



Перспективы использования микроволнового излучения в органической химии

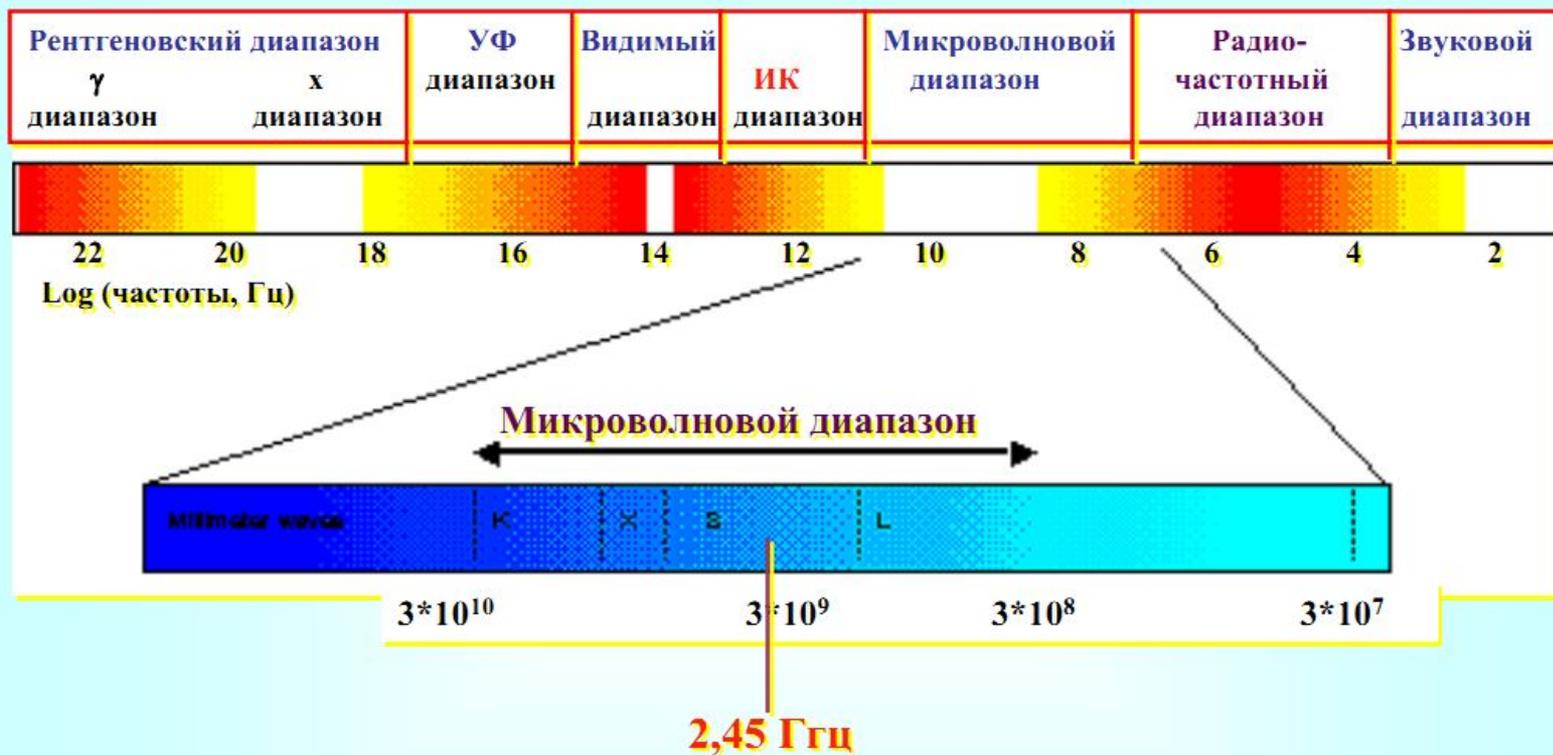
Маркин Вадим Иванович

Доцент кафедры органической химии АлтГУ

Барнаул 2012

Введение

Положение микроволнового диапазона в общем спектре электромагнитных колебаний



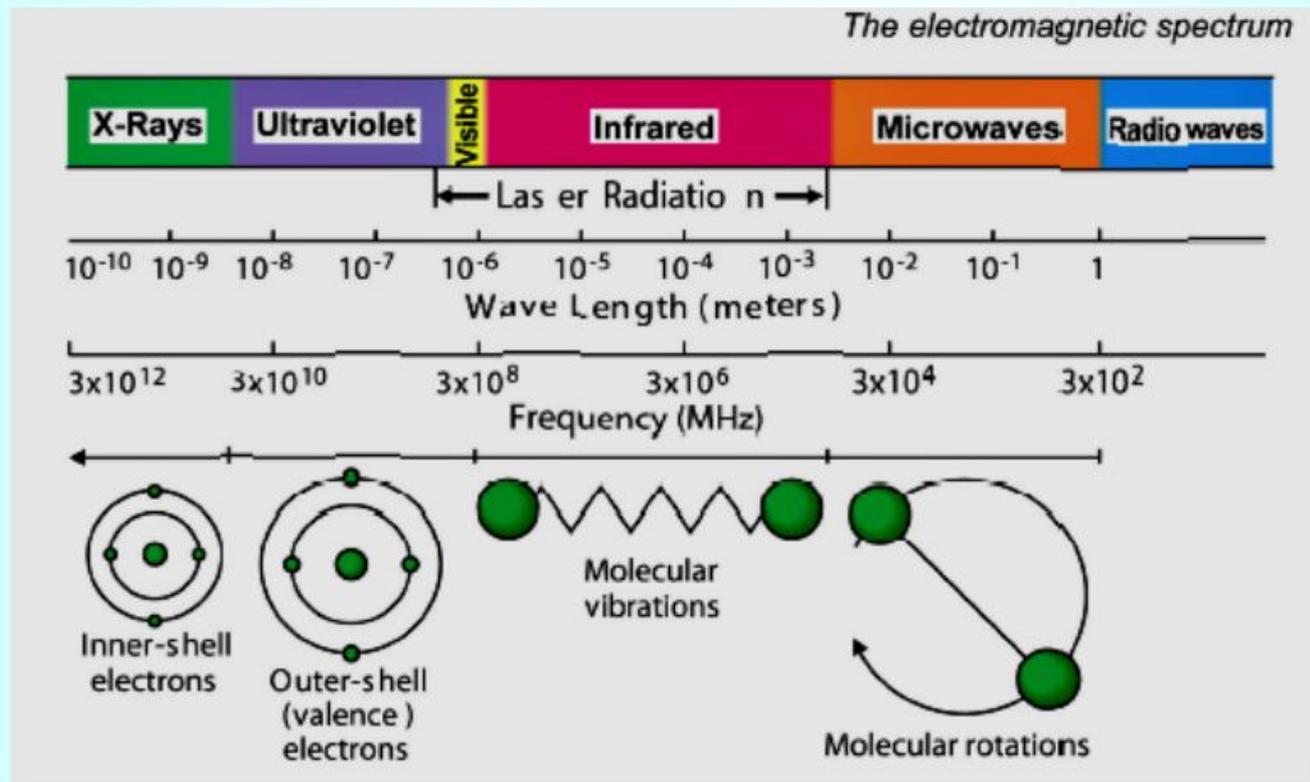
Введение

Разрешенные частоты к использованию в промышленности, медицине и научных исследованиях

| Frequency (GHz) | Tolerance (%) | Area permitted |
|--------------------|---------------|--|
| 0.434 | 0.2% | Austria, Netherlands, Portugal, Germany, Switzerland |
