**СЕМЕСТРОВАЯ РАБОТА**

**по английскому языку**

**«Microwave in chemical syntheses»**

**Fundamentals**

Closed-vessel microwave heating techniques have been the state of the art for sample preparation in the analytical laboratory for over fifteen years. However, the application of microwaves in the organic synthesis community is only now beginning to receive widespread attention.

The first papers on the use of microwaves for synthesis reactions appeared in the open, peer-reviewed literature in 1986. Since that time, over a thousand articles have been published, numerous conferences have focused on the advance of microwave techniques, and the use of microwave processing is now the hot topic for combinatorial and parallel strategies.

Two forces are cultivating the current interest in microwaves for synthesis. First, technical advances derived from many years' experience with hardware, software, and reaction vessel design have produced microwave labstations with the performance and flexibility to meet the needs of organic chemistry. Second, the open literature is mature enough to demonstrate clearly just how effective microwaves can be at enhancing ynthetic reactions.

Microwave enhancement can take several forms. Reaction rates can be accelerated, yields can be improved, and reaction pathways can be selectively activated or suppressed. Fundamentally, microwaves heat things differently than conventional means.

**Microwaves Are Energy**

Microwaves are a form of electromagnetic energy. Microwaves, like all electromagnetic radiation, have an electrical component as well as a magnetic component. The microwave portion of the electromagnetic spectrum is characterized by wavelengths between 1 mm and 1 m, and corresponds to frequencies between 100 and 5,000 MHz. Milestone microwave labstations use a specific, fixed frequency of 2,450 MHz (2.45 GHz).

It is useful to consider the quantum energy of microwaves in relationto other forms of electromagnetic energy. It is important to recognize that the energy delivered by microwaves is insufficient for breaking covalent chemical bonds. This information can help to narrow speculation on the mechanisms for enhancement in specific reactions.

**Microwaves Can Interact with Matter**

One can broadly characterize how bulk materials behave in a microwave field. Materials can absorb the energy, they can reflect the energy, or they can simply pass the energy. It should be noted that few materials are either pure absorbers, pure reflectors, or completely transparent to microwaves. The chemical composition of the material, as well as the physical size and shape, will affect how it behaves in a microwave field.

Microwave interaction with matter is characterized by a penetration depth. That is, microwaves can penetrate only a certain distance into a bulk material. Not only is the penetration depth a function of the material composition, it is a function of the frequency of the microwaves. It is not true that microwaves "heat" a bulk material "from the inside out."

**Two Principal Mechanisms for Interaction With Matter**

There are two specific mechanisms of interaction between materials and microwaves: (1) dipole interactions and (2) ionic conduction. Both mechanisms require effective coupling between components of the target material and the rapidly oscillating electrical field of the microwaves.

Dipole interactions occur with polar molecules. The polar ends of a molecule tend to align themselves and oscillate in step with the oscillating electrical field of the microwaves. Collisions and friction between the moving molecules result in heating. Broadly, the more polar a molecule, the more effectively it will couple with (and be influenced by) the microwave field.

Ionic conduction is only minimally different from dipole interactions. Obviously, ions in solution do not have a dipole moment. They are charged species that are distributed and can couple with the oscillating electrical field of the microwaves. The effectiveness or rate of microwave heating of an ionic solution is a function of the concentration of ions in solution.

Materials have physical properties that can be measured and used to predict their behavior in a microwave field. One calculated parameter is the dissipation factor, often called the loss tangent. The dissipation factor is a ratio of the dielectric loss (loss factor) to the dielectric constant. Taken one more step, the dielectric loss is a measure of how well a material absorbs the electromagnetic energy to which it is exposed, while the dielectric constant is a measure of the polarizability of a material, essentially how strongly it resists the movement of either polar molecules or ionic species in the material. Both the dielectric loss and the dielectric constant are measurable properties.

**Microwave Heating Differs from Conventional Means**

**Conventional Heating Methods**

In all conventional means for heating reaction mixtures, heating proceeds from a surface, usually the inside surface of the reaction vessel. Whether one uses a heating mantle, oil bath, steam bath, or even an immersion heater, the mixture must be in physical contact with a surface that is at a higher temperature than the rest of the mixture.

