

بررسی اثرات انرژی مایکروویو بر سنتز مرکبات عضوی

پوهنیاړ محمد طاہر امین زی^۱، نامزد پوهنیاړ عبدالکریم ژوند^۲

^{۱،۲} دپارتمنت کیمیا یی عضوی، پوهنځی کیمیا، پوهنتون کابل، کابل، افغانستان

ایمیل: mt.aminzai@gmail.com

چکیده

تشعشعات مایکروویو نوع از انرژی الکترومقناطیسی بوده که فریکوینسی آن بین ۰.۳ گیگاهرتز تا ۳۰۰ گیگاهرتز و طول موج آن بین ۱ میلی متر تا ۱ متر می باشد. انرژی مایکروویو به عنوان یک تکنالوژی حرارتی در سنتز عضوی محبوبیت زیادی پیدا کرده است که عمدتاً به دلیل افزایش سرعت تعامل، مصرف انرژی کم تر، فیصدی محصول بالاتر، افزایش انتخاب پذیری، سهولت کار و سازگاری با محیط زیست است. از سال ۱۹۸۰ به این سو استفاده از سیستم های تعامل مایکروویو در کیمیا به عنوان یک منبع انرژی قوی و قابل اعتماد گسترش یافته و طیف وسیعی از پروسه های کیمیاوی از جمله دی هایدریشن، پولیمرایزیشن، استخراج، سنتز مرکبات صنعتی و سنتز عضوی را شامل می شود. تأثیر تشعشعات مایکروویو بر سرعت تعامل، فیصدی محصول، زمان تعامل و انتخاب پذیری انواع خاص از تعاملات عضوی، تأکید اصلی این مقاله مروری خواهد بود.

اصطلاحات کلیدی: تشعشعات مایکروویو؛ سنتز عضوی؛ استخراج؛ انتخاب پذیری؛ سرعت تعامل

Investigating the Effects of Microwave Energy on Synthesis of Organic Compounds

Jr. Teaching Asst. Mohammad Tahir Aminzai¹, Jr. Teaching Asst. Abdul Karim Zhwand²

^{1,2} Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Kabul University, Kabul, Afghanistan

Email: mt.aminzai@gmail.com

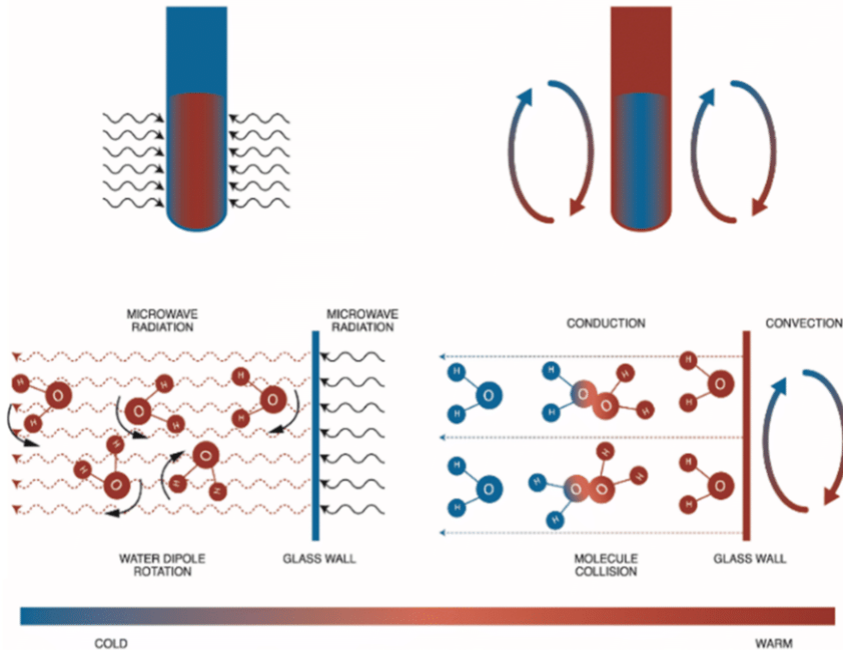
Abstract

Microwave radiation is a kind of electromagnetic energy that has a frequency between 0.3 GHz and 300 GHz and a wavelength between 1 mm and 1 m. Microwave energy has grown in popularity as a heating technology in organic synthesis, mainly due to its increased reaction rate, lower energy consumption, higher yields, enhanced selectivity, ease of operation, and environmental friendliness. Since 1980, the usage of microwave reaction systems in chemistry as a strong, dependable energy source has expanded to include a wide range of processes, including dehydration, polymerization, extraction, synthesis of fine compounds, and organic synthesis. The influence of microwave radiation on reaction rates, yields, reaction times, and selectivity of particular types of organic reactions will be the main emphasis of this review paper.

