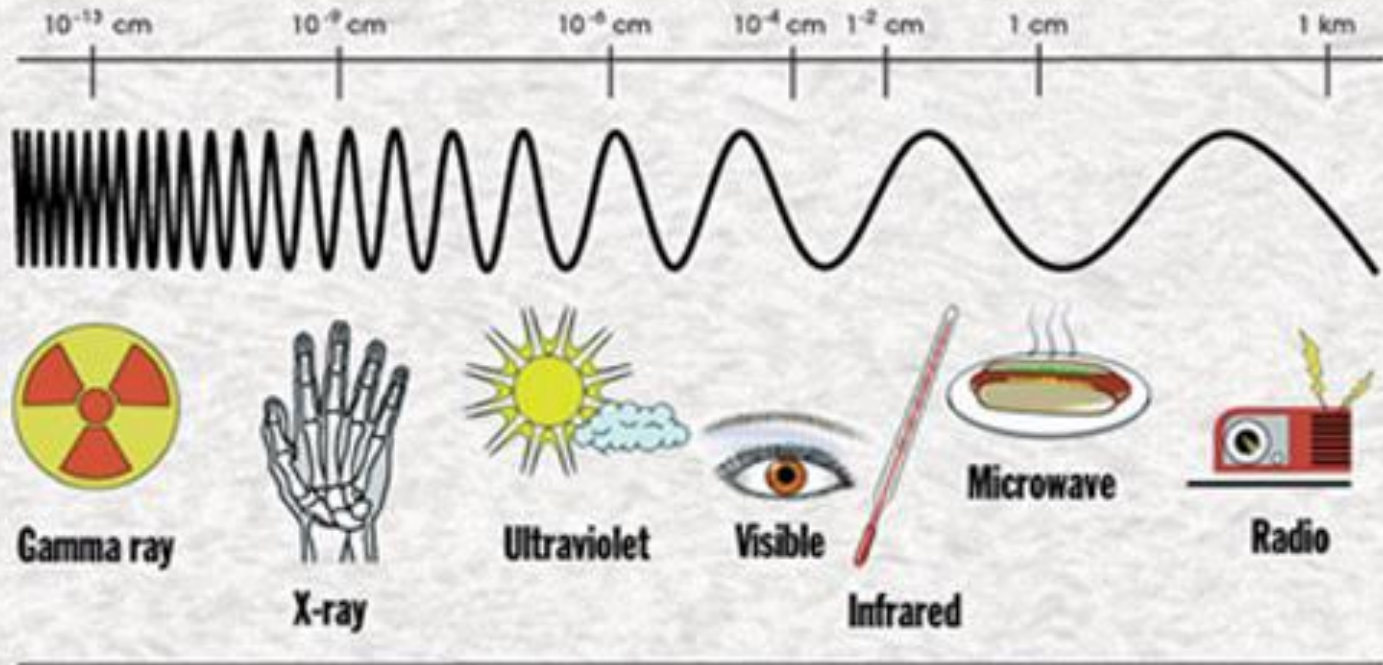


MİKRODALGA KİMYASI



The Electromagnetic Spectrum



Dalga boyu 1 cm ile 1 m

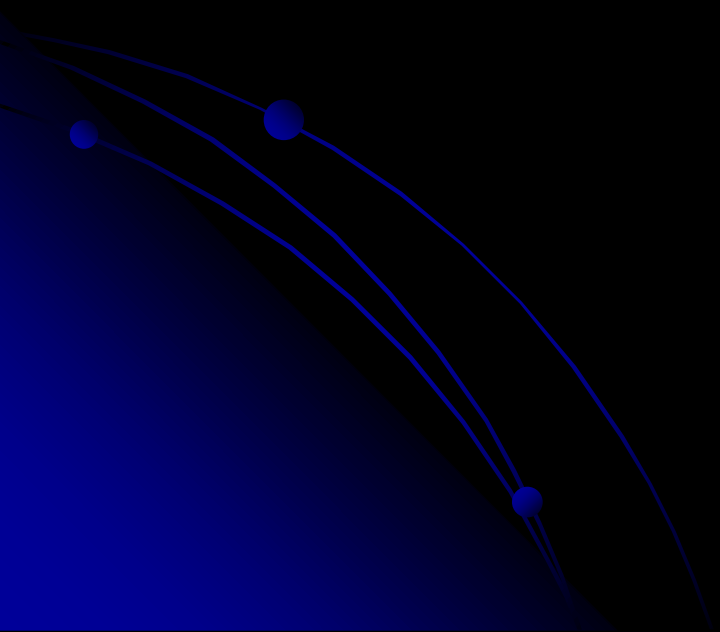
Frekansı 0.3-300 GHz

Laboratuar uygulamaları için 2.45 GHz tercih edilmiştir.

1946	Bir ısıtma yönetimi olarak mikrodalga Dr. Spencer tarafından keşfi.
1947	İlk ticari ev mikrodalga fırını geliştirildi.
1978	İlk mikrodalga laboratuvar cihazının CEM şirketi tarafından katılardaki nem analizi için geliştirilmesi.
1980-82	Mikrodalga radyasyonu organik materyalleri kurutmak için geliştirildi.
1983-85	Mikrodalga radyasyonunun kimyasal analiz yöntemleri için kullanılması.
1986	Robert Gedye, George Majetich ve Raymond Giure kimyasal sentezde mikrodalga radyasyonunun kullanımıyla ilgili makaleleri yayınlandı.
1990'lar	Mikrodalga kimyasının ortaya çıkması ve mikrodalga kimyasal reaksiyonlara uygulanmasının bir çalışma alanı olarak gelişimi.
1990	Milestone oksitler, yağlar ve farmasötik bileşikler gibi parçalanması ve sindirilmesi zor materyallerin tamamen parçalanmasını sağlamak için ilk yüksek basınçlı sistemi yaptı.
1992-96	CEM bir grup sistemli reaktör geliştirdi ve bir tekli mod sistemini kimyasal sentezlerin gerçekleştirilmesi için kullandı.
1997	Prof. H. M. Kington ve S. J. Haswell "Microwave-Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation and Applications" başlıklı bir referans kitabı yayınladılar.
2000	Kimyasal sentezleri yönetmek için ilk ticari mikrodalga sentezleyici oluşturuldu.

Materyaller mikrodalgaya farklı tepkiler verirler.

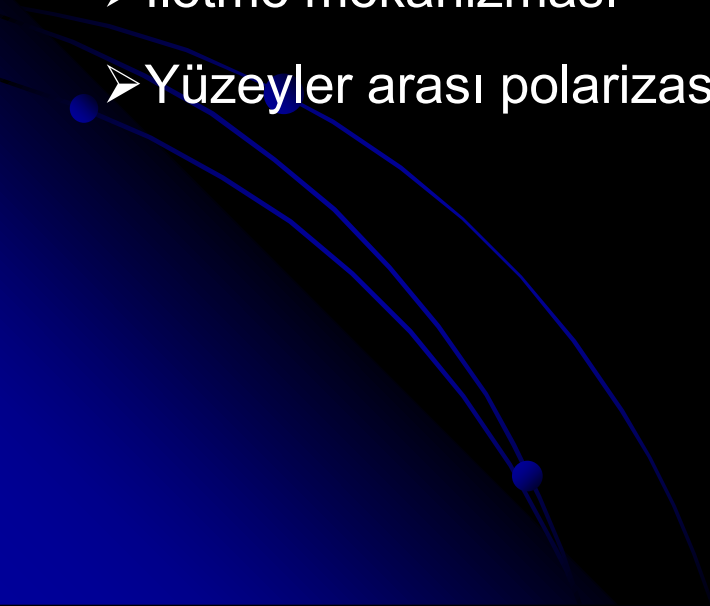
- **Madde mikrodalgayı geçirebilir; örn. Kükürt**
- **Madde mikrodalgayı yansıtabilir; örn. Bakır**
- **Madde mikrodalgayı soğurabilir; örn. Su**



Mikrodalga ile ısıtma nasıl gerçekleşir?

