

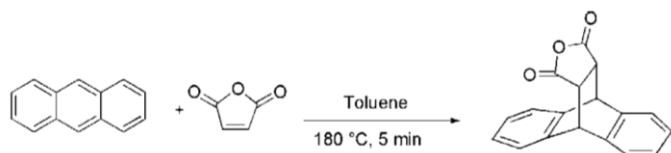
## 低微波吸收溶剂中的 Diels-Alder 环化反应

### 引言

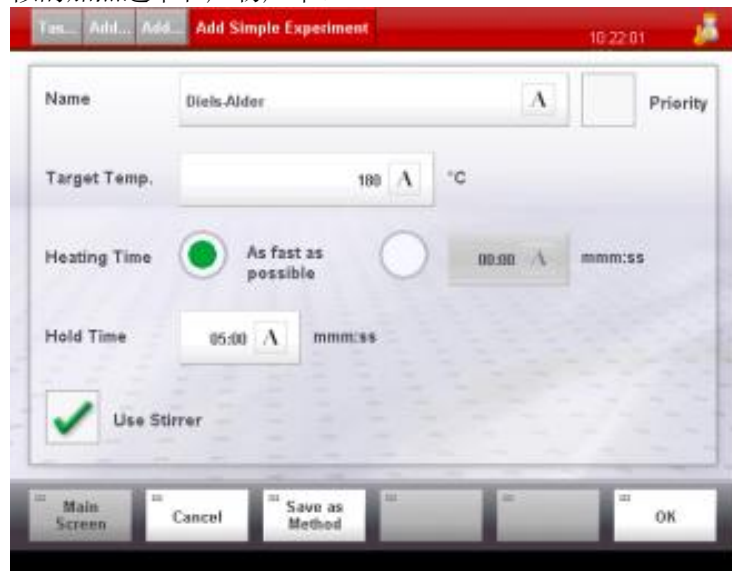
**Diels-Alder**（狄尔斯-阿尔德）反应，又名双烯加成，由共轭双烯与烯烃或炔烃反应生成六元环的反应，是有机化学合成反应中非常重要的碳碳键形成的手段之一，也是现代有机合成里常用的反应之一。反应有丰富的立体化学呈现，兼有立体选择性、立体专一性和区域选择性等。

在本 Diels-Alder 反应中所使用的溶剂甲苯的微波吸收能力非常低，因此限制了微波的应用。因为非极性溶剂通常很难将系统中的微波辐射转化为实验所需要的热。而经过特殊设计的微波合成仪 Monowave 300 却可以使这种弱极性的溶剂进行充分的加热。

这里我们选取了一个由蒽和马来酸酐的反应来生成相应的桥环化合物来说明。



这个反应中在目标温度下保持的时间很短。因此在短时间内加热非极性物质到目标温度非常重要。另外，由于反应物中有大量的固体存在，对仪器的搅拌能力也是一个重大的挑战。然而，即使溶剂的微波吸收能力较低，又有大量的固体存在，Monowave 300 也能够提供相似的加热速率和产物产率。



### 实验过程

本实验是在安东帕的 Monowave 300 中进行的，试验温度为 180 °C，实验中分别使用了 10mL (G10) 和 30mL (G30) 两种反应管。并使用了插入 Ruby 传感器来检测温度，加热模式为 as-fast-as-possible (AFAP)。反应物的浓度约为 1.225 mmol/mL。

### 结论

反应结束后，过滤取沉、甲苯冲洗、干燥。所有批次的实验中分离得到的产物都有很高的产率（92-94%）和纯度（>99%）。

Vial	Toluene	Substrates	Conversion
G10	2.0mL	2.45mmol	95.6 %
G10	5.7mL	7.0 mmol	94.8 %
G30	7.0mL	8.6 mmol	94.4 %
G30	15.5mL	19.0 mmol	94.3 %

### 讨论

这个反应用来阐明，微波辅助合成在低微波吸收溶剂中的应用。为了说明这一点，我们使用了两种不同的反应管，同时也用了最大和最小溶剂填充量来进行试验。



Fig. 1. Reaction vial G30 filled to maximum



在所有的实验中，目标温度均在 80s 左右到达，并且在保持阶段，仅仅有很少的微波损耗（约 20-25W）。这是由于 Monowave 300 巧妙的腔体设计使得在腔体内有着足够高的微波场密度。因此即使在低微波吸收溶剂中和不同体积的溶剂均能够对微波能进行完美的吸收而使溶剂得到充分加热。

## 结论

实验表明，Monowave 300 能够在不同的反应体积中均能够提供相同的加热效率。因此无需进一步优化即可

适用于不同的反应规模。从 2mL 到 20mL 这十倍的范围内部可以轻易的完成反应。

即使大量的低微波吸收溶剂也能够快速的加热到目标温度的能力使得 Monowave300 成为微波辅助合成中方法开发、工艺研究的有力工具。

## 参考文献

B. Gutmann, Institute of Chemistry, Dep. Of Organic & Bioorganic Chemistry, Karl-Franzens University Graz, Austria

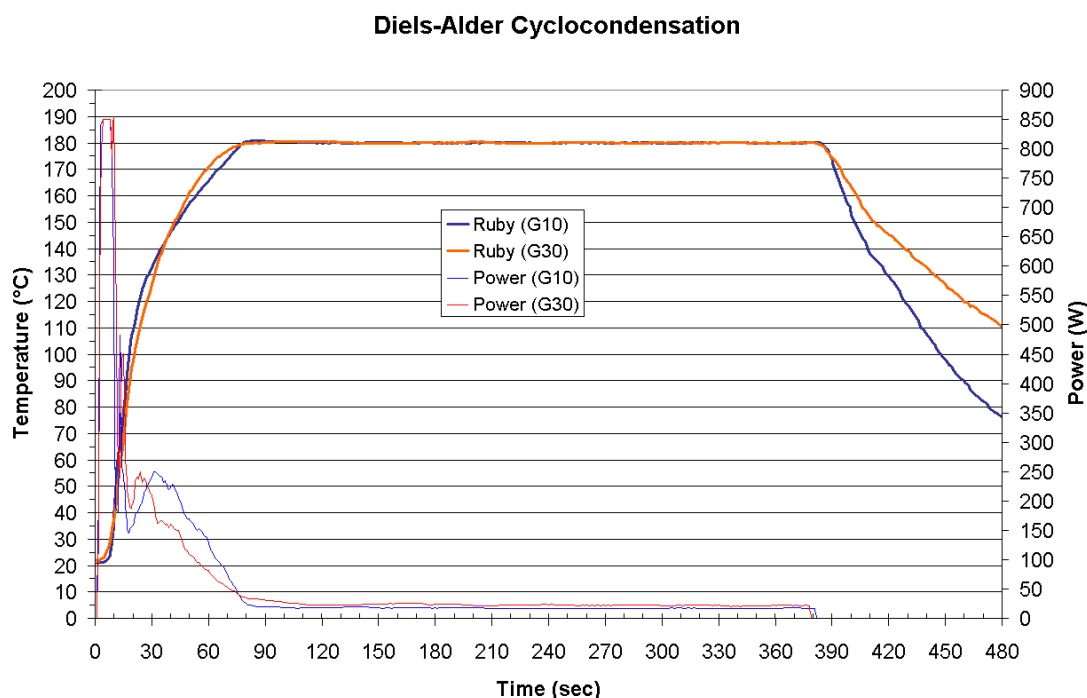


Fig. 2. Heating profiles of the model Diels-Alder reaction in different scale