Keywords: Microwave Radiation; Organic Synthesis; Extraction; Selectivity; Reaction Rates

مقدمه

حرارت در سنتز کیمیاوی از اهمیت بالایی برخوردار است؛ زیرا باعث افزایش سرعت تعاملات کیمیاوی می‌شود. اکثراً سنتز عضوی بدون حرارت دادن نتیجه نمی‌دهد و یا هم اگر نتیجه بدهد، ممکن روزها یا حتی هفته‌ها را در درجه حرارت اطاق طول بکشد، در حالی‌که چنین تعاملات در درجه حرارت بالا در مدت چند دقیقه صورت می‌گیرد. در سنتز کیمیاوی از دو روش معمولی برای اعمال حرارت استفاده می‌شود، حرارت دادن با استفاده از منقل حرارتی (بنسن برنر) و مایکروویو (۱). حرارت دادن با استفاده از منقل حرارتی و یا بنسن برنر زمانی‌که به درون مواد مورد تعامل هدایت داده می‌شود، باید ابتدا از دیواره‌های ظرف عبور کند تا به محلل و مواد تعامل‌کننده برسد (شکل ۱).



شکل ۱: حرارت مایکروویو در مقابل حرارت معمولی (منقل حرارتی و یا بنسن برنر) (۲)

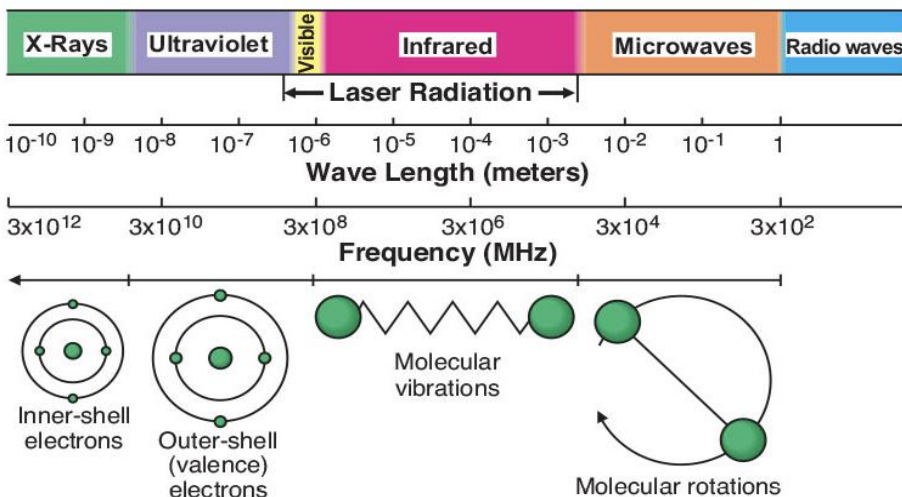
این یک روش کُند و ناکارآمد برای انتقال انرژی به داخل سیستم است؛ زیرا بیشتر به خواص هدایت حرارتی مواد بستگی دارد که باید در آن‌ها نفوذ کنند. این باعث می‌شود که درجه حرارت ظرف بالاتر از درجه حرارت مخلوط تعامل‌کننده در داخل باشد تا زمانی‌که زمان کافی سپری شود تا ظرف و محتویات داخلی ظرف به تعادل حرارتی برسند و در نتیجه این باعث می‌شود که پروسه تعاملات کیمیاوی ساعت‌ها طول بکشد (۳). از طرف دیگر، حرارت دادن با مایکروویو یک پروسه بسیار متفاوتی است. همان‌طوری‌که در شکل ۱ نشان داده شده است، امواج مایکروویو مستقیماً با مالیکول‌های که در مخلوط

تعامل وجود دارند، جذب می‌شوند که منجر به افزایش سریع درجه حرارت مواد تعامل‌کننده می‌گردد. از آنجایی که این پروسه به هدایت حرارت مواد تعامل‌کننده بستگی ندارد، در نتیجه باعث سوپرگرمی فوری موضعی می‌شود.

