

微波化学 – 光速的合成化学

Written by David Adam, 刘威志译

摘要 本文章是由著名的大自然杂志 NATURE 所发表有关有机化学合成的评论 文章通过访问几位在微波合成领域中著名的学者对微波合成做出了客观的评语 其中精简的介绍了微波合成的历史 并把微波合成的各样优点扼要的罗列出来

虽说用微波炉烤出一个恰到好处的美式马铃薯不是件容易的事 但微波炉所具有的特性 速度及其方便性 使得今天每一个先进的厨房中都有它的存在 同样的 它在化学实验室中 也将占有着举足轻重的地位 新一代针对着有机合成反应的仪器正使得各方的化学家们对微波的力量重新产生兴趣正如在厨房中 速度是这些新型仪器的最大卖点 用微波来加热 化学反应物 比传统的加热方法要快的多了 所以一个平时需要几个钟头的合成反应在几分钟内便能完成 而一些化学反应通过微波能变得更有选择性 使所要的化合物产量提高 而不必要的废物降低 在未来的10-15年中 我们将在每个工业性及学术性的实验室中看到一个微波合成仪 奥利弗 卡布预测 他在澳大利亚库而斯大学所从事的是微波化学合成的研究 这些仪器将是21世纪的煤气灯 从50年代初期 第一个商业化微波炉亮相以来 微波就断断续续地被应用于科学研究上 但是直到80年代化学家们才开始重视微波的重要性 与化学合成的精确性比起来 这些初期使用微波的化学实验是相当简陋的 你需要先将化学物置于一个密闭的容器中将此容器埋入另一个盛有沙子的容器 然后放入微波炉内 按下去冰键 快煮键或任何其它所提供之选择 尼古拉 拉地比特 一位在伦敦国王大学的有机化学家 回忆到意外是相当普遍的 每个在微波炉中做过化学实验的人都曾发生过某种意外 拉地比特说 区别于你在做什么 你或者是使容器在微波炉中炸裂了 又或者是你仅仅把微波炉的门给炸飞了 那些勇于尝试危险的化学家们观察到一些非常有趣的情形 通常使用微波加热化学反应的速度会有大幅度的增加 但是因为无法测量炉内的温度及压力由于不同品牌的微波炉而造成令人厌烦的变因及结果 使得这些初期使用微波炉所做的化学实验几乎无法保证其重现性然而 当一些为食品业制造专用微波设备(应用于透过脂肪分解而达到食品监管的测试)的一些公司发现合成化学家们愿意付上可观的价钱来取得更可靠的仪器时 微波技术的精确度在2-3年前开始提高 在制药业中的化学家是第一批由此受益的 然而从那时起 越来越多的学术性实验室 包括卡布和拉地比特的实验室也在这些桌上仪器作了投资这些微波炉能精确的控制温度及压力 并包括了有效封闭爆炸性化学物的设计 每周我们仍有一个爆炸 拉地比特承认 透过这些微波反应炉 合成化学家们重新研究了那些出了名的慢和脾气特别不好的化学反应

举例来说 拉地比特的实验小组重新做了一个重要的化学反应 Suzuki 铃木 反应 此反应能使两个苯合为一体 这样的结构能在许多化合物中看到 包括医药类 聚合体和液晶 把这个合成反应搬到微波炉中就可以排除使用贵重的钯催化剂 使得这个过程更经济 并且不至于因遗留微量的钯而造成污染 而微波加热也能根据所要的生成物引导反应走向 比方说 就以往的加热方式 萘和硫酸之间的反应往往会形成含有同等量的同质异构的分子混合物 这些分子是颜料制造商和其它工业用化学品的重要原料 使用微波而提升的反应速度往往能引导此反应生成这两种产物的其中一种 而不是混合着两者的混合物 另外一些科研人员 则以绿色化学的名义来使用微波技术 在水中或无溶剂的状态下进行一些平时须有易燃或有毒的溶剂才能完成的合成反应

