

На правах рукописи

ШАВШУКОВА СВЕТЛАНА ЮРЬЕВНА

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ  
ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

Специальности: 07.00.10 – История науки и техники  
02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

УФА 2003

Работа выполнена в ГНУ «Научно-исследовательский институт малотоннажных химических продуктов и реактивов» (НИИРеактив) Минобразования РФ, г. Уфа.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
Рахманкулов Дилюс Лутфуллин

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
Габитов Азат Исмагилович  
  
кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
Сираева Ирина Наильевна

Ведущая организация Башкирский государственный  
университет

Защита состоится «26» декабря 2003 г. в 10<sup>30</sup> час на заседании диссертационного совета Д 212.289.01 при Уфимском государственном нефтяном техническом университете по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Автореферат разослан «26» ноября 2003 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
профессор

А. М. Сыркин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы.

Для создания новейших ресурсо- и энергосберегающих, экологически безопасных технологий применение микроволнового излучения представляется одним из перспективнейших направлений. Впервые генераторы сверхвысоких частот были разработаны для систем радиолокации. В конце 1930-х гг. ленинградскими физиками под руководством Д. А. Рожанского и Ю. Б. Кобзарева были разработаны принципы импульсной радиолокации и построены первые радиолокационные станции. В 40–70-е гг. XX в. инженерами многих стран (Великобритании, СССР, США, Японии и др.) в конструкцию магнетрона было внесено множество изменений, для систем радиолокации разработано более тысячи типов многорезонаторных магнетронов и построены специализированные промышленные предприятия по производству магнетронов в России и за рубежом.

В современной истории науки и техники микроволновое воздействие прошло необычный путь – от оборонной промышленности, минуя другие отрасли хозяйства, в бытовую технику, лишь затем – в науку и промышленность. В настоящее время интенсификация под воздействием микроволнового излучения применяется во многих промышленных процессах: сушка пищевых продуктов, сушка и склеивание древесины, производство фарфоровых и фаянсовых изделий, строительство, разработка нефтяных месторождений и т. д.

Нагрев микроволновым излучением отличается высокой скоростью и большой эффективностью. Применение энергии микроволн взамен используемых в настоящее время большинстве промышленных установок теплоносителей позволяет значительно упростить технологическую схему, исключив все процессы и аппараты, связанные с подготовкой теплоносителя, а также вредные выбросы в атмосферу. Проведение исследований, связанных с определением аспектов воздействия микроволнового излучения на протекание ряда химических и нефтехимических процессов, является важным и актуальным направлением интенсификации этих процессов, как на лабораторном уровне, так и в промышленном масштабе.

Диссертационная работа выполнена в соответствии: с Научно-технической программой «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники» (подпрограммой «Химия и химические продукты», приказы Минобразования России от 16.06.2000 г., №1788; 12.09.2000 г., № 2617), с Государственной научно-технической программой Академии наук Республики Башкортостан № 4 «Наукоемкие химические технологии, малотоннажная химия и препараты с заданными свойствами», Федеральной целевой программой «Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки на

2002-2006 годы» (решение Министерства образования Российской Федерации и Российской Академии наук от 24.04.2001 г., № 1812/29).

### **Цель работы.**

- исследование этапов создания и совершенствования микроволновой техники;
- анализ эффективности использования микроволновой энергии в ряде процессов и аппаратов химии и нефтехимии;
- обобщение, анализ и сопоставление результатов химических реакций разных классов, полученных с использованием микроволнового и термического способов нагрева реакционных смесей;
- систематизация органических реакций, проведенных под воздействием микроволнового излучения по типам химических превращений;
- экспериментальные исследования воздействия микроволнового излучения на синтез 4-фенил- и 4-метил-4-фенил-1,3-диоксана, 1-фенилпропан-1,3-диола, ацетата коричневого спирта.

### **Научная новизна работы.**

Впервые обобщены и систематизированы в хронологической последовательности сведения по созданию и совершенствованию микроволновой техники, используемой в различных областях науки (органический и неорганический синтез, пробоподготовка, микроволновая спектроскопия) и промышленности. Показана эффективность использования микроволнового нагрева в ряде процессов химической и нефтехимической технологии: дегидрировании углеводородов, сушке химических сред, обжиге известняка, регенерации цеолитов, пароподготовке.

Впервые обобщены и систематизированы по типам химических превращений результаты синтеза органических соединений под воздействием микроволнового излучения в качестве источника энергии, сопоставлены результаты химических реакций в условиях обычного (термического) и микроволнового нагрева, на основании чего показана эффективность использования микроволнового нагрева, заключающаяся в сокращении продолжительности реакций до 1000 и более раз, увеличении селективности и выходов целевых продуктов.

Впервые показано, что использование микроволнового нагрева позволяет сократить продолжительность синтеза, повысить селективность, уменьшить смолообразование в реакциях синтеза 4-фенил- и 4-метил-4-фенил-1,3-диоксана, 1-фенилпропан-1,3-диола, ацетата коричневого спирта.

### **Практическое значение работы.**

На основе проведенных исследований показано, что использование микроволновой энергии по сравнению с традиционными (термическими) способами нагрева является выгодным в экономическом и экологическом аспектах, поэтому обобщенный и систематизированный материал будет полезен при разработке новых перспективных процессов и аппаратов химии и химической технологии, основанных на использовании микроволнового излучения в качестве источника энергии.

Материалы исследования используются при чтении курса лекций и при проведении лабораторного практикума по предмету «Органическая химия» у студентов технологического факультета Уфимского государственного нефтяного технического университета и факультета химической технологии и экологии сервиса Уфимского государственного института сервиса.

### **Апробация работы.**

Результаты диссертационной работы были представлены на XXXXVII научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых Уфимского государственного нефтяного технического университета (Уфа, 1996 г.), на IV Международной конференции «Наукоемкие химические технологии» (Волгоград, 1996), на IX Всероссийской конференции по химическим реактивам Реактив-96. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (Уфа, 1996), на XIV Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (Уфа, 2001), на XV Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и продукты малотоннажной химии» (Уфа, 2002), на II Международной научно-практической конференции «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела» (Уфа, 2001), на Региональной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной аналитической химии» (Пермь, 2002), на XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 1997), на XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии «Достижения и перспективы химической науки» (Казань, 2003).

### **Публикации.**

По теме диссертации опубликованы: 1 монография, 6 обзоров, 4 научные статьи, 12 тезисов докладов.

### **Структура и объем работы.**

Диссертация изложена на 139 стр. машинописного текста, включая 41 табл., 20 рис. и состоит из введения, 3-х глав, выводов и списка литературы. Список литературы состоит из 271 наименования.

Во введении обоснована актуальность исследования, кратко изложено основное содержание работы.

В первой главе изложены современные представления о процессе микроволнового нагрева, рассмотрены в историческом аспекте вопросы применения микроволн в различных областях науки, приводятся примеры микроволновых лабораторных установок, предназначенных для осуществления таких процессов, как лабораторный химический синтез, пробоподготовка образцов различного происхождения к анализу. Рассмотрены основные положения метода исследования структуры и электрических параметров молекул с использованием энергии волн микроволнового диапазона – микроволновой спектроскопии.