Mikrodalga ile ısıtma iyonların veya polar moleküllerin elektrik ve manyetik alan etkisi altında hareketlenmesi esasına dayanır.

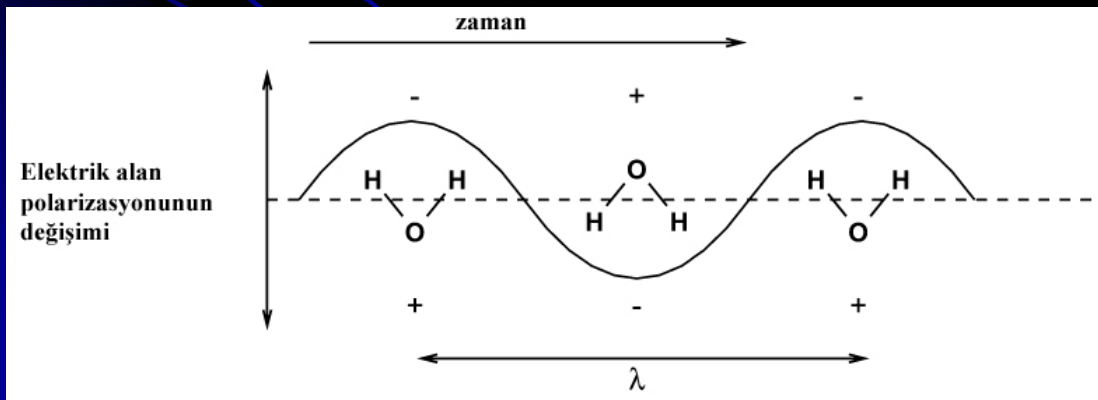
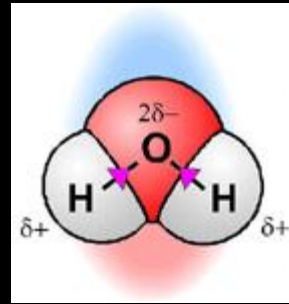
Mikrodalga etkisi altında ısıtma ile ilgili olarak üç mekanizma öne sürülmektedir.

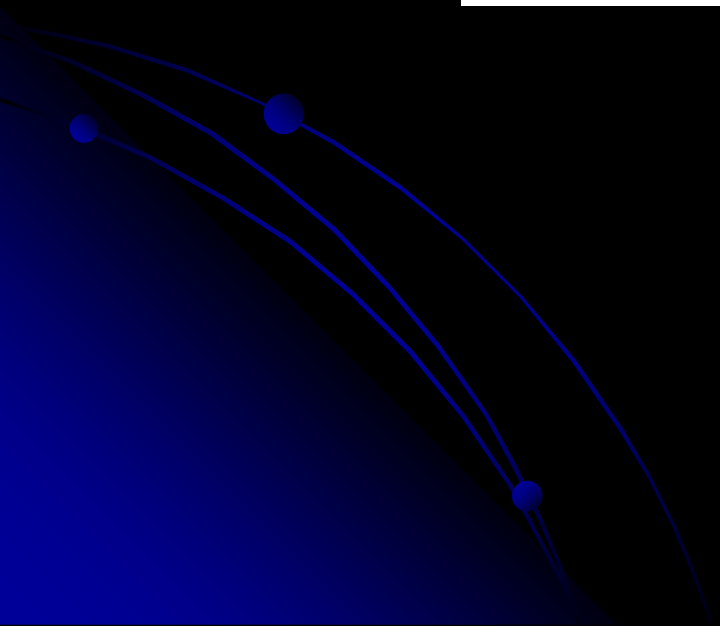
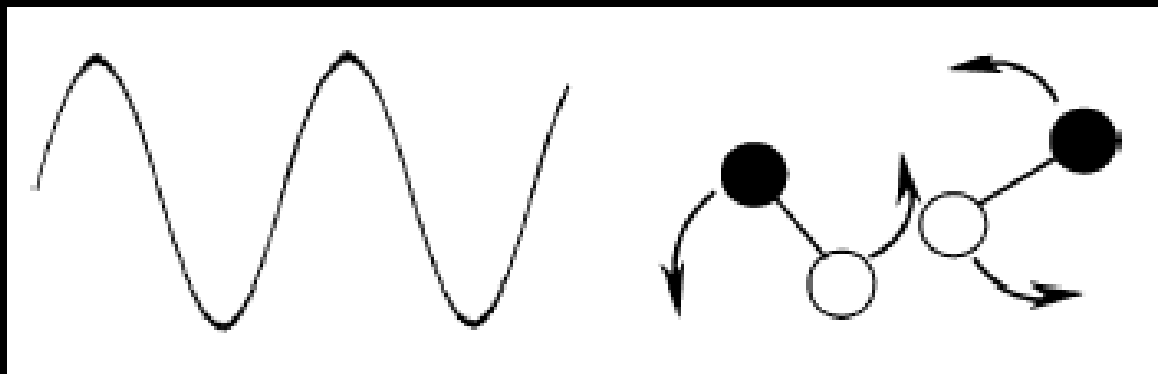
- Dipolar polarizasyon
 - İletme mekanizması
 - Yüzeyler arası polarizasyon
- 

DİPOLAR POLARİZASYON

Polar moleküllerde görülür.

Uygun frekanstaki manyetik alanda polar moleküller alanla birlikte bir faz içinde yönlendirilerek düzenlenmeye çalışırlar.