انرژی میکروویو را می‌توان جهت پروسس از انواع مختلف مواد کیمیاوی استفاده کرد. البته بیشتر برای گرم کردن مواد غذایی استفاده می‌شود و هم‌چنین به‌طور گسترده برای استحصال مرکبات عضوی، دواها، پولیمرها، سرامیک، فلزات، مواد معدنی و کامپوزیت‌ها استفاده می‌شود. هدف این مقاله مروری بر استفاده از انرژی میکروویو سازگار با محیط زیست برای سنتز مرکبات عضوی و مقایسه اثرات آن بر زمان تعامل و فیصدی محصول نسبت به حرارت معمولی است.

اصل عملکرد گرمایش میکروویو در تعاملات کیمیاوی

تشعشعات میکروویو نوع از انرژی الکترومقناطیسی است که دارای فریکوینسی بین ۰,۳ گیگاهرتز تا ۳۰۰ گیگاهرتز و طول موج بین ۱ میلی‌متر تا ۱ متر می‌باشد (شکل ۲). تمامی میکروویوهای خانگی "آشپزخانه" و میکروویوهای خاص موجود در بازار برای سنتز کیمیاوی در فریکوینسی ۲,۴۵ گیگاهرتز کار می‌کنند. از آنجایی که انرژی امواج میکروویو برای شکستادن روابط مالیکولی بسیار کم است، بنابراین واضح است که امواج میکروویو نمی‌توانند با جذب مستقیم تعاملات کیمیاوی را القا کنند (۴).

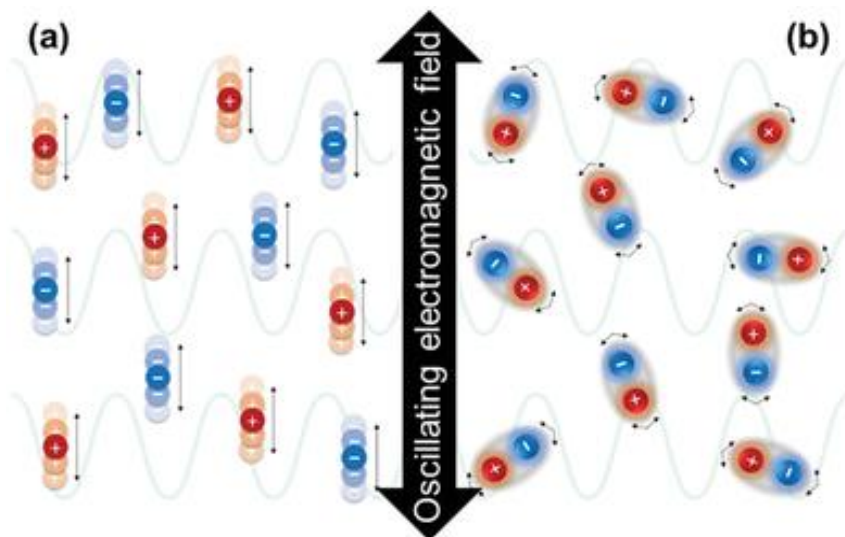


شکل ۲: طیف الکترومقناطس (۵)

در حالی که امواج میکروویو اثرات حرارتی بی‌نظیر را ایجاد می‌کنند که برای سنتز کیمیاوی بسیار مفید می‌باشد. انرژی موجود در فوتون‌های میکروویو (0.037 kcal/mole) نسبت به انرژی مورد نیاز برای

شکستادن رابطه اشتراکی مالیکولی (80-120 kcal/mole) بسیار کم است. بنابراین، امواج میکروویو بر ساختار یک مالیکول عضوی تأثیر نمی‌گذارد.