Рассмотрен ряд промышленных микроволновых реакционных устройств и процессов химии и нефтехимии, разработанных с использованием микроволнового излучения в качестве источника энергии. Показаны особенности протекания процессов в условиях микроволнового нагрева, преимущества использования этого источника энергии по сравнению с традиционными способами нагрева.

Вторая глава посвящена главным образом вопросам применения микроволнового излучения в органическом синтезе. В ней рассматриваются практические приемы проведения микроволнового синтеза, приводятся систематизированные по типам превращений примеры 90 микроволновых синтезов, обсуждаются причины ускорения реакций в условиях микроволнового нагрева. Приведены примеры использования микроволнового нагрева для синтеза металлоорганических и неорганических соединений.

В третьей главе изложены результаты экспериментальных исследований влияния микроволнового нагрева на синтез 4-фенил- и 4-метил-4-фенил-1,3-диоксана, 1-фенилпропан-1,3-диола, ацетата коричневого спирта, получаемых на основе доступного нефтехимического сырья.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **ГЛАВА 1. История применения микроволнового излучения в различных областях науки и промышленности.**

#### **1.1. Основы микроволнового нагрева**

Микроволновым излучением (МВИ) называют диапазон частот 300 ГГц–300 МГц в электромагнитном спектре расположенный между инфракрасными и радиочастотами. В большинстве нагревательных микроволновых установок используется частота 2450 МГц, на которой работают бытовые микроволновые печи. Термин «микроволны» был заимствован из

зарубежной литературы и стал использоваться в последние годы гораздо чаще, чем ранее употребляемый термин «сверхвысокая частота» или «СВЧ», относящийся к тому же диапазону частот.

Для традиционных (термических) способов нагрева характерна передача тепла в объем вещества с его поверхности посредством теплопроводности и конвекции. Если теплопроводность объекта низка, что имеет место у диэлектриков, то нагрев происходит очень медленно, с локальным перегревом поверхности. В случае воздействия микроволн на диэлектрик нагрев происходит «изнутри» одновременно по всему объему образца за счет создания эффекта диэлектрических потерь.

## **1.2. Начало и развитие работ по созданию микроволновых установок для лабораторных исследований и промышленных процессов**

В конце 1930-х гг. ленинградскими физиками под руководством Д. А. Рожанского и Ю. Б. Кобзарева были разработаны принципы импульсной радиолокации и построены первые радиолокационные станции для обнаружения авиации противника. В Великобритании учеными Randall и Booth в Бирмингемском университете во время II Мировой войны при разработке радарных установок был создан однорезонаторный микроволновый генератор.

Термин «магнетрон» был введен в употребление американским физиком А. Халлом, который впервые опубликовал в 1921 г. результаты теоретических и экспериментальных исследований работы магнетрона и предложил ряд его конструкций. В 40–70-е гг. XX в. инженерами многих стран (Великобритании, СССР, США, Японии и др.) в конструкцию магнетрона было внесено множество изменений, для систем радиолокации разработано более тысячи типов многорезонаторных магнетронов и построены специализированные промышленные предприятия по производству магнетронов в России и за рубежом.

Из области военной техники МВИ «перешло» в сферу потребления, минуя науку и промышленность. В 1945 г. американский инженер П. Спенсер, работая на лабораторной радарной установке, обнаружил тепловое действие микроволн. Спенсеру принадлежит патент на создание первой микроволновой печи, предназначенной для приготовления пищи. Производство крупногабаритных микроволновых печей было начато в США в 1949 г. В 1962 г. японская фирма «Sharp» приступила к массовому производству микроволновых печей бытового назначения.

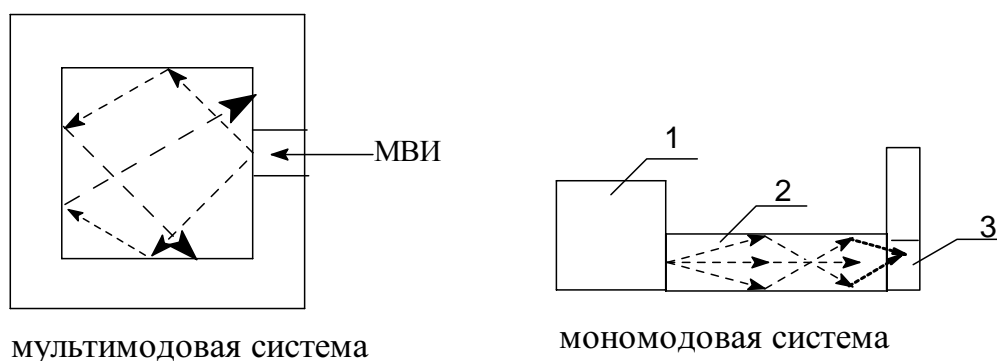
Принципиальная схема микроволновой установки включает генератор электромагнитного излучения (чаще всего магнетрон), волновод, камеру для нагрева или резонатор, систему вентиляции и охлаждения магнетрона

и камеры, систему защиты от избыточного излучения, систему измерительных приборов и блок управления.

Микроволновые установки могут представлять собой систему с ограниченным и неограниченным объемом. Камера традиционной бытовой микроволновой печи представляет собой объем, ограниченный поверхностью из шлифованного металла. МВИ, поступающее в камеру нагрева, частично поглощается образцом, частично отражается от стенок камеры. Тип распределение энергии может быть мультимодовым (multimode) и мономодовым (monomode) (рис. 1).

При отражении от стенок мультимодовой печи в трех направлениях генерируются стоячие стационарные волны, называемые модами. В камере бытовой печи создается обычно от 3 до 6 таких мод, обеспечивающих равномерный обогрев, достаточный для пищевых продуктов. Интенсивность поля в ней неодинакова, существуют «горячие и холодные» зоны. Степень нагрева образца в разных точках камеры может существенно различаться, особенно если образец небольших размеров.

Кроме того, неравномерному распределению электромагнитной энергии способствует периодический режим работы магнетрона (периоды нагрева чередуются с периодами охлаждения). Часть энергии поглощается образцом, другая часть рассеивается в виде тепла в окружающую среду. В мономодовых реакторах энергия через волновод поступает непосредственно на обрабатываемый объект. Потери энергии минимальны при значительно меньшем энергопотреблении по сравнению с мультимодовыми системами. В химических мономодовых реакторах МВИ подводится к основанию реакционного сосуда в виде сфокусированного луча. Однако, мономодовый режим пригоден для обработки только небольших количеств реагентов.



**Рис. 1. Типы распределения микроволновой энергии**

1 – магнетрон, 2 – волновод, 3 – объект

В настоящее время МВИ широко применяется в научных исследованиях и промышленности. Кроме систем радиолокации и радионавигации, это системы спутникового телевидения, телефонная сотовая связь, аппаратура для научных исследований в химии, физике, биологии, медицина,

пищевое производство и бытовая сфера. Микроволновый нагрев используют для решения задач нефтедобычи, нефтехимии и нефтепереработки, в строительстве, для обработки грунтов в местах прокладки трубопроводов.

