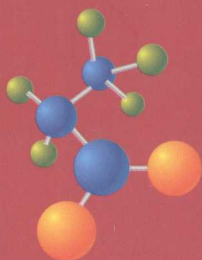


微波有机化学 合成及应用

Microwave Synthesis and Application in Organic Chemistry

袁先友 张 敏 著



湖南大学出版社

微波有机化学合成及应用

袁先友 张 敏 著

湖南大学出版社

2007 年·长沙

内 容 简 介

本书是一本研究微波促进杂多酸催化精细有机化学品的合成及其应用的学术专著,介绍了微波有机化学的研究现状与进展,以及作者在微波有机化学的合成及应用领域的一些研究成果。可供从事有机化学研究和教学领域的院校、研究单位的教师和科研人员以及相关企业的工程技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

微波有机化学合成及应用/袁先友,张敏著.

—长沙:湖南大学出版社,2007.3

ISBN 978-7-81113-166-6

I. 微... II. ①袁... ②张... III. 微波技术

—应用—有机合成 IV. 0621.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 024774 号

微波有机化学合成及应用

Weibo Youji Huaxue Hecheng ji Yingyong

作 者:袁先友 张 敏 著

责任编辑:丁 莎

封面设计:吴颖辉

出版发行:湖南大学出版社

社 址:湖南·长沙·岳麓山

邮 编:410082

电 话:0731-8821691 (发行部), 8820008 (编辑室), 8821006 (出版部)

传 真:0731-8649312 (发行部), 8822264 (总编室)

电子邮箱:dingsha008@126.com

网 址:<http://press.hnu.cn>

印 装:长沙瑞和印务有限公司

开 本:850×1168 32 开 印张:6 字数:110 千

版 次:2007 年 4 月第 1 次

印次:2007 年 4 月第 1 次印刷

书 号:ISBN 978-7-81113-166-6/TQ·11

定 价:18.00 元

版权所有,盗版必究

湖南大学版图书凡有印装差错,请与发行部联系

作者简介



袁先友 男，汉族，教授，博士，1956年9月出生，湖南衡东县人，中共党员。现任湖南科技学院党委委员、纪委书记，湖南省重点建设学科有机化学学科带头人，校学术委员会常务副主任，有机催化合成研究所所长。2002年以来主持湖南省教育厅重点课题一项，湖南省自然科学基金课题一项。在“*Journal of the American Oil Chemists' Society*”“*Journal of Colloid and Interface Science*”“*Indian Journal of Chemistry*”(Section B)《催化学报》《有机化学》《分子催化》《应用化学》等国内外期刊上发表有机催化合成方面的专业论文40余篇。



张敏 女，1956年出生，汉族，湖南醴陵人，化学教授。现任湖南科技学院生命科学与化学工程系主任，主要研究方向：精细有机化学品的催化合成研究。1999年以来，在“*Acta Crystallographica*”《应用化学》《催化学报》《林产化学与工业》《石油化工》《精细化工》《化学研究与应用》《合成化学》《现代化工》《化学试剂》《精细石油化工》《香料香精化妆品》《广州化学》等学术刊物发表专业科研论文20余篇；在《大学化学》《化学教学》《实验教学与研究》等刊物发表教学研究论文10余篇；主编出版教材1部。

前 言

目前,微波化学已在无机材料、有机合成、分析化学、高分子材料等领域得到广泛而成功的应用。1986年, Gedye等首次发现,微波可大大加快有机合成反应速率,缩短反应时间,微波有机合成的反应速率比传统的加热法快几倍至几千倍,且该方法具有操作方便、产率高、产品易纯化等特点,因此微波技术的发展非常迅速。

微波辐射技术促进有机反应研究取得的成果,以在无溶剂条件下的固相微波反应尤为显著,其特点为安全、反应装置简单、反应速率快、产物纯化容易,以及产率高,现已引起各国化学工作者的重视。目前,微波促进的有机合成化学被称为“21世纪的有机化学”,其研究与应用已涉及众多的有机化学反应。

微波化学研究在我国起步较早,中国科学院兰州化物所、吉林大学、云南大学、兰州大学、四川大学等在等离子体化学和微波合成及反应化学方面的研究都取得过有影响的成果。1993~1998年,召开了三次全国性的微波化学会议,并成立了微波化学专业委员会。现在,随着微波技术的日渐普及,从事微波化学研究的队伍越来越大,所涉及的领域越来越广泛,一个研究微波化学的高潮正在出现。

本书的主要研究内容有：

(1) 研究了以活性炭负载杂多酸为催化剂，用微波辐射合成季戊四醇单缩醛（酮）、双缩醛（酮）以及不同醛（酮）的季戊四醇二缩醛（酮）反应，合成了 34 种季戊四醇缩醛（酮），并进行了 IR, ^1H NMR 和元素分析表征。