گرمایش میکروویو شامل دو میخانیکیت مهم بوده، یعنی هدایت ایونی (برای ایون‌ها) و چرخش دوقطبی (برای مرکبات دوقطبی) (۶). چرخش دوقطبی اثر متقابل است که در آن مالیکول‌های قطبی سعی می‌کنند تا خود را با ساحه الکتریکی میکروویو که به سرعت در حال تغییر است، هماهنگ کنند. حرکت چرخشی یک مالیکول هنگامی که سعی می‌کند تا خود را با ساحه الکتریکی جهت‌گیری کند که منجر به انتقال انرژی می‌شود. لهذا امکان‌پذیری این میخانیکیت به قطبیت مالیکول‌ها و توانایی آن‌ها در هماهنگ شدن با ساحه الکتریکی مربوط می‌شود (شکل ۳). راه دوم برای انتقال انرژی هدایت ایونی است که در صورت موجودیت ایون‌های آزاد در مواد در حال گرم شدن، امکان‌پذیر می‌گردد. ساحه الکتریکی حرکت ایونی ایجاد می‌کند؛ زیرا ایون‌های تشکیل شده از یک مالیکول سعی می‌کنند تا خود را به سمت ساحه به سرعت در حال تغییر هم جهت کنند (شکل ۳). این باعث تصادمات بین اتوم‌ها و ایون‌ها شده که در نتیجه باعث ایجاد گرمای فوق‌العاده‌ی آنی می‌شود.



شکل ۳: میخانیکیت تولید حرارت در نتیجه تشعشعات میکروویو، الف) هدایت ایونی، ب) چرخش دوقطبی (۶) ویژگی‌های گرمایش یک ماده خاص (به‌عنوان مثال یک محلول) در شرایط تابش امواج میکروویو به توانایی آن برای تبدیل انرژی الکترومقناطیسی به حرارت بستگی دارد. گرمایش میکروویو مستقیماً به خواص دای الکتریک یک ماده وابسته است. توانایی یک ماده برای تبدیل انرژی الکترومقناطیسی به انرژی حرارتی در فریکوینسی و حرارت معین توسط $\tan \delta$ تعیین می‌شود و با استفاده از معادله زیر محاسبه می‌شود که (ϵ') در آن ثابت دای الکتریک و (ϵ'') تلفات دای الکتریک می‌باشد.

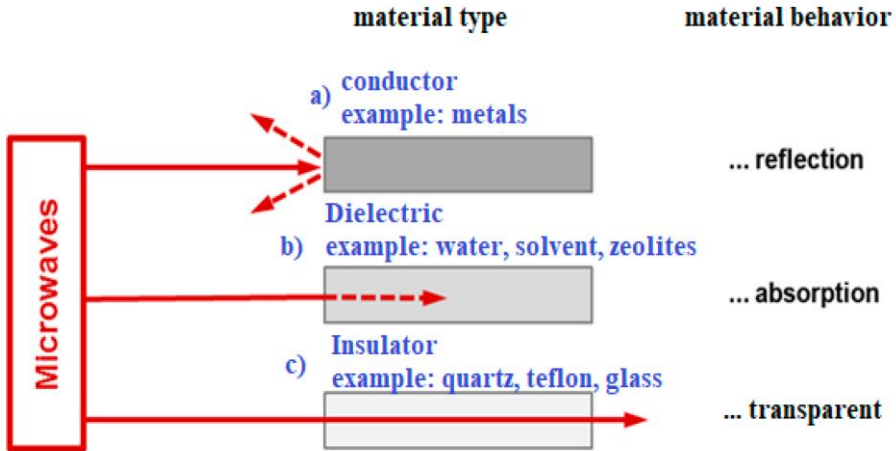
$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

مقادیر $\tan \delta$ برای برخی از رایج‌ترین محلول‌های عضوی در جدول ۱ خلاصه شده است. این جدول طبقه‌بندی محلول‌ها را بر اساس جذب بالای انرژی میکروویو ($\tan \delta > 0.5$)، متوسط ($\tan \delta < 0.1$) تا ۰.۵ و کم جذب میکروویو ($\tan \delta < 0.1$) نشان می‌دهد. محلول‌های بدون مومنت دوقطبی، مانند بنزین و دای‌اکسان کم و بیش در میکروویو شفاف بوده و انرژی میکروویو را جذب نمی‌کنند ($\tan \delta < 0.01$). محلول و یا مواد تعامل‌کننده با $\tan \delta$ بلند، در ساحه الکترومقناطیسی سریع‌آگرم می‌شود. با این حال، این بدان معنا نیست که محلول‌های با مقادیر $\tan \delta$ پایین نمی‌توانند برای سنتز به کمک میکروویو استفاده شوند.