### **1.2.1. Микроволновая спектроскопия**

Одной из областей применения МВИ в науке является метод исследования структуры молекул в газовой фазе – микроволновая спектроскопия. В университете Ульм (Карлсруе, Германия) создана база данных по микроволновой спектроскопии, называемая Mogadoc (Molecular Gasphase Documentation).

В Советском Союзе первые работы по микроволновой спектроскопии были начаты в физическом институте им. П. Н. Лебедева АН СССР под руководством А. М. Прохорова. Позднее метод микроволновой спектроскопии стали применять для изучения строения молекул в институте физики АН Азербайджанской ССР.

В конце 1950-х – начале 1960-х гг. в Башкирском филиале АН СССР были начаты исследования в области микроволновой спектроскопии.

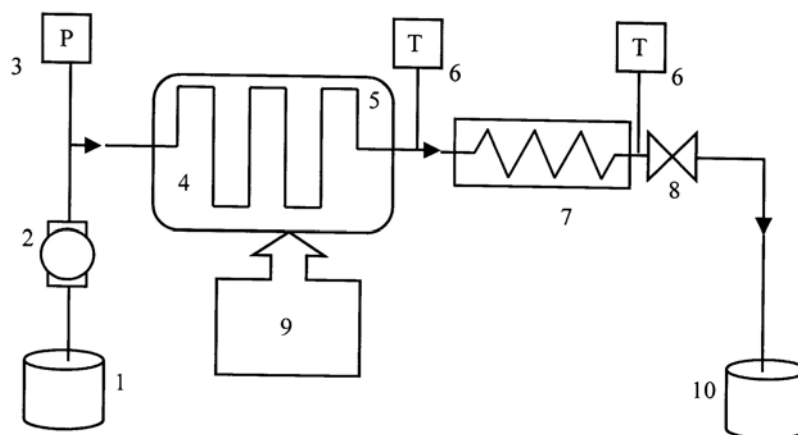
Исследования велись с целью создания собственного спектрометра и изучения с его помощью строения, динамических и электрических свойств молекул. В 1958 г. сотрудниками была начата разработка и конструирование радиоспектрографа. В том же году был изготовлен ряд блоков радиоспектрографа, в т.ч. генератор для электрической молекулярной модуляции (штарк-модулятор).

Впоследствии конструкция спектрометра усовершенствовалась. Работу возглавил Н. М. Поздеев, в дальнейшем заведующий лабораторией микроволновой спектроскопии и когерентного излучения института физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН. Сотрудниками лаборатории на созданном ими спектрометре были изучены микроволновые спектры, а на основании их анализа получены точные данные по структуре и электрическим свойствам молекул селенофена, 2-метилселенофена, пиразола, *s-цис*-глиоксаля, метилэтилкетона, метакрилоилфторида, ацетилхлорида, 1,2,3-диоксафосфолонов, тетрагидрофурана и других соединений.

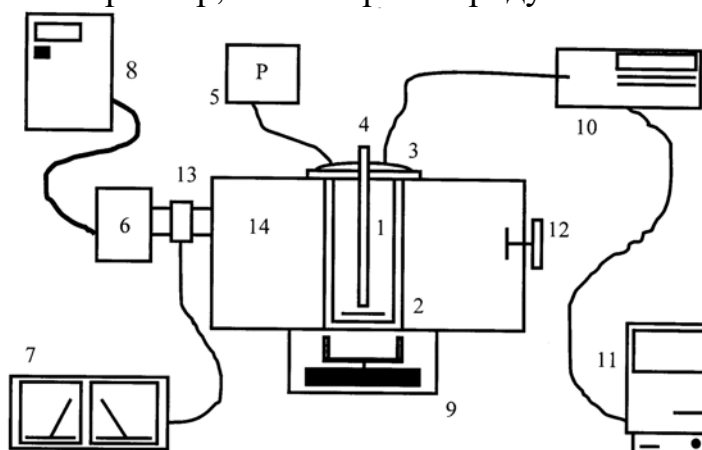
### **1.3. Лабораторные микроволновые установки для химического эксперимента.**

Началом использования МВИ в качестве источника энергии для проведения органического синтеза принято считать 1986 г., когда появились первые работы R. N. Gedue и R. J. Giguere, показавшие эффективность применения данного вида энергии для ускорения химических реакций, однако не вскрывшие причины этого ускорения. В них рассматривались реакции Дильса-Альдера, Кляйзена, окисления, этерификации и др. Исследования проводили в закрытых сосудах в бытовых микроволновых печах.

Эти работы вызвали большой интерес в научном мире, и многие химики стали использовать бытовые микроволновые печи для проведения химического синтеза с целью его ускорения. Однако многие исследователи убедились, что использование бытовой печи в химической лаборатории небезопасно. В настоящее время уже созданы лабораторные микроволновые установки. Наиболее совершенные из них разработаны австралийскими учеными совместно с SEM Corp. (США). Это CMR – микроволновый реактор непрерывного действия (рис. 2) и MBR – микроволновый реактор периодического действия (рис. 3).



**Рис. 2. Схема лабораторной установки непрерывного действия**  
 1 – реакция смесь, 2 – дозировочный насос, 3 – датчик давления,  
 4 – микроволновая камера, 5 – змеевик, 6 – датчик температуры,  
 7 – теплообменник, 8 – регулятор давления, 9 – микропроцессорный  
 контроллер, 10 – сборник продуктов



**Рис. 3. Схема лабораторной установки периодического действия**  
 1 – реакционный сосуд, 2 – кожух, 3 – фланец, 4 – охлаждающая трубка,  
 5 – датчик давления, 6 – магнетрон, 7 – ваттметры входной и отраженной  
 мощности, 8 – источник переменного тока, 9 – мешалка, 10 – оптоволокон-  
 ный термометр, 11 – компьютер, 12 – устройство нагрузки,  
 13 – волновод, 14 – микроволновая камера

С использованием этих установок проведено множество реакций, продолжительность которых была в среднем была в 3 раза меньше по сравнению с литературными данными. Среди них реакции нуклеофильного замещения, этерификации, трансэтерификации, ацеталирования, кислотного и щелочного гидролиза, изомеризации, декарбоксилирования и элиминирования.

#### 1.4. Микроволновые установки для пробоподготовки

В аналитической химии МВИ начали использовать в 1970-е гг. Для быстрого проведения процессов пробоподготовки, кислотного сжигания, экстракции различных природных и синтетических образцов рядом зарубежных и отечественных производителей выпускаются лабораторные микроволновые установки, в частности, микроволновые минерализаторы или дайджесты.

Дайджестная лабораторная установка включает насос для подачи реагентов и блок программирования, в котором задаются параметры процесса (скорость подачи реагентов, температура, мощность излучения и время нагрева). Она может оборудоваться несколькими дайджестными модулями. Производством микроволнового оборудования для аналитических лабораторий занимаются фирмы Prolabo (Франция), Milestone (Италия), в России организован серийный выпуск аналитических модулей автоклавной пробоподготовки МКП-04 и МКП-05. Использование микроволновой аналитической техники позволяет значительно сократить время, затрачиваемое на обработку образца и анализ. Например, найдено, что время, затраченное на проведение анализа воды на содержание органических примесей с использованием микроволновой печи, в 4–5 раз меньше по сравнению с выпариванием и прокаливанием в муфельной печи. Продолжительность сушки в микроволновой муфельной печи при анализе железомарганцевых конкреций сокращена до 8–10 мин, в то время как в традиционной муфельной печи этот процесс шел в течение 7–8 ч.

