

The Organic Synthesis Experiments with Microwave Irradiation and Ultrasound Catalysis

Xie Han^{1,2}, Xuanping Yang^{1,3}, Kaiyuan Shao¹, Wenxiang Hu^{1,2,4*}

¹Jingdong Xianghu Microwave Chemistry Union Laboratory, Beijing Excalibur Space Military Academy of Medical Sciences, Beijing

²School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

³Beijing Xianghu Science and Technology Development Co., LTD, Beijing

⁴Space Systems Division, Strategic Support Troops, Chinese People's Liberation Army, Beijing

Email: *huwx66@163.com

Received: Dec. 3rd, 2017; accepted: Dec. 29th, 2017; published: Jan. 5th, 2018

Abstract

In this paper, the organic synthesis experiments with microwave irradiation and ultrasound catalysis were reported, which had important application values in the experimental teaching of undergraduates.

Keywords

Microwave Irradiation, Ultrasound Catalysis, Organic Synthesis

微波辐射和超声波催化有机合成实验

韩 谢^{1,2}, 杨萱平^{1,3}, 邵开元¹, 胡文祥^{1,2,4*}

¹北京神剑天军医学科学院京东祥鹤微波化学联合实验室, 北京

²武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉

³北京祥鹤科技发展有限公司, 北京

⁴中国人民解放军战略支援部队航天系统部, 北京

Email: *huwx66@163.com

收稿日期: 2017年12月3日; 录用日期: 2017年12月29日; 发布日期: 2018年1月5日

*通讯作者。

摘要

本文报告了微波辐射有机合成反应和超声波催化有机合成反应实验，在本科生实验教学方面具有重要应用价值。

关键词

微波辐射，超声波催化，有机合成

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

科学出版社 2010 年出版的李明教授等主编的 21 世纪高等院校教材《有机化学实验》一经出版，颇受高校广大师生喜爱，读者希望再版。李明教授邀请我们京东祥鹤微波化学联合实验室编撰微波化学实验和超声波化学实验，该实验室名誉主任、我国有机微波化学的开拓者胡文祥教授欣然领受任务，安排我们选择了对本科生基础实验比较合适的反应，积极实验，得到了较好的结果。现将有关研究报告如下。

2. 微波辐射有机合成实验

2.1. 微波辐射催化有机合成反应原理

微波化学，是近些年来在化学领域广泛应用的一门新兴边缘学科，在天然产物有效成分的分离提取、化合物分解和化学合成等方面发挥越来越重要的作用。微波辐射现在已经普遍应用于有机合成、药物合成、材料合成等相关领域。智能可视化的、精确控制的新型微波化学合成仪器已全面进入了各个科研院所、各高等院校、药厂、化工厂和其它有关企事业单位。

微波辐射化学反应，有别于传统的热效应化学反应。传统的热效应反应，主要是通过热源传导使得体系中分子能量提高，当其达到反应活化能时产生了化学反应。微波辐射反应则是体系中的偶极子在微波高频交变电场作用下产生转向极化和界面极化，交变电场变化频率约为 10^9 次，偶极分子转动定向难以跟上这一变化频率，引起分子“内摩擦”，从而提高了分子能量，减小了反应活化能，极大地增大了反应速率。因此，微波合成反应具有高效、快速等优点。

另一方面，微波作为一种高频震荡的电磁场，极性分子在微波电磁场的作用下发生转向极化，使得极性分子具有沿着电场力方向排列的倾向，从而分子的自由转动受到一定的束缚，偶极子产生取向作用。但是偶极子的转向极化过程有一弛豫时间，可在更大范围内被另一分子进攻，从而使微波辐射化学反应具有一定的选择性，这对于近年来兴起的精准化学合成和绿色化学研究具有较重要的实际意义[1] [2] [3] [4] [5]。

2.2. 常用微波辐射合成仪

常用的微波辐射合成仪器有 10 余种，包括北京祥鹤科技发展有限公司的 XH 系列和美国 CEM 公司的 Discover 系列等产品。Discover 系列的微波辐射合成仪由于反应容器的空间狭小，只能进行微量合成。而 XH 系列的微波辐射合成仪，可以进行常规尺度的化学反应，在科研院所、大专院校、企事业单位获

