

微波技术在化学中的应用新进展

The Recent Progress in the Application of the Microwave Technique in Chemistry

李芳良¹ 李月珍¹ 农兰平²
Li Fangliang¹ Li Yuezhen¹ Nong Lanping²

(1. 南宁地区教育学院 南宁市北湖路 530001; 2. 茂名学院 广东茂名 525000)
(1. Nanning Prefecture Education College, Beihulu, Nanning, Guangxi, 530001, China;
2. College of Maoming, Maoming, Guangdong, 525000, China)

摘要 综述近几年来微波技术在有机合成、无机合成、分析化学和高分子化学中的研究和应用情况,展示微波技术的发展前景。

关键词 微波技术 有机合成 无机合成 分析化学 高分子化合物

中图分类号 0646.8

Abstract This review gives the situation of study and application of the the microwave technique in organic synthesis, inorganic synthesis, analytical chemistry and polymer chemistry in the latest several years. It shows a picture of the future development in this fields.

Key words microwave technique, organic synthesis, inorganic synthesis, analytical chemistry, polymer

微波指频率为 300MHz~300GHz 的电磁波。微波早被人们认识并应用于军事通讯领域。20 世纪 40 年代后逐渐应用于工业、农业、医疗、科研等各种领域。微波在化学中的应用最早报道出现于 1952 年,当时 H. Broida 等^[1]用形成等离子体 (MIP) 的办法以原子发射光谱法 (AES) 测定氢-氘混合气体中氘同位素含量。随后的几十年微波技术广泛应用于无机、有机、分析、高分子等化学的各个分支领域中。近年来,有关微波在化学中应用的研究报道越来越多,发表的研究论文已逾 1000 篇,综述论文也已有多篇^[2-5]。本文仅就最近几年的进展情况作一综述。

1 微波技术在有机合成中的应用

1986 年 Louventian 大学化学教授 Gedye 及其同事发现在微波中进行的 4-氟苯酚盐与苯甲基氯的反应要比传统加热回流要快 240 倍^[6]。这一发现引起人们对微波加速有机反应这一问题的广泛注意。自 1986 年至今短短十几年里,微波促进有机反应中的研究已成为有机化学领域中的一个热点。大量的实验

研究表明,借助微波技术进行有机反应,反应速度较传统的加热方法快数十倍甚至上千倍,且具有操作简便、产率高及产品易纯化、安全卫生等特点,因此,微波有机反应发展迅速,已涉及有机化学的方方面面,在这里主要举一些近年来进展较大,研究较多的具有代表性的典型例子。

1.1 酯化反应

常规羧酸与醇的酯化反应速度通常很慢,但若采用微波辐射,反应速度明显加快。对羟基苯甲酸酯是国际上采用的安全有效的防腐剂之一,它可由对羟基苯甲酸与正丁醇在催化剂存在下酯化得到。常用的催化剂是硫酸,因硫酸腐蚀设备,其强的氧化性易造成产品色泽不好,李芳良^[7]选用价廉易得、性质稳定的 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作催化剂,在微波辐射条件下进行合成反应,反应时间仅为 18 min,而传统的加热回流方式,反应时间却要长达 7 h^[8]。李芳良等还对油酸正丁酯^[9]、柠檬酸三丁酯^[10]、乙酸正丁酯^[11] 等的微波辐射合成反应研究,均取得良好的实验效果,反应时间大大缩短。陈丽云等^[12]在微波辐射下合成油脂替代品——蔗糖多油酸酯。林中祥^[13]、报道微波辐射下松香与乙酸的快速酯化。苹果酯^[14]、乙酸薄荷酯^[15]、草