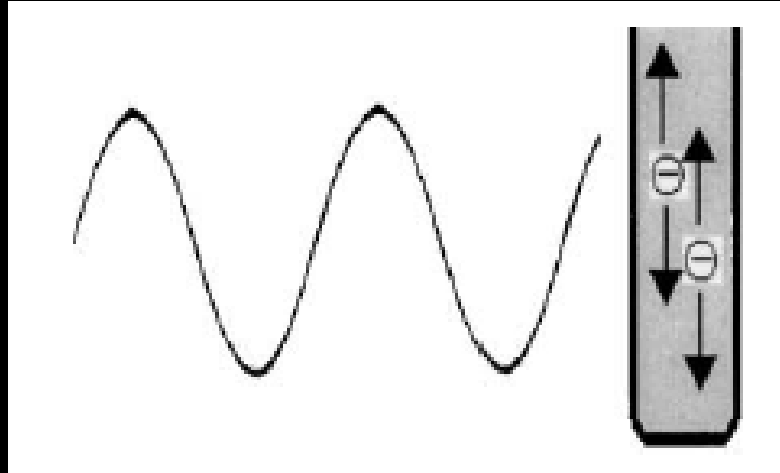




İLETME MEKANİZMASI

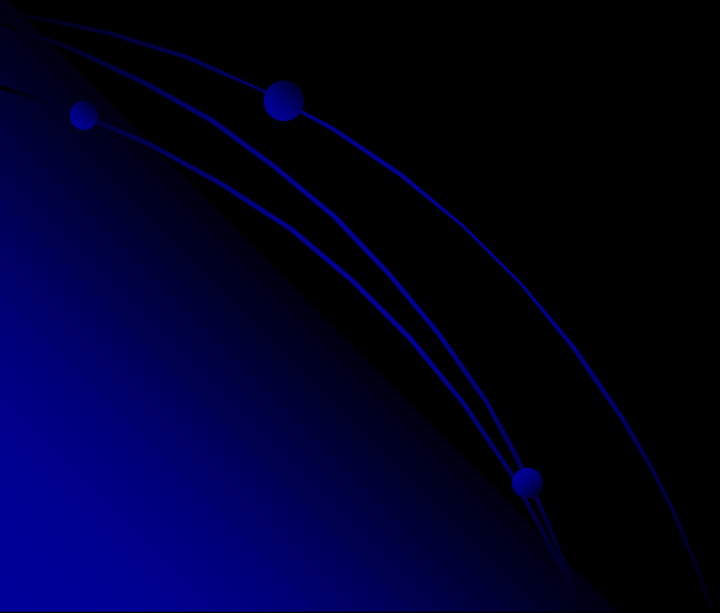
İyonik yapıdaki bileşiklerde görülür.

Isınma, elektrik alana olan direnç sayesinde gerçekleşir. Elektromanyetik alan bir iletkendeki ya da çözeltideki iyon ve elektronların salınım yapmasına neden olur. Bu salınım ise bir elektrik akıma yol açar. Bu akım iç direnç ile karşı karşıya kalır ve iletken ısınır.



YÜZEYLER ARASI POLARİZASYON

İletme ve dipolar polarizasyonun bir bileşimi olarak kabul edilebilir.
Örneğin kükürt içinde yayılmış metal parçacıkları iyi bir soğurucudur.
Metal radyasyonu soğurur ve dipolar polarizasyona benzer bir mekanizmayla ısınır.

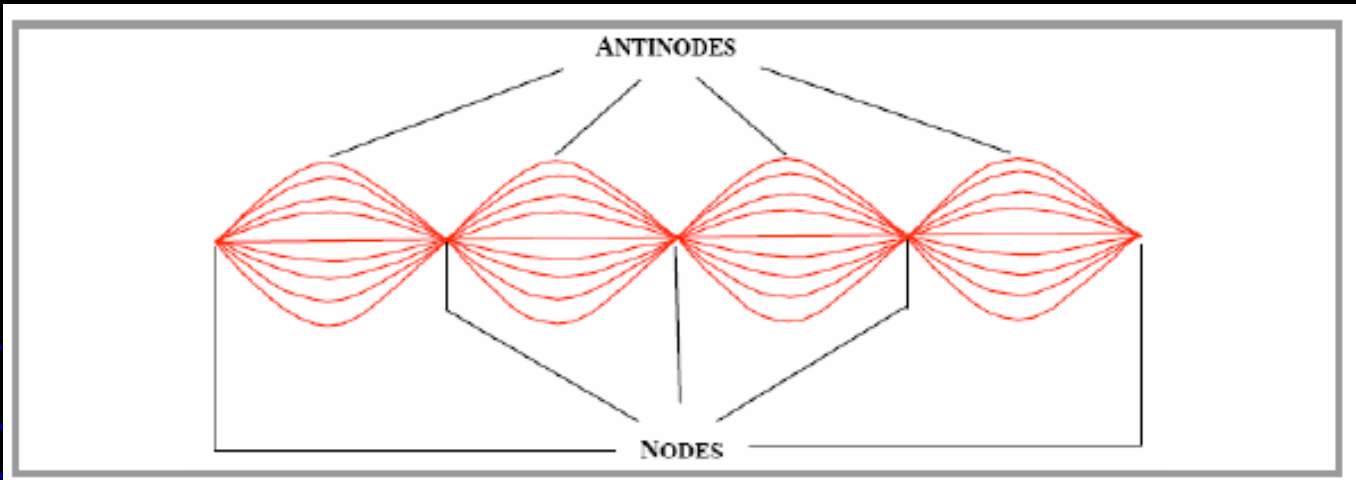


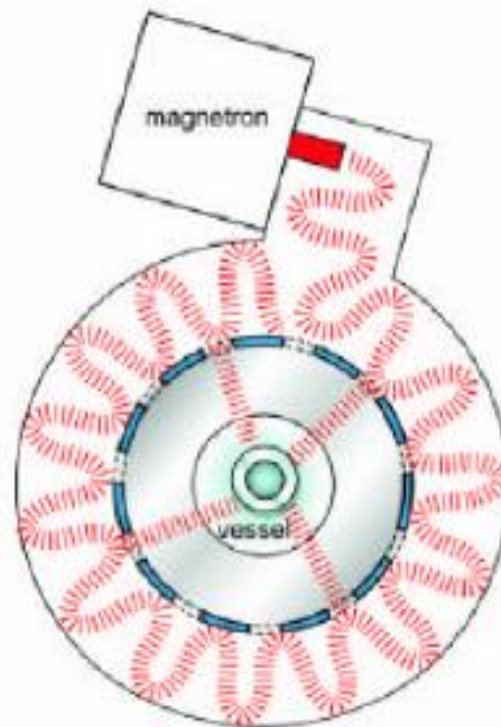
MİKRODALGA KİMYASI CİHAZLARI

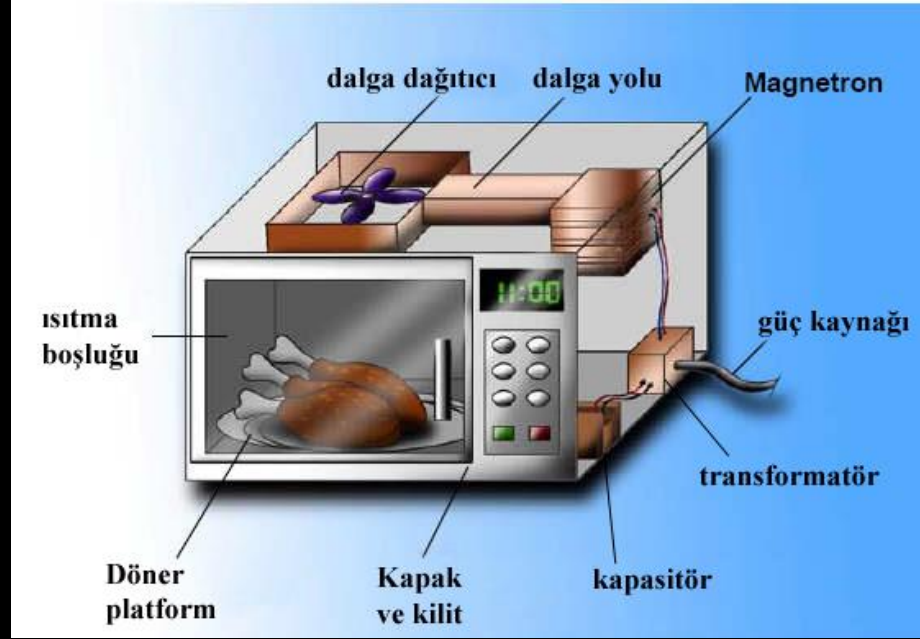
Tasarımına göre iki tip cihaz mevcuttur:

