



Einsatz alternativer Energiequellen zur Initiierung und Durchführung chemischer Reaktionen und Prozesse: Mikrowellentechnik

Mikrowellen stellen eine alternative Form des Energieeintrages in chemische Reaktionen und Prozesse dar. Durch dielektrische Erwärmung werden Reaktionsgemische homogen ohne Wandkontakt erwärmt. Die Reaktionszeiten werden bei meist akzeptabler Ausbeute und Selektivität im Vergleich zu konventionell (thermisch) erwärmten Stoffsystemen signifikant verkürzt. Von einem gewissen Nachteil ist der Umstand, dass chemische Reaktionen und Prozesse im Mikrowellenfeld weitaus stärker geräte- und substanzabhängig sind als thermisch durchgeführte.

Einleitung

Viele organisch-chemische Reaktionen und Prozesse laufen nur unter Zufuhr von Energie ab. Meist wird mit thermischer Energie gearbeitet. Hier soll auf den Einsatz von Mikrowellen als alternativer Energiequelle eingegangen werden.

Allgemein gilt, dass die zum Aufheizen eines Reaktionsgemisches erforderliche Energie Q_{th} sich aus Gl. 1 ergibt. Der Verbrauch an elektrischer Energie Q_{el} ist messbar (Gl. 2 und 3).

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

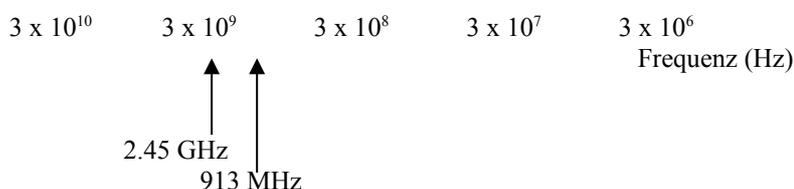
$$P = U * I \quad (2)$$

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

Der Wirkungsgrad η nach Gl. 4

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

gibt somit an, wie gut die eingesetzte elektrische in genutzte thermische Energie umgewandelt wird. Vielfache Energieumwandlungen und Energiedurchgänge durch Grenzschichten verschlechtern den Wirkungsgrad und erhöhen den Energiebedarf. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur stellt sich ein Gleichgewicht zwischen zugeführter Energie und Energieverlusten ein, welches noch durch die Reaktionsenthalpie beeinflusst wird, die aber unter Praktikumsbedingungen (Ansatzgröße um 0.1 mol) oft keine bedeutende Rolle spielt. In



Der Einsatz von Strahlung im UV/VIS-Bereich (150 bis 800 nm) zur Initiierung chemischer Reaktionen ist seit langem bekannt. Die Photochemie ist ein eigenständiges Arbeitsgebiet der Organischen Chemie [2]. Photoreaktionen bilden eine Grundlage für die Existenz des Lebens auf der Erde (Photosynthese). Eine Reihe großtechnischer Prozesse wird durch UV/VIS-Strahlung initiiert (Sulfochlorierung, Photonitrosierung, Photochlorierung). Die Energie eines Photons im vorgenannten Bereich des EMS kann sowohl für Aufbau- (Synthese-) als auch für Abbaureaktionen genutzt werden. Hier bestimmen wie in vielen anderen Gebieten der Chemie die Reaktionsbedingungen das Ergebnis der Umsetzung. Für weitere Details sei auf die Lehrbücher der Photochemie verwiesen [z.B. 3].

Mikrowellen-assistierte Reaktionen und Prozesse: Hintergrund

Die Grundlagen der Mikrowellentechnik wurden unmittelbar vor Beginn des zweiten Weltkrieges entwickelt. Ab etwa 1970 kam es zur Anwendung von Mikrowellenstrahlung im Bereich der Lebensmittelindustrie. Im Laufe der achtziger Jahre kam die Anwendung im Labor- und Prozessbereich dazu. Die ersten chemischen Reaktionen im Sinne der organischen Synthesechemie stammen aus dem Jahr 1986 [4, 5].

Interessanterweise wurde im Fall des Mikrowelleneinsatzes in der Synthesechemie eine Energiequelle für Forschungszwecke eingesetzt, die bereits millionenfach zum Kochen, Warmhalten von Speisen, Trocknen u. ä. genutzt wurde [6]. Die hierfür vorhandenen Geräte zeichneten sich durch einen gewissen Sicherheitsstandard im Umgang mit elektromagnetischer Strahlung aus, waren und sind aber für die Durchführung chemischer Reaktionen unter GLP (Gute Labor-Praxis) –Bedingungen nur bedingt geeignet.

Ein intensiv bearbeitetes Einsatzgebiet von Mikrowellen im chemischen Labor ist die Extraktion (microwave assisted extraction – MAE) zur Bestimmung von organischen Schadstoffen in verschiedenen Matrices sowie zur Isolierung und präparativen Gewinnung von Naturstoffen. Die MAE gewinnt als eine Alternative zur klassischen Soxhlet-Extraktion



an Bedeutung, da letztere mit langen Versuchszeiten und hohem Lösemittelbedarf verbunden ist. Dieser Effekt ist auf eine durch Drucksteigerung hervorgerufene Siedepunktserhöhung des eingesetzten Extraktionsmittels zurückzuführen [7].

Mikrowellen-assistierte Reaktionen und Prozesse: Grundlagen

Die physikalischen Grundlagen der Mikrowellenstrahlung beruhen auf vergleichsweise einfachen Gesetzmäßigkeiten und sollen im Folgenden kurz beschrieben werden.

Die Wellenlänge λ_0 (oft genutzt: 12.24 cm) steht mit der Frequenz (entsprechend: 2.45 GHz) über Gleichung (5) in Verbindung. Dabei gibt die Frequenz die Anzahl der Schwingungen des elektrischen bzw. magnetischen Feldes in einer Sekunde an [8].