得广泛应用。目前本科生实验教学使用的微波合成仪器主要采用的是北京祥鹤科技发展有限公司研制的XH系列微波辐射合成仪[6][7]。

下面是其中非常常见的微波催化合成仪XH-100B型号(图1)以及XH-MC-1型号(图2)介绍。

XH-100B型祥鹤电脑微波催化合成/萃取仪,是应用高效能的微波技术作为物理催化手段的新型化学反应装置。仪器主要由微波合成仪主机、微电脑智能控制系统、高精度温度传感器、回流冷凝系统、磁力搅拌系统等组成。仪器使用接触式温度传感器,对反应物温度进行实时精确检测;采用独创的智能自反馈技术,自动调节微波功率,智能控温保温,精度达 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。28升工业级大容量奥氏体不锈钢腔体,耐腐蚀耐高温,微波泄露符合国家标准。

XH-MC-1型祥鹤实验室微波合成反应仪,是应用先进的微波技术作为物理催化手段的新型化学反应装置。主要由微波催化仪主机、接触式温度传感器、磁力搅拌系统、回流冷凝系统等组成。仪器使用先进的温度传感器,对反应温度进行实时监测;具有温度自检校正功能,智能控温保温,控温精度达 $\pm 1^{\circ}\text{C}$;九档微波功率手动可调;数码管显示预置温度、当前温度、反应时间,使反应条件一目了然;不锈钢腔体,耐腐蚀,耐高温;微波泄漏符合国家标准。

2.3. 微波催化合成乙酰水杨酸

乙酰水杨酸,即阿司匹林(Aspirin),是一种历史悠久的解热镇痛药。乙酰水杨酸的常规合成方法为水杨酸与乙酸酐反应来合成,所用的催化剂为硫酸,但是由于硫酸对设备腐蚀性强以及存在废酸排放等缺点,人们对该反应的反应条件开展了许多研究。微波辐射法作为一种新型合成方法(图3),其速率为常规方法许多倍,且采用 NaHCO_3 作为催化剂,后处理较为简单,无污染,是一种具有优良前景的绿色合成手段。

实验操作:

取500 mL装有磁力搅拌子的三口瓶,加入20 g水杨酸和70 mL乙酸酐,搅拌下再加入1 g NaHCO_3 粉末。将三口瓶置入上述两种微波反应器中的一种,设定微波辐射功率400 w,设定温度 85°C ,设定时间3 min,开始反应。反应结束后,稍加冷却,缓慢加入200 mL $\text{pH} = 3\sim 4$ 的稀盐酸,将混合物移至冰浴中冷却,开始析出晶体,放置冰箱冷藏4 h使结晶完全。过滤,固体用少量蒸馏水洗涤,干燥,得乙酰