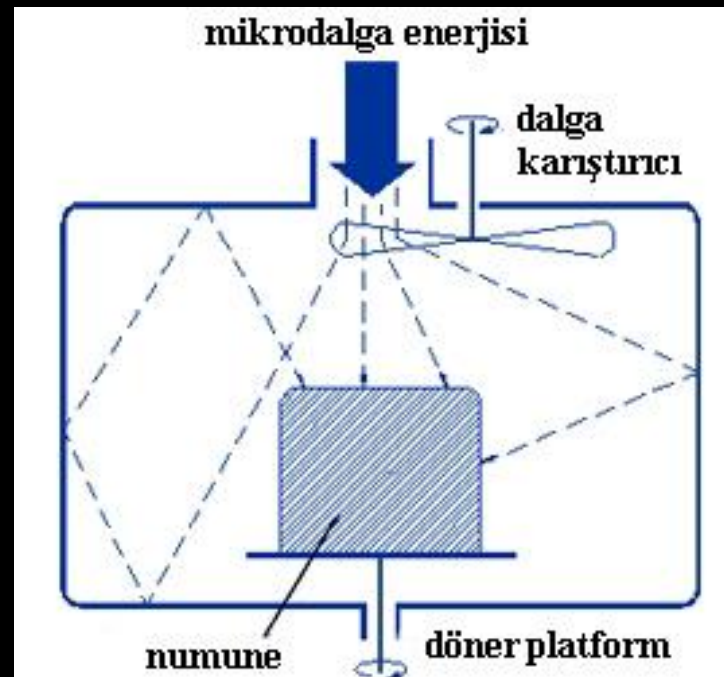
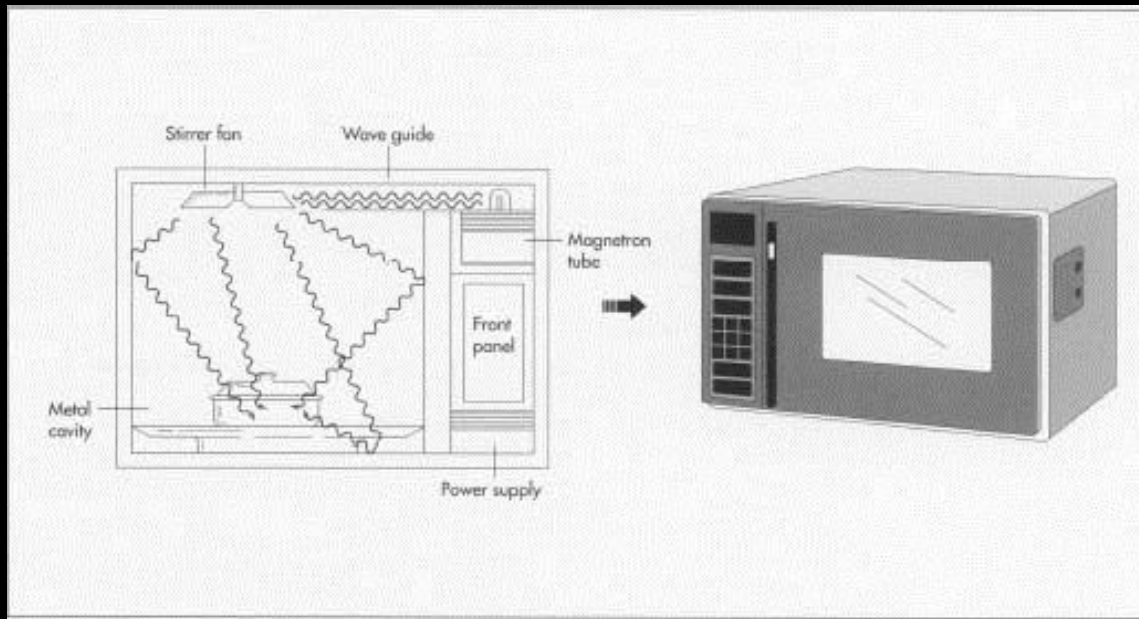
⌚ tekli mod (single-mode) cihazlar