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

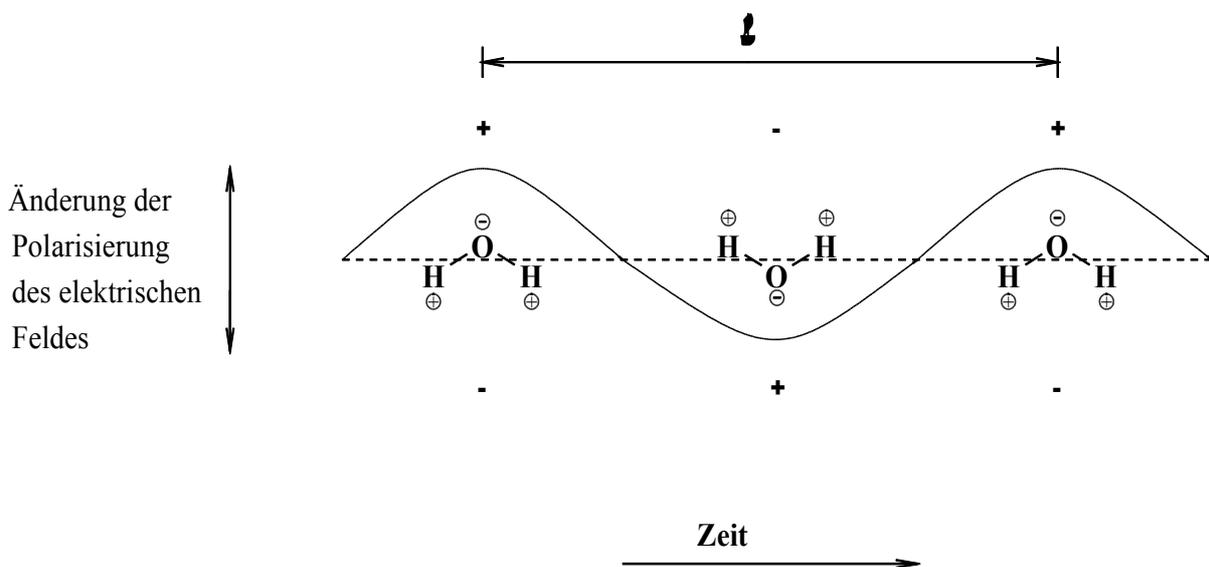
Der Vorgang, nach dem Materie Mikrowellenenergie aufnimmt, wird als dielektrisches Heizen bezeichnet [9]. Eine wichtige Eigenschaft dabei ist die relative Beweglichkeit der Dipole und die Fähigkeit, sich entsprechend der Richtung des elektrischen Feldes zu orientieren. Ändern sich Betrag und Richtung des elektrischen Feldes mit der Zeit, so ändert sich auch die Orientierung der Dipole. Moleküle, die ein permanentes Dipolmoment haben, sind imstande, sich durch Rotation ganz oder teilweise in die vom Feld vorgegebene Richtung auszurichten. In Gasen und Flüssigkeiten können Moleküle im Takt mit Feldfrequenzen von 10^6 Hz und mehr rotieren [10], jedoch der Umkehr des elektrischen Feldes nicht beliebig schnell folgen. Bei Anregung mit Hochfrequenzstrahlung ab etwa 10^8 Hz findet die Umorientierung der Moleküle nicht mehr gleichzeitig mit der Feldumkehr statt. Es kommt zur Phasenverschiebung und damit zum dielektrischen Verlust. Entscheidend ist hierbei neben dem Dielektrizitätskoeffizienten (Permittivität) die Größe (Masse) der angeregten Moleküle. Feldenergie wird auf das Medium übertragen. Die elektrische Energie wird in kinetische bzw. thermische Energie umgewandelt. Als propädeutisches Modell für diesen Vorgang wird meistens das der molekularen Reibung herangezogen. Für eine große Zahl polarer Substanzen tritt dielektrischer Verlust im Bereich der Mikrowellen auf [10].

Eine vereinfachte Darstellung des Mechanismus der Erwärmung polarer Lösungsmittel durch Mikrowellenstrahlung wird am Beispiel des Wassermoleküls in Abbildung 2 gegeben. Das



sich schnell ändernde elektrische Feld der Mikrowellenstrahlung führt zur Rotation der Wassermoleküle. Infolge dieses Vorganges findet eine "innere Reibung" im polaren Medium statt, die zur direkten, nahezu gleichmäßigen Erwärmung des Reaktionsgemisches führt. Andererseits führen Reflexionen und Brechungen an lokalen Grenzflächen zu sogenannten "Hot Spots" und verursachen einen in der Literatur allerdings differenziert diskutierten "Superheating"-Effekt, welcher zu lokalen Überhitzungen führen soll [11].

Abb. 2: Energieübertragung durch Mikrowellenstrahlung am Beispiel des Wassermoleküls



Die Einkopplung der Mikrowellenenergie in das Medium ist von den dielektrischen Eigenschaften des zu erwärmenden Stoffes abhängig, d.h. davon, wie stark die Mikrowellenstrahlung am Durchgang durch einen Stoff gehindert wird [10]. Ein Maß dafür ist der relative Dielektrizitätskoeffizient ϵ_r , der für jeden Stoff und Zustand charakteristisch ist. ϵ_r steht mit der Kapazität C , d.h. mit der Fähigkeit elektrische Energie zu speichern, über Gl. (6) in Verbindung:

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

ϵ_r wird im elektromagnetischen Feld durch einen imaginären Teil $i\epsilon_r''$ nach Gl. (7) erweitert ($i^2 = -1$):