萜酯^[16]的微波辐射合成也已有报道

1.2 醚的合成反应

微波辐射醚合成反应的报道近几年偶有出现。β-萘乙醚(橙花素)为一种合成香料,广泛应用于肥皂和化妆品中。β-萘乙醚的常规合成方法耗时长,且所用的反应试剂具有强腐蚀性和剧毒等缺点,周广运等^[17]运用微波辐射技术,在 FeCl₃·6H₂O 催化下合成了β-萘乙醚,此反应可在十几分钟内完成,克服了常规方法的缺点,产率达 81%。林棋等^[18]也对β-萘乙醚的微波合成作了研究,只是所用的催化剂不同,后者所用的催化剂为 KF/Al₂O₃。β-萘甲醚的催化合成也有报道^[19]。丁金昌等^[20]用硫酐和卤代烷在微波辐射下简便、快速、有效地合成了芳香硫醚,辐射时间 2~12 min,产率达 70.1%~96.1%。高大彬^[21]在微波辐射下用氯化钾作催化剂,以 ESM-S 型分子筛为载体合成对硝基苯乙醚。范平等^[22]在常压下微波合成了正丁醚。

1.3 杂环化合物的合成

在传统的加热方式下,合成噻吩、喹啉、吡啶、吡咯等杂环化合物及其衍生物速度很慢,但在微波辐射下反应速度和收率等方面都得到大大提高。有关微波技术在有机杂环化合物合成研究中的应用,沙耀武作了综述^[23]。近年国内在微波有机杂环化合物合成方面的研究比较活跃,其中屠树江等所作的系列研究尤为突出,用微波先后合成了 4-胡椒基-2, 6-二甲基-3, 5-乙氧羰基-1, 4-二氢吡啶^[24]、2-氨基-7, 7-二甲基-3-乙氧羰基-4-(2-咪唑)基-5-氧化-5, 6, 7, 8-四氢-4H-苯并吡喃^[25]、2, 7, 7-三甲基-3-乙氧羰基-4-(3-硝基苯基)-5-氧代-1, 4, 5, 6, 7, 8-六氢喹啉^[26]、4-芳基-1, 4-二氢吡啶衍生物^[27]、吡喃和吡喃 [2, 3-c] 吡啶衍生物^[28]、4-芳基多氢喹啉衍生物^[29]、2, 6-二甲基-4-芳基-1, 4-二氢吡啶-3, 5-二甲酸乙酯^[30]、4-苯基-5-乙氧羰基-6-甲基-3, 4-二氢吡啶-2-酮^[31]、尼群地平^[32]、2-甲氧基-3-氰基-4-芳基吡啶和 2-氨基-4-芳基吡喃衍生物^[33]。胡希明等^[34]研究微波诱导下,吡咯和苯甲醛缩合关环生成四苯基吡啶(TPP)的合成反应规律,实验结果表明,微波作用的时间与强度、反应体系溶剂及催化剂的选择、反应试剂的组成及用量等均对四苯基吡啶的合成有较大的影响;微波对四苯基吡啶的合成存在非热效应,可提高反应试剂缩合关环形成四苯基吡啶的速率。夏敏等^[35]也研究了微波辐射下 2, 5-二取代-1, 3, 4-二唑衍生物的合成,在无溶剂条件下,反应时间 2~5 min。吴露玲^[36]、吴明书^[37]等对微波合成杂环化合物也进行了一些研究。

1.4 酶催化有机合成反应

随着对微波技术革新和酶催化技术研究的深入和学科交叉,发现用微波辐射加热代替传统的加热方式应用于酶催化有机反应,能加快反应速度,提高反应产率以及产物的选择性,有些甚至能改变产物的立体异构结构,于是人们将微波辐射技术与酶催化方法结合起来共同促进有机反应,从而产生一种全新的催化方法和合成工具:微波辐射酶耦合催化(MIECC)^[38]。MIECC 有机合成目前还是一个全新领域,在国外,目前尚处于起步阶段,所研究的反应类型还比较少。据文献 [38] 介绍,目前国外所研究的反应类型主要集中在酯化、葡萄糖苷烷基化、不对称合成等少数反应。国外研究结果表明, MIECC 不仅可以提高酶催化活性,加快酶催化反应速度,还可以提高或改变酶催化反应的立体选择性,提高反应的平衡产率。但目前在国内, MIECC 还未得到真正关注, MIECC 在有机合成方面的研究还极少见到报道。但基于 MIECC 的优越性,相信国内学者会逐渐关注 MIECC。

