным холодильником</p>

Литература к таблице 6:

- [1] а) U. Nüchter, B. Ondruschka, H. G. Struppe, M. Nüchter, *Chem. Technik* **1998**, 50, 249-252,
б) C. Struppe, M. Nüchter, B. Ondruschka, *Chem. Technik* **1999**, 51, 127-129

Литература:

- [1] Autorenkollektiv, „Organikum: organisch-chemisches Grundpraktikum“, 20., bearb. und erw. Aufl., korr. Nachdruck, Wiley-VCH, Weinheim **1999**, 13-17
- [2] a) <http://www.chemie.uni-hamburg.de/oc/marga/photochemie/photoche.htm>
b) <http://www.chemlin.de/cl/clphotoc.htm>
- [3] a) H. G. O. Becker, „Einführung in die Photochemie“, Thieme –Verlag Stuttgart **1983**
b) M. Klessinger, „Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle“, 1. Aufl., VCH, Weinheim, New York **1989**
c) J. Mattay, A. Griesbeck (Eds.) „Photochemical Key Steps in Organic Synthesis“, VCH, Weinheim, New York **1994**
d) D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer „Photochemie. Konzepte, Methoden, Experimente“, Wiley-VCH **1998**

Реакции и процессы при облучении микроволнами:

- [4] R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Rousell, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 279-283
- [5] R. J. Giguere, T. L. Bray, S. M. Duncan, G. Majetich, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 4945-4949
- [6] <http://www.pueschner.com/dt/basics>
- [7] a) K. Ganzler, I. Szinai, A. Salgó, *J. Chromatogr.* **1990**, 520, 257-262, b) V. Lopez-Avila, R. Young, J. Benedicto, P. Ho, R. Kim, W. F. Beckert, *Anal. Chem.* **1995**, 67, 2096-2102
- [8] D. M. P. Mingos, D. R. Baghurst „Applications of Microwave Dielectric Heating Effects to Synthetic Problems in Chemistry” in: *Microwave Enhanced Chemistry* (Eds.: H. M. Kingston, St. J. Haswell) ACS, Washington (DC) **1997**, 3-53
- [9] D. M. P. Mingos, D. R. Baghurst *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 20, 1-47
- [10] C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant, B. S. J. Halstead, D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 213
- [11] D. R. Baghurst, D. M. P. Mingos *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 674-677
- [12] D. R. Lide, in: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 76th ed.; CRC press: Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo **1992**, Sec. 6, 193-215
- [13] W. Lautenschläger, I. Flöter, G. Schwedt, *LaborPraxis – Juli/August* **1998**, 42-44
- [14] P. W. Atkins „Physical Chemistry“, Oxford University Press, **1990**, 938
- [15] D. A. C. Stuerge, P. Gaillard, *J. Microwave Power and Electromagn. Energy* **1996**, 31, 87-113
- [16] <http://nexus.chemistry.duq.edu/sampleprep/dir/3015method.html>
EPA Method 3015: MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF AQUEOUS SAMPLES AND EXTRACTS
EPA Method 3051: MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF SEDIMENTS, SLUDGES, SOILS, AND OILS

EPA Method 3052: MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF SILICEOUS AND ORGANICALLY BASED MATRICES

- [17] M. Nüchter, B. Ondruschka, A. Jungnickel, U. Müller, *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, *13*, 579-586
- [18] M. Nüchter, U. Müller, B. Ondruschka, A. Tied, W. Lautenschläger, *Chem. Ing. Tech.* **2002**, *74*, 910-920

Избранные обзоры и книги по теме «Реакции и процессы с использованием микроволн»

1) Обзоры

- a) R. N. Gedye, F. E. Smith, K. Ch. Westaway, *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 17-34
- b) R. A. Abramovitch, *Org. Prep. Proc. Int.* **1991**, *23*, 685-711
- c) A. G. Whittaker, D. M. P. Mingos *J. Microwave Power and Electromagn. Energy* **1994**, *29*, 195-219
- d) S. Caddick, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 10403-10432
- e) Ch. R. Strauss, R. W. Trainor, *Aust. J. Chem.* **1995**, *48*, 1665-1692
- f) K. C. Westaway, R. N. Gedye, *J. Microwave Power and Electromagn. Energy* **1995**, *30*, 219-229
- g) A. K. Bose, B. K. Banik, N. Lavlinskaja, M. Jayaraman, M. S. Manhas, *CHEMTECH* **1997**, *18*, 479-488
- h) S. A. Galema, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 233-238
- i) R. N. Gedye, J. B. Wei, *Can. J. Chem.* **1998**, *76*, 525-537
- j) Ch. R. Strauss, *Aust. J. Chem.* **1999**, *52*, 83-96
- k) R. J. Varma, *Green Chem.* **1999**, *1*, 43-55
- l) N. Elander, J. R. Jones, S.-Y. Lu, S. Stone-Elander, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 239-249
- m) L. Perreux, A. Loupy, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9199-9223
- n) P. Lidström, J. Tieney, B. Wathey, J. Westmann, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9225-9283

2) Книги

- a) R. van Eldik, C. D. Hubbard (Eds.), "Chemistry Under Extreme or Non-classical Conditions", John Wiley & Sons and Spektrum Akademischer Verlag Co-Publication: New York and Heidelberg, **1997**;
- b) H. M. Kingston, St. J. Haswell (Eds.), "Microwave Enhanced Chemistry", ACS, Washington (DC) **1997**
- c) A. Loupy (Ed.), "Microwaves in Organic Synthesis" Wiley-VCH, Weinheim, New York 2002
- d) B. L. Hayes "Microwave Synthesis", CEM Publishing, Matthews (NC) 2002