Показана возможность использования микроволнового минерализатора Maxidigest MX 350 фирмы Prolabo для проведения химического синтеза. Энергетическая выгода мономодового реактора показана на примере реакции декарбоксилирования диэтилового эфира фенилпропандиовой кислоты (табл. 1).

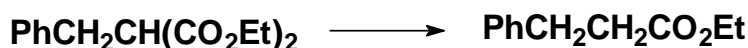


Таблица 1

**Влияние способа нагрева на выход этилового эфира  
фенилпропановой кислоты**

| Способ нагрева        | Мощность МВИ<br>(температура) | Время<br>реакции | Выход<br>эфира, % |
|-----------------------|-------------------------------|------------------|-------------------|
| Мультимодовый реактор | 600 Вт                        | 10 мин           | 50                |
| Мономодовый реактор   | 60 Вт                         | 10 мин           | 90                |
| Термический нагрев    | 160 °С                        | 4 ч              | 90                |

### 1.5. Реакционные сосуды и средства измерения для химического эксперимента

Парр и SEM Corp. (США) разработали специальные кислотоупорные сосуды с завинчивающимися крышками. Кислотоупорные сосуды Парра выдерживают температуру до 250 °С и давление до 80 атм. Они предназначены для кислотной обработки геологических и биологических образцов, но могут быть использованы и для проведения органического и неорганического синтеза. Реактор Парра представляет собой тефлоновую чашу, размещаемую внутри полиакрилимидного корпуса. Сверху его навинчивается крышка, скрепляемая винтом. При повышении давления внутри сосуда винт выкручивается. Каждые 2 мм подъема винта соответствуют давлению около 10 атм. Сброс давления осуществляется через отверстия газоотводящих каналов. Корпорация SEM разработала реакционные сосуды, максимальное рабочее давление которых составляет 14–15 атм, снабжающиеся датчиком для измерения давления.

Основным недостатком реакционных сосудов Парра и SEM является ограниченный температурный диапазон, что связано с использованием для их изготовления не отличающихся термической стойкостью материалов, что осложняет их промышленное применение. Однако в лабораторном масштабе использование таких сосудов оказалось весьма эффективным.

Для измерения температур до 450 °С в условиях микроволнового нагрева хорошо зарекомендовали себя оптико-волоконные термометры, а для контроля поверхностной температуры до 3000 °С – инфракрасные пирометры.

### 1.6. Конструкции микроволновых реакционных устройств для химической и нефтехимической отраслей промышленности.

В качестве примеров рассмотрены установки с микроволновым нагревом, предназначенные для проведения таких процессов химической и нефтехимической отраслей: сушка химических сред, регенерация цеолитов, дегидрирование углеводородов, испарение и подготовка пара, обжиг известняка. Рассмотрены конструкционные особенности установок для осуществления указанных процессов, показана их эффективность сравнением

с ныне действующими промышленными установками, в которых используются в качестве теплоносителей нагретый воздух или пар (табл. 2).

Таблица 2

**Сравнение эффективности установок микроволнового  
и термического нагрева**

| Наименование процесса           | КПД реактора, % |              |
|---------------------------------|-----------------|--------------|
|                                 | микроволнового  | термического |
| 1. Дегидрирование углеводородов | 9,1             | 4,5          |
| 2. Регенерация цеолитов         | 50              | 11           |
| 3. Сушка химических сред        | 81              | 54           |
| 4. Обжиг известняка             | 64              | 40           |

**Глава 2. Микроволновое излучение и интенсификация  
химических реакций**

**2.1. Методы микроволнового органического синтеза**

Поскольку результаты экспериментов, проведенных с использованием закрытой или открытой микроволновой системы, моно- или мультимодового оборудования часто различаются, то весьма важным при описании результатов синтеза является подробное описание методики проведения эксперимента.

Выделены четыре основных метода проведения микроволнового синтеза:

1. Синтез в условиях повышенного давления.
2. Синтез в условиях атмосферного давления.
3. Синтез с использованием носителей (силикагель, монтмориллонит).
4. Метод активатора. Суть метода активатора заключается в использовании активатора, который является активным приемником микроволн. Применяется для нагрева реакционных смесей, состоящих из неполярных реагентов.

**2.2. Микроволновый синтез органических соединений**

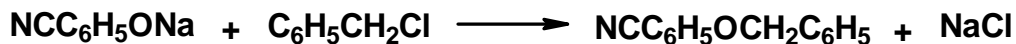
В диссертации проведена систематизация 90 микроволновых экспериментов по типам химических превращений. Для сравнения эффективности использования микроволнового нагрева приведены данные по времени протекания реакций и выходу целевых продуктов для микроволнового и термического нагрева. Ниже приводятся некоторые примеры микроволновых экспериментов.

*О-алкилирование*



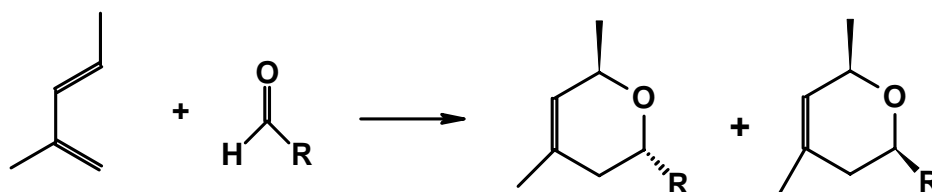
В реакции алкилирования ацетата калия 1-бромоктаном выход октил-ацетата при термическом нагреве (100 °С, 5 ч) с использованием в качестве носителя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составил 93%, с использованием SiO<sub>2</sub> – 69,5%; при микроволновом нагреве (600 Вт, 10 мин) 91 и 82 % соответственно.

#### Бензилирование



Продолжительность реакции бензилирования 4-цианфеноксида натрия бензилхлоридом с применением микроволнового нагрева в закрытой системе сокращена в 240 раз. Авторы данной работы нашли способ сократить продолжительность реакции в 1240 раз по сравнению с термическим способом: с 12 ч до 35 с с получением 65 % выхода 4-цианфенилбензилового эфира. Поскольку давление в реакционном сосуде обратно пропорционально его объему, то скорость реакции возрастает с уменьшением объема сосуда.

#### Гетероциклизация



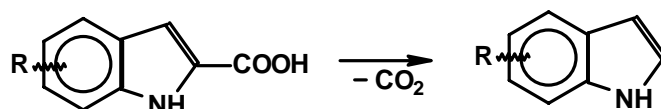
Изучена реакция присоединения 2-оксометилацетата и 2,2-диметоксиэтаноля к 2-метилпента-1,3-диену. Продукт реакции представляет собой смесь *транс/цис*-дигидропиранов в соотношении 25/75. Интересен тот факт, что удалось получить высокие выходы целевых продуктов при использовании микроволнового излучения очень низкой мощности. Реакции в присутствии или отсутствии растворителя и катализатора в каждом случае протекали лучше при микроволновом нагреве (табл. 3).