微波技术在有机化学的其它方面,如烷化反应、氧化反应、成环反应、缩合反应、重排反应、偶合反应等的应用研究情况文献 [39~42] 已有报道,这里不再复述。

2 微波技术在无机合成上的应用

微波技术在无机合成上的应用日臻繁荣,已应用于纳米材料、沸石分子筛的合成和修饰、陶瓷材料、金属化合物的燃烧合成等方面,尤其是具有重要应用价值的分子筛材料和纳米材料的微波合成研究更是活跃。戴长虹等^[43]以酚醛树脂、超细炭黑和超细 SiO₂ 为原料,用微波加热的方法合成 SiC 纳米微粉,用 X 射线衍射、分析电镜等手段对 SiC 微粉进行性能测定,比较并分析不同的炭源和温度对 SiC 微粉性能的影响。胡晓力等^[44]以不同类型的 TiO₂·C(炭黑)为原料,用微波在较低的温度下合成出纳米级 TiC,利用 X 射线衍射对合成的 TiC 进行物相分析及晶粒大小分析,并与常规合成的 TiC 进行比较,探讨工艺条件、原料种类对 TiC 的晶粒大小及其合成率的影响。陈晶等^[45]用微波法燃烧高岭土并合成 4A 沸石。与传统高温热处理法相比,微波法燃烧的高岭土的活化深度好,增白程度高,粒度细,能耗大为降低,显示出明显的优越性。张扬健等^[46,47]则在微波辐射下快速合成含 Mo、W 离子的 MCM-48 分子筛。田一岩等^[48]用微波辐射加热进行 La³⁺、Sm³⁺ 离子与 L 沸石分子筛的离子交换,制备稀土离子交换型分子筛催化剂。

La/L Sm/L 张迈生等更是对纳米材料和分子筛材料的微波合成进行了系列研究,发表了一系列的研究论文^[49~53]。

综观以上研究结果发现:在纳米材料和分子筛合成中引入微波技术,能起到减少反应时间,节约能源的效果,有些还能改进产物的性能

3 微波技术在分析化学上的应用

微波在化学上应用最广泛的领域是分析化学,除了微波吸收光谱分析、等离子体光谱分析外,还可应用于溶样、萃取、脱附、除湿、干燥、分离、富集、显色反应、形态分析和热雾化等^[54]。尤其微波溶样和微波萃取,近几年的研究比较多,据不完全统计,从1999~2002年,有关微波溶样的研究论文有57篇,微波萃取论文有51篇。