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

Der dielektrische Verlustfaktor ϵ_r'' (auch als dynamischer Dielektrizitätskoeffizient bezeichnet) wird erhalten, wenn die eingestrahlte Mikrowellenenergie mit der tatsächlich in



eine Probe eingekoppelten verglichen wird. ϵ_r'' ist von der dielektrischen Leitfähigkeit σ und von der Frequenz f über Gl. (8) abhängig:

$$\epsilon_r'' \approx \frac{\sigma}{2\omega\epsilon_0} \quad (8)$$

Der Grad der Energieeinkopplung in ein Reaktionssystem wird von beiden Größen ϵ_r' sowie ϵ_r'' bestimmt und als Dissipationsfaktor $D = \tan \delta$ bezeichnet, Gl. (9):

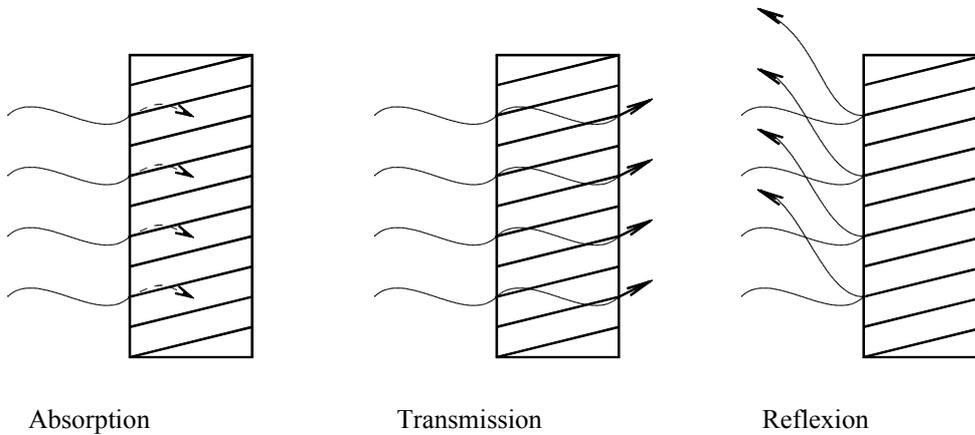
$$D \approx \tan \delta \approx \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad (9)$$

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

Der Dissipationsfaktor definiert die Fähigkeit eines Mediums, bei gegebener Frequenz und Temperatur elektromagnetische Energie in Wärmeenergie umzuwandeln. Er kann auch als ein Maß für die Eindringtiefe x der Mikrowellenstrahlung in ein Material verstanden werden und verhält sich umgekehrt proportional zu x (Gl. 10). Definitionsgemäß wird unter der Eindringtiefe der Wert verstanden, bei dem noch 37 % ($1/e$) der ursprünglich eingestrahnten Mikrowellenleistung vorhanden sind. Da die Eindringtiefe wie auch der Dissipationsfaktor stark temperaturabhängig sind, ist das bei der Auslegung von Reaktoren insbesondere für industrielle Anwendungen mit in die Betrachtung einzubeziehen. Der Dissipationsfaktor ist je nach der Energieeinkopplung (Ionenleitung oder Dipolrotation) von verschiedenen Faktoren abhängig und direkt proportional der Ionenkonzentration, Ionengröße, Mikrowellenfrequenz und Viskosität des reagierenden Mediums. Der Dissipationsfaktor von Wasser und der meisten organischen Substanzen nimmt mit steigender Temperatur ab, d.h. die Einkopplung von Mikrowellenstrahlung in Wasser verschlechtert sich bei höheren Temperaturen. Damit nimmt die Eindringtiefe der Mikrowellenstrahlung zu.

Die Dielektrizitätskoeffizienten sind für eine Reihe von Stoffen, wie z.B. organische und anorganische Verbindungen sowie Kunststoffe, Keramiken, Wachse, Gläser und Lebensmittel, in der Literatur dokumentiert (z.B. [12]). Für einige gebräuchliche organische Verbindungen sind auch die Abhängigkeiten der Dielektrizitätskoeffizienten von der Temperatur bekannt und tabelliert [12]. Umfassende Kenntnisse fehlen allerdings.

Abb. 3: Wechselwirkung von Mikrowellenstrahlung mit Materie



Die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie wird durch die drei verschiedene Vorgänge der Absorption, Transmission und Reflexion charakterisiert (Abb. 3, [13]). Stoffe mit hohem Dielektrikum führen zu starker Absorption von Mikrowellen und damit zu einer starken Erwärmung des Mediums. Das bedeutet, dass ϵ_r'' und damit $\tan \delta$ groß und die Eindringtiefe der Mikrowellenstrahlung in das Medium klein ist. Es kommt zu einer optimalen Energieeinkopplung in das System.

Wird die Mikrowellenstrahlung von der Materialoberfläche reflektiert, erfolgt keine oder nur eine sehr geringe Energieeinkopplung. Die Temperaturerhöhung im Material ist meist zu vernachlässigen. Dies trifft vor allem für Metalle mit hoher elektrischer Leitfähigkeit zu. Um zu verhindern, dass Mikrowellenstrahlung nach außen dringt, sind Mikrowellengeräte im Inneren mit einer Metalloberfläche verkleidet (Prinzip des Faradayschen Käfigs). Da aber auch hier Wechselwirkungen mit den begrenzenden Oberflächen erfolgen, wird auch in leeren Mikrowellensystemen die eingestrahelte Energie in so kurzen Zeiten „ausgelöscht“ (Aufheizung der Begrenzungsflächen des Mikrowellenraumes), dass keine Abklingzeiten messbar sind.

Unpolare Stoffe zeigen nur geringe Wechselwirkungen mit den sie durchdringenden Mikrowellen und sind so als Materialien zum Reaktorbau geeignet. Dazu zählen neben Quarz, hochreinem Aluminiumoxid (Korund) und einigen speziellen Glassorten vor allem Kunststoffe. Während Polyethylen und Polypropylen auf Grund des niedrigen Erweichungspunktes nur für die äußeren Reaktorteile geeignet sind, können Fluorpolymere auf Grund ihrer Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit auch für die direkt mit heißen Reaktionsgemischen in Kontakt stehenden Teile genutzt werden.