| 0.896 | 10MHz | United Kingdom |
| 0.915 | 13MHz | North and South America |
| 2.375 | 50MHz | Albania, Bulgaria, CIS, Hungary, Romania, Czech /Slovak Republics, |
| 2.450 | 50MHz | World-wide, except where 2.375 is used |
| 3.390 | 0.6% | Netherlands |
| 5.800 | 5MHz | World-wide |
| 6.780 | 0.6% | Netherlands |
| 24.150 | 25MHz | World-wide |
| 40.680 | 25MHz | United Kingdom |

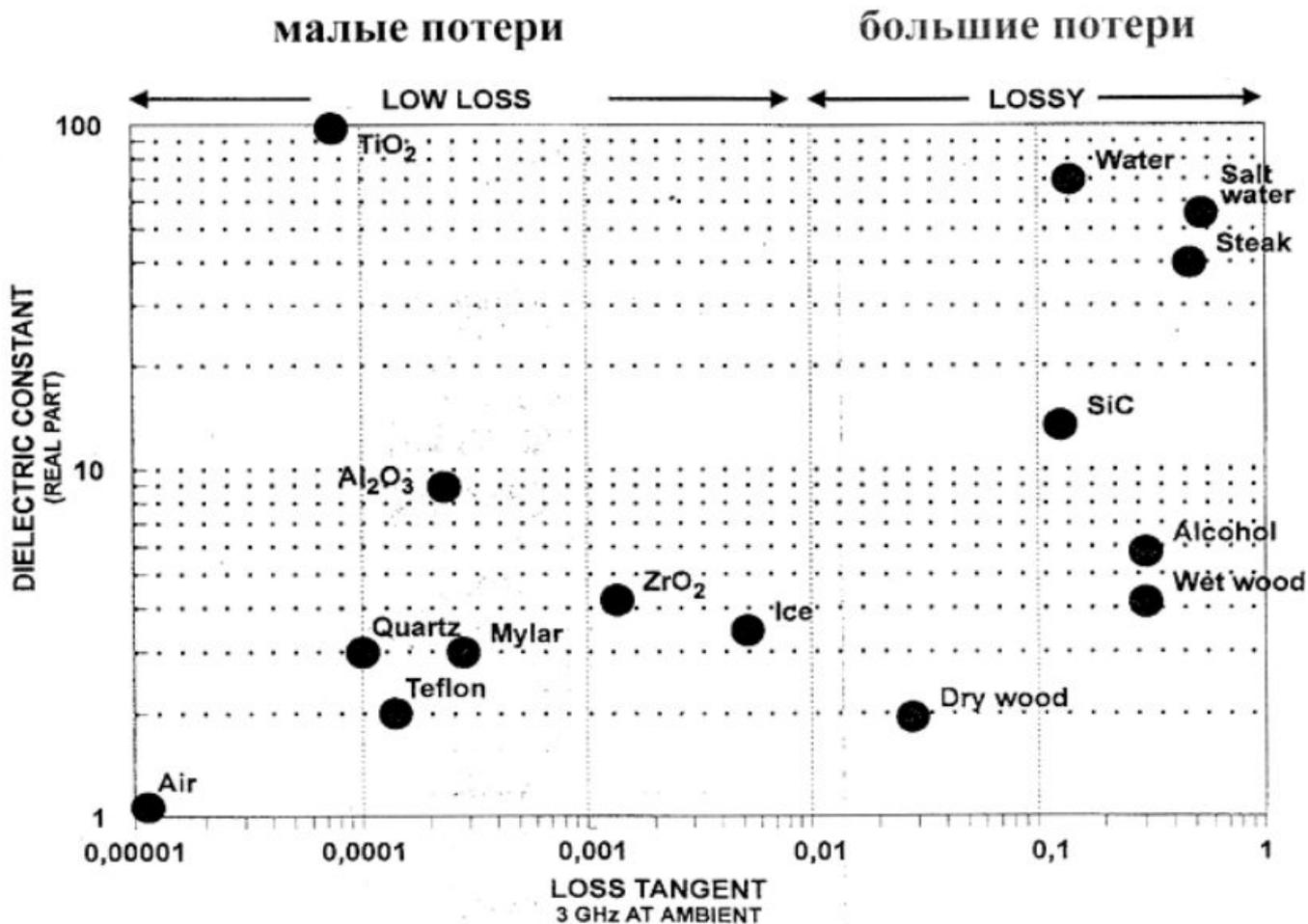
Введение

Диапазон длин волн микроволнового излучения лежит между длинами волн инфракрасного света и радиоволнами от 300 ГГц до 300 МГц, соответственно.