3.1 微波技术在样品消解中的应用

样品消解是样品分析,尤其是固体样品分析最耗时费力的工作。耗时费力的样品预处理已不能适应更快更新的现代分析方法和手段的要求。为了解决传统的样品预处理的费时费力问题,人们在样品消解中引入了微波技术,形成了微波溶样技术。微波溶样技术最突出的优点是速成度高、耗时少、温度不高、易于控制,现已应用于地质矿产^[55,56]、生物^[57~61]、化妆品^[62]、食品^[63~69]、环保^[70,71]和合成材料^[72]等的样品处理中。张萍^[56]采用微波消解和ICP-AES法,同时测定花岗石样品的铅、镉、铬、砷有害元素,该法准确、快速、简便,结果令人满意。李攻科等^[57]研究了利用微波能对样品进行加热,以 H_2SO_4 -甲苯-甲醇体系作衍生试剂,在消化的同时对血浆中的脂肪酸进行衍生化,然后用GC-MS法测定血浆中脂肪酸。对微波功率、微波加热时间、消解及衍生试剂等条件进行优化,测定结果较好。该法整个消化及衍生化过程只需2 min,与传统方法相比大大缩短了实验操作时间,特别适用于大量样品的测定。刘清^[62]将化妆品先微波消解后再分别采用原子吸收法、冷原子吸收法和二乙氨基二硫代甲酸银法测定其中的铅、汞、砷。该法前处理仅需10~20 min,快速准确灵敏,微波溶样适合在化妆品卫生检验中应用。李冬梅等^[67]应用微波溶样技术处理食品样品,然后用火焰原子吸收光谱法测定其中的Pb、Cu,用氢化物原子荧光光谱法测定As。本法简便、高效、消耗试剂少,空白值低、污染小,准确性高。加标回收率为91.20%~103.96%, $RSD < 3\%$ 。经用国家标准物质进行质控验证,结果令人满意。窦宪民等^[70]利用微波新技术,对放在密闭容器内的样品进行微波加热处理,能大大

加快其反应速度。实验测定了不同水样中的高锰酸盐指数,讨论了微波功率、微波时间、酸度等因素对分析结果的影响,并与标准方法进行对照,用F检验法及t检验法检验,没有明显差异,多次加标回收率为98.0%~103%, $RSD \leq 1.2\%$,结果令人满意。该法具有省时、省力、经济、不污染环境,便于普及推广,宜于批量分析等优点。

3.2 微波技术在萃取中的应用

微波萃取技术是20世纪80年代后期问世的一项新技术。该技术主要用于固体样品的萃取,将样品粉碎后加入溶剂,而后施加微波在常压、高压或流动条件下进行萃取,目前最常用的是高压微波萃取法^[54]。微波技术已用于土壤、沉积物等环境样品的预处理^[73,76]、土壤中有有机污染物的分析^[74,75]和动植物中有效成分^[77~84]及饲料中添加剂^[85]等的萃取中。邓宇等^[78]研究用微波辐射从番茄中提取番茄红色素的方法,考察提取温度、时间、料液比、浸取液等影响因素,确定了最佳的浸取工艺条件:在微波功率200 W,萃取时间80 s,番茄糊质量与溶剂体积比为0.5 g/ml条件下,能得到最好效果,与传统的浸取方法所用的时间(2~3 h)比,浸取时间大大缩短。郭振库等^[79]应用MSP-100D专用微波制样系统,通过正交实验设计考察微波提取的条件、溶剂选择、溶剂体积对样品质量比,高的溶剂压力、温度和微波辐射时间对中药金银花中有效成分绿原酸类化合物提取产率的影响。结果是确定35%乙醇作溶剂,溶剂倍量30,控制压力为0.10 MPa,加热时间1 min,70%微波功率(微波炉的最大功率850 W)为微波最佳提取条件。在微波帮助提取和超声波提取方法的最佳提取条件下,微波法的提取率和重复性好于超声波。微波法提取不仅所需时间短,而且提取率比超声波法高近两成。结论是微波帮助提取方法可用于中药有效成分的快速分析并对中药工业应用微波提取技术具有指导意义。陈翠莲等^[85]则以甲醇为溶剂,用微波成功地萃取了饲料添加剂中维生素A、D、E。与常规的搅拌萃取、超声波萃取方式比较,微波萃取具有速度快、萃取效率高等优点。

4 微波技术在高分子化学中的应用

微波在分子化学中的应用主要在于高分子合成^[86]、聚合^[87],天然高分子材料的改性^[88~92]及高分子材料的固化上。徐衡等^[86]以苯酚和甲醛为原料,在碱性条件下用微波加热法合成酚醛树脂,获得最佳反应条件为:苯酚与甲醛物质的量比为1:1.7,反应时间560~600 s, pH值控制在9左右,游离酚质量分数