In conventional heating, energy is transferred from a surface, to the bulk mixture, and eventually to the reacting species. The energy can either make the reaction thermodynamically allowed or it can increase the reaction kinetics.

In conventional heating, spontaneous mixing of the reaction mixture may occur through convection, or mechanical means (stirring) can be employed to homogeneously distribute the reactants and temperature throughout the reaction vessel. Equilibrium temperature conditions can be established and maintained.

Although it is an obvious point, it should be noted here that in all conventional heating of open reaction vessels, the highest temperature that can be achieved is limited by the boiling point of the particular mixture. In order to reach a higher temperature in the open vessel, a higher-boiling solvent must be used.

**The Microwave Heating**

Microwave heating occurs somewhat differently from conventional heating. First, the reaction vessel must be substantially transparent to the passage of microwaves. The selection of vessel materials is limited to fluoropolymers and only a few other engineering plastics such as polypropylene, or glass fiber filled PEEK (poly ether-ether-ketone). Heating of the reaction mixture does not proceed from the surface of the vessel; the vessel wall is almost always at a lower temperature than the reaction mixture. In fact, the vessel wall can be an effective route for heat loss from the reaction mixture.

Second, for microwave heating to occur, there must be some component of the reaction mixture that absorbs the penetrating microwaves. Microwaves will penetrate the reaction mixture, and if they are absorbed, the energy will be converted into heat. Just as with conventional heating, mixing of the reaction mixture may occur through convection, or mechanical means (stirring) can be employed to homogeneously distribute the reactants and temperature throughout the reaction vessel.

**The Microwave Effect**

To understand how microwave heating can have effects that are different from conventional heating techniques, one must focus on what in the reaction mixture is actually absorbing the microwave energy. One must recognize the simple fact that materials or components of a reaction mixture can differ in their ability to absorb microwaves. Differential absorption of microwaves will lead to differential heating and localized thermal inhomogeneities that cannot be duplicated by conventional heating techniques.

To illustrate the consequences, several examples are presented wherein we consider microwave absorption by a bulk solvent and/or by the minor concentration of reactants in the solvent.

Example 1: Solvent and Reactants Absorb Microwaves Equally

If the bulk solvent and reactants absorb microwaves equally, then energy transfer and heating will occur to the allowed depth of penetration into the bulk mixture. Homogeneous reaction conditions can be established with thorough mixing, and at equilibrium (chemical and thermal), the temperature of the reactants will be the same as that of the bulk solvent.

In this case, reaction rates can be increased by increasing the temperature of the reaction mixture. This can easily be achieved using closed-vessel microwave techniques, using the same reaction chemistry and solvent. Alternatively, using conventional heating techniques, higher reaction temperatures can be achieved in a closed reactor system, or by using a higher-boiling solvent in an open vessel.

Example 2: Solvent Absorbs Microwaves, Reactants Much Less So

If the bulk solvent absorbs microwaves, but the reactants do not absorb (or absorb to a lesser extent than the solvent), then energy transfer and heating of the solvent will occur to the allowed depth of penetration. The bulk solvent will, in turn, heat the reactants by conduction. Homogeneous reaction conditions can be established with thorough mixing, and at equilibrium the temperature of the reactants will be the same as that of the bulk solvent.

**(http://www.lifesciences.com)**

**Основные положения**

Технология микроволнового нагрева закрытых сосудов вышло на современный технический уровень типовой подготовки в аналитической лаборатории более чем за пятнадцать лет. Однако, применение микроволн в органическом синтезе только теперь начинает получать широко распространенное внимание.

Первые бумаги на использовании микроволновых печей для реакций синтеза появились в открытой, специализированной литературе в 1986. С этого времени, более чем тысяча статей была издана, многочисленные конференции сосредоточились на прогрессе микроволновых методов, и использование микроволновой обработки - теперь горячая тема для комбинационных и параллельных стратегий.