Особенности микроволнового нагрева

Диэлектрические свойства



Особенности микроволнового нагрева

Глубина проникновения МВ поля в вещества

| Материал | Температура в °С | Глубина проникновения в см |
|------------------|------------------|----------------------------|
| вода | 25 | 1,4 |
| вода | 95 | 5,7 |
| лед | -12 | 1100 |
| хлеб | 25 | 2... 5 |
| сырой картофель | 25 | 0,9 |
| горох, морковь | 25 | 1 |
| мясо | 25 | 0,9... 1,2 |
| бумага, картон | 25 | 20...60 |
| дерево | 25 | 8... 350 |
| каучук | 25 | 15... 350 |
| стекло | 25 | 35 |
| фарфор | 25 | 56 |
| поливинилхлорид | 20 | 210 |
| эпоксидная смола | 25 | 4100 |
| тефлон | 25 | 9200 |
| кварцевое стекло | 25 | 16000 |

Особенности микроволнового нагрева

Диэлектрическая постоянная некоторых растворителей (25 °С, 2450 МГц)

| Растворитель | ϵ' | Растворитель | ϵ' |
|------------------|-------------|------------------------|-------------|
| N-метилформамид | 182,4 | Пентанол-2 | 15,4 |
| Вода | 78,5 | Пентанол-1 | 13,9 |
| Диметисульфоксид | 47,0 | Гексанол-1 | 13,3 |
| Ацетонитрил | 37,5 | Уксусная кислота | 6,2 |
| Диметилформамид | 36,7 | Этилацетат | 6,0 |
| Метанол | 32,6 | <i>n</i> -Пропилацетат | 5,6 |
| Диэтиленгликоль | 31,7 | Хлороформ | 4,8 |
| Этанол | 24,6 | Пропановая кислота | 3,3 |
| Ацетон | 20,7 | <i>n</i> -Ксилол | 2,3 |
| Пропанол-1 | 20,1 | 1,4-Диоксан | 2,2 |
| Бутанол-2 | 18,5 | Бензол | 2,3 |
| Бутанол-1 | 17,8 | <i>n</i> -Гексан | 1,9 |

Особенности микроволнового нагрева

Характеристики некоторых диэлектриков

| Диэлектрик | ϵ' | $tg\delta$ |
|---|-------------|------------|
| Винипласт | 4,0 | 0,02 |
| Гетинакс | 7,5 | 0,015 |
| Капрон | 4,5 | 0,06–0,1 |
| Кварц плавленный | 3,8 | 0,0001 |
| Нейлон | 4,6 | 0,04 |
| Пластмассы Э1-340-02, Э2-330-02, Э8-361-63, Э9-342-73, Э10-342-63, Э11-342-63, Э15-121-02 | 7,5–9,5 | 0,08 |
| Пластмассы Э3-340-65, Э4-100-30, Э5-101-30, Э6-014-30 | 6,0–8,0 | 0,01–0,012 |
| Плексиглас | 2,61 | 0,0084 |
| Полистирол | 2,55 | 0,0005 |
| Полиэтилен | 2,26 | 0,0004 |
| Сапфир | 11,0 | 0,000026 |
| Слюда | 5,4 | 0,0003 |
| Стекло С5-1 | 3,8 | 0,0001 |
| Стекло С63-1 | 12,0 | 0,0131 |
| Текстолит | 3,67 | 0,06 |
| Фарфор | 5,7 | 0,009 |
| Фреон-215 | 2,76 | 6,0 |
| Фторопласт-4 (тефлон) | 2,0 | 0,0003 |
| Эбонит | 2,67 | 0,006 |
| Электрофарфор | 5,0–8,0 | 0,025 |
| Эпоксидный компаунд Д1 | 4,0 | 0,02 |

Особенности микроволнового нагрева

Температура некоторых растворителей
(V= 50 мл) при нагреве МВИ в течение 1 мин
(560 Вт, 2450 МГц)

| Растворитель | T, °C | T _{кип.} , °C |
|--------------------------|-------|------------------------|
| Вода | 81 | 100 |
| Метанол | 65 | 65 |
| Этанол | 78 | 78 |
| Пропанол-1 | 98 | 97 |
| Бутанол-1 | 109 | 117 |
| Пентанол-1 | 106 | 137 |
| Гексанол-1 | 92 | 158 |
| Уксусная кислота | 110 | 119 |
| Хлороформ | 49 | 61 |
| Ацетон | 56 | 56 |
| Этилацетат | 73 | 77 |
| Диметилформамид | 131 | 153 |
| Диэтиловый эфир | 32 | 35 |
| Гексан | 25 | 68 |
| Гептан | 26 | 98 |
| Четыреххлористый углерод | 28 | 77 |

Области применения микроволн

1946 г. Dr. Percy Spencer



Области применения микроволн

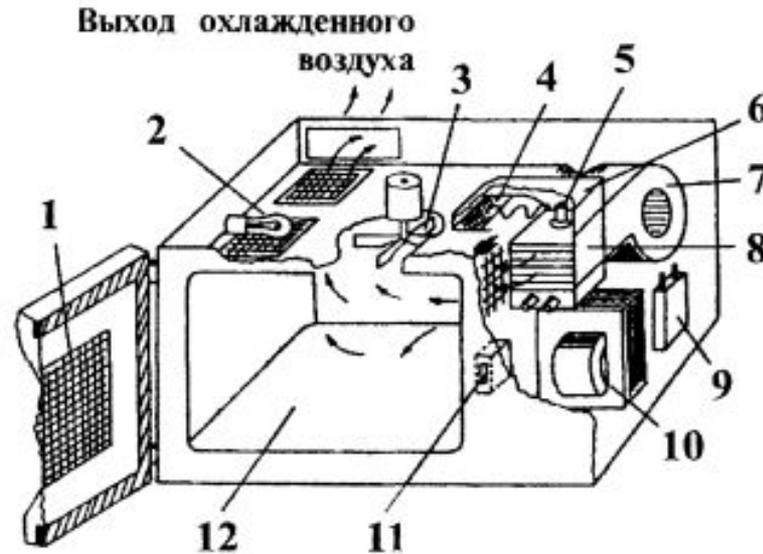


Рис. 1. Устройство бытовой микроволновой печи
1 – защитная решетка, 2 – лампа, 3 – диссектор, 4 – ввод МВИ,
5 – антенна магнетрона, 6 – волновод, 7 – вентилятор,
8 – магнетрон, 9 – высоковольтный конденсатор, 10 – трансформатор,
11 – блокировка дверцы, 12 – камера нагрева

