

文章编号: 1005-8893(2000)03-0042-04

微波化学非热效应初探^{*}

孙晓娟, 苏跃增, 金凤明

(江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 在微波热效应的基础上, 对微波非热效应的实例和理论依据作了初步探讨, 提出了微波非热效应与热效应的对立统一关系。

关键词: 微波化学; 非热效应; 机理

中图分类号: O 69

文献标识码: A

微波是指电磁波谱中位于远红外和无线电波之间的电磁辐射, 其波长在 $100\text{ cm} \sim 1\text{ mm}$ 范围内, 频率大约在 $300\text{ MHz} \sim 300\text{ GHz}$ 。物质对微波的表现有透过、反射、吸收或三者的叠加, 因而, 微波作为一种能源以及由此产生的微波技术已广泛地应用于无机合成化学、有机合成化学、分析化学、环境化学等, 微波化学作为一门新兴化学分支学科, 已在环境保护、石油工业和冶金部门获得了广泛的应用。本文将对微波的非热效应进行初步的探讨。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

WR-1 和 WRT-A 微波样品处理系统, 附有温度和压力显示、控制装置。(北京美诚科贸集团); 721 型分光光度计(上海第三分析仪器厂)。

PO_4^{3-} 标准储备液: 0.5 g/L , 使用时稀释成 15 mg/L ; 过硫酸钾溶液 (30 g/L); 抗坏血酸 (20 g/L), 内含乙二胺四乙酸二钠 0.4 g/L , $\varphi(\text{甲酸}) = 0.016$; 钼酸铵 (26 g/L), 内含酒石酸锑钾 (1 g/L), $\varphi(\text{硫酸}) = 0.23$; 含有机磷样品: HEDP

(1-羟基亚乙基二膦酸), 称取 0.7649 g HEDP 稀释至 500 mL , 再取 5.00 mL 稀释至 100 mL 。

1.2 常规热消解

移取含有机磷样品 5.00 mL 于 100 mL 锥形瓶中, 加入 1.00 mL 硫酸 ($1+35$), 5.00 mL 过硫酸钾溶液, 用水调整锥形瓶中溶液体积为约 25 mL , 置于可调电炉上缓缓煮沸 $15\text{ min} \sim 20\text{ min}$, 至溶液近干。取出后流水冷却至室温, 定量转移到 50 mL 容量瓶中, 加入 2.0 mL 钼酸铵, 3.0 mL 抗坏血酸溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀。室温下放置 10 min 后, 在分光光度计 710 nm 处用 1 cm 吸收池测其吸光度。用标准曲线法计算测得的含量。

1.3 微波消解

移取含有机磷样品 5.00 mL 于 100 mL 锥形瓶中, 依次加入 5 mL 过硫酸钾, 1 mL $1+35$ 硫酸, 在锥形瓶口上, 放一个小漏斗, 置于微波炉的旋转台上直接消解。消解后的样品, 冷却后转移到 50 mL 容量瓶中, 以下操作步骤同常规热消解。

2 结果与讨论

* 收稿日期: 2000-08-22

基金项目: 江苏省自然科学基金资助课题 ([1999] 005)

作者简介: 孙晓娟 (1942-), 女, 浙江杭州人, 教授, 主要从事环境分析化学方面的研究。

2.1 关于微波的致热效应

微波能被一些材料如水、碳、橡胶、食品、木材、湿纸等物质吸收,产生非常有效的即时深层加热作用(内加热)^[1],从而使某些微波作用下的有机反应速度较传统的方法有数倍、数十倍甚至数千倍的增加,最大的可以提高到1240倍。这种内加热的机理是样品接受微波辐照时,在电磁场的作用下,样品内微观粒子可产生四种类型的介电极化,即电子极化、原子极化、定向极化和空间电荷极化。从而使样品产生两种吸收微波发热的方式:(1)离子迁移。在电场中,正、负离子分别向阴、阳极运动,在微波交变电场中离子每秒改变运动方向几十亿次,频繁摩擦,使电磁能变成机械能后又变成热能;(2)极性分子转动。样品分子具有永久或由电场诱导产生的电偶极矩,其取向由电场方向决定,外加电场改变方向,偶极矩也改变取向。由于微波场中电场改变方向达每秒几十亿次,极性分子也频繁改变方向,因而将微波能通过机械运动又转化成热,这就是微波的致热效应。微波对极性分子的热效应,我们从量子力学的角度也可以进行解释。假定是双原子分子并且是刚性转子,其分子的总转动能为: $\epsilon = \frac{1}{2} m_A v_A^2 + \frac{1}{2} m_B v_B^2$,而由量子力学含有时间的微扰理论可知:只有偶极矩部为零的分子才能在外界电磁辐射的可变电磁场作用下,发生转动运动能级的跃迁,而分子的纯转动光谱恰在远红外和微波波段^[2]。但是应该注意的是:不同分子的偶极矩不相同,转动惯量自然不同,转动动能必不相同。理论上可以认为分子的动能最大时,其热效应最好。微波的这种内加热作用的特点是可在不同的深度同时加热,这种“内加热作用”不仅使加热更快速,而且更均匀,无温度梯度、无滞后效应等,从而大大缩短了样品处理的时间。表1所列的作者所进行的部分工作是微波热效应的很好例证。

