

UCTM

SOFIA

Lehrstuhl: Organische Chemie

REFERAT

Thema: *Mikrowellensynthese*

Vorbereiter: Pamela Popova

Überprüft:
(I. Ivanov)

1946 - Erteilung des ersten Patentes (P.L. Spencer)
zunächst Einsatz in der Nachrichtentechnik
1955 - erste Haushaltsmikrowellen zum Erwärmen
von Speisen
1967 - Tischmikrowellengeräte
1969 - Patent : *Carrying Out Chemical Reactions
Using Microwave Energy*
Vanderhoff, J. W. (Dow Chem Co), US 3,432,413
(1969)
1976 - 60 % der US-Haushalte sind mit
Mikrowellengeräte ausgestattet
1978 - Vorteile der Energieübertragung im Laboralltag
erkannt, Entwicklung
von Mikrowellen-Laborsystemen, Gründung der Fa.
CEM
1981 - weitere Patente zur Verwendung von MW zur
Synthese US 4,210,593
(1981), DE 3,018,321 (1981)

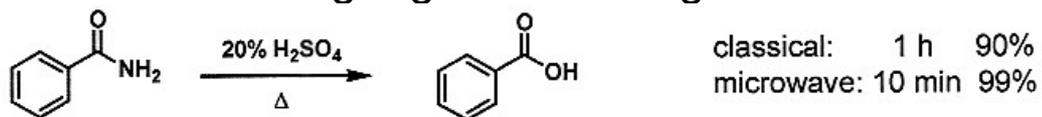
Anwendungen:

- Trocknung in der Mikrowelle, Analytik,
Mikrowellen-Druckaufschlussgerät (1980er)
- Mikrowellen-Extraktion, Mikrowellen-Muffelöfen,
Mikrowellen-Synthesen (1990er)
- Spezielle Geräte zur Synthese organischer
Wirkstoffe, Zeolithe, zur Erstellung
kombinatorischer Bibliotheken, zur metallorganischen
Synthesen
- Ausrüstung mit Autosamplern, Pumpen, Kühlzellen
oder Roboteranbindung

- Nahrungsmittelprozessierung
(Auftauen, Trocknung, Backen)
- Trocknung (Holz, Fasern, Textilien,
Pharmazeutika, Ziegel, Beton)
- Polymerchemie
(Gummi (rubber curing), Polymerisationen)
- Keramiken/Materialien
(Sinter- & Temperprozesse (Aluminium),
Materialverbindungen)
- Abfallwiederaufbereitung
- Analytische Chemie
(Aufschlüsse, Extraktion, Veraschung)
- Biochemie/Pathologie (Proteinhydrolyse,
Proteomics,
Gewebefixierung, Histologische Prozessierung)
- Medizinische Anwendungen (Tumordiagnostik,
Bluterwärmung, Sterilisation (Anthrax))

Vorteile der Mikrowellensynthese

- dramatische Reaktionszeitverkürzungen (bis Faktor 10³)
- Energieersparnis, bessere Ausbeuten, geringeres Nebenproduktprofil
- im Labor: erhöhte Arbeitssicherheit, bessere Dosierung des Energieeintrages, Druck- und Temperatursensorik, Intensivkühlung falls nötig zum Abfangen exothermer Reaktionen
- Zugänglichkeit von Transformationen, die unter „klassischen“ Bedingungen nicht möglich sind



- Dipolarer Polarisationsmechanismus

dipolare Moleküle versuchen sich im oszillierenden elektrischen Feld auszurichten
→ Reibung → Wärmetransfer → Fkt. des Dipolmoments



Vergleich Erwärmung mit MW und konventionell

- 1) eine Komponente muss mit der MW Strahlung koppeln können, hohe Aufheizraten möglich (2-4°C s⁻¹ sind typisch für organische LM)
- 2) kein direkter Kontakt zwischen Probe und Energiequelle nötig, höhere Aufheiz- und Abkühlraten möglich
- 3) Selektives Heizen möglich, d.h. Container wird nicht erwärmt, die Reaktionsmischung schon („in-core“ heating)
- 4) Inverser Temperaturgradient bei nicht gerührten P