Области применения микроволн

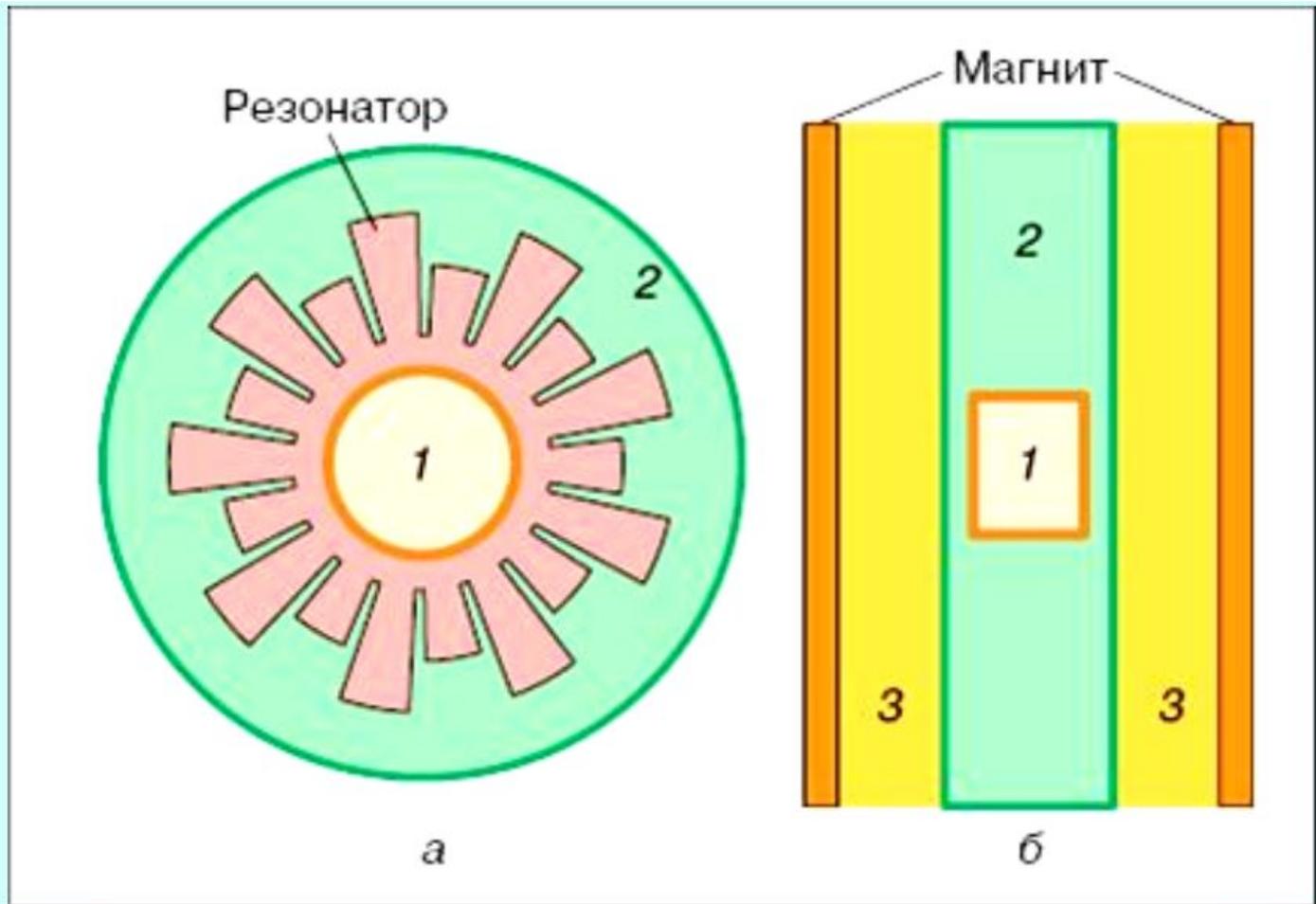
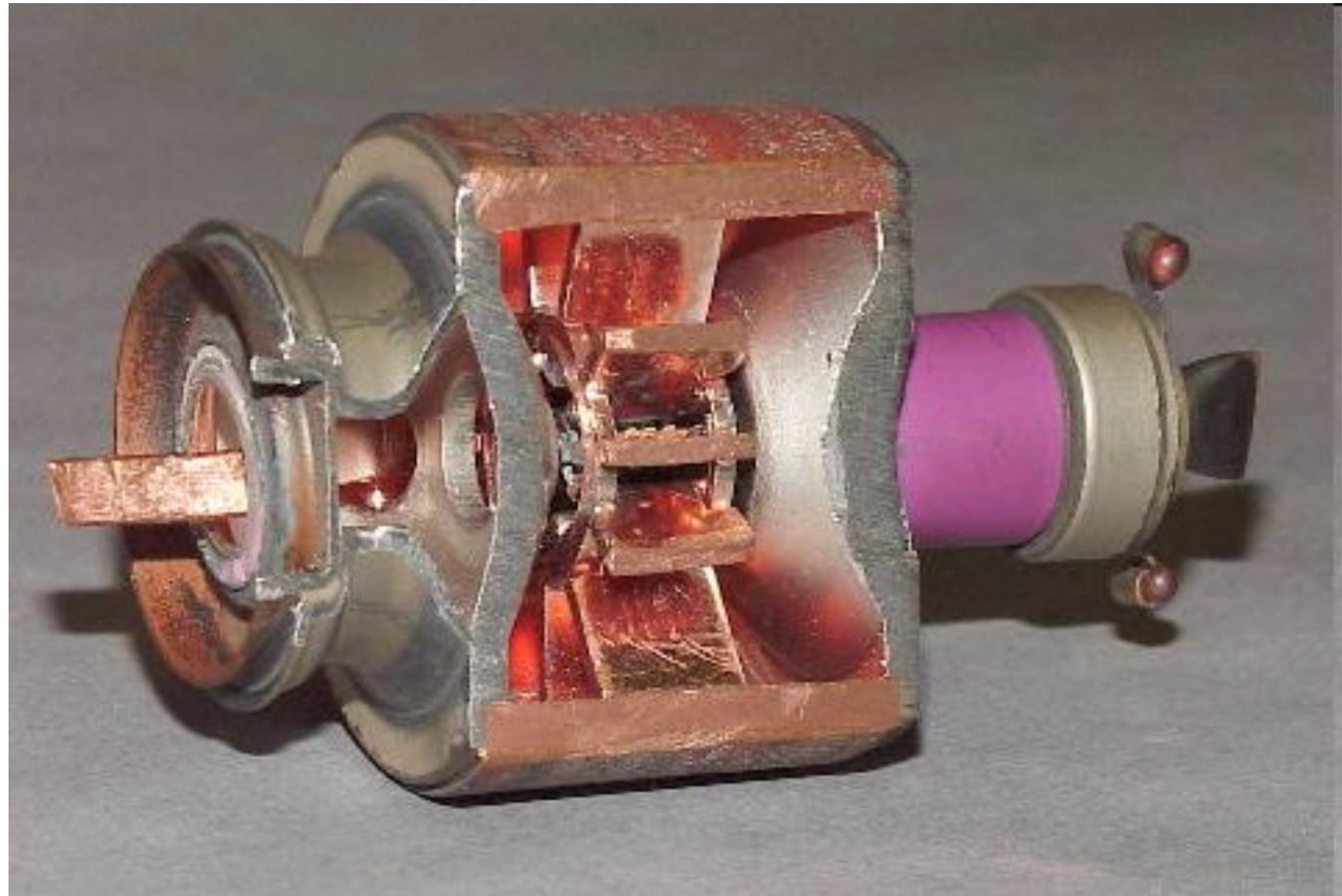
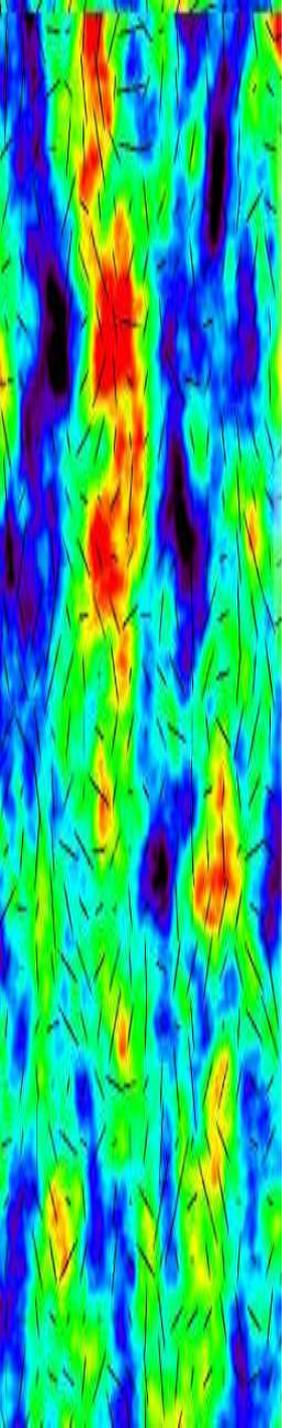