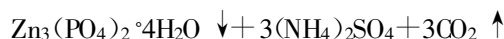
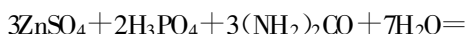
表1 微波与传统方法处理样品所需时间比较 min

被处理样品	传统方法处理所需时间	微波处理所需时间
葡萄酒消解	30	3 ^[3]
土壤消解	45	12
汽油中铅的提取	60	15 ^[4]
珍珠蛋白酸解	12×60	60
硫代硫酸钠的合成	2×60	10

2.2 微波的非热效应

许多实验报道都支持微波热效应的观点,但是,目前的一些实验研究,却揭示了一些问题的存

在:很多反应在微波条件下副反应增加;有些反应在微波条件下并不比常规加热效果更好;微波可诱导一些选择性反应的发生,如在温和的反应条件下,微波效应能使N-烷氧羰基戊内酰胺选择性优先脱N-烷氧羰^[5]。又如胡希明^[6]等人利用微波合成磷酸锌:



在沸水浴中进行常规反应,不断有氨气放出,产率很低,要提高产率,就必需不断地补充尿素;而在沸水浴条件不变,增加微波辐射的情况下,氨气逸出很少,一次按化学反应计量配比投料,产率即可高达98%。这个现象用过热理论很难解释(如果认为此频率的微波与 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 分子结构更为匹配,相当于进行了选择性加热,也降低了反应势能,促使反应;也有人的实验证明:微波有利于 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 的分解,促使 CO_2 的溢出,使反应也有利于向正方向进行。这样解释,似乎更为合理);另外,酞菁铜配合物的微波合成和浓硫酸作为磺化剂酞菁铜配合物的微波磺化反应研究,获得了常规加热条件下不能制备的水溶性磺化酞菁铜配合物。这也表现出了微波辐射对化学反应的非热效应。再如,银董红^[7]等用微波辐射对 $\text{ZnCl}_2\text{-HY}$ 分子筛催化剂进行了改性研究:用一定量的无水 ZnCl_2 与焙烧制备的HY分子筛充分研磨后,在2450MHz的微波下,辐射15min,然后将其用于苯甲醚与乙酰氯的酰化反应,发现这种催化剂有良好的初活性。在微波条件下,天然产物的变旋反应和放射化学反应^[8];非溶剂条件下快速合成氨基酸盐^[9],如果只用简单热效应解释,也是不圆满的。Alloum A. B.^[10]等人进行干法有机反应,将吸附在KSF上的醇和酯混合物,在160W微波照射50min后,产生75%的醛及34%混合酯。而相似条件下,用普通加热方法一点也得不到醛。

从以上许多的实验现象来看,用简单的热效应解释,都不能得到满意的答案。因此我们认为,在微波化学反应中,应该既存在着热效应,还存在着一些有特殊作用的非热效应。

2.3 微波辐照诱导消解

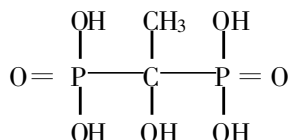
按1.2、1.3拟定的试验方法,分别对HDEP进行常规消解和微波消解,并进行吸光度测定,在选定的最佳条件下,微波消解可以得到与常规消解一样的试验结果。但是,消解的温度和时间却大不

相同（数据见表 2）。

表 2 HDEP 常规消解和微波消解比较

方法	消解时间/min	消解温度/℃	吸光度
常规热消解	30	250	0.136
微波消解法	1	92	0.136

其反应机理可以这样解释：HEDP（1-羟基亚乙基二磷酸或羟基乙叉二磷酸），其分子式为 $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})[\text{PO}(\text{OH})_2]_2$ ，分子结构式为