(2) 研究了含 1,3-二噁烷环的双磺酸盐可裂解表面活性剂的微波合成及临界胶束浓度（CMC）测定和酸性条件下的水解作用；研究了常规加热和微波辐射活性炭负载杂多酸催化合成乙酰乙酸乙酯缩酮的反应。

(3) 研究了超稳 Y 沸石负载杂多酸催化剂的制备，微波促进超稳 Y 沸石负载杂多酸催化合成肉桂酸 β -苯乙酯和苯乙酸 β -苯乙酯，微波促进活性炭负载杂多酸催化合成苯乙酸 β -苯乙酯以及微波促进 SiO_2 负载杂多酸催化合成丙酸苄酯，并对几种负载杂多酸催化酯化反应的活性进行了比较。

(4) 研究了微波促进杂多酸和 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 催化剂催化 α -蒎烯异构化反应，并进行了对比分析；研究了微波促进活性炭负载磷钨酸催化环己醇脱水制环己烯和微波辐射磷钨酸催化合成 β -萘甲醚，并对反应条件进行了考察。

(5) 研究了磷钼钒杂多酸催化剂的制备及表征，并用常规加热法和微波辐射法对磷钼钒杂多酸催化 H_2O_2 氧化蒎制备蒎醌进行了研究。

(6) 对微波促进杂多酸催化合成精细有机化学品的机

理和反应条件进行了初步探讨。

本书的主要工作是作者在读博期间完成的，在本书完成付梓之际，谨向我的导师湘潭大学阳年发教授、刘跃进教授和罗和安教授表示衷心的感谢。

同时感谢三年多来，在课题研究、实验及本书的写作过程中提供热情帮助的湘潭大学杨利文副教授、曹靖博士、陆绍荣博士、刘峥博士、陈建芳博士和分析测试中心的老师们，以及湖南科技学院蒋小平博士等。

本书的研究工作得到了湖南省重点学科建设项目(2006-180)、湖南省自然科学基金项目(06JJ50021)、湖南省教育厅重点课题的资助，在此表示谢意。

袁先友

2007年2月于湖南科技学院

目 次

第 1 章 绪论

- 1.1 微波化学的研究现状与进展 (1)
- 1.2 杂多酸催化精细有机化学品合成的研究现状与进展 (13)
- 1.3 微波促进杂多酸催化精细有机化学品合成的研究现状与进展 (33)
- 1.4 本书研究的主要内容和创新点 (36)

第 2 章 微波辐射杂多酸催化酯化反应

- 2.1 负载杂多酸催化剂的制备及表征 (38)
- 2.2 微波促进杂多酸催化剂催化酯化反应 (45)
- 2.3 微波辐射法与常规加热回流法比较 (55)
- 2.4 几种负载杂多酸催化酯化反应活性比较 (57)
- 2.5 产品分析 (60)
- 2.6 结论 (61)

第 3 章 微波促进杂多酸催化缩羧基化反应

- 3.1 季戊四醇缩醛(酮)的合成 (64)
- 3.2 季戊四醇缩醛(酮)的物理常数及表征 (70)
- 3.3 含 1,3-二噁烷环双磺酸盐可裂解表面活性剂的表征及水解作用研究 (84)

3.4	合成季戊四醇缩酮(醛)反应条件考察	(89)
3.5	合成乙酰乙酸乙酯缩酮反应条件考察	(99)
3.6	结论	(104)
第4章 微波促进杂多酸及 SnCl_4 催化 α-蒎烯异构化反应		
4.1	α -蒎烯异构化反应	(108)
4.2	产物分析	(108)
4.3	影响产物产率及选择性的因素	(109)
4.4	结论	(118)
第5章 微波促进活性炭负载磷钨酸催化环己醇 脱水制环己烯		
5.1	环己醇的脱水反应	(119)
5.2	环己醇脱水制环己烯的影响因素考察	(121)
5.3	微波辐射法与常规加热法比较	(123)
5.4	结论	(124)
第6章 微波辐射磷钨酸催化合成 β-萘甲醚		
6.1	β -萘甲醚的合成	(125)
6.2	合成 β -萘甲醚的反应条件考察	(127)
6.3	微波辐射法与常规加热法比较及醚化反应 机理	(129)
6.4	产物的表征	(131)
6.5	结论	(132)
第7章 磷钼钒杂多酸催化 H_2O_2 氧化蒎制备蒎醌		
7.1	磷钼钒杂多酸催化剂的制备及表征	(134)

7.2 蒽醌的合成·····	(138)
7.3 产品分析·····	(139)
7.4 蒽氧化制蒽醌的反应条件考察·····	(141)
7.5 结论·····	(148)
第8章 结论和展望	
8.1 主要的研究结论·····	(150)
8.2 研究工作的展望·····	(155)
参考文献 ·····	(157)
本课题研究发表的论文目录 ·····	(177)