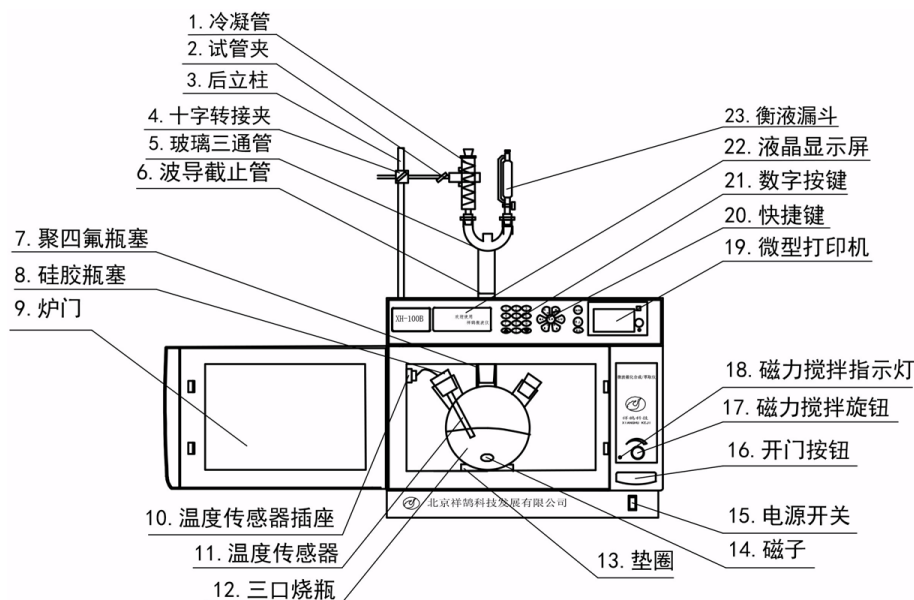


Figure 1. The structure schematic of XH-100B

图1. XH-100B型祥鹤电脑微波催化合成/萃取仪结构示意图

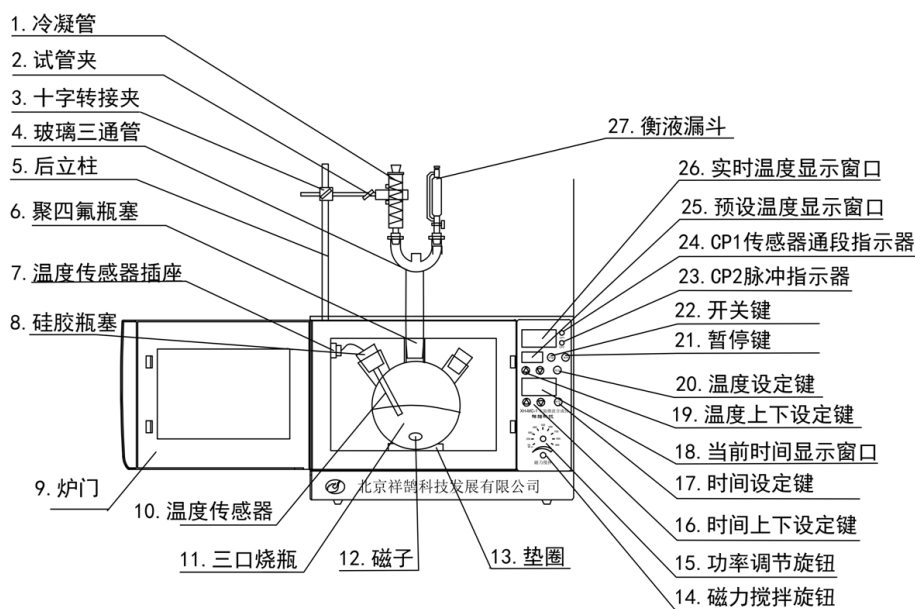


Figure 2. The structure schematic of XH-MC-1

图 2. XH-MC-1 型祥鹤实验室微波合成反应仪结构示意图

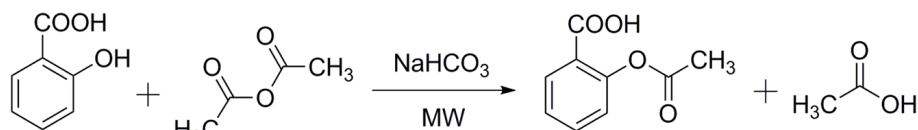


Figure 3. Synthesis of acetylsalicylic acid with microwave irradiation

图 3. 微波辐射合成乙酰水杨酸

水杨酸固体粗产物。粗产物用 200 mL 10% 乙醇溶液重结晶，过滤，干燥，得白色乙酰水杨酸晶体。测熔点，纯乙酰水杨酸的熔点为 135°C~136°C。

产物纯度检验：

产品的熔程短，表明产物的纯度较高。

由于反应物水杨酸可与三氯化铁溶液反应生成蓝色配合物，故用 1% 三氯化铁溶液检验重结晶产品，无蓝紫色出现，表明产物中不含水杨酸，纯度较高。

3. 超声波催化有机合成实验

3.1. 超声波催化有机合成反应原理

超声波在化学反应中应用，已有广泛报道。其基本原理主要利用超声空化作用，在反应介质中存在着许多的微小气泡核，在超声波的作用下，这些微小气泡核产生振动、生长并不断聚集声场能量，当能量达到某个阈值时，气泡将迅速膨胀，然后瞬间崩溃而闭合，产生冲击波，从而导致局部的高温、高压和强烈的冲击波及射流，这样，为在一般条件下难以进行或不可能实现的化学反应提供了一种新的非常特殊的物理化学微环境，促使反应的顺利进行[8] [9]。