Таблица 3

#### Выход смеси *транс/цис* – дигидропиранов при различных условиях реакции

| Заместитель           | Растворитель/катализатор | МВИ          |            |          | Термический нагрев, 140 °С |          |
|-----------------------|--------------------------|--------------|------------|----------|----------------------------|----------|
|                       |                          | Мощность, Вт | Время, мин | Выход, % | Время, мин                 | Выход, % |
| R=CH <sub>2</sub> OMe | Бензол/ZnCl <sub>2</sub> | 600          | 5          | 82       | 240                        | 0        |
| R=CH <sub>2</sub> OMe | Вода/ZnCl <sub>2</sub>   | 600          | 15         | 76       | 480                        | 54       |
| R=CH <sub>2</sub> OMe | –                        | 600          | 15         | 54       | 600                        | 48       |
| R=CO <sub>2</sub> Me  | –                        | 72           | 10         | 96       | 360                        | 65       |
| R=CO <sub>2</sub> Me  | Вода                     | 72           | 8          | 80       | 180                        | 82       |

### Декарбоксилирование



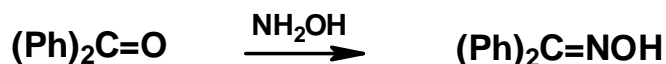
Исследована реакция декарбоксилированием индол-2-карбоновых кислот в микроволновой системе под давлением. Получены высокие выходы индолов (табл. 4), при этом время реакции сокращено в 2 раза по сравнению с термическим нагревом.

Таблица 4

**Выход индола в зависимости от вида заместителя**

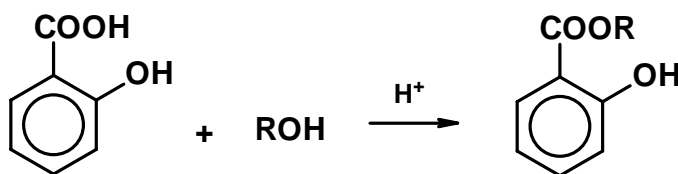
| R     | Выход индола, % |
|-------|-----------------|
| H     | 95              |
| 4-MeO | 97              |
| 6-MeO | 99              |
| 5-MeO | 100             |
| 5-F   | 96              |
| 6-F   | 91              |

### Оксимирование



В закрытой микроволновой системе результаты реакции таковы: продолжительность 2 мин, выход бензофеноноксима 71%. Результаты термического нагрева: 2 ч, 68%. Таким образом, с использованием микроволнового излучения время реакции уменьшено в 60 раз. В микроволновом реакторе непрерывного действия реакция протекает еще более эффективно: за 1,5 мин выход бензофеноноксима составляет 93%.

### Этерификация



Исследована этерификация салициловой кислоты изоамиловым спиртом в мономодовом реакторе в открытой системе. При идентичных составах реакционных смесей и выходе изоамилсалицилата продолжительность синтеза при термическом нагреве в 2 раза превышает продолжительность синтеза с использованием микроволнового нагрева.

### 2.3. Микроволновый синтез металлоорганических и неорганических соединений

Много работ в микроволновой химии посвящено использованию микроволнового нагрева в синтезе металлоорганических соединений. Ряд металлоорганических комплексов синтезирован в герметичных тефлоновых сосудах (табл. 5).

Ряд димеров Rh(I) и Ir(I), широко используемых в металлоорганическом синтезе, был получен с высокими выходами при нагреве микроволнами продолжительностью менее 1 мин, в то время как при термическом нагреве эти синтезы идут в течение 4–36 ч.

Таблица 5

#### Результаты синтеза металлоорганических соединений с использованием термического нагрева и МВИ

| Продукт реакции   | МВИ        |          | Термический нагрев |          |
|---|------------|----------|--------------------|----------|
|   | Время, мин | Выход, % | Время, ч           | Выход, % |
|   | 30         | 33       | 22                 | 40       |
|  | 47         | 29       | 24                 | 36       |
| <b>PhBiCl<sub>2</sub></b>   | 6          | 46       | 3-4                | 30-68    |

### 2.4. Микроволновые эффекты

Окончательного ответа на вопрос о том, существует ли нетермический микроволновый эффект не найдено по сей день. Сложность проведения кинетических исследований обусловлена несовершенством применяемой микроволновой аппаратуры и средств измерения, приемлемых к условиям высокочастотного электрического поля.

Реальной причиной ускорения реакций при микроволновом нагреве является перегрев растворителей. Известно, что высокая скорость микроволнового нагрева может привести к перегреву растворителя даже в открытой системе.

Можно заключить, что повышение температуры реакционной смеси в закрытой системе и увеличение предэкспоненциального множителя в микроволновых реакциях является причинами их ускорения. Данных за увеличение скорости реакций за счет повышения энергии активации в микроволновой системе в литературе не найдено. Исследование микроволнового окисления основных классов природных органических соединений: сахаров, аминокислот, жирных кислот показало, что величины энергии актива-

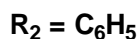
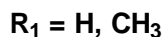
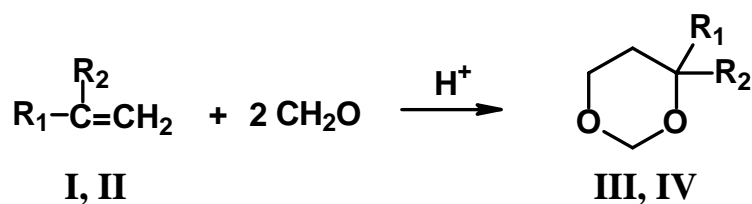
ции микроволновых реакций окисления лежат в том же диапазоне, что и характерные для величин термического окисления.

Таким образом, на настоящем этапе исследований в микроволновой химии большинство исследователей пришли к выводу, что МВИ не оказывает влияния на пути протекания реакций, состав продуктов и энергию активации. И только большая частота и эффективность соударений реагирующих молекул при объемном тепловом эффекте и отсутствии температурных градиентов в реакционной смеси являются причинами ускорения реакций в открытой микроволновой системе.

### ГЛАВА 3. Экспериментальная часть

#### 3.1. Синтез 4-метил-4-фенил- и 4-фенил-1,3-диоксанов

Изучена возможность использования МВИ для интенсификации синтеза 4-фенил- и 4-метил-4-фенил-1,3-диоксанов методом конденсации формальдегида со стиролом или  $\alpha$ -метилстиролом соответственно в присутствии кислотного катализатора (реакция Принса).



Установлено, что при взаимодействии стирола или  $\alpha$ -метилстирола с формальдегидом при 95–98 °С, катализируемом серной кислотой или катионитом КУ-2, как и при микроволновом, так и при термическом нагреве образуются с высокими выходами (90%) 4-фенил-1,3-диоксан **III** и 4-метил-4-фенил-1,3-диоксан **IV** соответственно. Выходы указанных соединений мало зависят от типа катализатора и способа нагрева.