Схема магнетрона: а - вид сверху, б - вид сбоку; 1 - катод, 2- цилиндрический анод, 3- внешнее магнитное поле.

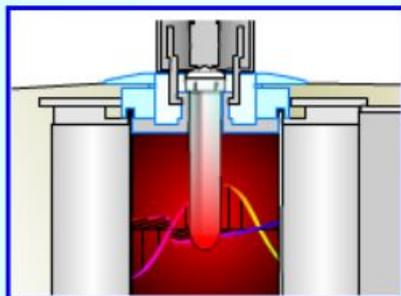
Области применения микроволн



Области применения микроволн

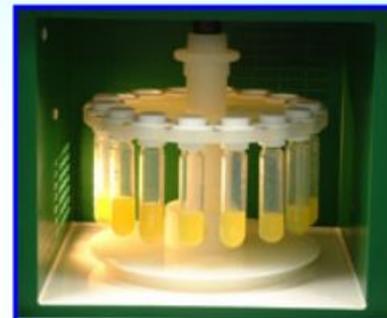
Типы микроволновых печей

Monomode System



- Стоячая волна в камере
- Одна позиция для реакционного сосуда, магнитное перемешивание
- Последовательный синтез
- Контроль параметров конкретной реакции
- Сложности с увеличением тоннажности загрузки (нужно создавать большие магнетроны)

Multimode System



- Отраженные волны в камере
- Наличие механического ротора для равномерного облучения
- Параллельный синтез
- Контроль только по одной реакции
- Проще увеличивать тоннажность загрузки (путем добавления магнетронов)

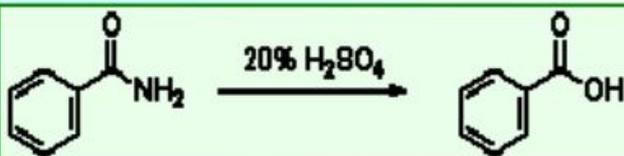
Лабораторные микроволновые установки для химического эксперимента

Применения в химии

1986 г



1986 -1990 г.г.