جدول ۱: پرکاربردترین محلول‌های عضوی طبقه‌بندی شده بر اساس کارایی گرمایش ($\tan \delta$) در ساحه میکروویو (۷)

پایین ($\tan \delta < 0.1$)		متوسط ($\tan \delta = 0.1-0.5$)		بلند ($\tan \delta > 0.5$)	
$\tan \delta$	محلول	$\tan \delta$	محلول	$\tan \delta$	محلول
0.091	کلوروفارم	0.447	۲-بیوتانول	1.350	ایتایلین گلایکول
0.062	اسیتونایتراپیل	0.280	دای کلوروبنزین	0.941	ایتانول
0.059	ایتایل اسیتیت	0.275	میتایل پایرولیدین (NMP)	0.825	دای میتایل سلفکساید (DMSO)
0.054	اسیتون	0.174	اسیتیک اسید	0.799	۲- پروپانول
0.047	تتراهایدروفوران	0.161	دای میتایل فارماید (DMF)	0.722	فارمیک اسید
0.042	دای کلورومیتان	0.127	دای کلوروایتان	0.659	میتانول
0.040	تلوین	0.123	آب	0.589	نایترو بنزین
0.020	هگزان	0.101	کلورو بنزین	0.571	۱- بیوتانول

گرمایش در حفره‌های میکروویو بر اساس توانایی برخی مایعات و جامدات برای جذب و تبدیل انرژی الکترومقناطیسی به حرارت است. به‌طور کلی، در صورت تصادم امواج میکروویو با مواد می‌توان سه نوع رفتار متفاوت از یک ماده را مشاهده کرد. هنگامی که امواج الکترومقناطیسی با یک جسم مواجه می‌شوند، امواج می‌توانند منعکس شوند، جذب شوند و یا کاملاً عبور کنند.



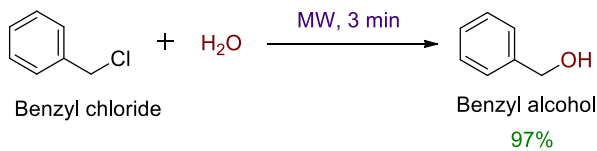
شکل ۴: تصادمات امواج الکترومقناطیسی با مواد مختلف (۸)

انواع مختلف تعاملات عضوی به کمک مایکروویو

تعاملات عضوی به کمک مایکروویو معمولاً با استفاده از محلول‌های عضوی صورت می‌گیرد، چون محلول‌های عضوی مواد تعامل‌کننده را در بین خود حل کرده و در نتیجه باعث جفت شدن مؤثر تشعشعات مایکروویو با مواد تعامل‌کننده می‌شود (۹). هم‌چنین برای تعاملات عضوی به کمک مایکروویو از آب در درجه حرارت بسیار بالا نیز استفاده صورت می‌گیرد. در درجه حرارت بالاتر از ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد آب شبیه محلول عضوی (استون) عمل می‌کند که این می‌تواند یک جایگزین ممکن برای محلول‌های عضوی باشد. در زیر نمونه‌یی از تعاملات عضوی به کمک مایکروویو با استفاده از محلول‌ها آورده شده است. اما قابل ذکر است که تعاملات کیمیای عضوی به کمک مایکروویو در محلول (عضوی و یا آب) و هم‌چنان در شرایط بدون محلول نیز صورت گرفته می‌تواند.

هایدرولیز

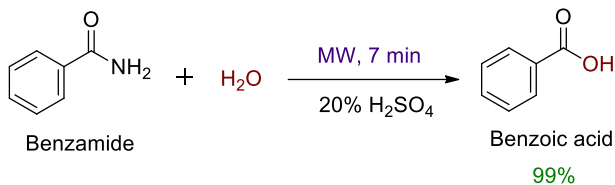
بنزایل کلوراید با استفاده از آب در مایکروویو در مدت ۳ دقیقه به بنزایل الکول با فیصدی محصول ۹۷٪ هایدرولیز می‌گردد (۱۰). درحالی‌که تعامل هایدرولیز معمولی در حالت عادی حدود ۳۵ دقیقه طول می‌کشد (شکل ۵).



Conventional Heating = 35 min

شکل ۵: تعامل هایدرولیز بنزایل کلوراید تحت شرایط مایکروویو

هایدرولیز کلاسیک بنزآماید در حدود یک ساعت طول می کشد، در حالی که در شرایط مایکروویو هایدرولیز در ۷ دقیقه تکمیل می شود و ۹۹ درصد بنزویک اسید را تولید می کند (شکل ۶).