При исследовании кинетики накопления диоксанов **III**, **IV** было установлено, что скорость их образования существенно зависит от способа нагрева (рис. 4). При микроволновом нагреве продолжительность реакции меньше, чем при термическом приблизительно в 2–2,5 раза, несмотря на то, что в обоих случаях реакция протекает в открытой системе при одинаковой температуре. Время образования диоксана **III** составляет 2,5 и 7 ч соответственно для микроволнового и термического нагрева в присутствии серной кислоты. Аналогичные результаты получены при анализе кинетики накопления диоксана **IV** (рис. 5). Время его образования с выходом 90% от теоретического составляет при микроволновом нагреве 45 мин, при термическом – 87 мин.

В обоих случаях, несмотря на существенное различие в реакционной способности олефинов – стирола и  $\alpha$ -метилстирола, скорость реакции электрофильного присоединения формальдегида к олефинам значительно выше при микроволновом воздействии, чем при термическом. Таким образом, МВИ может быть использовано для интенсификации реакции Принса.

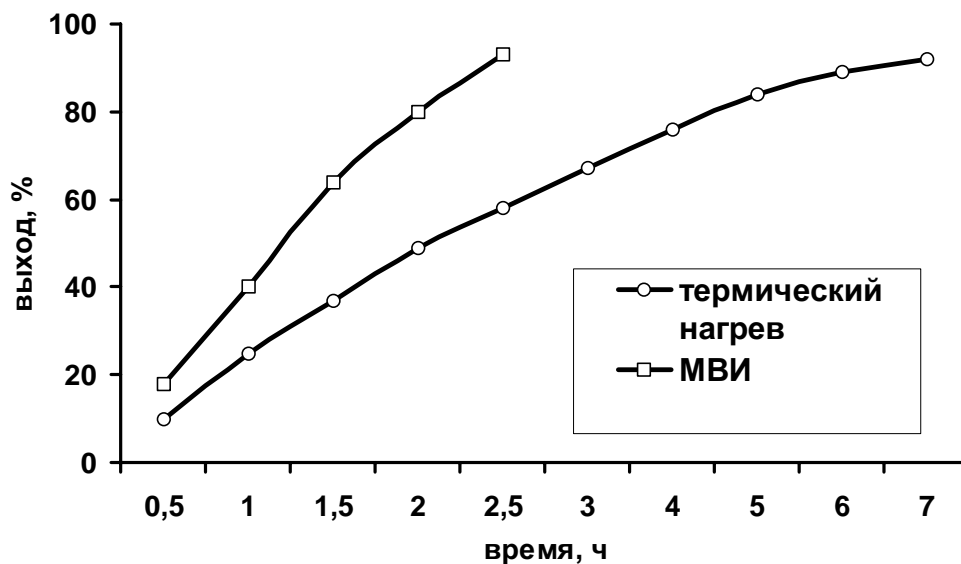


Рис. 4. Кинетика накопления 4-фенил-1,3-диоксана

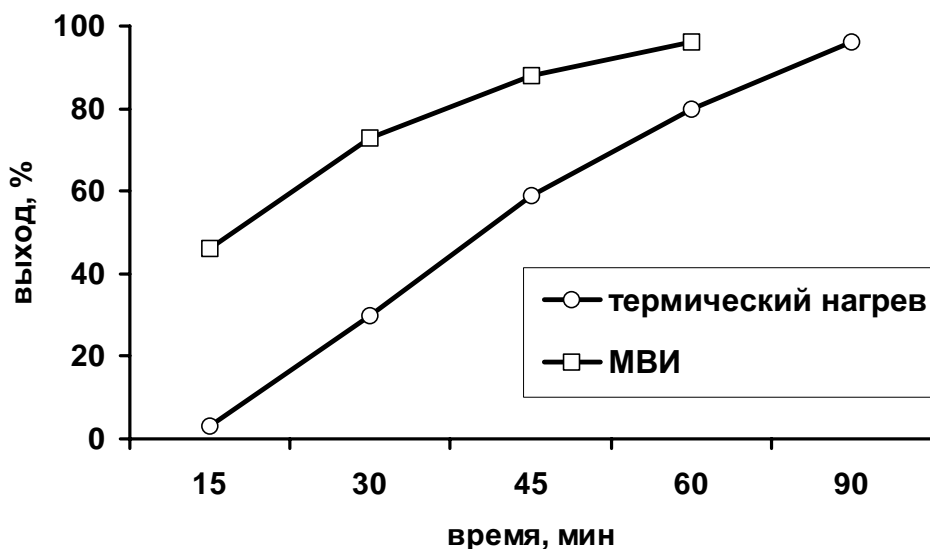
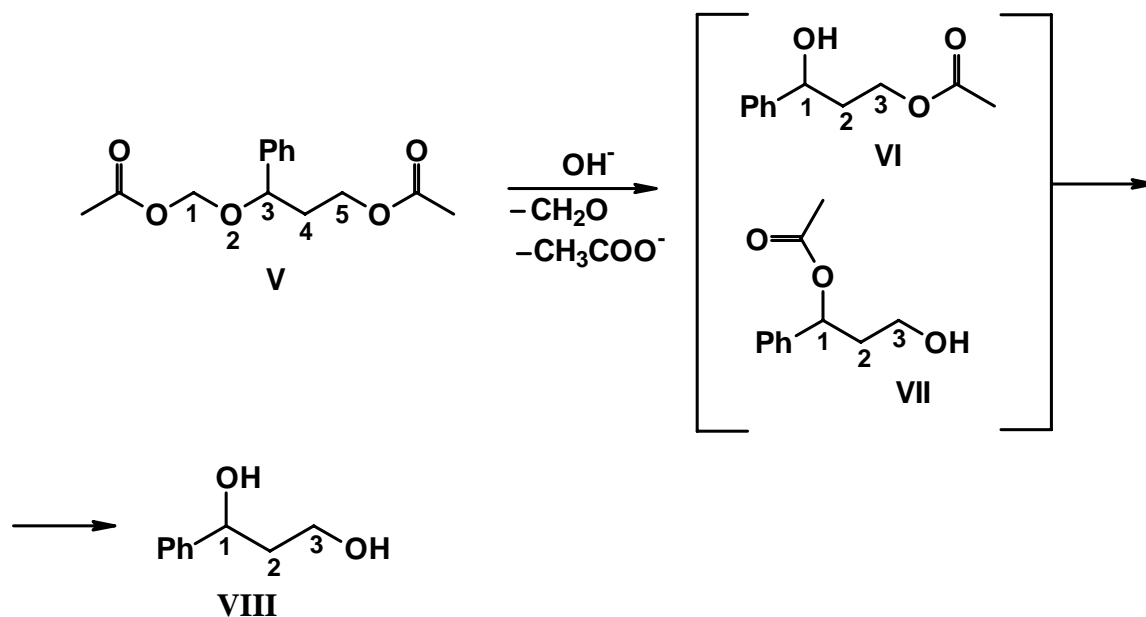


Рис. 5. Кинетика накопления 4-метил-4-фенил-1,3-диоксана

### 3.2. Синтез 1-фенилпропан-1,3-диола

Ацетилирование 4-фенил-1,3-диоксана уксусным ангидридом приводит к получению 1,5-диацетокси-3-фенил-2-оксапентана **V**. Изучен гидролиз соединения **V** с целью получения 1-фенилпропан-1,3-диола **VIII**. При гидролизе непосредственно 4-фенил-1,3-диоксана не удается получить диол **VIII** с удовлетворительным выходом. В предыдущих работах было показано, что омыление соединения **V** метилатом натрия приводит к диолу **VIII**, и предложена схема реакции, в которой предполагается образование в качестве промежуточного соединения 3-фенил-2-окса-1,5-пентандиола.