Wegen der weit verbreiteten Nutzung der Mikrowellen im Bereich der Kommunikationstechnik sind nach internationalen Vereinbarungen für die weiteren Anwendungen nur einige wenige Frequenzbereiche zugelassen [6]. Diese sogenannten ISM-Frequenzen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Gemäß internationaler Vereinbarungen zugelassene ISM-Frequenzen (ISM - frequencies for industrial, scientific and medical use)

| Frequenz | Wellenlänge |
|------------------------------|-------------|
| 433.92 MHz \ominus 0.2 % | 69.14 cm |
| 915 MHz \ominus 13 MHz (*) | 32.75 cm |
| 2450 MHz \ominus 50 MHz | 12.24 cm |
| 5800 MHz \ominus 75 MHz | 5.17 cm |
| 24125 MHz \ominus 125 MHz | 1.36 cm |

(*) in Deutschland nicht zur Benutzung freigegeben

Die seit einigen Jahren vorangetriebene Entwicklung technischer, speziell für chemische Anwendungen geeigneter Systeme hat die Möglichkeiten der mikrowellen-assistierten Reaktionsführung relativiert, aber auch so viele Vorteile aufgezeigt, dass ein zunehmendes Interesse an der Überführung dieser Methode in den technischen Maßstab zu beobachten ist. Bei allen Diskussionen um die Vorteile des mikrowellen-assistierten Leistungseintrages in chemische Reaktionen und Prozesse ist stets zu bedenken, dass die Energie von Mikrowellen viel zu gering ist, um chemische Reaktionen im Sinne der Stoßtheorie direkt zu initiieren. In Tabelle 2 sind unterschiedliche Bindungsenergien und relevante Frequenzen gegenübergestellt.

Tabelle 2: Vergleich von Bindungsenergien ausgewählter kovalenter Bindungen und des Energiegehaltes von Mikrowellenphotonen unterschiedlicher Frequenz [14, 15]

| | Energie in eV |
|--|--|
| C-C – Bindung | 3.61 |
| C=C – Bindung | 6.35 |
| C-O – Bindung | 3.74 |
| C=O – Bindung | 7.71 |
| C-H – Bindung | 4.28 |
| O-H – Bindung | 4.80 |
| Wasserstoffbrückenbindungen | 0.04 – 0.44 |
| Mikrowellen $f = 300$ MHz | 1.2×10^{-6} |
| Mikrowellen $f = 2.45$ GHz | 1.0×10^{-5} |
| Mikrowellen $f = 300$ GHz | 1.2×10^{-3} |



Technische Möglichkeiten zur Durchführung mikrowellen-assistierter Reaktionen und Stofftrennungen

Eine Vielzahl von Herstellern (z.B. Hitachi, Panasonic, Sharp, Siemens) produziert weltweit unterschiedlichste Typen von sogenannten Haushaltsmikrowellenöfen (domestic microwave oven), welche sich in Größe, Leistung und Ausstattung unterscheiden, aber alle über einen geschlossenen, mikrowellendichten Innenraum (cavity) verfügen (Bild 1). Die meisten dieser Haushaltsmikrowellenöfen arbeiten mit einer Strahlung von 2.45 GHz. Ursache hierfür liegt in der kostengünstigen Herstellung der Magnetronen als Erzeugung von Mikrowellenstrahlung. Dabei ist in Haushaltsmikrowellengeräten die Homogenität des Feldes relativ gering, aber stets ausreichend für die vorgesehenen Zwecke der Speisenzubereitung. Oft sind auch o. g. Geräte gleichen Typs mit aufeinander folgenden Seriennummern in der Feldverteilung nicht vergleichbar.

Bild 1: Beispiel eines handelsüblichen Hausmikrowellenofens



In solchen Systemen wurden die ersten Versuche zur mikrowellen-assistierten Synthese durchgeführt. Die vorhandenen Geräte zeichneten sich durch einen gewissen Sicherheitsstandard im Umgang mit der elektromagnetischen Strahlung aus, waren und sind aber für die Durchführung chemischer Reaktionen nur bedingt geeignet. Die Festlegung und Kontrolle der Versuchsparameter ist auf die Begrenzung des Leistungseintrages und der Bestrahlungszeit



beschränkt (Annahme einer äquidistanten Leistungseinteilung). Messungen von Druck und Temperatur sind mit enormen Problemen verbunden, was den Vergleich mit konventionellen Reaktionen erschwert und zu Spekulation über nichtthermische (oder Mikrowellen-) Effekte Anlass gibt. Die Steuerung erfolgt lediglich über den Leistungseintrag ohne eine Temperaturbegrenzung.

Die Nutzung von Haushaltsmikrowellengeräte für chemische Reaktionen im Labor und für Ausbildungszwecke wird aus Sicherheitsgründen ausdrücklich nicht empfohlen.

Eine weitere Entwicklungslinie nutzt seit etwa 15 Jahren Mikrowellen zur Durchführung von Aufschlussreaktionen, in erster Linie mit dem Ziel des Totalaufschlusses von Proben unterschiedlichster Art als Probenvorbereitung für Elementaranalysenverfahren (AAS, ICP-MS). Eine Reihe von Verfahren auf diesem Gebiet sind mittlerweile als Standardvorschriften von der US-amerikanischen Umweltschutzbehörde EPA (Environmental Protection Agency) zugelassen [16].

Dafür wurden Mikrowellensysteme entwickelt, welche den erforderlichen Sicherheitsstandard im Umgang mit elektromagnetischer Strahlung und mit aggressiven Chemikalien bei hohen Drücken und Temperaturen vereinen. Diese Systeme arbeiten ebenfalls bei einer Frequenz von 2.45 GHz und werden über ein spezielles Software-Programm gesteuert.

