

POUŽITÍ SiC REAKČNÍCH NÁDOBEK V MAOS

Unikátní reakční nádoby vyrobené z karbidu křemíku lze využít pro různé aplikace v organické syntéze v mikrovlnném poli (MAOS) v případech, kde nelze použít standardní skleněné vialky.

1. Úvod

V případě použití karbidu křemíku, jako pomůcky pro ohřev v syntéze v mikrovlnném poli, se nejedná o novou techniku – mikrotitrační destičky vyrobené z SiC pro paralelní aplikace mikrovlnné chemie pro systémy pracující v multimód režimu byly představeny již před několika lety¹. Až do současnosti však nebyly k dispozici SiC reakční nádoby určené pro monomód systémy. Tato práce přináší sumarizaci nejdůležitějších aplikačních oblastí pro unikátní SiC nádoby, které byly uvedeny na trh jako C10 pro (obr. 1). U těchto nádob bylo taktéž prokázáno, že se jedná o extrémně užitečné příslušenství pro Monowave 300 (cit.²⁻⁴)



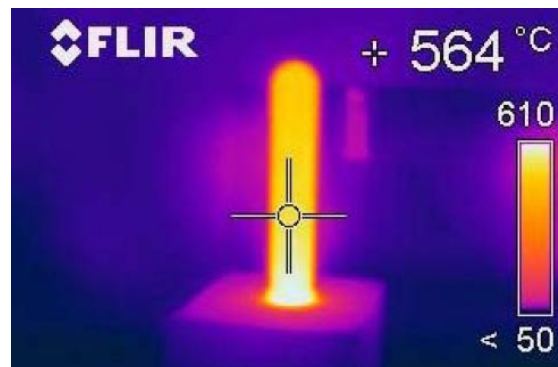
Obr. 1. Reakční nádoba C10 a vialka G10 pro Monowave 300 mají stejné rozměry

2. Instrumentace

Jelikož je infračervený senzor integrovaný v Monowave 300 adjustovaný na standardní pyrexové vialky, vykazující rozdílnou tepelnou efuzivitu v porovnání s SiC, vyžadují experimenty s reakčními nádobkami C10 pro přesné sledování teploty použití rubínového teploměru.

3. Mikrovlnný ohřev SiC

Ohřev SiC v mikrovlnném poli probíhá velmi rychle, protože mikrovlnné záření indukuje elektronový tok, který následně velmi efektivně ohřívá materiál prostřednictvím mechanismu odporového ohřevu². Z infračerveného záznamu (obr. 2) je zřejmé, že pouhé 2–3 minuty aplikace mikrovlnného záření při 1400 W postačují k ohřevu reakční nádoby SiC na teplotu téměř 600 °C.



Obr. 2. IČ snímek reakční nádoby SiC ohřáté v komoře Synthos 3000

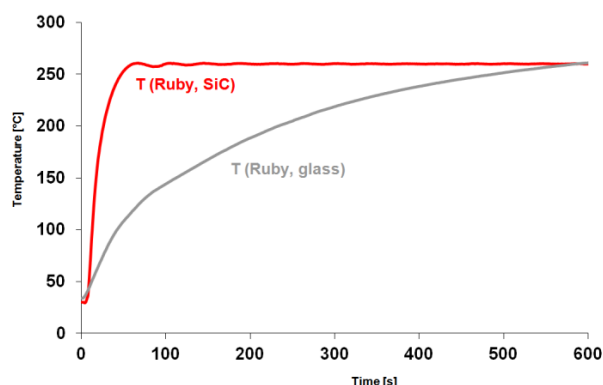
4. Aplikace SiC reakčních nádobek

4.1. Mikrovlnně transparentní rozpouštědla

Vzhledem k tomu, že SiC velmi intenzivně absorbuje mikrovlnnou energii, lze v mikrovlnném poli velmi efektivně ohřívát i neabsorbující rozpouštědla. Na obr. 3 jsou zobrazeny závislosti ohřevu 5 ml toluenu ve standardní 10ml pyrexové vialce a v SiC reakční nádobce. Zatím co v pyrexové vialce je k ohřevu na teplotu 250 °C toluenu zapotřebí cca 10 minut, stejné požadované teploty lze v reakční nádobce C10 dosáhnout již v průběhu 60 sekund.