Гидролиз соединения **III** проводили водным раствором едкого натра – наиболее простым гидролизующим агентом. Найдено, что наряду с диолом **VI** образуются 1-фенил-3-ацетоксипропан-1-ол **VI** и 1-фенил-1-ацетоксипропан-3-ол **VII**, причем преобладает первый.

По-видимому, в рассматриваемой реакции также образуется термолабильное соединение, которое с высокой скоростью распадается с образованием моноацетатов **VI** и **VII**. Вероятно, эта стадия сопровождается выделением тепла: при достижении 40–60 °С (в зависимости от начальной концентрации щелочи) начинается саморазогрев реакционной смеси до 62–92 °С.

В табл. 6 приведен состав реакционной смеси через 60–90 с с начала реакции; через 190–450 с реакционная масса на 97% состоит из диола **VIII**. Следовательно, реакцию можно использовать как удобный метод синтеза соединения **VIII**.

Сравнение результатов двух способов нагрева показало, что при использовании микроволнового излучения наблюдается меньшее осмоление

реакционной смеси, тогда как состав продуктов реакции практически не зависит от способа нагрева.

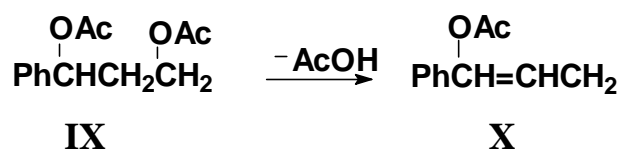
Таблица 6

### Результаты гидролиза 1,5-диацетокси-3-фенил-2-оксапентана

| Способ нагрева | Концентрация щелочи, % мас. | Температура, °С |             | Время реакции, с | Состав реакционной смеси, % |    |     |      |
|----------------|-----------------------------|-----------------|-------------|------------------|-----------------------------|----|-----|------|
|                |                             | начало опыта    | конец опыта |                  | V                           | VI | VII | VIII |
| МВИ            | 10                          | 40              | 62          | 450              | 7                           | 40 | 3   | 50   |
| МВИ            | 10                          | 40              | 62          | 450              | 4                           | 16 | 4   | 76   |
| МВИ            | 20                          | 70              | 92          | 186              | 24                          | 45 | 4   | 27   |
| Термич.        | 20                          | 60              | 86          | 192              | 16                          | 40 | 4   | 40   |

### 3.3. Синтез ацетата коричневого спирта (циннамилацетата)

Диацетат 1-фенилпропан-1,3-диола **IX** ацетата коричневого спирта (циннамилацетата) **X**. Известно, что эфир **IX** образуется в токе азота на стеклянной насадке из соединения **X** при 465 °С.



Для оценки эффективности применения микроволнового нагрева по сравнению с термическим изучена скорость образования и выход эфира **X** при элиминировании уксусной кислоты диацетатом **IX** для различных способов нагрева с отгоном уксусной кислоты из зоны реакции при 290 °С.

Кинетика накопления циннамилацетата **X** показывает, что скорость его образования максимальна в первые 25–30 мин независимо от способа нагрева, но более высокий выход наблюдается при использовании микроволнового нагрева по сравнению с термическим (через 60 мин нагрева 40% и 35% соответственно). Селективность образования эфира **X** при использовании микроволнового излучения также выше, чем при термическом нагреве: 95–97 и 80–85 % соответственно. Полученные результаты (табл. 7) показывают, что процесс протекает эффективнее под действием микроволнового излучения которое позволяет увеличить выход целевого продукта реакции – циннамилацетата **X** и в 4 раза уменьшить количество смолообразных побочных продуктов.

Таблица 7

**Результаты элиминирования уксусной кислоты диацетатом  
1-фенилпропан-1,3-диола при термическом и микроволновом нагреве  
реакционной смеси**

| Способ<br>нагрева | Время<br>нагрева, мин | Выход<br>циннамилацетата<br>Q, % | Относительный<br>выход,<br>$Q_{\text{МВИ}}/Q_{\text{термич.}}$ | Выход<br>смола, % |
|-------------------|-----------------------|----------------------------------|--|-------------------|
| МВИ<br>Термич.    | 30                    | 29<br>26                         | 1,12   | –                 |
| МВИ<br>Термич.    | 40                    | 35<br>30                         | 1,17   | –                 |
| МВИ<br>Термич.    | 50                    | 39<br>31                         | 1,26   | 2,5<br>10         |

### Выводы

1. Впервые рассмотрены в хронологической последовательности этапы создания микроволновой техники: от магнетронов радиолокационных станций до современных лабораторных и промышленных установок различного назначения. Показаны возможности использования энергии микроволн в различных сферах человеческой деятельности: системы радиолокации и радионавигации, научные исследования, химия, нефтедобыча и нефтепереработка, строительство, термоупрочнение грунтов, медицина, пищевая промышленность и бытовая сфера.
2. Приведены этапы совершенствования микроволнового оборудования, предназначенного для осуществления процессов пробоподготовки и органического синтеза.
3. Показана высокая эффективность использования реактора мономодового типа по сравнению с мультимодовым, что связано с высокой степенью утилизации энергии и минимальными ее потерями в окружающую среду при фокусированном микроволновом воздействии.
4. Показано, что использование энергии микроволнового излучения позволяет значительно интенсифицировать множество химических и физико-химических процессов, таких как сушка, синтез органических и неорганических соединений, пробоподготовка и т. д. Установлено, что КПД микроволновых промышленных установок в среднем в 1,5–2 раза превышает КПД установок, в которых используются традиционные теплоносители.
5. Впервые проведена систематизация исследованных под воздействием микроволн химических реакций. Сопоставлены продолжительность реакции и выход целевых продуктов при использовании микроволнового и термического нагрева. Скорость отдельных реакций, например, бен-

- зилирование цианфеноксида натрия бензилхлоридом в микроволновой системе увеличивается в 1000 и более раз.
6. Показано, что высокая скорость микроволнового воздействия, отсутствие температурных градиентов при микроволновом нагреве уменьшают распад термолабильных соединений и снижают смолообразование в процессе нагрева реакционных смесей.
  7. Установлено, что состав промежуточных и целевых продуктов синтеза и кислотнокатализируемых превращений ряда циклических и линейных ацеталей идентичен независимо от способа нагрева – микроволнового или термического.
  8. Установлено, что использование микроволновой энергии в реакциях элиминирования 1-фенилпропан-1,3-диола и гидролиза 1,5-диацетокси-3-фенил-2-оксапентана позволяет в 4 раза уменьшить выход смолообразных побочных продуктов. В реакциях получения 4-метил-4-фенил- и 4-фенил-1,3-диоксана использование микроволнового излучения привело к сокращению продолжительности синтеза в 2–2,5 раза.