3.2. 常用超声波催化合成仪

XH-2008D 型智能温控低温超声波合成/萃取仪是应用现代超声波技术结合智能温控低温恒温系统作为物理手段的新型化学反应装置(图 4)，主要由大功率超声波发生系统、加热系统、压缩机制冷系统、测

温控温系统、回流冷凝、搅拌系统等组成。此仪器直接将大功率超声波探头插入反应容器中，使反应体系在低温恒温的环境下、在超声波的直接作用下充分快速的反应[10] [11]。

3.3. 超声波催化合成三氯叔丁醇

三氯叔丁醇主要用作医药原料，可制作防腐药、止吐药、局部镇痛药，其 1% 水溶液或 5%~10% 软膏可消毒杀菌，还可用于有机合成。常规方法由氯仿和丙酮在氢氧化钠/氢氧化钾的催化下反应制得，通常需要 2~3 h，且氢氧化钠/氢氧化钾需磨粉分批加入，操作较为复杂。采用超声波催化合成时，其时间缩短，且氢氧化钠/氢氧化钾颗粒在超声波下更容易粉碎分散均匀，反应更为快速充分(图 5)。

实验操作:

取 250 mL 装有磁力搅拌子的三口瓶，插入温度计，加入 30 g 三氯甲烷，150 mL 丙酮，置入超声波反应器中，冷却至 0℃，搅拌下再加入 2 g 氢氧化钠颗粒。设定外温 5℃，超声波功率 400 w，开始反应。保持内温不超过 15℃，反应 30 min。反应完毕后，过滤，采用少量冷丙酮洗涤固体，收集滤液，浓缩，至没有馏液滴出为止。残余液体趁热加入冰水，搅拌，析出晶体，放置冰箱冷藏 4 h 使结晶完全。固体过滤，用少量 0℃ 蒸馏水洗涤 3 次，得到三氯叔丁醇固体粗产物。粗产物用水重结晶，过滤，低温干燥，得白色三氯叔丁醇晶体。