Spezielle Mikrowelleneffekte – „Superheating“

- „Superheating“ des Lösungsmittels bei Atmosphärendruck
- Energieeintrag > Konvektion

Wärmeabführung über Gefäßoberfläche nicht hinreichend

lokal höhere Reaktionstemperaturen

Reaktionsbeschleunigung

Reaktionsbeschleunigung

Arrhenius Gleichung :

$$k = A * e$$

$$-E_a/RT$$

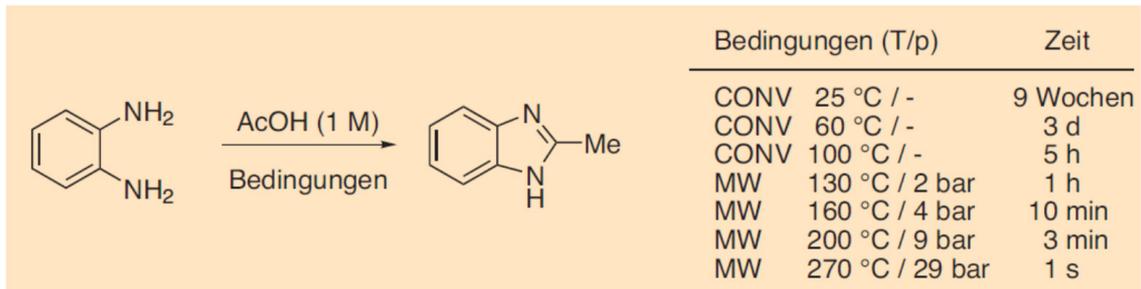
®Rule of thumb (RGT–Regel):