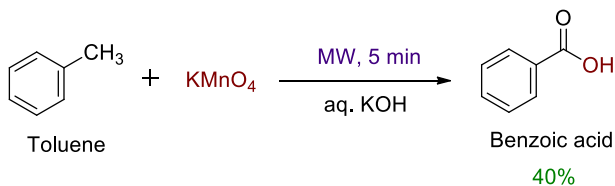


Conventional Heating = 60 min

شکل ۶: تعامل هایدرولیز بنزآماید تحت شرایط مایکروویو

اکسیدیشن

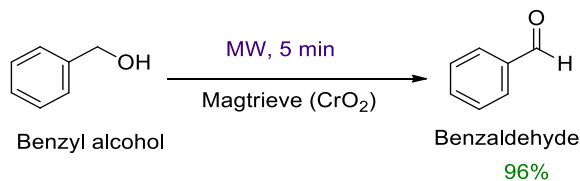
اکسیدیشن تلوین با KMnO_4 در شرایط رفلکس عادی در مقایسه با تعامل در شرایط مایکروویو (۱۱) که تنها ۵ دقیقه طول می کشد و فیصدی محصول آن ۴۰ درصد است، ۱۰-۱۲ ساعت طول می کشد (شکل ۷).



Conventional Heating = 10-12 h

شکل ۷: تعامل اکسیدیشن تلوین تحت شرایط مایکروویو

بوگدال و همکارانش یک روش سریع و کارآمد را برای اکسیدیشن انتخابی الکل های اولی، دومی و بنزالیلیک به مرکبات کاربونیل (الدهاید و کیتون) مربوطه با استفاده از اکسیدانت Magtrievee در شرایط مایکروویو ایجاد کرده اند (شکل ۸) (۱۲). بنزایل الکل با استفاده از این اکسیدانت و شرایط مایکروویو در مدت ۵ دقیقه به بنزالدهاید تبدیل می گردد.



Conventional Heating = 120 min, 78%

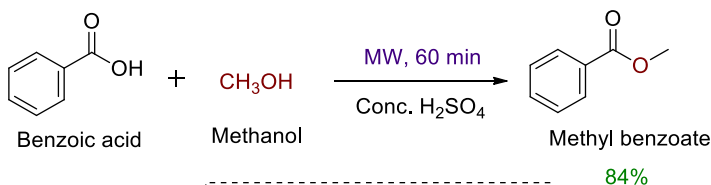


Conventional Heating = 120 min, 63%

شکل ۸: تعامل اکسیدیشن انتخابی الکل‌های اولی تحت شرایط مایکروویو

ایستریفکشن

مخلوط از بنزوئیک اسید و پروپانول با حرارت دادن در مایکروویو به مدت ۶ دقیقه در موجودیت مقدار از سلفوریک اسید غلیظ به‌عنوان کاتلیست، به پروپیل بنزوات به فیصدی محصول ۹۹ درصد تبدیل می‌گردد (شکل ۹) (۱۳، ۱۴).

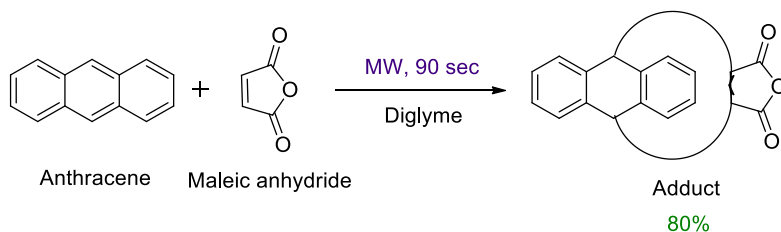


Conventional Heating = 8 h, 74%

شکل ۹: تعامل ایستریفکشن بنزوئیک اسید تحت شرایط مایکروویو

تعامل دایلز-ایلدز

تعامل دایلز-ایلدز یک نوع از تعامل جمعی 1,4-addition بین یک الکین (مالیک انهایدراید) و یک دایین (انتزاسین) بوده که در نتیجه یک شش ضلعی ساخته می‌شود. در شرایط معمول برای انجام تعامل به رفلاکس ۹۰ دقیقه نیاز می‌باشد (شکل ۱۰). اما در شرایط مایکروویو در موجودیت محلل این تعامل در مدت ۹۰ ثانیه تکمیل می‌شود که فیصدی محصول آن ۸۰ درصد می‌باشد (۱۵).