Две силы развивают текущий интерес к микроволнам для синтеза. Первые, технические достижения, полученные из опыта многих лет с аппаратными средствами, программным обеспечением, и устройствами реакционного сосуда создали лабораторную микроволновую печь, с режимом работы и гибкостью, удовлетворяющую потребностям органической химии. Во-вторых, открытая литература созрела достаточно, чтобы ясно продемонстрировать, как эффективно микроволны могут усиливать синтетические реакции.

Микроволновое усовершенствование может принимать несколько форм. Скорости реакций могут быть увеличены, производительности могут быть улучшены, и направления реакции могут быть выборочно активизированы или подавлены. Принципиально, микроволновые печи нагревают вещи по-другому, чем обычные средства.

**Микроволны - это энергия**

Микроволны - форма электромагнитной энергии. Микроволны, как все электромагнитное излучение, имеют электрическую, а также магнитную составляющие. Микроволновая часть электромагнитного спектра характеризуется длинами волны между 1 мм и 1 м, и соответствует частотам между 100 и 5 000 МГц. Традиционно в лабораториях микроволны используют с определенной, постоянной частотой 2 450 МГц (2.45 ГГц).

Полезно рассмотреть квантовую энергию микроволн в сравнении с другими формами электромагнитной энергии. Важно признать, что энергия, распространяемая микроволнами недостаточна для того, чтобы разрушить ковалентные химические связи. Эта информация может помочь сузить предположения на механизмах для улучшения определенных реакций.

**Микроволновые печи могут взаимодействовать с веществом**

В общем можно охарактеризовать, как объемные материалы ведут себя в микроволновом поле. Материалы могут поглощать энергию, они могут отражать энергию, или они могут просто передавать энергию. Надо отметить, что немногие материалы являются или чисто поглотителями, чисто отражателями, или полностью прозрачными к микроволнам. Химический состав материала, также как физический размер и форма, влияет на поведение в микроволновом поле.

Микроволновое взаимодействие с веществом характеризуется глубиной проникновения. Таким образом, микроволны могут проникнуть только на определенное расстояние в объем вещества. Глубина проникновения зависит не только от состава материала, но и от частоты микроволн. Неверно, что микроволны "нагревают" объемный материал "изнутри".

**Два основных механизма взаимодействия с веществом**

Есть два определенных механизма взаимодействия между материалами и микроволнами: (1) дипольные взаимодействия и (2) ионная проводимость. Оба механизма требуют эффективного сцепления между компонентами целевого материала и быстро колеблющимся электрическим полем микроволн.

Дипольные взаимодействия происходят с полярными молекулами. Полярные концы молекулы имеют тенденцию выравниваться и колебаться синхронно с колеблющимся электрическим полем микроволн. Столкновения и трение между перемещающимися молекулами приводят к нагреванию. В общем, чем молекула более полярна, тем более эффективно она взаимодействует с (и будет под влиянием), микроволновым полем.

Ионная проводимость не сильно отличается от дипольных взаимодействий. Очевидно, ионы в растворе не имеют дипольного момента. Они - заряженные частицы, которые распределены и могут взаимодействовать с колеблющимся электрическим полем микроволн. Эффективность или скорость микроволнового нагревания ионного раствора зависит от концентрации ионов в растворе.

Материалы имеют физические свойства, которые могут быть измерены и использоваться, для предсказания их поведения в микроволновом поле. Один расчетный параметр - фактор разложения, часто называемый тангенсом потерь. Фактор разложения - отношение диэлектрических потерь (фактор потерь) к диэлектрической постоянной. Делая еще один шаг, диэлектрические потери - мера того, насколько хорошо материал поглощает электромагнитную энергию, которой это выставлено, в то время как диэлектрическая постоянная - мера поляризуемости материала, по существу, насколько сильно он сопротивляется движению или полярных молекул или ионов в материале. И диэлектрические потери и диэлектрическая постоянная - измеряемые свойства.

**Микроволновое нагревание отличается от обычного**

**Обычные методы нагрева**

Во всех обычных средствах для того, чтобы нагревать смеси реакции, нагревание исходит от поверхности, это обычно внутренняя поверхность реакционного сосуда. Используется ли нагревающуюся сетку, масляную баню, паровую ванну, или даже спиральный нагреватель, смесь должна быть в непосредственном контакте с поверхностью, которая имеет более высокую температуру, чем остальная часть смеси.