⌚Çoklu mod (multi-mode) cihazlar

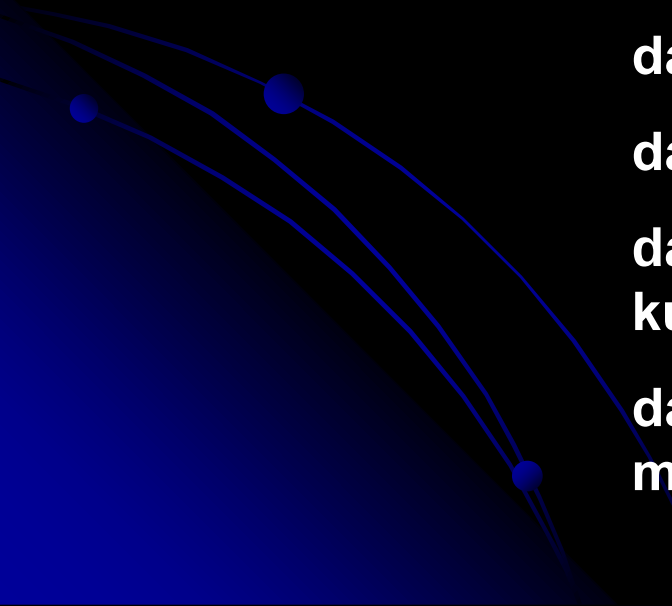




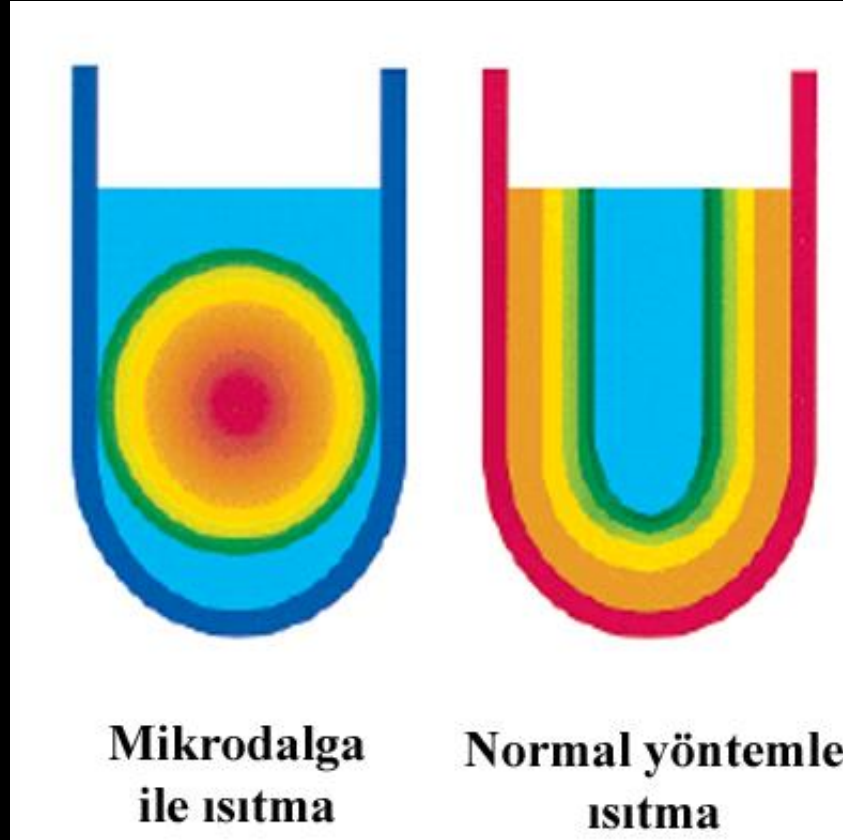


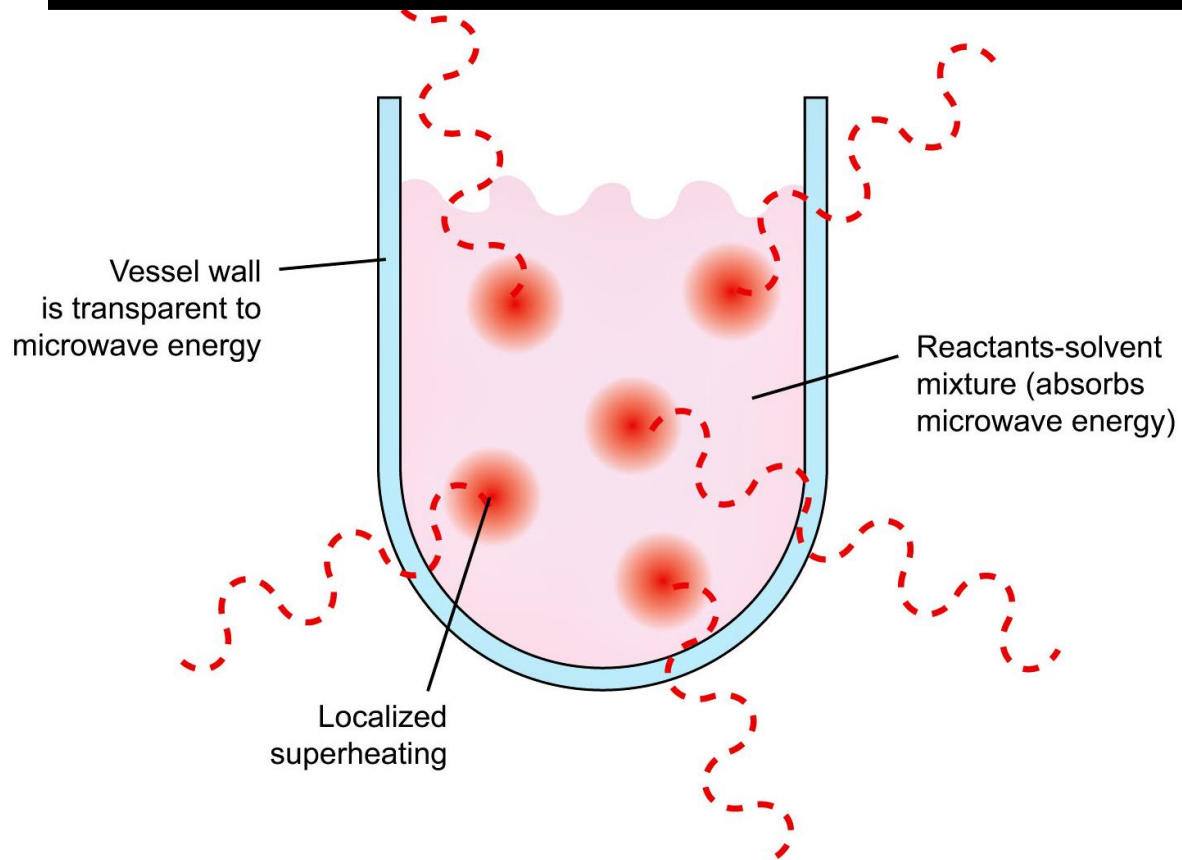
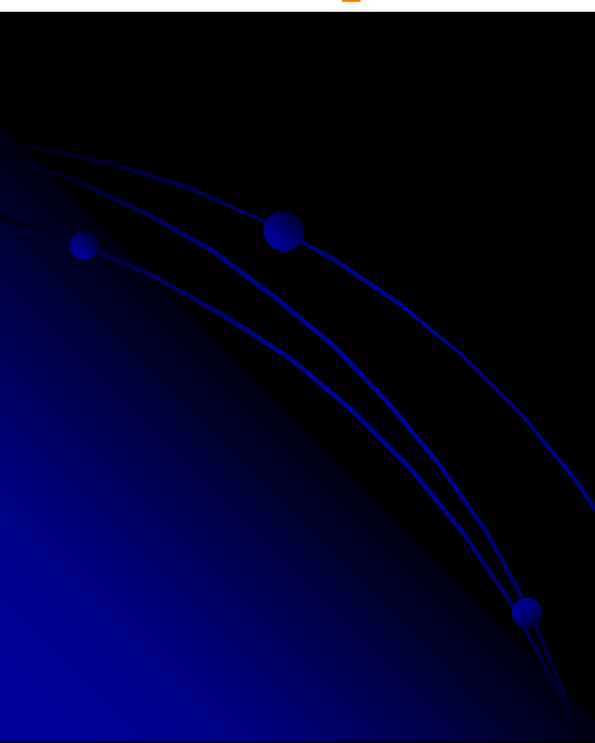
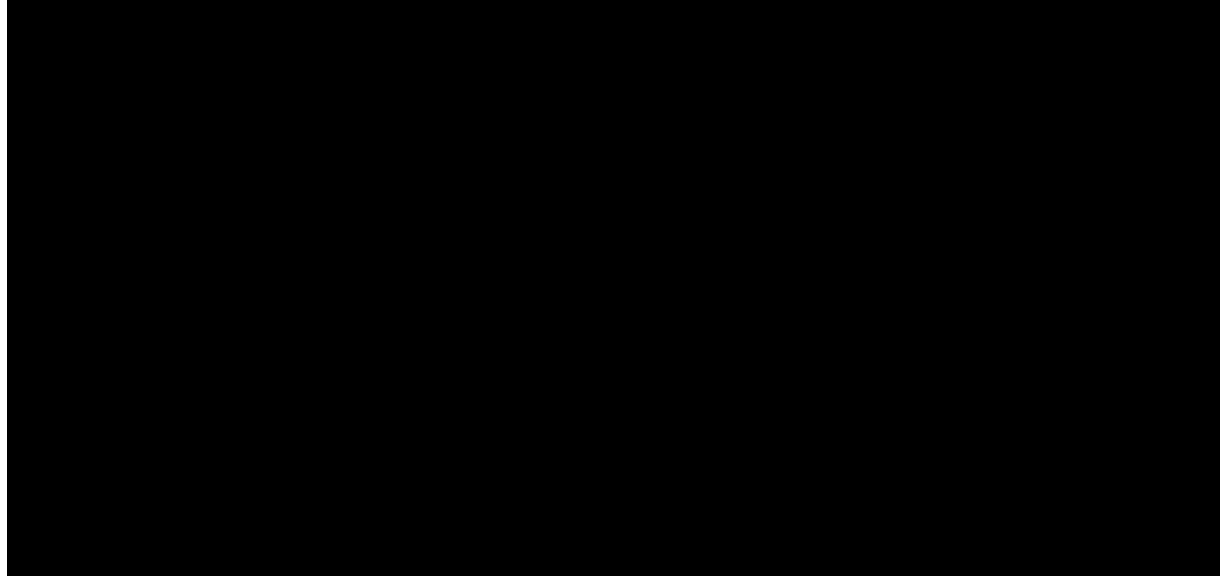
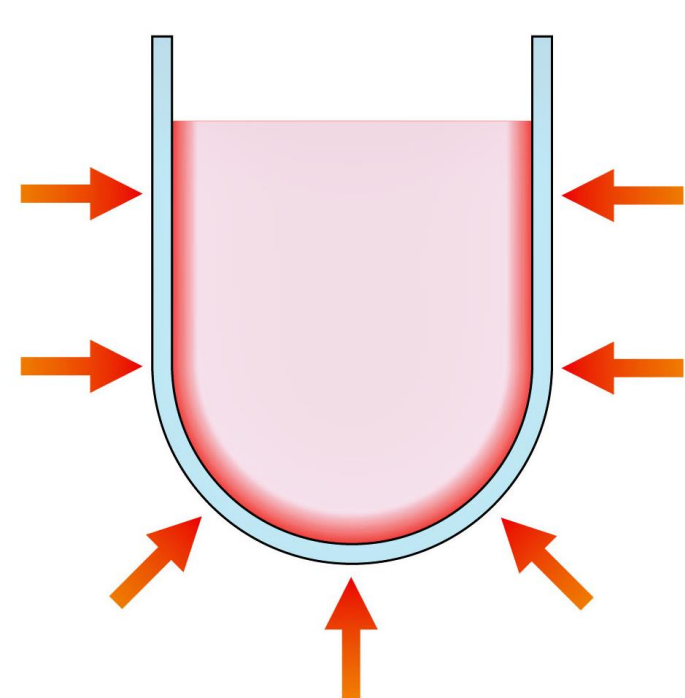


