

Ergänzungen zum Vortrag:

Zur Folie: Historischer Abriss

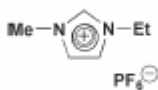
- Bunsenbrenner gefolgt von Ölbad und Heizpilz (Jahreszahlen?)
- 1986: Beschleunigung organisch-chemischer Transformationen durch Mikrowellenerhitzen
- Grund für spätes Aufkommen: Unkenntnis der Grundlagen des dielektrischen Heizens
→ mangelnde Kontrollierbarkeit u. Reproduzierbarkeit

Zur Folie: Theoretische Grundlagen:

- Energie eines Mikrowellenphotons (0,0016 eV) zu gering um chem. Bindung aufzubrechen → Mikrowellen induzieren keine chemischen Reaktionen
- Skizze: elektromagnetisches Feld; WW von polaren Molekülen
→ Ausrichten der Dipole (dipolare Polarisierung) bzw. Ionen (Ionenleitung) in der Probe, je nachdem wie das Feld gerichtet ist
- es reicht aus, wenn Reagentien, Katalysatoren oder geringe Mengen ionischer Flüssigkeiten zugesetzt werden

Zur Folie: spezielle Mikrowelleneffekte:

- **allg.:** nicht durch konventionelles Erhitzen erreicht, aber thermischen Ursprungs (sehr schnelle T-Erhöhung)
- **inverser Hitzetransport:** siedende Atomkerne formieren sich an der Oberfläche der Flüssigkeit → höhere Ausbeuten, höhere Effizienz des Prozesses
- **selektives Erhitzen:**
LM: *Bsp.:* Hoffmann-Eliminierung:
Reaktion in Wasser bei 105°C: Polymerisation des Endproduktes
Reaktion in Zweiphasensystem Wasser/Chloroform (funktioniert gut):
Unterschiedliche Temperaturen wegen dielektrischen Eigenschaften → Vermeidung einer Zersetzung des Produktes (über konventionelles Erhitzen nur schwer zu erreichen) (keine Polymerisation?)
polarer Kat.: Temperatur des Kat. kann höher sein als die des Lösemittels → Reaktion findet auf dessen Oberfläche statt → Energieübertragung an Reaktanten über Wärmeleitung (keine Anregung zur Rotation u.ä.) → Vermeidung der Zersetzung empfindlicher Verbindungen → Effizienz ist höher
Suszeptoren: werden genommen, wenn kein Stoff in der Reaktionsmischung Mikrowellen absorbiert, bzw. nur sehr schlecht absorbiert:
Suszeptoren sind inerte Komponenten, die der Reaktionsmischung nur für Wärmetransportzwecke hinzugefügt werden
Beispiele: Graphit, ionische Flüssigkeiten:



- „*Hot spots*“: vermuteter Hintergrund:
 - Inhomogenität des angelegten Feldes
 - verschiedene dielektrische Materialeigenschaften
 - direkte Kopplung von Mikrowellenenergie mit bestimmten Reagentien in homogener Lösung
- Temperatur in bestimmten Zonen der Reaktionsmischung höher als die messbare Gesamttemperatur (100-200°C) → molekulare Strahlungsquellen bzw. mikroskopische Überhitzungsquellen (Größe: ca. 100µm)

Zur Folie: Nicht-Thermische Effekte:

- Hauptproblematik: Unzureichendes Verständnis über die Natur von durch MW erzeugten Feldern
 - Feldstabilisierung:** polare ÜZ werden stabilisiert → Änderung von E_A
 - Änderung des präexponentiellen Faktors A :** dieser hängt von der Vibrationsfrequenz der Atome an ihrem Berührungspunkt ab (durch MW-Bestrahlung wird innere Energie U des Systems angehoben: Verteilung auf Translation, Rotation und Vibration)
 - Molekül-Effekte (z.B. Molekül-Beweglichkeit):** Elektrisches Feld kann keine Molekül-Effekte bewirken; diese wurden nur in Abwesenheit von MW-Strahlung beobachtet.
- **Bsp. für ungeklärtes Phänomen:** Bestrahlung mit MW der Frequenz 16 Hz → kein Aufheizen der Reaktionsmischung möglich → nur nicht-thermische Effekte kommen zum tragen → trotzdem: Reaktion beobachtet (Zhang: Schema 13)