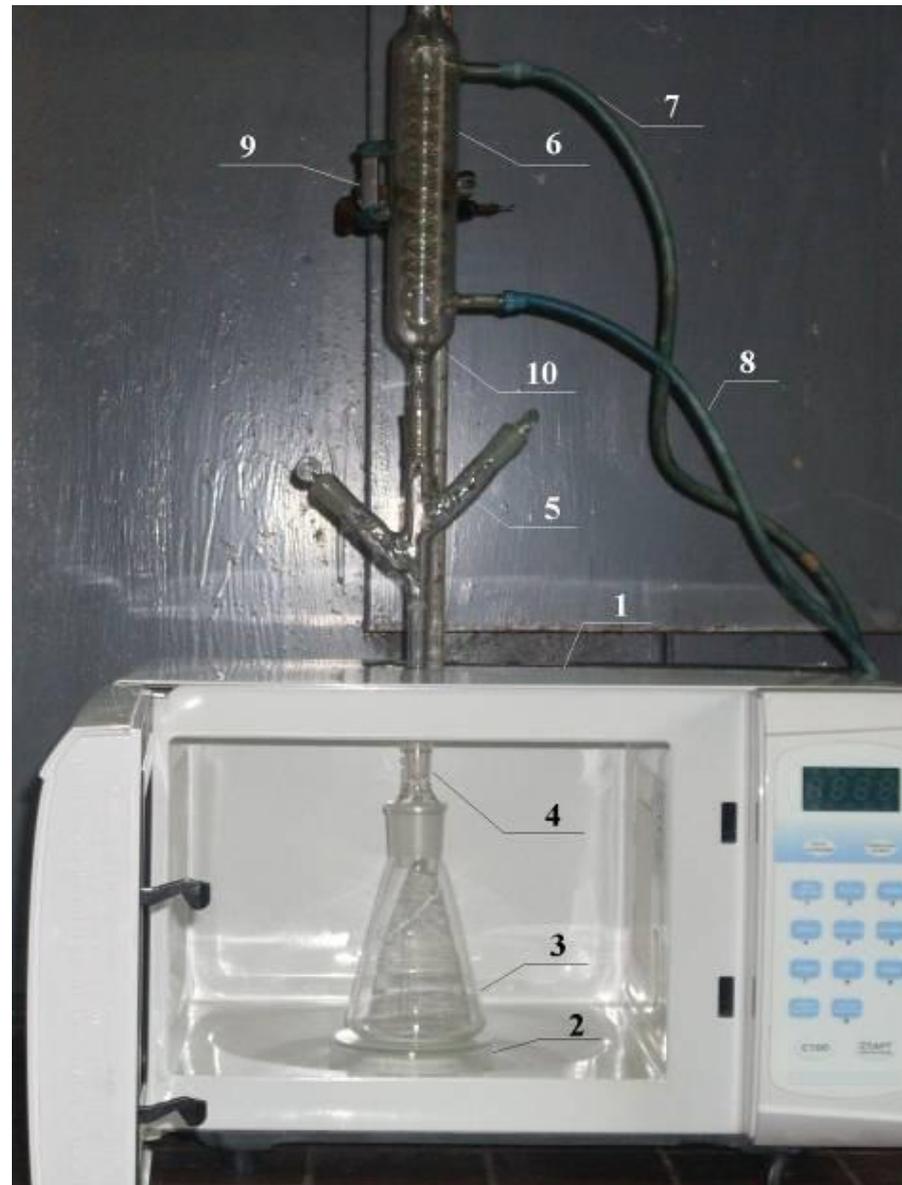
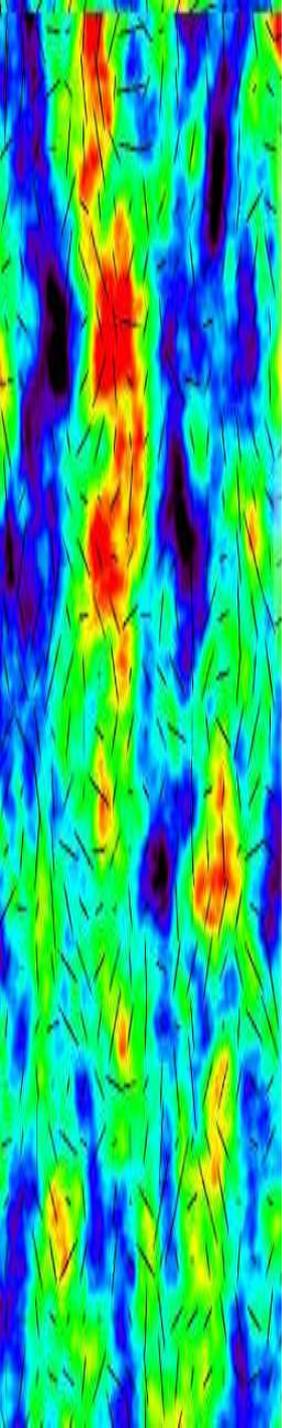


conventional heating: 1 h 90 %
microwave heating: 10 min 99 %

1. R.Gedye, F.Smith, K.Westaway, H.Ali, L.Baldisera, L.Laberge, J.Rousell, *Tetrahedron Lett.* **1986** ,27 ,279 –282.
2. R.J.Giguere, T.L.Bray, S.M.Duncan, G.Majetich, *Tetrahedron Lett.* **1986** ,27 ,4945 –4958.



Лабораторные микроволновые установки для химического эксперимента



Лабораторные микроволновые установки для химического эксперимента

Достоинства и недостатки



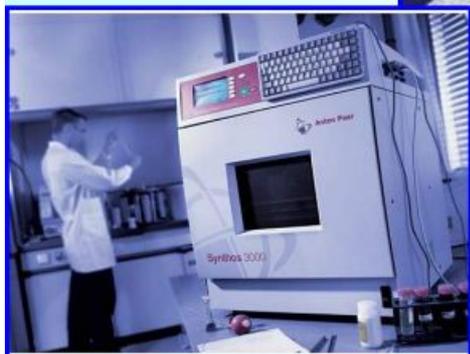
Дешевизна оборудования



-  Отсутствие контроля мощности, температуры, давления
-  Неоднородность поля
-  Отсутствие систем перемешивания и быстрого охлаждения
-  Проблемы с воспроизводимостью результатов
-  Отсутствие безопасности при проведении экспериментов