In der Entwicklung von Mikrowellensystemen für Anwendungen in der Organischen Chemie sind zwei Richtungen zu erkennen:

Zum einen geht der Trend in die Entwicklung kleinerer Geräte bzw. sehr spezieller Anwendungssysteme. Die kleinen Geräte gestatten Reaktionen von mmol-Mengen in relativ kurzer Zeit (wenige Minuten) bei vergleichsweise hohem Energieeintrag. Diese Geräte verfügen über kleine Mikrowellen-Applikatorräume (etwa 1 L) oder haben eine Einbauöffnung für den Reaktor direkt im Wellenleiter, in welchen oft nur kleine, geschlossene Reaktoren in Form von GC-Vials genutzt werden können. Diese Systeme sind für den organischen Chemiker von Vorteil, wenn lediglich nach einer Ja/Nein-Antwort bezüglich des Versuchsergebnisses zu fragen ist. Werden weitergehende Fragestellungen etwa nach genauen und vergleichbaren Reaktionsbedingungen, der Kinetik oder Erweiterung der Synthese auf 0.1 mol Produkt (Faktor 100) laut, so versagt diese Gerätekonfiguration. Eine didaktisch erfolgreiche Ausbildung ist mit diesen im Wesentlichen als „black box“ ausgelegten Systemen ggf. nur einge-



schränkt möglich. Zu Vertretern dieser Entwicklungslinie zählt die Fa. Personal Chemistry (S) mit den mit unterschiedlichen Automatisierungsgrad ausgestatteten Geräten der EMRYS-Linie, die inzwischen nicht mehr existierende Fa. Prolabo (F) mit den als „echte“ monomode Systeme ausgelegten Geräten der „Synthewave“-Reihe und das „Discovery“-System der Fa. CEM (US). Einige der derzeit verfügbaren und für organische Synthese nutzbare technische Mikrowellensysteme sind in Tabelle 3 gegenübergestellt.

Neben den bis jetzt genannten Geräten wird nun kommerziell auch ein modulares Baukastensystem für unterschiedliche Reaktoren angeboten (ETHOS-System der Fa. MLS GmbH / Milestone srl). Abhängig von den jeweiligen Erfordernissen gestatten diese Geräte durch Einsatz unterschiedlicher Reaktoren in einem Grundgerät eine flexible Reaktionsführung, die es erlaubt, die Vorteile der Mikrowellenenergie zu nutzen und gleichzeitig die Reaktionsparameter exakt zu beschreiben. In diesem Baukastensystem können Reaktionen im mmol- bis zum mol-Maßstab durchgeführt werden, aber auch die Überführung von Batchreaktionen in ein kontinuierliches System ist denkbar, was für einige Reaktionstypen bereits erprobt wurde [17, 18]. Vom Grundsystem abgeleitet, wird ein Anfängersystem mit vereinfachter Messtechnik (PRAKTIKA) angeboten. Die maximal zur Verfügung stehende Leistung beträgt 1000 W (im PRAKTIKA-System 800 W), welche in 10 W-Schritten dosiert werden kann.

Tabelle 3: Aktueller Vergleich verfügbarer Mikrowellensysteme für synthetische Arbeiten

| | Haushaltsmikrowellengerät R-220A Fa. Sharp | Emrys™ Creator Fa. Personal Chemistry | Discovery™ Fa. CEM | ETHOS™ MR Fa. MLS / Milestone |
|--------------------------------|--|--|-----------------------|-------------------------------------|
| Bestrahlungsmodus | multimode | monomode ? | monomode ? | multimode |
| max. Leistung | 800 W gepulst | 300 W ungepulst | 300 W, ungepulst | 1000 W gepulst oder ungepulst |
| Ofenraum | 15.7 L | etwa 1 L | etwa 1 L | 42.8 L |
| max. Leistungsdichte im leeren | etwa 50 W/L | etwa 300 W/L | etwa 300 W/L | etwa 23 W/L |



| | | | | |
|-----------------------|---|--------|--------|-------------------------------|
| Ofen | | | | |
| Reaktions- maßstab | max. 100 g bei trockenen Reaktionen | < 20 g | < 50 g | bis 3000 g reaktorabhängig |

Die Geräte verfügen über unterschiedliche Möglichkeiten der Temperaturmessung, umfassende Regelmöglichkeiten des Energieeintrags und über Spezialreaktoren zum sicheren Umgang mit Chemikalien. Für Anwendungen im Bereich der Synthesechemie stehen alle aus dem konventionell betriebenen Labor bekannten Reaktoren zur Verfügung. Generell müssen aber Metallteile im Innenraum vermieden werden, Ausnahmen werden an entsprechender Stelle diskutiert.

Die Versuchsbedingungen eines Mikrowellenexperiments hängen von den technischen Daten des Mikrowellengeräts ab. Um exakte Anleitungen für erfolgreiche und sichere Mikrowellenreaktionen im organisch-chemischen Praktikum erstellen zu können, musste für die Ausarbeitung der NOP Laborexperimente ein Gerät ausgewählt werden. Alle Versuche wurden mit dem Gerät ETHOS der Firma MLS GmbH, Leutkirch, durchgeführt. Das Gerät erfüllt alle an die Sicherheit und Technik gestellten Ansprüche für Laborexperimente. Die folgenden Angaben beziehen sich nur auf dieses Gerät und passendes Zubehör. Prinzipiell sind alle im NOP beschriebenen Mikrowellenversuche aber natürlich auch mit anderen Mikrowellengeräten anderer Hersteller durchführbar. Leistungs- und Versuchsparameter, technische Anleitungen und Sicherheitshinweise müssen dann überprüft und entsprechend angepasst werden.