低于 1%，实验方法简单，单体转化率高，反应基本完全。丁盈红等^[88]利用微波辐射，用过氧化氢作氧化剂，非均相降解高分子量壳聚糖，设计了正交试验法，得到最优化反应条件：5% 过氧化氢，5% 壳聚糖，微波辐射功率约 400 W，辐射 3 min，所得水溶性壳聚糖分子量为 $1. \times 10^4$ D 收率可达 60%。微波法制备低聚壳聚糖效果理想，可进一步扩展到壳聚糖的其它化学修饰。微波技术在原淀粉的改性、变性淀粉的合成中的应用也已有报道^[90-92]，夏立新等^[90]在微波辐射下快速的制备葡萄糖，在合适的反应时间内产物几乎全是葡萄糖，此实验为快速、高效制备葡萄糖提供了一条新途径。

5 展望

微波作为一种新型高效的加热方式，其在化学反应中所显示出的清洁、高效、低能耗、收率高及选择性好等优点，使其在化学中的应用遍及化学的各个分支，但微波化学毕竟是一门新兴的学科，其发展还处于初级阶段，有许多问题尚待进一步研究，比如：微波作用机理尚未明了，“非热效应”如何产生，微波如何改变反应的活化能，微波功率、微波宽度、脉冲频率如何影响反应等；另外，目前微波化学实验所用设备大多是改性的家用微波炉，这样的实验设备有许多局限性，因此，研制、开发、生产出适合于微波化学实验专用的设备，也是急需解决的问题之一。但是，随着研究的不断深入及微波化学实验专用设备的研制和开发，相信以上问题将逐一得到解决，微波技术在化学及化学相关领域将得到更广泛应用和更迅速发展。可以预料，微波技术在未来的化学各分支学科及化工医药领域将有着广阔的应用前景。

参考文献

- 1 金钦汉,戴树珊,黄卡玛.微波化学.北京:科学技术出版社,1999.4.
- 2 陆模文,胡文祥,恽榴红.第一届微波化学学术讨论会论文集.长春:中国电子学会微波分会,1996,54~56.
- 3 欧阳志强.微波辐射技术在化学中的应用.江西化工,2002,(4):23~27.
- 4 朱学文,廖列文,崔英德,等.微波在化学中的应用进展.精细化工,2001,(5):294~299.
- 5 杨伯伦,贺拥军.微波加热在化学反应中的应用进展.现代化工,2001,21(4):8~12.
- 6 金钦汉,戴树珊,黄卡玛.微波化学.北京:科学技术出版社,1999.118.
- 7 李芳良.对羟基苯甲酸丁酯的快速合成.广西化工,2002,31(2):13~15.