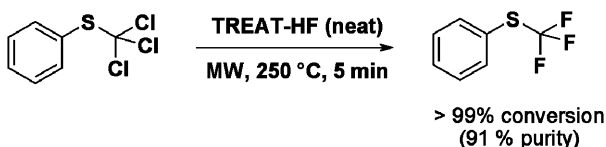
4.2. Fluorinační reakce v mikrovlnném poli

Nejen vynikající účinnost ohřevu v mikrovlnném poli činí SiC tak výjimečným materiálem k výrobě reakčních

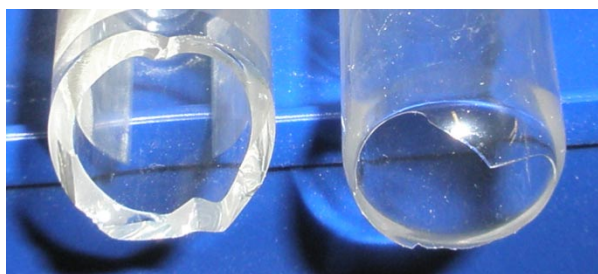


Obr. 3. Monowave 300 závislosti ohřevu 5 ml toluenu na 250 °C s použitím rubínového teploměru ve vialce G10 - T (Ruby, glass) a reakční nádobce C10 - T (Ruby, SiC)

nádobek, ale k jeho využití přispívá i chemická odolnost^{2,3}. SiC je chemicky inertní, což znamená, že je rezistentní nejen vůči minerálním kyselinám (dokonce i lučavce a kyselině fluorovodíkové), ale i vůči roztokům alkálií způsobujících degradaci standardně používaných pyrexových reakčních vialek. Když dr. Kreamerová a kol. provedli fluorinační reakci dle Reakce 1 (cit.³), povšimli si signifikantního poškození pyrexové vialky, i když HF nebyla použita přímo, ale generována z TREAT-HF in situ v reakčním procesu (obr. 4).



Reakce 1. Fluorinace (trichlorometyltio)-benzenu



Obr. 4. A: Čerstvě prasklá 10 ml mikrovlnná vialka. B: Po-leptaná mikrovlnná vialka po několikanásobném použití v podmínkách dle Reakce 1

Tloušťka stěny vialky B (obr. 4) je pouze 0.35 mm a vialka vykazuje v souvislosti s korozí působením TREAT-HF ztrátu hmotnosti více než 4 gramy.

Provádění stejné reakce v reakční nádobce z SiC nemělo na materiál nádobky žádný vliv. Hmotnost nádobky C10 byla víceméně stejná před i po reakci a plné konverzi fluorinace².

4.3. Vyšetřování netermických mikrovlnných efektů

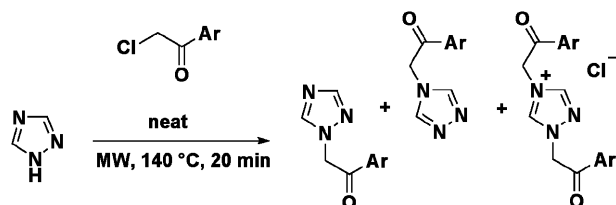
Vedle nesporných preparativních výhod lze reakční nádobky SiC použít i k základnímu výzkumu netermických mikrovlnných efektů. Vzhledem k tomu, že využití SiC, jako materiálu pro reakční nádobku lze eliminovat veškeré efekty mikrovlnného pole na reakční směs, je možné od specifických (netermálních) efektů rychle separovat termální.