Conventional Heating = 90 min, 80-90%

شکل ۱۰: تعامل دایلز - ایلدر تحت شرایط مایکروویو

دی کاربوکسلیشن

دی کاربوکسلیشن معمولی کاربوکسلیک اسیدها (۶-میتوکسی ایندول-۲-کاربوکسلیک اسید) شامل رفلکس کردن در کینولین به مدت ۲۴ دقیقه در درجه حرارت ۲۲۰ درجه سانتیگراد در موجودیت کنتلست کاپرکرومیت صورت می‌گیرد (شکل ۱۱). محصول به‌دست آمده توسط این میتود بسیار کم بوده، یعنی ۶۵٪ می‌باشد. در حالی‌که در حضور امواج مایکروویو، دی کاربوکسلیشن در زمان بسیار کوتاه‌تری و فیصدی محصول بالاتر صورت می‌گیرد (۱۶).

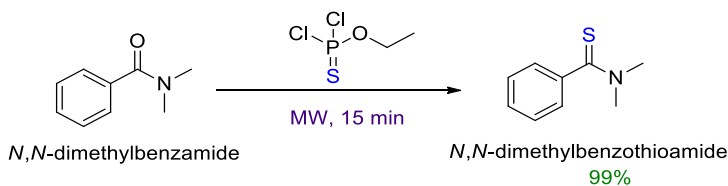


Conventional Heating = 24 min, 65%

شکل ۱۱: تعامل دی کاربوکسلیشن مشتقات اندول تحت شرایط مایکروویو

تیونیشن

لی و همکاران اش طریقه جدید، سریع و کارآمد را برای استحصال تیواماید از امیدهای معمولی در شرایط مایکروویو پیشنهاد نمودند (۱۷). این تعامل در یک زمان بسیار کوتاه در مقایسه با حرارت معمولی صورت می‌گیرد. البته قابل ذکر است که فیصدی محصول هر دو روش یک‌سان و بسیار بلند می‌باشد (شکل ۱۲).

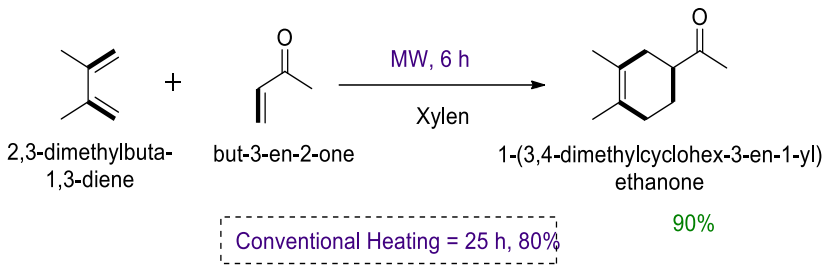


Conventional Heating = 30 h, 99%

شکل ۱۲: تعامل تیونیشن بنزاماید به تیواماید تحت شرایط مایکروویو

سایکلوآدیشن

برلان و همکاران اش دریافتند که سرعت تعامل سایکلوآدیشن در شرایط مایکروویو خیلی سریع تر از زمانی است که از روش های حرارتی کلاسیک تحت عین شرایط تعامل استفاده شود (۱۸). آن ها دریافتند که در صورت انجام تعامل سایکلوآدیشن تحت شرایط مایکروویو سرعت تعامل و فیصدی تعامل افزایش میابد (شکل ۱۳).