In Bild 2 ist das Grundgerät (hier ETHOS MR der Fa. MLS GmbH Leutkirch/Allgäu) mit Rückflussapparatur gezeigt. Der einzige Unterschied zur herkömmlichen Rückflussapparatur ist das Glasverbindungsstück, welches den Kolben im Mikrowellenraum mit dem Rückflusskühler außerhalb des Mikrowellenfeldes verbindet. Diese Apparatur ist beliebig durch Zusatzteile wie Tropftrichter, Wasserabscheider, Destillationsbrücken oder KPG-Rührer zu ergänzen, welche in der Regel außerhalb des Mikrowellensystems mit Hilfe von Claisen-Aufsätzen eingebaut werden.



Bild 2: Mikrowellensystem ETHOS MR mit Rückflussapparatur
(Temperaturmessung mit faseroptischem Sensor)



Mit diesem Gerät wurden die in Tabelle 4 zusammengestellten Versuche durchgeführt. Daneben sind zum Vergleich die mit konventionellen Methoden durchgeführten Reaktionen angegeben.

Neben den „normalen“ Rückflussapparaturen wurden auch Spezialreaktoren mit interner Luftkühlung entwickelt. Es stehen sowohl Einzel- als auch Mehrfachreaktoren in Rotoren zur Verfügung, so dass neben Reaktionsoptimierungen auch Gruppenarbeiten möglich sind. In Bild 3 sind ein Einzelreaktor, ein 8-fach-Rotor und ein 15-fach-Rotor mit 20 mL-Reaktionsgefäßen dargestellt. Die Temperaturmessung kann sowohl über Faseroptik als auch IR-Sensoren erfolgen. Die Luftkühlung erfolgt über die Belüftung des Mikrowelleninnenraumes und spezielle Zuführungen.

Bild 3: Reaktoren mit internem Luftkühler zum Einsatz in technischen Mikrowellensystemen der Typen ETHOS und PRAKTIKA

Bild 3a: Einzelreaktor

Bild 3b: 8-fach-Rückflussrotor MMR 8 mit faseroptischer Temperaturmessung



Bild 3c: 15-fach-Rückflussrotor für Gruppen-Versuche oder Parallelsynthese



Mit diesen Reaktorsystemen können die zur Durchführung in einer Rückflussapparatur beschriebenen Versuche im 1-10 mmol Maßstab bzw. als Parallelversuche durchgeführt werden. Ein Vorteil ist die Nutzung der Belüftung des Innenraumes des Mikrowellensystems für Kühlzwecke und die spezifische Luftführung zur Kühlung von Reaktor oder Luftkühler. Bei Einsatz dieser luftgekühlten Systeme ist allerdings eine gewisse Erfahrung im Umgang mit Mikrowellenenergie und der Steuerung mikrowellen-assistierter Reaktionen erforderlich, so dass diese Apparaturen dem Fortgeschrittenen-Praktikum vorbehalten sein sollten.



Für die Erweiterung des nutzbaren Temperaturbereiches über den Siedepunkt des jeweils genutzten Lösungsmittels hinaus stehen eine Reihe vergleichsweise einfacher Druckreaktoren zur Verfügung, welche primär für Aufschlusstechniken entwickelt wurden, aber auch hervorragend zur Durchführung organischer Synthesen geeignet sind.

Bild 4: Druckreaktoren zum Einsatz in technischen Mikrowellensystemen der Typen ETHOS und PRAKTIKA

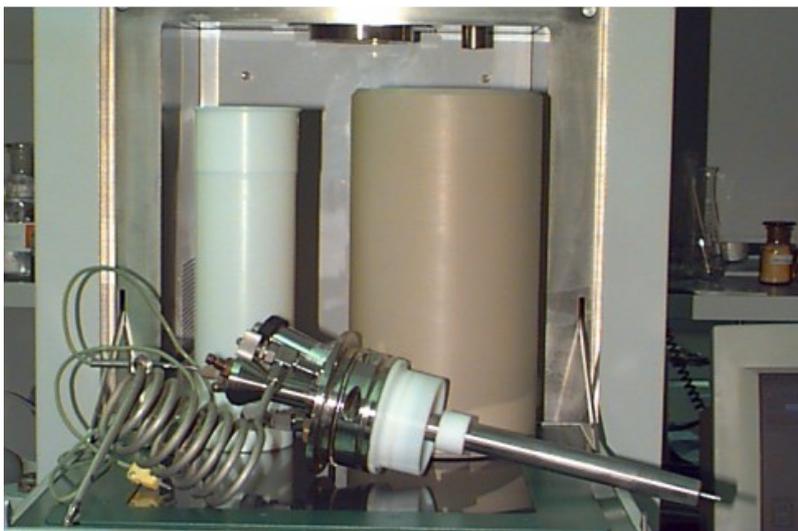
Bild 4a: 6-fach-Hochdruckrotor



Bild 4b: 36-fach Druckreaktorsystem



Bild 4c: Mikrowellenautoklav mit 500 mL Reaktionsbehälter (mechanische oder magnetische Rührung, Inert-/Reaktionsgaszuführung, interne Kühlung)





In Bild 4 sind sowohl Einzelreaktoren als auch in Rotoren integrierte Mehrfachreaktorsysteme gezeigt, welche ebenfalls zur Reaktionsoptimierung unter Variation der molaren Zusammensetzung, aber auch wiederum für Gruppenversuche im organischen Praktikum genutzt werden können. Die Kunststoff- oder Glasreaktoren sind bis zu einem Reaktionsvolumen von 50 mL je nach Material im Temperaturbereich bis 280 °C und bis zu einem Druck vom etwa 40 bar nutzbar. Druck- und Temperaturmessungen erfolgen in einem Leitgefäß. Mit diesen Reaktoren durchgeführte Versuche sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Daneben sind zum Vergleich die mit konventionellen Methoden durchgeführten Versuche angegeben.

Bei Überführung von Versuchen aus Rückflussapparaturen in Drucksysteme ist eine genaue Kenntnis der Reaktionsabläufe und der damit verbundenen physikalischen Daten erforderlich. Gleiches gilt für Maßstabsvergrößerungen und die Überführung von mikrowellen-assistierten Reaktionen in kontinuierliche Prozesse.