测熔点：纯的三氯叔丁醇，熔点为 77℃~78℃。

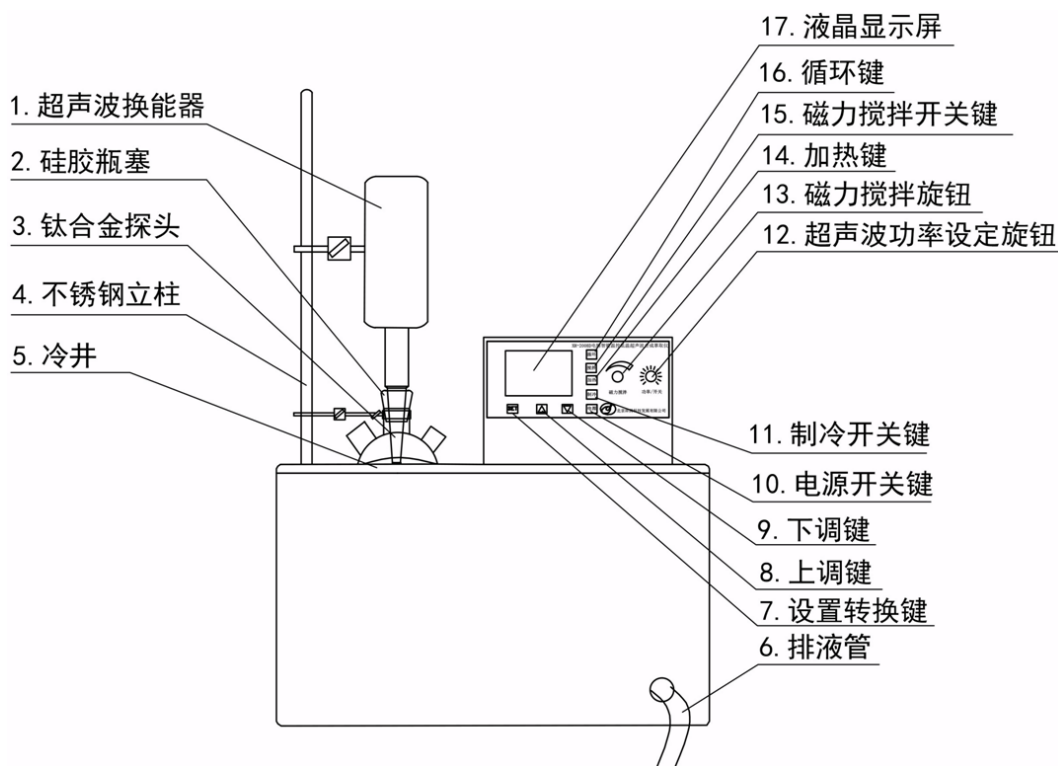


Figure 4. The structure schematic of XH-2008D

图 4. XH-2008D 型智能温控低温超声波合成/萃取仪结构示意图

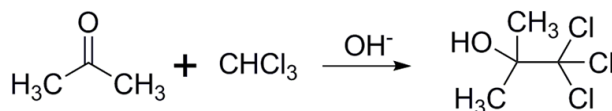


Figure 5. Synthesis of chlorobutanol with ultrasound catalysis

图 5. 超声波催化合成三氯叔丁醇

4. 展望

化学起源于炼金术时代，最早炼金术可追溯到公元前 13 世纪古埃及和古巴比伦时代，12 世纪传入西欧以后，得到了大发展。几千年来，在炼金术和化学领域，热反应一直是其主要特征。但近三十多年来，随着微波、超声波等物理技术日益渗透到化学领域，形成了新的边缘交叉学科，使化学领域的面貌焕然一新。

微波化学和超声波化学技术正在广泛地应用于从无机化学反应到有机化学反应，从医药化工到食品化工、石油化工、环境化工和材料化学等，从简单分子反应到复杂生命过程的各个相关领域。以北京祥鹄科技发展有限公司等仪器专业单位为代表的一批微波化学和超声波化学仪器及其组合仪器研发者与制造者，正前行在振兴我国民族微波化学和超声波化学产业的康庄大道上。

人们有理由期望，科研人员将更加关注科技突破性、创新独特性和使用可靠性，不断研发出更为先进的技术和产品。微波化学和超声波化学技术发展前景十分诱人，随着微波化学和超声波化学及其相关仪器工业的不断发展，将有力推动相关科研和产业领域阔步向前、一日千里。

参考文献 (References)

- [1] Hu, W.X. and Wang, J.Y. (2001) Combinatorial Catalysis with Physical, Chemical and Biological Methodologies. *Chemical Journal on Internet*, **3**, 44-46. <http://www.mdpi.org/cji/cji/2001/039044le.htm>
- [2] Hu, W.X. and Peng, Q.T. (2000) Rapid Synthesis of Tetraphenylporphrin with Microwave Irradiation. *Chemical Journal on Internet*, **2**, 54-55.
- [3] 陆模文, 胡文祥, 恽榴红. 有机微波化学研究进展[J]. 有机化学, 1995, 15(6): 561-566.
- [4] 胡文祥, 胡文辉, 王建营, 等. 微波催化药物合成研究进展[J]. 中国药物化学杂志, 1999, 9(1): 70-78. <https://doi.org/10.14142/j.cnki.cn21-1313/r.1999.01.018>
- [5] 胡文祥, 王陆瑶, 孔博, 等. 微波有机合成化学数据库的研制[J]. 武汉工程大学学报, 2007, 1(29): 1-5.
- [6] 胡文祥, 等. 智能微波合成萃取仪[P]. 中国专利, ZL200820079378.5.
- [7] 胡文祥, 等. 新型微波反应器[P]. 中国专利, ZL97201861.1.
- [8] 胡文祥, 王建营. 协同组合化学[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [9] 舒浪, 田崎峰, 邵开元, 等. 超声波法制备 2-氟丙酸[J]. 有机化学研究, 2014, 2(4): 43-46. <https://doi.org/10.12677/JOCR.2014.24007>
- [10] 胡文祥, 等. 智能温控双频超声波合成萃取仪[P]. 中国专利, ZL201520162932.6.
- [11] 胡文祥, 等. 超声波回流反应器[P]. 中国专利, ZL97214448.X.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: mc@hanspub.org