شکل ۱۳: تعامل سایکلوآدیشن تحت شرایط مایکروویو

نتیجه گیری

مایکروویو روش مناسب برای رسیدن به هدف کیمیای سبز است و اکیداً استفاده از آن در آماده سازی و استحصال مرکبات عضوی توصیه می شود. انرژی مایکروویو باعث می شود که مالیکول های قطبی در مخلوط تعامل کیمیای بچرخند و با یک دیگر تصادم کنند و باعث تولید حرارت شوند که در نتیجه سرعت تعامل را تسریع می بخشند. انرژی مایکروویو را می توان به طور انتخابی به موقعیت های خاص در مخلوط تعامل هدایت کرد که امکان کنترل بهتر بر تعامل و افزایش انتخاب پذیری محصولات را فراهم می کند. علاوه براین، استفاده از انرژی مایکروویو در تعاملات کیمیای مزایایی مانند افزایش سرعت تعامل، فیصدی بلند محصول، کاهش زمان تعامل و مصرف انرژی کم تر را به همراه دارد. مثال های ذکر شده در فوق مانند هایدرولیز، تحمض، الکیلشن، ایستریفکشن، تعاملات تعویضی نکلیوفیلی آروماتیک، اسایلشن، سایکلوآدیشن و غیره تعاملات خیلی مؤثر و بینش خوبی در مورد کارایی مایکروویو در سنتز عضوی را ارائه می دهند. به صورت کل گفته می توانیم که استفاده از انرژی مایکروویو باعث افزایش سرعت تعامل، فیصدی بلند محصول و انتخاب پذیری خوب، کاهش مصرف انرژی و زمان تعامل کیمیای، روش خیلی آسان و سازگاری با محیط زیست نیز می باشد.

1. Gaba M, Dhingra N. Microwave chemistry: General features and applications. *Ind J Pharm Edu Res*. 2011 Apr 1;45(2):175-83.
2. Kappe CO. Controlled microwave heating in modern organic synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*. 2004 Nov 26;43(46):6250-84.
3. Sweygens N, Kamali M, Aminabhavi TM, Dewil R, Appels L. Efficient microwave-assisted production of furanics and hydrochar from bamboo (*Phyllostachys nigra* "Boryana") in a biphasic reaction system: effect of inorganic salts. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2022 Jan;12(1):173-81.
4. Ameta SC, Punjabi PB, Ameta R, Ameta C, editors. *Microwave-assisted organic synthesis: a green chemical approach*. CRC Press; 2014 Dec 22.
5. Kingston HM, Jassie LB. *Introduction to microwave sample preparation: theory and practice*. 1988.
6. Głowniak S, Szczęśniak B, Choma J, Jaroniec M. Advances in microwave synthesis of nanoporous materials. *Advanced Materials*. 2021 Dec;33(48):2103477.
7. Keglevich G, editor. *Milestones in Microwave Chemistry*. Switzerland: Springer International Publishing; 2016 Mar 22.
8. Palma V, Barba D, Cortese M, Martino M, Renda S, Meloni E. Microwaves and heterogeneous catalysis: A review on selected catalytic processes. *Catalysts*. 2020 Feb 18;10(2):246.
9. Surati MA, Jauhari S, Desai KR. A brief review: Microwave assisted organic reaction. *Archives of Applied Science Research*. 2012;4(1):645-61.
10. Gedye RN, Rank W, Westaway KC. The rapid synthesis of organic compounds in microwave ovens. II. *Canadian journal of chemistry*. 1991 Apr 1;69(4):706-11.
11. Gedye RN, Smith FE, Westaway KC. *Canadian journal of chemistry*. 1988: 66:17.
12. Bogdal D, Lukasiewicz M, Pielichowski J, Miciak A, Bednarz S. Microwave-assisted oxidation of alcohols using Magtrieve™. *Tetrahedron*. 2003 Jan 27;59(5):649-53.
13. Zhang Z, Zhou L, Zhang M, Wu H, Chen Z. One billion hertz microwave a thermal action on the synthesis of aromatic esters at normal pressure. *Synthetic Communications*. 2001 Jan 1;31(16):2435-9.
14. Zhou XS, Liu BJ, Luo FW, Zhang WY, Song H. Novel Brønsted-acidic ionic liquids based on benzothiazolium cations as catalysts for esterification reactions. *journal of the serbian chemical society*. 2011;76(12):1607-15.
15. Kokel A, Schäfer C, Török B. Microwave-assisted reactions in green chemistry. *Green Chemistry and Chemical Engineering. A Volume in the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*. 2018:573-612.
16. Jones GB, Chapman BJ. Decarboxylation of indole-2-carboxylic acids: improved procedures. *The Journal of Organic Chemistry*. 1993 Sep;58(20):5558-9.
17. Ley SV, Leach AG, Storer RI. A polymer-supported thionating reagent. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*. 2001(4):358-61.

18. Laurent R, Laporterie A, Dubac J, Berlan J, Lefeuvre S, Audhuy M. Specific activation by microwaves: myth or reality?. *The Journal of Organic Chemistry*. 1992 Dec;57(26):7099-102.