MİKRODALGA KİMYASININ YARARLARI

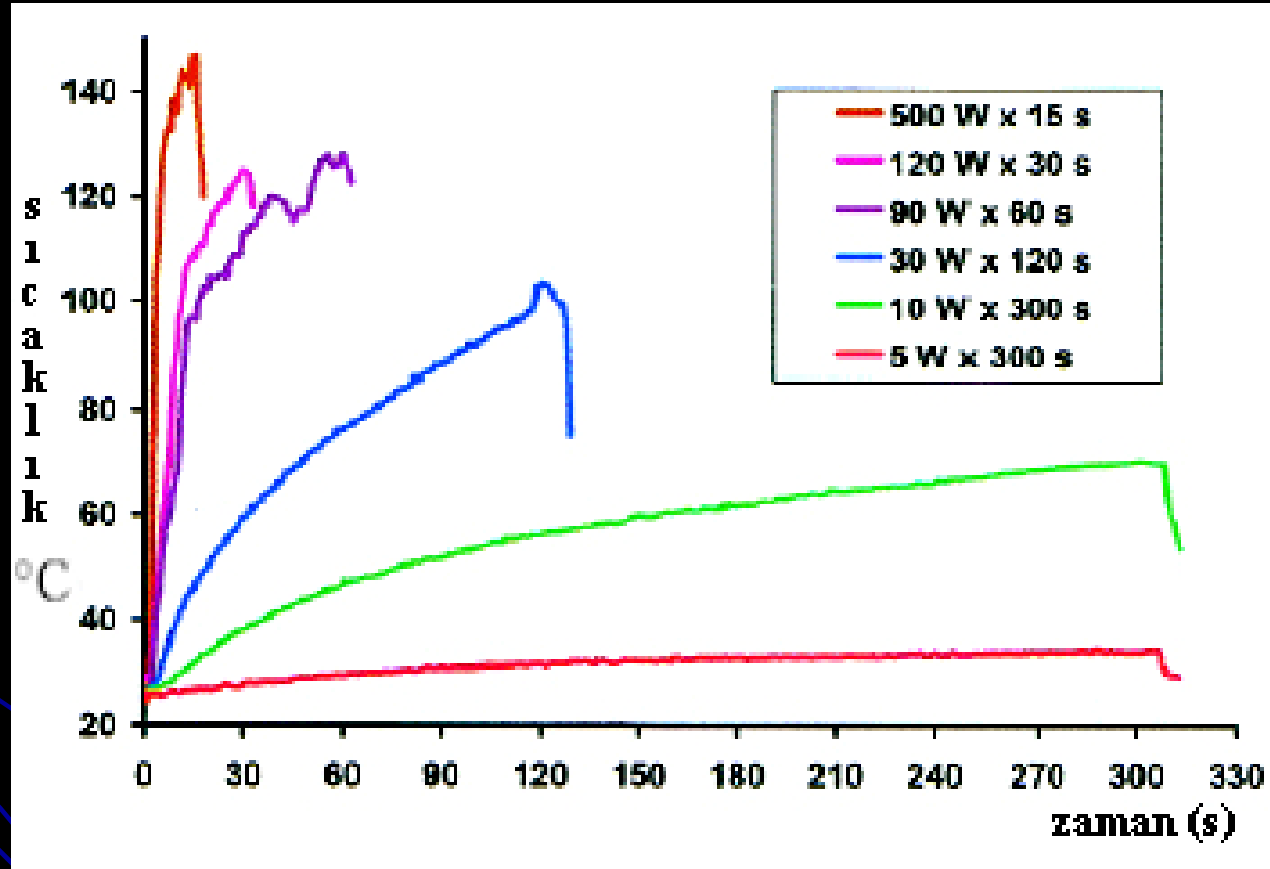
- ✓ Reaksiyon hızının artması=daha kısa reaksiyon süresi
 - ✓ Yüksek ürün verimi
 - ✓ Verimli ısıtma
 - ✓ Düzenli ısıtma
 - ✓ Seçimli ısıtma
 - ✓ Tekrarlanabilir reaksiyonlar
 - ✓ Çevre dostu
 - daha güvenli,
 - daha hızlı,
 - daha temiz=daha az saflaştırma, daha az atık,
 - daha ekonomik=daha az solvent ve enerji kullanımı,
 - daha yeşil çözücüler (su, EtOH, aseton mükemmel MW çözücüleridir)
- 

Düzenli ve verimli ısıtma





Asetonitrilin (k.n., 81-82 °C) mikrodalga etkisinde ısınma profili



Good solvents for MW heating

Solvent	BP	Temp Achieved	Pressure
N,N-Dimethylformamide (DMF)	153	250	5
Water	100	220	16
Ethanol	78	180	16
Methanol	65	160	17
N-Methylpyrrolidinone (NMP)	202	220	5
Ammonium hydroxide (28%)	-	150	19
Dimethylsulfoxide (DMSO)	189	250	5
Pyridine	115	220	8
1,2-Dimethoxyethane (DME)	85	200	6
Dichloromethane	40	140	15
Acetonitrile	86	200	10
o-Dichlorobenzene	190	250	2
1,4-Dioxane	101	200	4
Acetone	56	150	5
Tetrahydrofuran	65	180	12
Xylene	137	150	2
1,2-Dichloroethane	83	170	2
1,2-Dimethoxyethane (DME)	85	200	6
Toluene	110	170	4
Diethyl ether	35	135	4

Absorbance Level	Solvents
High	DMSO; EtOH; MeOH; Propanols; Nitrobenzene; Formic Acid; Ethylene Glycol
Medium	Water; DMF; NMP; Butanols; Acetonitrile; HMPA; Methyl Ethyl Ketone, Acetone, and other ketones; Nitromethane; o-Dichlorobenzene; 1,2-Dichloroethane; 2-Methoxyethanol; Acetic Acid; Trifluoroacetic Acid
Low	Chloroform; Dichloromethane; Carbon Tetrachloride; 1,4-Dioxane, THF, Glyme, and other ethers; Ethyl Acetate; Pyridine; Triethylamine; Toluene; Benzene; Chlorobenzene; Xylenes; Pentane, Hexane, and other hydrocarbons