第 1 章 绪 论

1.1 微波化学的研究现状与进展

1.1.1 微波及其特性

微波是频率大约在 $0.3\text{ GHz} \sim 300\text{ GHz}$, 即波长在 $100\text{ cm} \sim 1\text{ mm}$ 范围内的电磁波, 它位于电磁波谱的红外辐射(光波)和无线电波之间。因此, 可以用电磁波和电磁场理论处理与微波有关的一些问题, 特别是微波在空间的传播及其与物质的相互作用等。微波是一个十分特殊的电磁波段, 尽管它介于无线电波和红外辐射之间, 但却不能仅靠将低频无线电波和高频红外辐射的概念加以推广的办法导出微波的产生、传输和应用的原理。微波的传输可由一个硬质或柔软的同轴电缆或圆形(或矩形)波导来进行, 也可用一些天线将其聚焦成波束进行传播, 这已被广泛用于雷达、通讯和电子战中。由于微波的波长很短, 因此, 任何两个装置间的连接都可被看成传输线, 而任何距离的传输都必须考虑波的原理。

在一般条件下, 微波可方便地穿透某些材料, 如玻璃、陶

瓷、某些塑料(如聚四氟乙烯)等,因此,可用这些材料作家用微波炉的炊具、支架及窗口材料等。微波也可被一些介质材料,如水、碳、橡胶、食品、木材和湿纸等吸收而产生热,故而,微波也可作为一种能源而在家用、工业、科研和其他许多领域获得广泛的应用。这种微波功率是一类不属于通讯用的微波功率。

微波波段中波长在 1 cm ~ 25 cm 的波段专门用于雷达,其余部分用于电讯传输。为了防止微波功率对无线电通讯、广播、电视和雷达等造成干扰,国际上规定了工业、科学研究、医学及家用等民用微波功率的频段,如表 1.1 所示。

表 1.1 民用微波功率所使用的频段

Table 1.1 The frequency of civil-microwave power

频率/MHz	896	915	2 375	2 450
偏差/MHz	16	15	50	50
使用国家	英国	全世界	前苏联	全世界

众所周知,由于 20 世纪 30 年代微波电子管的出现和技术的突破,使与微波技术紧密相关的雷达技术在第二次世界大战期间有了突飞猛进的发展。那时,参战任何一方在微波技术方面的进展都会给对方带来重创。残酷的战争现实和交战各方的强烈竞争意识极大地推动了微波在军事通讯领

域的广泛应用。

发现微波的热效应,将微波作为一种非通讯的能源广泛应用于工业、农业、医疗、科学研究乃至家庭则是第二次世界大战结束以后的事。1945年,美国雷声公司的研究人员发现了微波的热效应,两年后他们研制了世界上第一台微波加热食品的“雷达炉”。今天,家用微波炉在美国的普及率已达到80%以上,在我国也相当普及。微波加热作用的特点是在不同深度同时产生热,这种“体加热作用”,不仅使加热更快速,而且更均匀,从而极大地缩短了处理材料所需的时间,节省了宝贵的能源,还可大大改善加热质量,保持食品的营养成分,防止材料中有用(有效)成分的破坏和流失等。微波还可用来杀虫灭菌,从而在医学和食品工业中获得广泛应用。微波在生物医学方面还可用于诊断和治疗某些疾病以及免疫组织化学和免疫细胞化学的研究等。微波在其他领域的应用也越来越广泛,前景看好^[1]。

1.1.2 微波化学及其发展

微波在化学中的应用开辟了微波化学这个化学新领域。微波可以与化学体系发生作用从而促进各类化学反应的进行,这是通常意义上的微波化学所涉及的内容,微波对凝聚态物质的化学作用主要属于这一类。微波与气态物质的作用情况有些不同,某些特定频率(波长)的微波可以被某些特定的气体所吸收,因为它们的量子能量可能正好与这些相应

气体的转动能级的能量差相对应,这就是微波吸收光谱学所研究的内容,它在大气污染物监测方面很有应用价值。但对于常用的 915 MHz 和 2 450 MHz 的微波功率,更一般的情况是,在微波功率的诱导下,气体先转变成等离子体,进而可在各种化学领域加以应用,这就是所谓微波等离子体(MWP)化学,它是广义微波化学所涵盖的内容。

基于以上认识,可以说微波化学实际上是从微波等离子体化学开始发展的,因为最早在化学研究中利用微波的事例是 1952 年 Broida 等用同轴谐振腔获得微波诱导等离子体的办法以原子发射光谱法测定了氢-氘混合气体中氘的同位素丰度^[2]。研究证明,MWP 不仅可以用作发射光谱法的激发光源,还用作质谱法(MS)的离子化源、原子吸收^[3]和原子荧光光谱法^[4]的原子化器、辉光放电光源的增强^[5]等。这样就基本形成了微波等离子体化学这一新的分支学科。