大致上来讲 微波合成反应需要反复的调试各种指标来达到最佳的效果 你必须花点时间才能达到最利于反应的指标 拉地比特说 太强的功率会毁坏所有的化学原料 而太低则无法产生任何的反应 但是一旦 这些指标 调试好了 一打一打的反应可以一个接一个的展开 另外在一个反应可能产生污染物前而停止反应有可能是重要的 新的微波反应炉能利用压缩气体使反应炉快速冷却而保证这一点的实现 另一个有用的特性乃是对不同化学原料的加热选择性 微波基本上来讲是一个高频率的电场 微波能使自由的离子或电子跟着电场的方向而移动 对有极性的分子 例如有着不平等电子分配的水分子 微波所形成的电场使这些分子左右摇摆

以上所述的两种情形都能产生热 但是对那些非离子和非极性的材料来讲 微波则不产生任何的影响

使它们保持 冷却 无机化学家们利用这个特性来制造用于催化剂或金属薄层的金属硫化物 传统上的制法是把磨成粉的金属和硫混合置于一个容器 然后加热 但是因为硫蒸发的快而导致压力升高 所以爆炸是很平常的 这就意味着此反应必须小心的经过几天的合成反应 而微波只是加热金属 然后金属才将在其周围的硫导热产生瞬间反应 避免高压的形成及可能产生的危险 化学家们只需15分钟便能得到金属硫 用常规的加热方式能量必须先穿过容器壁和溶剂已达到化学反应物 而微波则是直接的加热容器里的物质 使得温度能在瞬间上升 从而使反应速度增快 事实上 在许多个案中 反应速度的增加是如此的多 以至于刚开始时 科研人员们以为有某种奇特的效应在发生 而与快速的加温无关 这个明显的 微波效应 使化学家们疑惑不堪 有些人则以为微波造成反应所需能量 活性能 的降低而导致微波效应

大部分的专家们以为这个奇异的效应只不过是微波能使溶剂瞬间 超热化 因为微波加热的能量均衡 所以使液体能在泡沫形成前 达到更高的温度 而使溶剂的温度大幅度的超过其平常的沸点 举例来说 在微波炉中 水能在沸点前 达到105 而溶剂丙酮腈则在120 沸腾 代替平时的82 这其中没有什么神奇的微波效应 卡布说 完全不是魔术 然而 许多科学家相信在微波机制理论上 仍有相当多的问题 卡文 怀特克 一个在英国埃定伯克大学从事利用微波来准备固态材料的化学家就如此地认为 在一些尚未公开的工作中 他观察到利用微波来合成在电子工业中用于制造电容的钛酸钡时 反应中有 异常 的现象 他说 在微波反应炉中 许多的合成反应是如此得快 这不是热力效应能完全解释的 我们有证据显示 这其中离子扩散有增加的情形 怀特克在一些会议中 公布了他的结果 而一些怀疑者则_____认为这是一个在测量温度上所造成的 人为错误 因为在固态系统中 测量温度是出了名的困难 怀特克却执意说这个离子扩散增加的情形是真实的 这需要更适当的 更严格的测试 而不只是让人们说这是测量温度上的错误 其他研究人员也观察了同样的效应 最明显的就是从粉末成分中制备氧化铝 约翰 布司克和雷德 酷本 两位在维斯康新 麦德森大学的材料学家 辩说当粉末成分被加工成陶制材料时 微波加热增加了离子扩散的动力

怀特克相信对于微波机理方面的研究将是最有趣的一方面 现在最有趣的工作是了解微波化学这方面的基本原理 但是就算这种效应是人为的 并且没有新的物理现象可以发现 仅仅速度上的优势就意味着微波化学随时都有发展的潜力

工业微波已被广泛应用 而对于学术界来说 价格让他们裹足不前 卡布说 但卡布深信市场力量将会改变这种情形 当越来越多的学术化学家从同行听说这些仪器时 他们也会想要有一台的 然后仪器供应商之间的竞争将会使价格下降

1. Leadbeater, N. & Marco, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* (in the press).
2. Stuerger, D., Gonon, K. & Lallemand, M. *Tetrahedron* **49**, 6229-6234 (1993).
3. Varma, R. S. *Pure Appl. Chem.* **73**, 193-198 (2001).
4. Whittaker, A. G. & Mingos, D. M. P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2073-2079 (1995).
5. Booske, J. H., Cooper, R. F., Freeman, S. A., Rybakov, K. I. & Simenov, V. E. *Phys. Plasmas* **5**, 1664-1670 (1998).