V roce 2010 dr. Kappe a kol. prezentoval 21 různých příkladů chemických reakcí a konstatovali, že v téměř každé reakci byly získány virtuálně identické výsledky ve smyslu konverze, profilů čistoty a/nebo izolovaných výtažků produktu a porovnávající experimenty probíhajícími ve skutečných podmínkách mikrovlnné chemie v pyrexových vialkách s „mikrovlnným ohřevem“ v SiC nádobkách.

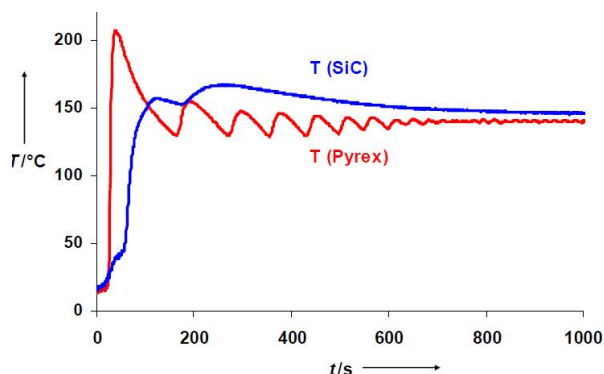
To potvrzuje, že v těchto specifických případech jsou určující pouze tepelné efekty probíhající v materiálu vzorku a elektromagnetické pole nemá žádný přímý vliv na průběh reakce^{2,4}.

4.4. Kontrola neřízené kumulace tepla a teplotních překmitů

Vedle možnosti separace tepla z netermických mikrovlnných efektů je k dispozici další preparativní výhoda SiC nádobek kontroly exotermických reakcí. Procesy dle Reakce 2 obvykle probíhají za neřízeného ohřevu v případě použití pyrexové vialky v mikrovlnném záření a bez rozpouštědla. I přes okamžité snížení výkonu magnetronu od počátku neřízeného ohřevu a kumulace tepla na 0 W bylo možné pozorovat nárůst teploty na ~ 210 °C v průběhu 40 sekund. Takový teplotní překmit byl méně kritický při experimentech využívajících SiC nádobky. Díky desetinásobně vyšší tepelné efuzivitě SiC v porovnání s pyrexem je maximální teplotní překmit pouze 26 °C.



Reakce 2



Obr. 5. Reakce a teplotní profil alkylace triazolu v upravených podmínkách v pyrexové vialce a SiC reakční nádobce. V obou případech byla nastavená teplota 140 °C

5. Závěr

Díky svým prospěšným vlastnostem je SiC velmi dobře využitelnou alternativou k běžně používaným pyrexovým reakčním nádobkám pro mikrovlnnou chemii. Unikátní kombinace vysoké míry mikrovlnné absorptivity,

tepelné vodivosti a efuzivity na jedné straně a excelentní teplotní, tlakové a chemické odolnosti na straně druhé, činí tento materiál ideálním pro použití jako materiálu reakčních nádobek v mikrovlnných reaktorech.

překlad

Martina Vilimovská

LITERATURA

1. a) J. M. Kremsner, A. Stadler, C. O. Kappe: *J. Comb.Chem.* 9, 285 (2007); b) M. Damm, C. O. Kappe: *J. Comb. Chem.* 11, 460 (2009); c) M. Damm, C. O. Kappe: *Mol. Diversity* 13, 529 (2009).
2. B. Gutmann, D. Obermayer, B. Reichart, B. Prekodravac, M. Irfan, J. M. Kremsner, C. O. Kappe: *Chem. Eur. J.* 2010, 12182.
3. J. M. Kremsner, M. Rack, C. Pilger, C. O. Kappe: *Tetrahedron Lett.* 50, 3665 (2009).
4. D. Obermayer, B. Gutmann, C. O. Kappe: *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 8321 (2009).