При обычном нагревании, энергия передается от поверхности, к объему смеси, и, в конечном счете, к реакционным частицам. Энергия может или сделать реакцию термодинамически разрешенной, или может увеличить кинетику реакции.

При обычном нагревании, непосредственное смешивание реакционной смеси может осуществляться путем конвекции, или с помощью механических средств (перемешивание), чтобы равномерно распределить реагенты и температуру по всему реакционному сосуду. Условие температурного равновесия, таким образом, может быть установлено и поддержано.

Хотя это очевидно, но все-таки это должно быть отмечено здесь, что при обычном нагревании открытых реакционных сосудов, самая высокая температура, которая может быть достигнута, ограничена точкой кипения конкретной смеси. Чтобы достигнуть более высокой температуры в открытом сосуде, должен использоваться высококипящий растворитель.

**Микроволновое нагревание**

Микроволновое нагревание происходит несколько по-другому по сравнению с обычным нагреванием. Во-первых, реакционный сосуд должен быть значительно прозрачен для микроволн. Выбор материала сосуда ограничен фторполимерами и некоторыми другими техническими пластмассами, типа полипропилена, или стеклом, наполненным волокном PEEK (поли эфир-эфир-кетон). Нагревание реакционной смеси исходит не от поверхности сосуда; стенка сосуда - почти всегда имеет более низкую температуру, чем реакционная смесь. Фактически, стенка сосуда может быть эффективным способом потери высокой температуры реакционной смеси.

Во-вторых, для микроволн, греющих, для протекания реакции, необходим некоторый компонент реакционной смеси, который поглощает проникающие микроволны. Микроволны проникнут через реакционную смесь, и если они будут поглощены, то энергия будет преобразована в высокую температуру. Так же, как и с обычным нагреванием, смешивание реакционной смеси может произойти путем конвекции, или механически (перемешивание), чтобы равномерно распределить реагенты и температуру по всему реакционному сосуду.

**Микроволновый эффект**

Чтобы понять, как микроволновое нагревание может иметь эффекты, которые отличаются от обычных нагревающих методов, нужно сосредоточиться на том, что в реакционной смеси фактически поглощается микроволновая энергия. Нужно признать тот простой факт, что материалы или компоненты смеси реакции могут отличаться по их способности поглощать микроволны. Отличия в поглощении микроволн приводят к различному нагреванию и локализуют тепловую неоднородность, которая не может быть получена обычными нагревающими методами.

Для иллюстрации последствий представлены несколько примеров, где рассматривается микроволновое поглощение в объеме растворителем и/или незначительной концентрацией реагентов в растворителе.

Пример 1: Растворитель и реагенты поглощают микроволны одинаково.

Если растворитель и реагенты поглощают микроволновые печи одинаково, то передача энергии и нагреваниепроникнут на определенную глубину в объем смеси. Гомогенные условия реакции могут быть установлены с полным смешиванием, и в равновесии (химическом и тепловом), температура реагентов будет такой же самой, как и в объеме растворителя.

В этом случае, скорость реакции могут быть увеличена, увеличением температуры реакционной смеси. Это может легко быть достигнуто, используя методы микроволнового нагрева в закрытом резервуаре, используя тот же самый химизм реакции и растворитель. Альтернативно, используя обычные нагревающие методы, более высокие температуры реакции могут быть достигнуты в закрытой реакторной системе, или при использовании высококипящего растворителя в открытом сосуде.

Пример 2: Растворитель поглощает микроволны, а реагенты намного меньше

Если растворитель поглощает микроволны, а реагенты не поглощают (или поглощают в меньшей степени, чем растворитель), то передача энергии и нагревание растворителя произойдет на определенную глубину проникновения. В объеме растворитель, в свою очередь, нагреет реагенты теплопроводностью. Гомогенные условия реакции могут быть установлены с полным смешиванием, и в равновесии температура реагентов будет тем же самым, как и в объеме растворителя.