**Основное содержание диссертационной работы изложено  
в публикациях:**

1. Зорин В. В., Масленников С. И., Шавшукова С. Ю., Шахова Ф. А., Рахманкулов Д. Л. Интенсификация реакции Принса в условиях микроволнового нагрева. // ЖОрХ.– 1998.– Т. 34, вып. 5.– С. 768–769.
2. Рахманкулов Д. Л., Зорин В. В., Шахова Ф. А., Масленников С. И., Шавшукова С. Ю. Применение микроволнового излучения для интенсификации химических процессов. / Тез. докл. XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии.– Москва, 1997.– С. 146.
3. Шахова Ф. А., Масленников С. И., Киреева М. С., Шавшукова С. Ю., Зорин В. В., Мусавиров Р. С., Рахманкулов Д. Л. Применение микроволнового излучения в органических реакциях. // Мат. IV Междун. конф. «Наукоёмкие химические технологии».– Волгоград, 1996.– С. 95.
4. Шавшукова С. Ю., Масленников С. И. Применение микроволнового излучения в органических реакциях. // Мат. XXXXVII науч.-тех. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. Т. 1.– Уфа: УГНТУ, 1996.– С. 109–110.
5. Шавшукова С. Ю., Масленников С. И. Применение микроволнового излучения в реакции термического разложения диацетата 1-фенилпропандиола-1,3. // Мат. XXXXVII науч.-тех. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. Т. 1. – Уфа: УГНТУ, 1996.– С. 110–111.
6. Шахова Ф. А., Масленников С. И., Муслухов Р. Р., Шавшукова С. Ю., Зорин В. В., Рахманкулов Д. Л. Щелочной гидролиз 1,5-диацетокси-3-фенил-2-оксапентана. // Баш. хим. ж.– 1996.– Т. 3, вып. 4.– С. 23–24.

7. Шавшукова С. Ю., Шахова Ф. А., Масленников С. И., Зорин В. В., Мусавиров Р. С., Рахманкулов Д. Л. Гидролиз диацетатов 2-окса-1,5-пентандиолов. // Мат. IX Всерос. конф. по хим. реактивам Реактив-96. Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии.– Уфа: Изд-во «Реактив», 1996.– С. 91.
8. Шавшукова С. Ю., Шахова Ф. А., Масленников С. И., Зорин В. В., Мусавиров Р. С., Рахманкулов Д. Л. Применение микроволновой энергии в реакции Принса. // Мат. IX Всерос. конф. по хим. реактивам Реактив-96. Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии.– Уфа: Изд-во «Реактив», 1996.– С. 91.
9. Рахманкулов Д. Л., Шавшукова С. Ю., Латыпова Ф. Н. Применение микроволнового излучения в реакциях этерификации. // Перспективные процессы и продукты малотоннажной химии. Мат. XIV Международной науч.-тех. конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии». Вып. 5.– Уфа: Изд-во «Реактив», 2001.– С. 36–41.
10. Рахманкулов Д. Л., Шавшукова С. Ю., Зорин В. В. Применение микроволнового излучения в синтезе и превращениях циклических ацеталей. / Тез. докл. XIV Междун. науч.-тех. конф. «Реактив-2001».– Уфа: Изд-во «Реактив», 2001.– С. 3-4.
11. Рахманкулов Д. Л., Шавшукова С. Ю., Латыпова Ф. Н. Исторические аспекты применения микроволнового излучения в науке и промышленности. / Тез. докл. II междун. науч.-практ. конф. «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела».– Уфа: Изд-во «Реактив», 2001.– С. 94.
12. Рахманкулов Д. Л., Шавшукова С. Ю., Латыпова Ф. Н. Проблема исследования влияния микроволнового излучения на ход химических реакций. / Тез. докл. II междун. науч.-практ. конф. «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела».– Уфа: Изд-во «Реактив», 2001.– С. 95–96.
13. Рахманкулов Д. Л., Шавшукова С. Ю., Мамлеев И. Р., Латыпова Ф. Н. Развитие работ по микроволновой технике и ее применению в науке и промышленности. // «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела». Мат. II междун. науч.-практ. конф. «История науки и техники –2001».– Уфа: Изд-во «Реактив», 2001.– С. 34–38.
14. Масленников С. И., Зорин В. В., Шавшукова С. Ю., Шахова Ф. А., Рахманкулов Д. Л. Превращение диацетата 1-фенилпропандиола-1,3 под влиянием микроволнового излучения. // Баш. хим. ж.– 2001.– Т. 8, № 4.– С. 16–17.
15. Рахманкулов Д. Л., Шавшукова С. Ю., Латыпова Ф. Н., Зорин В. В. Интенсификация реакции Дильса-Альдера микроволнами. // Баш. хим. ж.– 2002.– Т. 9, № 1.– С. 26–28.

16. Рахманкулов Д. Л., Шавшукова С. Ю., Латыпова Ф. Н., Зорин В. В. Применение микроволновой техники в лабораторных исследованиях и промышленности. // ЖПХ.– 2002.– Т. 75, № 9.– С. 1409–1416.
17. Рахманкулов Д. Л., Шавшукова С. Ю., Латыпова Ф. Н. Применение микроволнового излучения в синтезе некоторых ацеталей и их гетероаналогов. «Новые направления в химии циклических ацеталей». Сб.: Обзорные статьи.– Уфа: Изд-во «Реактив», 2002.– 177 с.
18. Рахманкулов Д. Л., Шавшукова С. Ю., Латыпова Ф. Н., Захаренков С. В. Применение микроволнового излучения для защиты окружающей среды. / Тез. докл. XV междунауч.-тех. конф. «Химические реактивы, реагенты и продукты малотоннажной химии». Уфа: Изд-во «Реактив», 2002.– С. 177–178.
19. Рахманкулов Д. Л., Шавшукова С. Ю. Применение микроволнового излучения в процессах пробоподготовки. // Проблемы теоретической и экспериментальной аналитической химии. Мат. и тез. докл. региональной науч. конф.– Пермь, 2002.– С. 132.
20. Рахманкулов Д. Л., Шавшукова С. Ю., Латыпова Ф. Н., Зорин В. В. Применение микроволнового нагрева для интенсификации органических реакций. // Баш. хим. ж.– 2003.– Т. 10, № 2.– С. 5–13.
21. Рахманкулов Д. Л., Шавшукова С. Ю., Латыпова Ф. Н. Применение микроволнового излучения в органическом синтезе. В кн. «Панорама современной химии России. Современный органический синтез».– М.: Химия, 2003.– 516 с., С. 188.
22. Рахманкулов Д. Л., Шавшукова С. Ю., Латыпова Ф. Н. Применение микроволнового излучения для ускорения процессов в химии и химической технологии. / Тез. докл. XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии «Достижения и перспективы химической науки».– Казань, 2003.– С. 406.
23. Рахманкулов Д. Л., Бикбулатов И. Х., Шулаев Н. С., Шавшукова С. Ю. // Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов.– М.: Химия, 2003.– 220 с.

Подписано к печати 18.11.2003 г. Формат бумаги 60x84, 1/16.

Бумага офсетная. Печать трафаретная. Усл. печ. л. 2,0. Тираж 90 экз. Заказ № 4.

Отпечатано в Государственном издательстве научно-технической литературы «Реактив»

Адрес: 450029, г. Уфа, ул. Ульяновых, 29