Neben den eigentlichen chemischen Reaktionen ist auch eine Reihe von thermischen Stofftrennprozessen bzw. deren Kombination mit chemischen Umsetzungen im Mikrowellenfeld problemlos durchführbar. Zu nennen sind hier Extraktionen, unterschiedliche Formen der Destillation (Rektifikation, Reaktivdestillation, Wasserdampfdestillation), Trocknen und Calcinieren sowie Umkristallisieren. Dazu wurden spezielle Reaktoren entwickelt (Bild 5).

Bild 5: Heißextraktions-Filtrations-System





Vorteile des mikrowellen-assistierten Prozesses sind die Zeitersparnis, die genaue Temperatursteuerung direkt im Destillationssumpf bzw. im Extraktor und die sichere Beherrschung der eingesetzten Energie.

In Tabelle 6 sind einige Beispiele für thermische Stofftrennprozesse im Mikrowellenfeld zusammengestellt. Anhand dieser Beispiele wird klar, dass die Möglichkeiten des Einsatzes von Mikrowellen im Syntheselabor nicht auf die eigentliche Reaktion beschränkt sind, sondern allgemein für Prozesse nutzbar sind, welche eine höhere Temperatur benötigen. Dieser Umstand erfordert aber den Einsatz technischer Mikrowellensysteme und schließt - auf Grund der technischen Gegebenheiten - Haushaltsmikrowellengeräte aus.

Versuchsprotokoll zu Reaktionen und Prozessen im Mikrowellenfeld

Beim Studium der Literatur zu mikrowellen-assistierten Versuchen stellt man fest, dass nur in wenigen Fällen die Reaktionsbedingungen so gut beschrieben sind, dass es ohne Schwierigkeiten möglich ist, die Reaktion auch in einem anderen als dem beschriebenen System nachzuarbeiten. Oft fehlen wichtige Angaben, wie Ansatzgröße, maximale Temperatur und Leistungseintrag.

Analoge Angaben sind bei allen Prozessen, z.B. zur Aufarbeitung von Reaktionsgemischen, ebenso erforderlich. Während die Nutzung von konventionellen Energiequellen weitgehend als quasinormiert gilt, ist die Durchführung einer mikrowellen-assistierten Reaktion bzw. Stofftrennung stark geräte- und substanzabhängig. Dem muss durch eine sehr genaue Beschreibung der Reaktionsbedingungen Rechnung getragen werden.



Tabelle 4: Vergleich von mikrowellen-assistierten und konventionellen Synthesen (Rückflussapparat)

| Mikrowellen-assistierte Reaktion | Mikrowellen-assistierte Reaktion - Literatur | konventionelle Reaktion, Literatur und eigene Vergleichsversuche |
|---|---|--|
| Toluolnitrierung T: Eisbad + max. 60 °C t: 0.5 h + 1 min Ansatzgröße: 100 mmol Molverhältnis: 1 : 1.5 Aktivator: Schwefelsäure Ausbeute: 88 % | | T: Eisbad + Raumtemperatur t: 0.5 + 2 h Ansatzgröße: 100 mmol Molverhältnis: 1 : 1.5 Aktivator: Schwefelsäure Ausbeute: 75 % [1] |
| Acetalisierung von 3-Nitrobenzaldehyd mit Glycol T: 50 min t: 130 °C Ansatzgröße: 100 mmol Molverhältnis: 1 : 1.5 Kat.: p-Toluolsulfonsäure Ausbeute: 91 % | | T: 2-3 h t: Rückfluss mit Cyclohexan Ansatzgröße: 100 mmol Molverhältnis: 1: 1.1 Kat.: p-Toluolsulfonsäure Ausbeute: 92 % [2] |
| Friedel-Crafts-Acylierung: Fluorescin-Synthese T: 220 °C t: 30 min Ansatzgröße: 135 mmol Molverhältnis: äquimolar Kat.: - Ausbeute: 82 % | | T: 170 °C t: 10 h Ansatzgröße: 135 mmol Molverhältnis: äquimolar Ausbeute: 73 % [3] T: 180-210 °C t: 1-2 h Ansatzgröße: 0.1 mol Molverhältnis: äquimolar Kat.: ZnCl ₂ (50 mmol) Ausbeute: quantitativ [4] |
| Synthese von Kupferphthalocyanin T: 200 °C t: 30 min Ansatzgröße: 4.5 mmol Molverhältnis: 18.4 : 3.6 : 1 Kat: (NH ₄) ₂ MoO ₄ Ausbeute: 93 % | T: unbekannt t: 4.5-7 min Ansatzgröße: 0.05 mol Molverhältnis: 18.4 : 3.6 : 1 Kat: (NH ₄) ₂ MoO ₄ Ausbeute: 86 % | T: 200 °C t: 30 min Ansatzgröße: 4.5 mmol Molverhältnis: 18.4 : 3.6 : 1 Kat: (NH ₄) ₂ MoO ₄ Ausbeute: < 10% [6] |