Reaksiyon hızlarındaki artış

Sıvı faz reaksiyonlarında çözücünün yüksek sıcaklıkta kaynaması

Katalitik reaksiyonlarda katalizörün yüzeyinde yüksek sıcaklık oluşumu

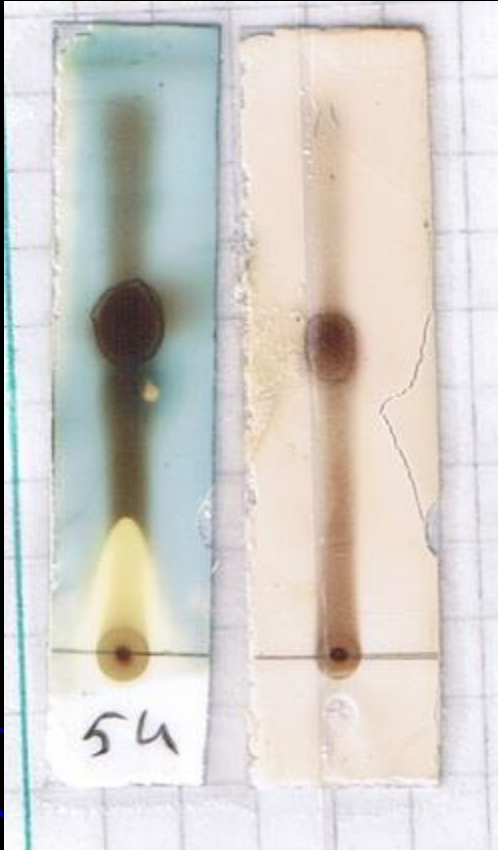
Hız artışında etkindir.

Reaksiyon	Normal ısıtma (dk.)	Mikrodalga ısıtma (dk.)
Fluoresein reaksiyonu	600	35
Benzoinin üre ile kondensasyonu	60	8
Biginelli reaksiyonu	360	35
Aspirin sentezi	130	1

Yüksek reaksiyon verimi

Reaksiyon	Sıcaklık °C	Zaman (dk)	MW etkisinde ürün %	Normal ısıtmada ürün %
Hekzannitril hidrolizi	100	60	40	26
Siklohekzen yükseltgenmesi	80	60	26	12
Stearik asit esterleşmesi	140	120	97	83

Temiz reaksiyonlar



Benzen su karışımı içinde 5 h reflüks



Silikajel destek üzerinde
çözücüsüz MW 2 dk

MİKRODALGA KİMYASININ SINIRLAMALARI

- Cihazların gelişiminde eksiklik
- Kısıtlı uygulama imkanı
- Güvenlik riskleri
- Sağlıkla ilgili riskler



Diels-Alder reaksiyonu

Ene reaksiyonu

Heck reaksiyonu

Suzuki reaksiyonu

Mannich reaksiyonu

Hidroliz

Dehidrasyon

Esterleşme

Siklokatılma reaksiyonu

Epoksit sentezi

Yükseltgenme

İndirgenme

Kondenzasyon

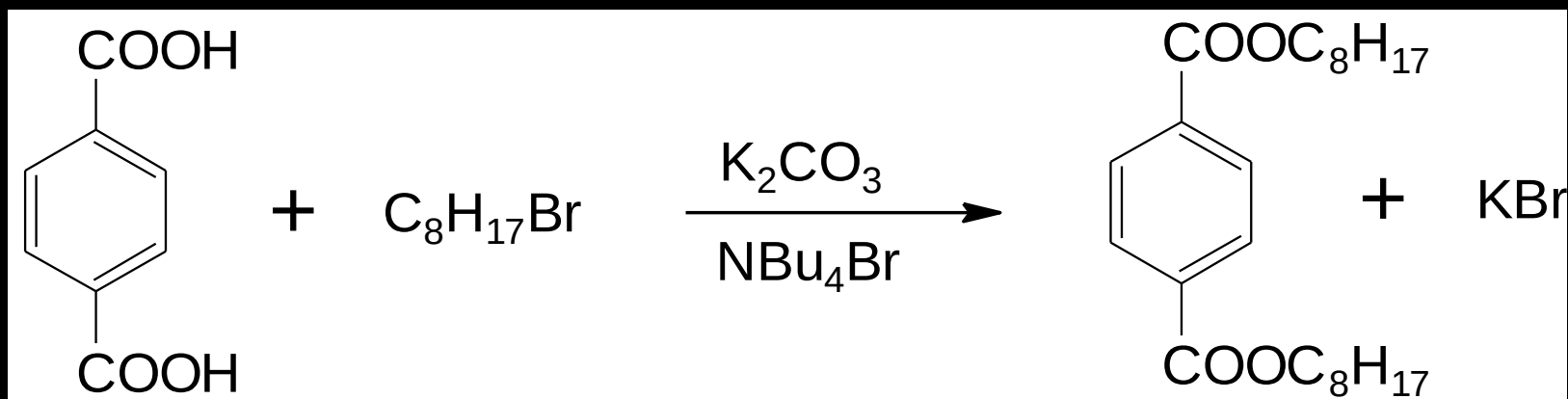
Halkalanma reaksiyonu

Polimerizasyon

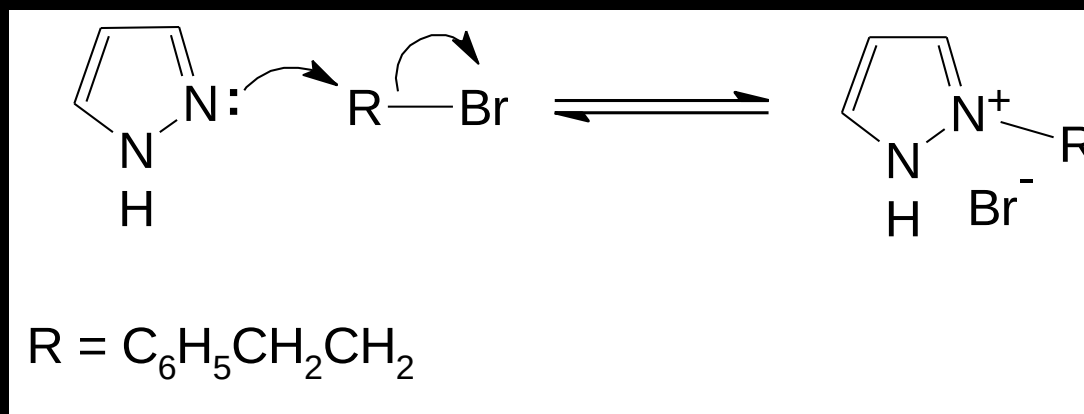
Organometalik bileşiklerin reaksiyonları

