

绿色化学方法-2

(五) 利用微波辅助空气氧化法合成二苯乙二酮

- 微波是波长在100cm~1mm范围内的电磁波。
- 在一般条件下，微波可穿透玻璃、陶瓷、氟乙烯等材料，而在水、有机溶剂中加热并产生热。微波加热的特点是不问时间、空间加热，这种“整体加热作用”使加热快速，而且更均匀，既可节省能源又可改善加热的质量。
- 微波在有机化学中的应用如：在微波中，三代中后期，在微波炉密封管内进行苯至苯甲酸的反应比常规回流反应快1240倍；酚盐与氯苯的反应要快1240倍。

微波辅助有机合成反应技术:

- 微波密闭合成反应技术: 将装有反应物的密闭反应器置于微波源中启动微波加热, 反应结束后将反应器冷却至室温, 再通入溶剂将产物萃取出来。
- 微波常压合成反应技术: 在微波常压合成反应装置中, 滴加等装置的专用微波常压合成反应器, 使用微波加热, 反应安全、平稳地进行。
- 微波连续合成反应技术: 微波连续合成反应装置, 控制反应液体以一定流速通过微波炉体接收辐射, 完成反应后送至接收器, 反应连续不断地进行, 反应效率大。

微波干法合成反应技术：

- 所谓干法，通常是指以无机固体为载体的无溶剂有机反应。微波辐射下的反应物浸渍在氧化铝、硅胶、高岭石等多孔无机载体上，放入微波反应器内启动微波，反应结束后，取出载体，当溶剂挥发后，再取后再纯化。
- 无机载体不吸收2450MHz的微波，因此微波对载体没有传导障碍，而吸附于载体上的水以及极性有机物质都强烈吸收微波，从而使这些吸附着的分子被激活，反应速率大大提高。

微波干法合成反应技术：

- 微波干法反应通常可在常压下进行，装置简单，操作比较方便，且无有机溶剂的使用，使安全性大大提高。
- 但由于干法反应在载体上反应的物质的量受到很大的限制，对于不同的反应来说，所选择的固体载体也不同，其难度也在逐渐增大，这无疑都限制了微波干法合成反应技术的应用范围。

微波加速化学反应的机理：

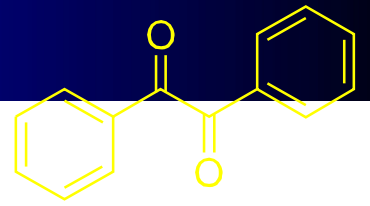
- 一种观点认为，虽然微波是一种内加热，具有加热速度快、加热均匀、无热滞后、无热效应等特点，但微波应用于化学反应是一种新的加热方式，和传统加热方式有本质区别。
- 另一种观点认为，微波对化学反应的作用非常复杂，一方面是反应物分子吸收微波能量，提高了分子运动的速度，导致反应速率加快；另一方面微波对极性分子的作用方式是使分子在电磁场作用方式运动，导致熵的增大，对化学反应的作用机理不能简单地用微波效应来描述。

微波辅助空气氧化法制备二苯乙二酮：

- 空气中的氧气是最为廉价易得的氧化剂，使用它氧化羟基形成羰基，副产物仅为水，对环境无任何污染，符合绿色化学的要求。
- 由于氧气的反应活性较低，需使用催化剂提升反应活性，而某些催化剂不符合环境友好的要求，使反应不够绿色。
- 经过摸索，我们建立了微波辅助空气氧化2-羟基二苯乙酮制备二苯乙二酮的方法，无需使用催化剂即可完成反应，实现了绿色化。



$O_2, SiO_2, MWI (E)$



实验操作：

- 将原料2-羟基二苯乙酮（2-羟基二苯乙酮 40.0g）溶于乙酸乙酯（10mL）中，搅拌下加至反应器中，减压下蒸去乙酸乙酯，在反应器中，搅拌下微波辐射反应，考察微波强度、反应时间的影响，确定制备二苯乙二酮的