| | | |
|--|---|--|
| | (Haushaltsmikrowellenofen)[5] | |
| <p>Knoevenagel-Kondensation:</p> <p>T₁: 110 °C/20 min T₂: 140 °C/5 min</p> <p>Ansatzgröße: 0,25 mol</p> <p>Molverhältnis: äquimolar</p> <p>Kat.: AcOH/Piperidin (15/30 mmol)</p> <p>Eintopf-Reaktion</p> <p>Ausbeute: 72 %</p> | | <p>T: 110 °C</p> <p>t: 2-6 h</p> <p>Ansatzgröße: 0,5 mol / 150 mL Benzen</p> <p>Molverhältnis: äquimolar</p> <p>Kat.: AcOH/Piperidin (30/60 mmol)</p> <p>Dean-Stark-Apparatur</p> <p>Ausbeute: 75 % [6, 7]</p> |
| <p>Acetylsalicylsäure</p> <p>T: 140 °C</p> <p>t: 60 sec</p> <p>Ansatzgröße: 0.2-1.0 mol</p> <p>Molverhältnis: 1 : 1.2</p> <p>Kat.: ●</p> <p>Ausbeute: 92 %</p> | <p>T: 120-130 °C</p> <p>t: 90 sec</p> <p>Ansatzgröße: 15-150 mmol</p> <p>Molverhältnis: 1:>1</p> <p>Kat.: ●</p> <p>Ausbeute: keine Daten [8]</p> | <p>T: 140 °C</p> <p>t: 2 h</p> <p>Ansatzgröße: 1 mol</p> <p>Molverhältnis: 1 : 1.2</p> <p>Kat.: H₂SO₄</p> <p>Ausbeute: 85 % [6, 9]</p> |
| <p>Kondensation von Benzoin mit Harnstoff</p> <p>T: 150 °C</p> <p>t: 11 min</p> <p>Ansatzgröße: 94 mmol</p> <p>Molverhältnis: 1 : 3.5</p> <p>Ausbeute: 74 %</p> | <p>T: unbekannt</p> <p>t: 3-5 min</p> <p>Ansatzgröße: 10 mmol</p> <p>Molverhältnis: 1 : 3.5</p> <p>Ausbeute: 65 % (Haushaltsmikrowellenofen) [10]</p> | <p>T: 180 °C</p> <p>t: 60 min</p> <p>Ansatzgröße: 4.7 mmol</p> <p>Molverhältnis: 1 : 3.6</p> <p>Ausbeute: 70 % [6, 11]</p> |

Literatur zu Tabelle 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, persönliche Mitteilung, 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] Testreaktionen, 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

Tabelle 5: Beispiele für die Anwendung von Druckreaktoren für mikrowellen-assistierte Reaktionen im Vergleich zu konventionellen Reaktionen

| Mikrowellen-assistierte Reaktion | konventionelle Reaktion, Literatur und eigene Vergleichsversuche |
|---|--|
| Biginelli Reaction T: 110 °C t: 20 min Ansatzgröße: 0.1 mol 3 % Harnstoffüberschuss Molverhältnis: 1.03:1:1 Katalysator: HCl/EtOH 25 mL Ausbeute: 75 % | T: 80-90 °C t: 4-8 h Ansatzgröße: 0.01 – 1 mol hoher Harnstoffüberschuss Molverhältnis: unterschiedlich Katalysator: HCl/EtOH Ausbeute: 78 % [1] T: 25°C t: 12 h Ansatzgröße: 0.05 mol 50% Harnstoffüberschuss Molverhältnis: 1,5 : 1:1 Katalysator: HCl/EtOH 5 mL Ausbeute: 70 % [2] |
| Fischer-Glycosidation von Glucose mit Methanol T: 140 °C t: 40 min Ansatzgröße: 27 mmol Molverhältnis: 1: 37 Katalysator: Acetylchlorid Ausbeute: quantitativ [3] | T: 70-75 °C t: 8-24 h Ansatzgröße: 0.01 - 10 mol Molverhältnis: unterschiedlich Katalysator: verschiedene Säuren Ausbeute: 80 % [2, 4] |
| Polykondensation von ϵ -Caprolactam T: 200°C p: 50 bar t: 45 min Ansatzgröße: 25 mmol H ₂ O: 10-25 mmol Ausbeute: 80 % | T: 250°C p: >1 bar (Ampulle) t: 4 h Ansatzgröße: 25 mmol Katalysator: HCl (1 Tropfen) Ausbeute: nicht bestimmt [5] |



Literatur zu Tabelle 5:

- [1] P. Biginelli, *Gazz. Chim. Ital.* **1893**, 23, 360-416
 [2] Testversuche, 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

Tabelle 6: Beispiele von mikrowellenassistierten Stofftrennprozessen

| Mikrowellen-assistierter Prozess | Anwendung |
|---|--|
| Reaktivdestillation | Reaktor: Glasdestillationapparatur mit Füllkörperkolonne T: bis 150 °C, Vakuum bis 100 mbar Ansatzgröße bis 2 L Reaktionsgemisch - Umsetzung von höheren Carbonsäuren mit Acetanhydrid zu Essigsäure und höheren Carbonsäureanhydriden - reaktive Veresterung von tert. Alkoholen mit Carbonsäureanhydriden |
| Wasserdampfdestillation | Reaktor: Glasdestillationapparatur Zeit: 30 min für 250 mL Destillat keine zusätzliche Dampfquelle erforderlich (Phenolnitrierung) - Gewinnung von etherischen Ölen (Lavendel, Hanf) |
| Rektifikation | Reaktor: Glasdestillationapparatur mit Füllkörperkolonne T: bis 150 °C, Vakuum bis 100 mbar Ansatzgröße bis 2 L Reaktionsgemisch - Feinreinigung von Carbonsäureanhydriden |
| Extraktion I | Reaktor: 6-fach Hochdruckrotor [1] T = 120 °C, t < 20 min Probenvorbereitung zur Bestimmung von Aromaten im Boden |
| Extraktion II | Reaktor: Heißextraktions-Filtrations-System Heißextraktion von Produkten, Gewinnung von Naturstoffen aus Pflanzen |
| Umkristallisation bzw. Heißextraktion unter Normaldruck | Reaktor: Rückflussapparatur |

Literatur zu Tabelle 6

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



Literatur:

- [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/pages/englisch_0006pag.html b) <http://www.chemlin.net/chemistry/photochemistry.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**

Mikrowellen-assistierte Reaktionen und Prozesse

- [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] https://www.pueschner.com/basics/phys_basics_en.php
- [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] [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

Auswahl von weiterführenden Übersichtsartikeln und Büchern zum Thema „Mikrowellen-assistierte Reaktionen und Prozesse“

1) Übersichtsartikel

- 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. Bücher

- 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