Лабораторные микроволновые установки для химического эксперимента

Химические микроволновые печи



Лабораторные микроволновые установки для химического эксперимента



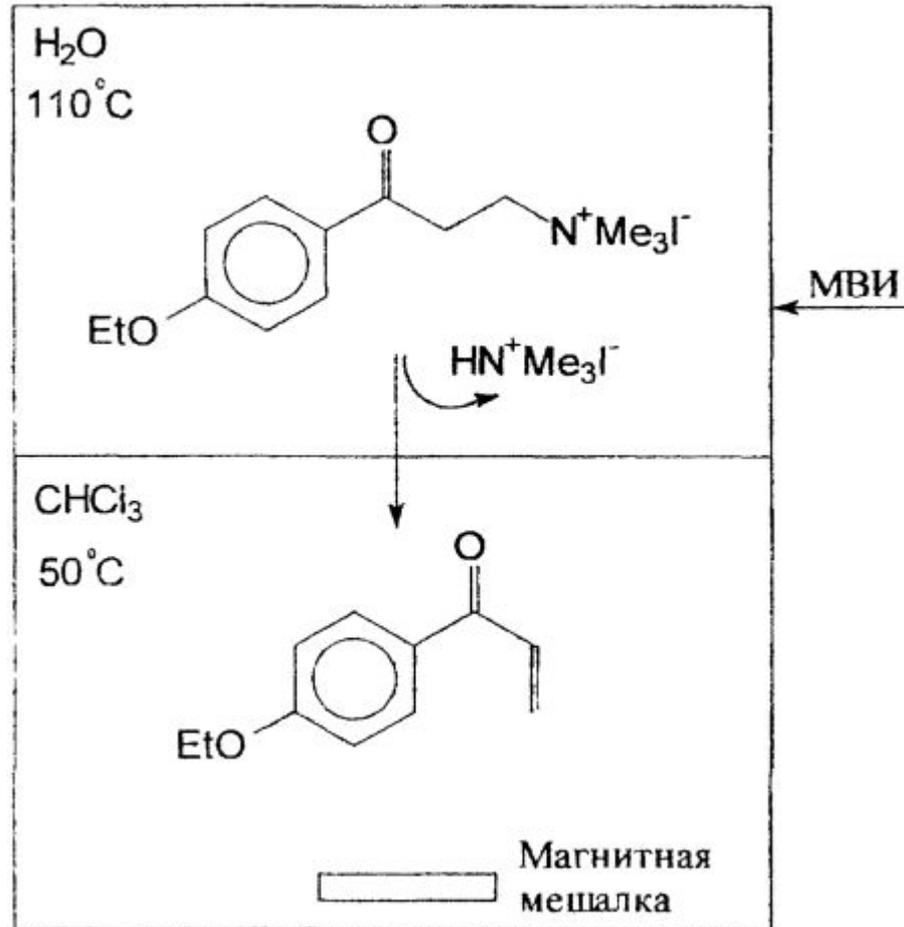
Multiwave PRO - Rotor 8N

Лабораторные микроволновые установки для химического эксперимента



MARS Xpress

Лабораторные микроволновые установки для химического эксперимента



Лабораторные микроволновые установки для химического эксперимента

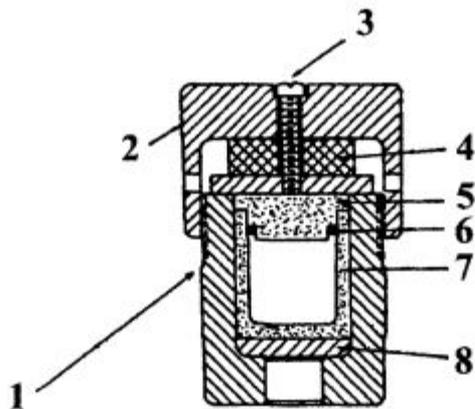


Рис. 9. Сосуд Парра

1 – корпус, 2 – навинчивающаяся крышка,
3 – тефлоновый винт, 4 – диск, 5 – тефлоновая крышка,
6 – кольцо, 7 – тефлоновая чаша, 8 – дно

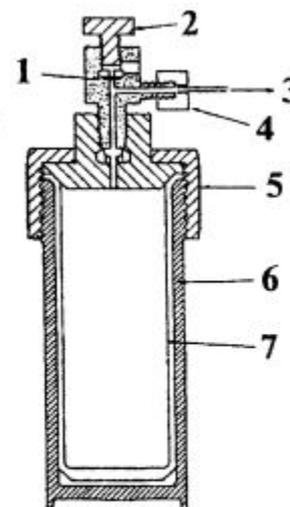


Рис. 10. Сосуд СЕМ

1 – диск, 2 – винт, 3 – датчик давления, 4 – уплотнение,
5 – крышка, 6 – герметизирующий сосуд, 7 – реакционный сосуд

Лабораторные микроволновые установки для химического эксперимента

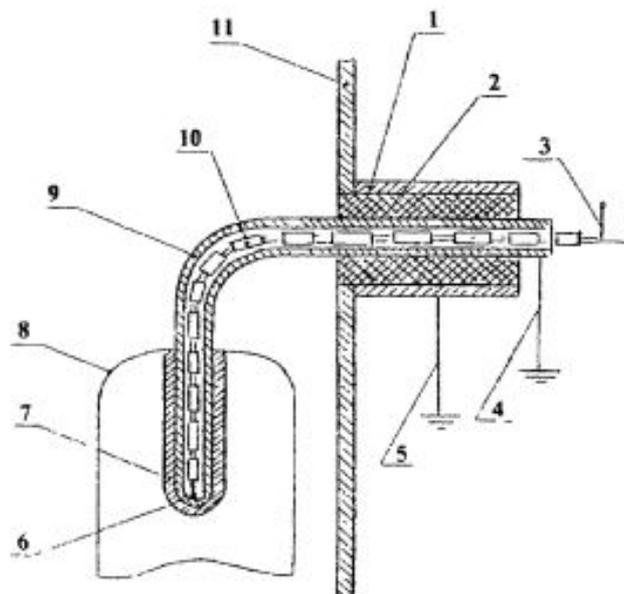


Рис. 11. Схема узла замера температуры
1 – трубка защитная, 2 – изоляция, 3 – термопара, 4 – заземляющий элемент металлического кармана, 5 – заземляющий элемент защитной трубки, 6 – спай термопары, 7 – кварцевый карман реактора, 8 – оболочка реактора, 9 – металлический карман, 10 – керамическая изоляция термопары, 11 – стенка реактора