10°temperature increase

= 2-fold rate acceleration

Reaktionsbeschleunigung, Ausbeuteverbesserung

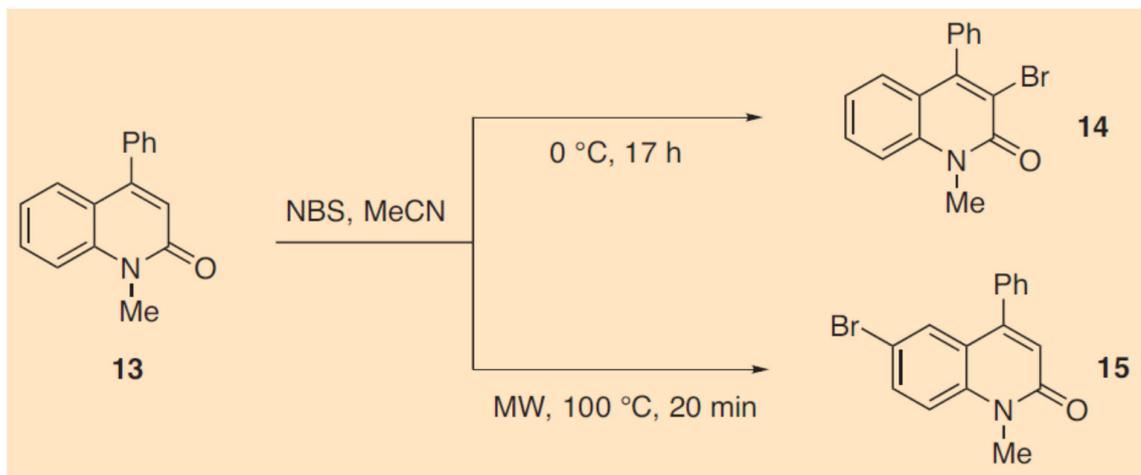
Synthese von 2-Methylbenzimidazol



Synthese von Chinoxalinen



Bromierung von Chinolonen



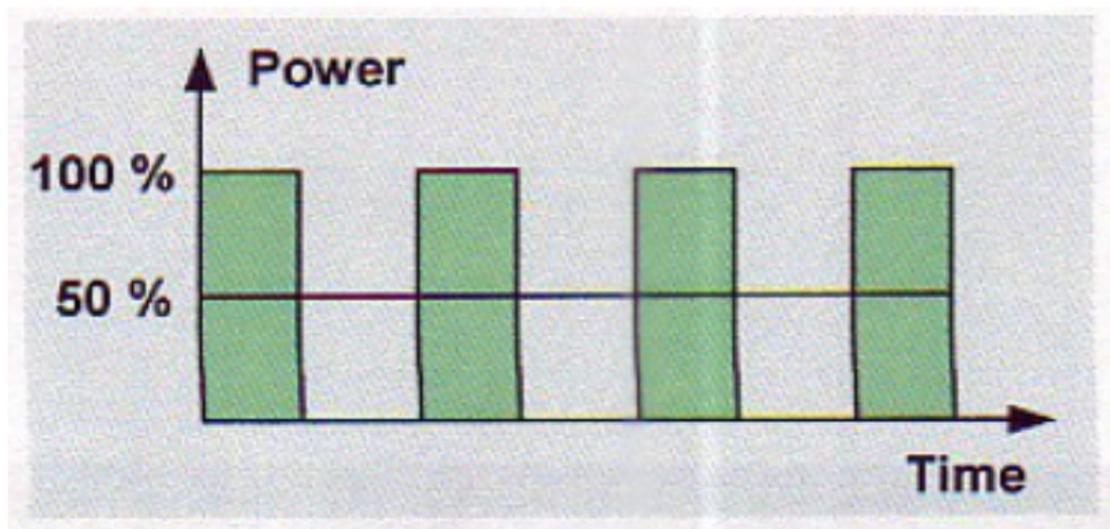
Mikrowellengeräte

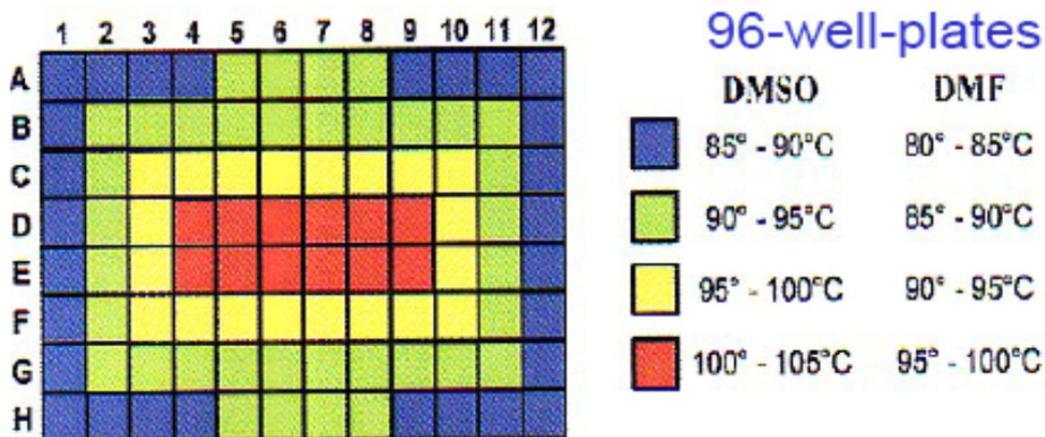
- Keine Temperatur- & Druckkontrolle
- Keine Rührung
- Gepulster Energieeintrag
- Ungleichmäßige Feldverteilung

Hot spots

- Keine Sicherheitseinrichtungen, v.a. kein Explosionsschutz
- Haushaltsmikrowelle

® *geringe Reproduzierbarkeit*





1 mL per well heated continuously for 1 min at full power

Geräte:

Biotage AB, Uppsala/Schweden
(www.biotage.com)

CEM Corp., Matthews, NC, USA
(www.cemsynthesis.com)

Milestone Inc., Monroe, CT, USA
(www.milestonesci.com)

Anton-Paar GmbH , Graz, Österreich