由结构式可见，它是一个含有两个碳磷键（C—P）和两个磷酸键（P=O）五配位的磷化物，由于其分子结构中碳磷是直接相连的，形成的碳磷键（C—P）比较牢固，因而有较好的化学稳定性，不易被酸碱破坏、不易水解，有一定的耐氧化能力^[11]，因而常规热消解时需 30 min。这种五配位的磷化物在微波辐照下也能断开 C—P 键，是由于反应中加入了过硫酸钾。过硫酸钾在加热的情况下能快速水解生成过氧化氢，生成的过氧化氢在微波的辐照、诱导激发下生成高能量、强氧化能力的 $\cdot\text{OH}$ 自由基，从而分别打开 HEDP 的 P=O 键和 C—P 键，将磷氧化生成 PO_4^{3-} 。而且这种微波诱导产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基参与的断键反应，比常规条件下的温度低得多，HEDP 常规条件下的分解温度为 250℃，而在本文微波诱导条件下，分解温度仅为 92℃，显然，它与通过微波热效应而某些物质分解有本质的区别，后者所消耗的微波能是完全用来加热样品，是由“内热效应”来完成反应的。而前者是由微波场的能量激发诱导产生自由基而使反应完成的，即消耗的微波能是用于产生自由基，再诱导反应加速完成，由于这种反应不是单一由温度引起的，因此，温度不一定很高，也不能用微波致热效应来描述。我们认为，微波诱导反应是微波非热效应的另一例证。

2.4 微波非热效应的理论依据

2.4.1 电磁场对极性（非极性）分子的作用

从分子的电性角度来看，在外电场不存在时，不管分子有无极性，对大量分子来说，分子平均偶极矩总是为零的（极性分子虽然有永久偶极矩，但是由于分子的热运动，偶极矩的各个取向机会均等）。但是在外电场存在的条件下，不管是极性分子还是非极性分子（包括原子），它们的平均偶极

矩都不等于零，即极化现象^[12]；非极性分子被极化后，其化学性质应有所变化。

简单地来看，微波对物质的作用在于电磁波对带电粒子产生的一种作用力，其中最简单的作用是物质在外加电磁场作用下内部介质的极化产生的极化强度矢量滞后于电场，从而导致与电场同相的电流产生，构成了材料内部的功率耗散^[13]，这显然是与微波频率有密切关系的。

2.4.2 电磁波与分子（或化学键）振动的关系

可以看出，如果上面的推论正确，那么微波只引起分子振动，不会引起分子内部结构变化的观点（热效应理论观点）可能就要修改，因为，微波引起分子振动，是否可能存在一能引起化学键共振（或由于剧烈共振而断键）的频率？

当然，一般认为：由于原子与原子之间的化学键键长很短，因此引起化学键产生共振的频率可能很高，但是如果将整个分子或分子的某一官能团部分看成构成一特定“大化学键”的整体，那么这个“大化学键”的键长值就会很大，产生“宏观”机械振动的可能就加大，这可能是导致目前人们自觉不自觉地研究微波下有机反应较无机反应多的一个原因。如果这个推论正确，那么，微波的调制方式对化学反应也会有影响（如：所加微波与化学键的振动同相还是反相），或促进反应，或抑制反应，或增加反应的选择性，或增加反应的副产物等等。

微波是电磁波，具有电磁影响，也应具有波的特性影响；微波的频率从 300 MHz 到 300 GHz（与远红外相邻），它可引起（激发）分子的转动，就可对化学键的断裂做出贡献，从动力学上认为：分子一旦获得能量而跃迁，就会成为一种亚稳态状态，此时分子状态极为活跃，分子间的碰撞频率和有效碰撞频率大大增加，从而促进了反应的进行，因此，可以认为微波对分子具有活化作用；分子的振动、转动等在能量上应是量子化的，那么微波化学应该具有光化学的某些特性。

2.4.3 电磁干扰对化学反应的可能影响

化学反应过程从微观来看有两种类型：孤立的带电粒子，基团上的带电粒子。而荷电基团上的带电粒子，在外电磁场作用下的运动是复杂的。分子的极化有三种：电子极化、原子极化、定向极化^[13]，其中定向极化是极性分子所独具的，当分子在反应过程中离解成分子片断（或荷电粒子）后，其在电磁场中被极化的情况也会发生变化，例如，还会发生空间电荷极化等，这也可能是影响某