Обсуждение микроволновых эффектов

$$k = A \cdot e^{E_a/RT}$$

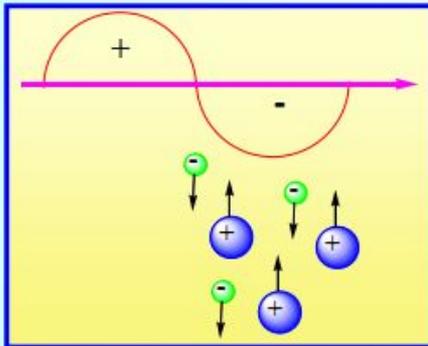
**Влияние температуры
на скорость реакций первого порядка**

| T, °C | Время (выход 90 %) | k, моль⁻¹ с⁻¹ |
|--------------|---------------------------|--|
| 27 | 4126 ч | 155·10 ⁻⁷ |
| 77 | 13,4 ч | 4,76·10 ⁻⁵ |
| 127 | 11,4 мин | 3,49·10 ⁻³ |
| 177 | 23,4 с | 9,86·10 ⁻² |
| 227 | 1,61 с | 1,43 |

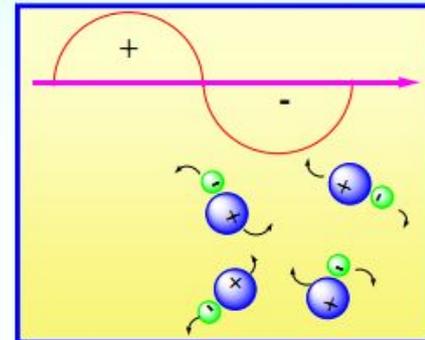
Обсуждение микроволновых эффектов

Микроволновый нагрев

Ионная проводимость



Дипольное взаимодействие



Частота **2,45 ГГц**
соответствует длине
волны **12,2 см**

Обсуждение микроволновых эффектов

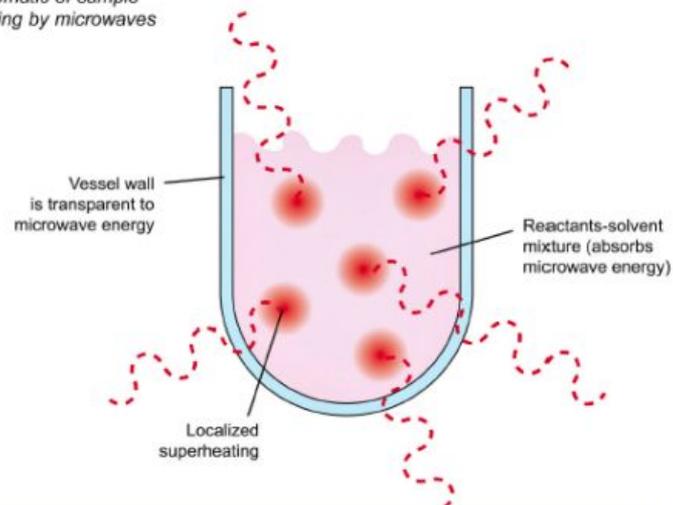
Микроволновый и традиционный нагрев

- ☛ Прямой нагрев компонентов (эконом. энергии)
- ☛ Нагрев всего объема «изнутри»
- ☛ Быстрый рост температуры

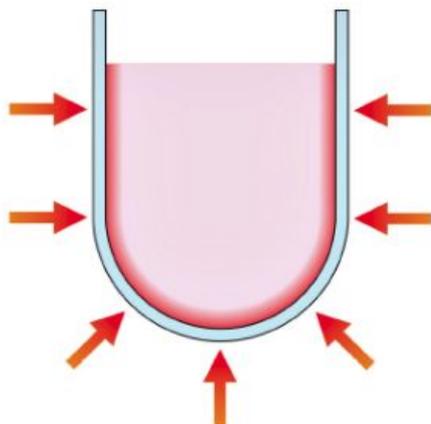
- Стенки холоднее смеси

- ☛ Сосуды из материалов не взаимодействующих с микроволновым излучением
- ☛ Только полярные соединения
- ☛ Проблема увеличения тоннажности

Schematic of sample heating by microwaves



Schematic of sample heating by conduction



Temperature on the outside surface is greater than the internal temperature.

- ☛ Нагрев конвекцией (расход энергии)
- ☛ Нагрев снаружи, через стенки сосуда
- ☛ Медленный рост температуры

- Смесь холоднее стенок

- ☛ Обычная химическая посуда
- ☛ Соединения любой полярности
- ☛ Любая тоннажность

Обсуждение микроволновых эффектов

Величины энергии активации окисления природных соединений

| Вещество | E_a , кДж/моль |
|---------------------|------------------|
| Сахароза | 73,3 |
| Галактоза | 73,5 |
| Лизин | 24,0 |
| Фенилаланин | 50,05 |
| Триптофан | 32,04 |
| Стеариновая кислота | 76,4 |

Обсуждение микроволновых эффектов

Преимущества использования контролируемого микроволнового излучения

- ☛ Сокращение времени реакции, увеличение выхода и чистоты продуктов
- ☛ Выбор растворителя для проведения реакции определяется не его температурой кипения, а его полярностью, полярность можно регулировать используя ионные жидкости
- ☛ Высокий уровень контроля реакции (P, T, p) => хорошая воспроизводимость
- ☛ Большая энергетическая эффективность процесса (не нужно греть баню)
- ☛ Быстрый ответ «да» или «нет» при проверке новых идей, эффективная оптимизация условий реакции
- ☛ Использование для автоматизации синтеза



Примеры реакций