Koordinasyon kimyası

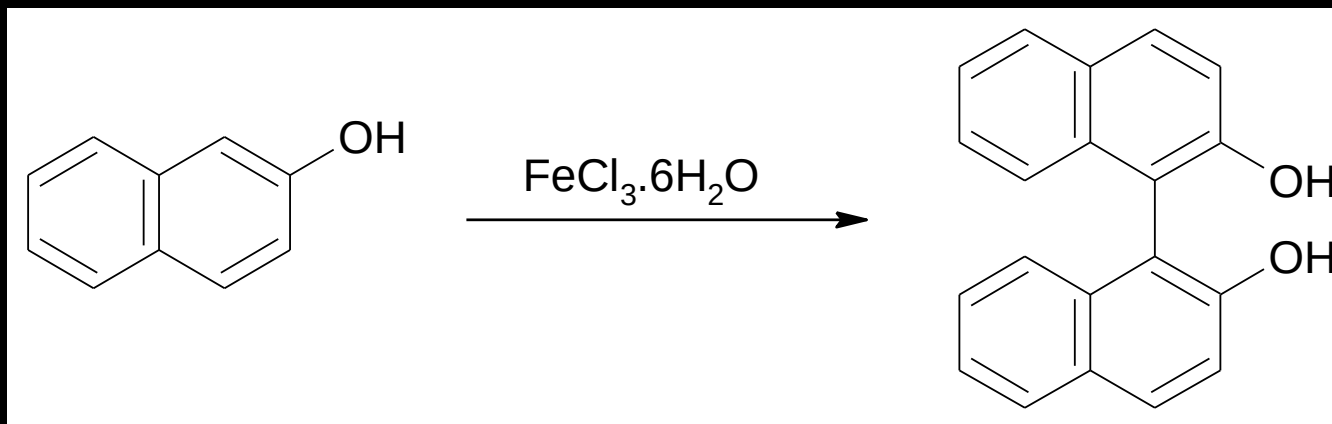
Analitik kimyasal uygulamalar



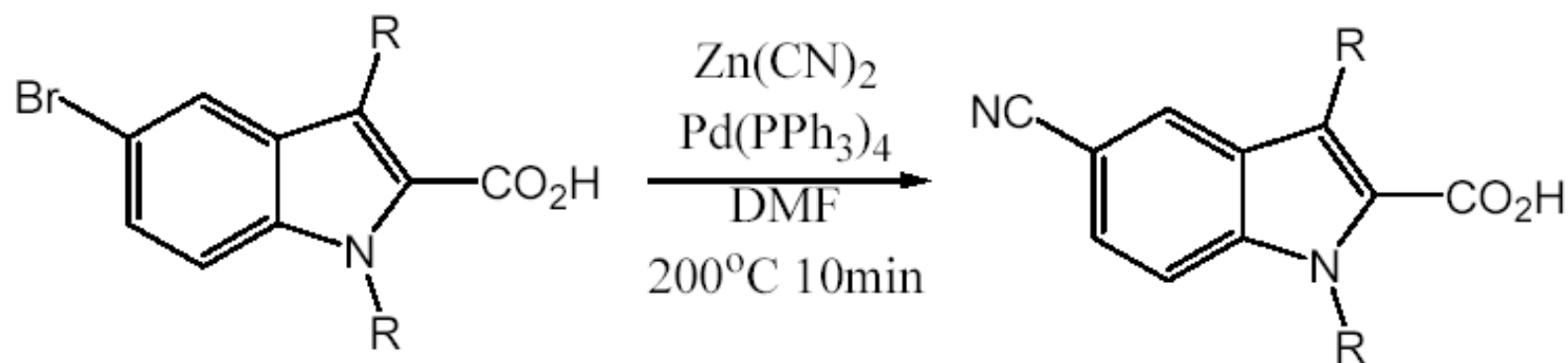
Yöntem	Süre (dk)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Verim (%)
Tekli mod Mw	6	175	84
Sıradan ısıtma	6	175	20



Yöntem	Sıcaklık (°C)	Süre	Verim (%)
Mikrodalga (Mw)	145	8 dk	64
Sıradan ısıtma (Δ)	145	48 saat	61



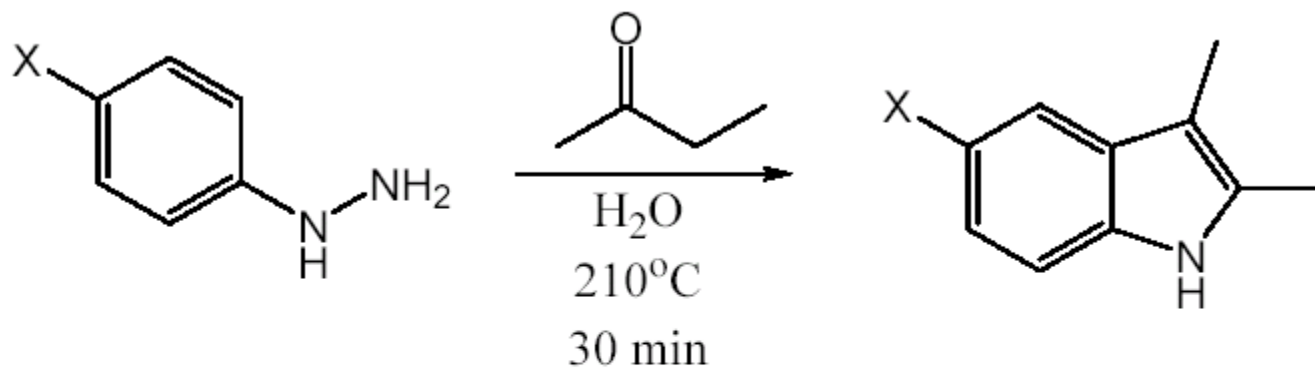
Yöntem	Süre	Verim (%)
Çoklu mod Mw	30 sn	55
Tekli mod Mw	30 sn	96
Δ (yağ banyosu)	1 saat	42



Conventional: 100°C, 72h, ~75% conversion

MW Result: 100% conversion in 10min

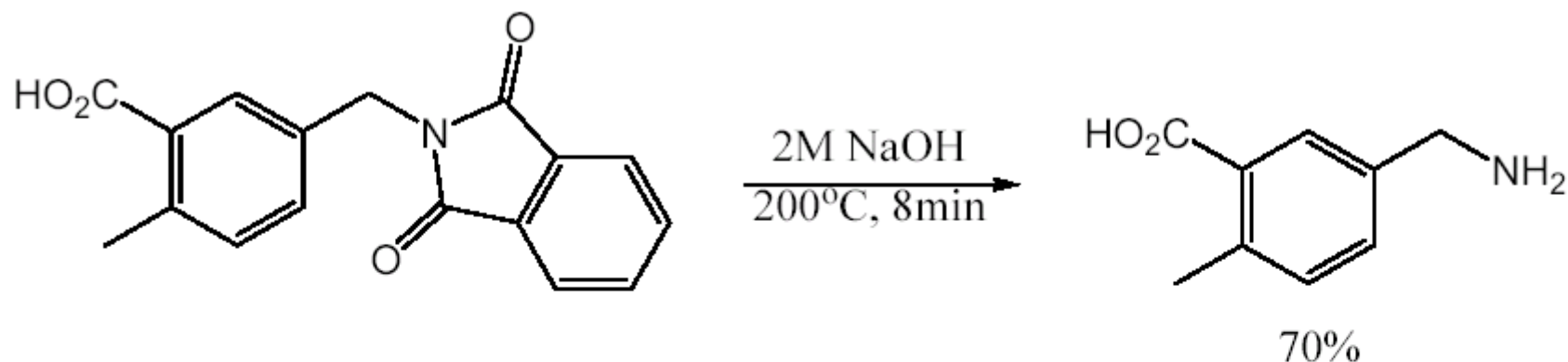
Clean Fischer indole syntheses



Quantitative yield, except
where $\text{X}=\text{NO}_2$

Compare to 48h reflux in water, $\text{X}=\text{CN}$, 60% yield

Milder phthalimide deprotection



Conventional conditions are harsh

- refluxing with excess hydrazine
- reflux 48h 6M NaOH

Microwave conditions faster and milder

- able to achieve some rxns with
2eq NaOH in water