由于有强的电场的作用,在 MWP 中往往会产生用热力学方法得不到的启能态原子、分子和离子,因而可使一些在热力学上本来不可能发生的反应得以发生,从而为有机和无机合成开辟了一条崭新的道路。

微波场对凝聚态物质的作用则要复杂得多,因此,在凝聚态化学中应用微波能的研究工作要比微波等离子体在化学中的应用晚得多,而且最初(1974 年)的工作也仅仅是用微波炉做样品的烘干。1975 年才有人将它用于生物样品的消解并取得了很大的成功^[6]。现在这一技术已经商品化并

作为标准方法被广泛用于分析样品的预处理中。

微波用于凝聚态合成化学的研究开始于 1986 年 Giguere R J 对蒽与马来酸二甲酯的 Diels-Alder 环加成反应^[7]和 Gedye R 对苯甲酸和醇的酯化反应^[8]的研究。迄今研究过并取得了明显成果的有机合成反应还有重排、Knoevenage 反应、Perkin 反应、苯偶姻缩合、Reformatsky 反应、Deckman 反应、缩醛(酮)反应、Witting 反应、羟醛缩合、开环、烷基化、水解、氧化、烯烃加成、消除反应、取代、成环、环反转、酯交换、酰胺化、催化氢化、脱羧、脱保护、聚合、主体选择性反应、自由基反应等,几乎涉及了有机合成反应的各个主要领域。但迄今为止的研究还主要停留在实验事实的积累方面,对于反应机理的研究还进行得很少也很不深入,以至对微波加速或改善某些合成方法的机理还无法作出一个统一的令人信服的解释。“热效应说”可以解释不少实验事实,但也存在“热效应说”无法解释的实验事实。微波量子能量只有 2×10^{-22} J,比分子间的范德华结合能还少。如果有所谓“非热效应”,这种非热效应又是如何发生的呢?也难以回答。

尽管如此,微波化学作为一个新兴化学分支学科的发展却已是一个不争的事实,并已在环境保护、石油工业、精细化工和冶金等部门获得了广泛和成功的应用。上述现象的存在,只能说明我们面临的是一个崭新的、大有作为的领域。但也正因为还有许多未被认识的东西,我们的科学研究才更

有可能“有所发现、有所发明、有所创造、有所前进”。

不难看出,微波化学是在人们对微波场中物质的特性及其相互作用的研究基础上发展起来的。它的深入研究显然要涉及电磁场和电磁波理论、介电质物理理论、凝聚态物理理论、等离子体物理理论、物质结构理论和各种化学原理,因此可以说,微波化学是根据上述理论和原理,利用现代微波技术来研究物质在微波场作用下的物理和化学行为的一门学科。

1.1.3 微波对有机化学反应的影响及反应机理

早在1967年,Williams N H就报道了用微波加快某些化学反应的实验研究结果,而微波在化学合成中的应用则至少可以追溯到1981年,但当时人们似乎还没有意识到在化学领域内正孕育着一场革命。直到1986年,加拿大的Giguere R J等人发现用微波辐射4-氰基苯氧离子与氰苄的 S_N2 亲核取代反应可以使反应速率提高1240倍^[7],并且产率也有不同程度的提高。从那时起,用微波加速和控制化学反应便受到了人们的高度重视。现在微波已被广泛应用于从无机反应到有机反应,从医学化工到食品化工,从简单的分子反应到复杂的生命过程的各个化学领域。随着微波在化学各个分支领域内的广泛应用,建立在传统微波加热概念和使用商用微波炉上的微波化学受到了严峻的挑战。首先人们在实验中发现微波不仅可以加快化学反应,在一定的条件下也能抑制

某些反应的进行,除此之外还可改变某些反应途径。微波对化学反应的作用除了对反应物加热引起的反应速率改变外,还具有电磁场对反应分子间行为的直接作用而引起的所谓“非热效应”。微波对反应的作用程度除了与反应类型有关外,还与微波的强度、频率、调制方式及环境条件有关。此外,由于化学反应是一个非平衡系统,旧的物质在不断消耗,新的物质在不断生成,各相界面可能发生随机的变化;与此同时系统的宏观电磁特性也在发生变化,而且在微波辐射下这种变化还与所用的微波紧密相关。这些都导致反应系统对微波的非线性响应。

由于微波具有对物质高效、均匀的加热作用,同时化学反应的速率与温度又有显著的关系,因此人们自然联想到将微波应用于化学反应以提高反应速率。近年来,大量的实验已证实微波可以极大地提高一些化学反应的反应速率,使一些在通常条件下不易进行的反应迅速进行。例如在 560 W 微波炉中的有机反应速率与通常加热条件下的反应速率的比较如表 1.2^[9] 所示。