些反应选择性增强的一种因素。再者,微波场对荷电粒子(或极性分子)的洛仑兹力作用,就使得这些粒子之间的相对运动具有特殊性,并且这些作用与微波的频率、温度及调制方式等有者密切关系。电磁场对反应物中荷电离子的作用主要是通过洛仑兹力来实现的: $\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{B} + \vec{V})$, 式中 F 为洛仑兹力, q 为电荷量, E 和 B 分别是为电场强度和磁感应强度, V 是离子速度。这个式子表明,温度过高,电磁波的作用力将被分子的热运动所淹没。

从分子的电性方面来看,极性分子在电场中能量的变化为: $\Delta U = -\mu E \cos \theta$, 其中 μ 是偶极矩, E 是分子所在位置的电场强度, θ 是偶极矩与电场夹角,可以得知电场强度与分子能量成正比,必然微波功率对化学反应会有影响。

3 结 论

综上所述,微波对化学反应的影响,除致热效应外,还应存在一种不是由温度引起的非致热效应。微波作用下的化学反应,改变了反应动力学,降低了反应活化能。理论上讲,微波不仅可以加快化学反应速度,而且在一定条件下还可以抑制化学反应(某个方向的反应)的发生。微波加速(减缓)化学反应的机理是非常复杂的,由此来看,非致热效应的影响将使微波化学更具特色,有着深远的意义。所以我们认为,探索微波的致热效应与非致热效应的对立统一关系是一个很有意义的研究方向,也是微波化学领域中一个急待解决的问题。

参考文献:

- [1] 金钦汉. 微波化学 [M]. 北京: 科技出版社, 1999 86—88, 146—147.
- [2] 潘道皓, 赵成大, 郑载新. 物质结构 [M]. 第二版. 北京: 高等教育出版社, 1994. 382—390
- [3] 孙晓娟, Welz B, Spelding M. 流动注射在线预浓集—火焰原子吸收光谱法测定葡萄酒中微量铅 [J]. 高等学校化学学报, 1996, 17 (8): 1 219.
- [4] Sun Xiao-juan, Zhang Zhi-hong, Gan Xue. The Determination of Lead in Gasoline by a Hyphenation Technology of Microwave Extraction and AAS [J]. Chemical Journal of Chinese University, 1995, 20 (Supplement): 80.
- [5] Wei Z-Y, Kraus E E. A Mechanism—Based Cleavage of Lactam—Carbamates [J]. Tetrahedron Letters, 1994, 35 (6): 847.
- [6] 胡希明, 李兴, 谷云骊等. 微波诱导快速磷酸锌合成研究 [J]. 化学通报, 1998 (12): 33.
- [7] 银董红, 尹笃林, 蒋汉瀛. 微波辐射改性 $ZnCl_2-HY$ 分子筛催化 1. 在苯甲醚乙酰化反应中的催化性能 [J]. 化学通报, 1997 (8): 55.
- [8] Hwang D R, Moerlein S M, Lang L, et al. Application of Microwave Technology to the Synthesis of Short—Lived Radiopharmaceuticals [J]. J Chem Soc Chem Commun, 1987 (23): 1 799.
- [9] Laurent A, Jacquault P, Martino J—L D, et al. Fast Synthesis of Amino Acid Salts and Lactams without Solvent under Microwave Irradiation [J]. J Chem Soc Chem Commun, 1995 (11): 1 101.
- [10] Alloum A B, Labadi B, Villemain D. Application of Microwave Heating Techniques for Dry Organic Reactions [J]. J Chem Soc Chem Commun, 1989 (7): 386.
- [11] 赵玉芬, 赵国辉. 元素有机化学 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1998 153—156
- [12] 胡英, 陈学让, 吴树森. 物理化学 (下册) [M]. 北京: 高等教育出版社, 1983 164—166
- [13] 徐光宪. 物质结构 (上册) [M]. 北京: 人民教育出版社, 1978 150—53.

A Study on Non—thermal Efficiency of Microwave Chemical Reaction

SUN Xiao-juan, SU Yao-zeng, JIN Feng-ming

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: Some examples and the theoretical foundations of non—thermal efficiency of microwave chemical reaction were studied on the basis of thermal efficiency in this paper. The idea of the relation of opposition and unification between the thermal efficiency and non—thermal efficiency in the microwave chemical reaction was discussed.

Key words: microwave chemistry; non—thermal efficiency; mechanism