- 8 龙立平,钟桐生,文瑞明,等.硫酸氢钠催化合成对羟基苯甲酸丁酯.合成化学,2002,10(1):68~70.
- 9 李芳良,李月珍,韦汉昌.微波辐射油酸正丁酯合成条件的研究.广西科学,2002,9(4):273~275.
- 10 李芳良,韦群兰,郑小英.微波场中柠檬酸三丁酯的快速合成.广西民族学院学报(自然科学版),2002,(2):75~77.
- 11 李芳良,李月珍.微波辐射 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 催化合成乙酸正丁酯.广西科学,2002,9(1):43~45.
- 12 陈丽云,王秀芬,黄才欢,等.油脂替代品——蔗糖多油酸酯的合成(II)——微波合成蔗糖多油酸酯.中国油脂,2002,27(6):29~31.
- 13 林中祥.微波辐射下松香与乙酸的快速酯化反应.林产化学与工业,2002,(2):35~37.
- 14 刘晓庚,陈优生,陈梅梅,等.微波辐照相转移催化合成苹果酯.香料香精化妆品,2002,(5):18~21.
- 15 王志英,邵仕香,邢红菊.微波催化乙酸薄荷酯的研究.天津化工,2002,(4):6~7.
- 16 林棋.硫酸铁铵催化合草莓酯.福州师专学报,2000,20(6):63~64.
- 17 周广运,张晓辉,郭明.微波辐射氯化铁催化合成橙花素.化学世界,1998,39(10):524~525.
- 18 林棋,朱则善.微波辐射 $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化合成 β -萘乙醚.福建师范大学学报(自然科学版),2000,16(3):46~49.
- 19 张敏,袁先友,蒋小平.微波辐射磷酸钨催化合成 β -萘甲醚.石油化工,2003,32(2):139~141.
- 20 丁金昌,林海霞,潘跃晓,等.微波辐射下合成芳香硫醚.化学通报,2001,(7):454~455.
- 21 高大彬.对硝基苯乙醚的新合成方法.化学试剂,1998,20(1):56.
- 22 范平,崔瑾,葛春华,等.微波常压法合成正丁醚.辽宁大学学报,2002,29(1):62~63.
- 23 沙耀武,王宇,葛俊.微波促进的杂环化合物合成研究.有机化学,2001,21(2):102~115.
- 24 屠树江,缪春宝,高原,等.微波辐射下 4-胡椒基-2,6-二甲基-3,5-乙氧羰基-1,4-二氢吡啶的合成、芳构化及物理学的晶体温表结构.结构化学,2002,21(2):222~226.
- 25 屠树江,冯友建,刘晓红,等.微波辐射下 2-氨基-7,7-二甲基-3-乙氧羰基-4-(2-呋喃)基-5-氧化-5,6,7,8-四氢-4H-苯并吡啶的合成和晶体结构.结构化学,2002,21(1):96~98.
- 26 屠树江,于晨侠,刘晓红,等.微波辐射下 2,7,7-三甲基-3-乙氧羰基-4-(3-硝基苯基)-5-氧代-1,4,5,6,7,8-六氢喹啉的合成和晶体结构.结构化学,2002,21(1):99~102.
- 27 屠树江,高原,于晨侠,等.应用微波辐射技术一步合成 4-芳基-1,4-二氢吡啶衍生物.有机化学,2002,22(4):269~271.

- 28 周建峰,屠树江.微波辐射一步合成吡喃和吡喃 [2, 3-c] 吡啶衍生物.有机化学, 2001, 21(10): 742~ 754.
- 29 屠树江,周建峰.微波辐射一步合成 4芳基多氢喹啉衍生物.有机化学, 2001, 21(4): 313~ 316.
- 30 屠树江,冯建青,王海,等.2, 6-二甲基-4-芳基-1, 4-二氢吡啶-3, 5-二甲酸乙酯的合成和晶体结构.结构化学, 2001, 20(2): 131~ 133.
- 31 屠树江,王海,冯建青,等.微波辐射下 4-苯基-5-乙氧羰基-6-甲基-3, 4-二氢吡啶-2-酮的合成.结构化学, 2001, 20(1): 76~ 78.
- 32 屠树江,马恒俊,邓旭,等.应用微波辐射技术合成尼群地平.应用化学, 2001, 18(6): 507~ 508.
- 33 周建峰.微波辐射下一步合成 2-甲氧基-3-氰基-4-芳基吡啶和 2-氨基-4-芳基吡喃衍生物.化学试剂, 2002, 24(2): 72.
- 34 胡希明,梅治乾.四苯基吡啉的微波诱导合成研究.华南理工大学学报(自然科学版), 1999, 27(10): 11~ 15.
- 35 夏敏,程琼.微波促进 2, 5-二取代-1, 3, 4-二唑衍生物的合成.化学通报, 2002, (8): 554~ 556.
- 36 吴露玲,徐伟明.微波辐射下 3-取代-1(H)-嘧啶 [1, 2-a] 喹啉-1-酮的一步合成法.高等学校化学学报, 2000, 21(12): 1867~ 1869.
- 37 吴明书,张想竹.在微波作用、无催化剂的条件下合成 3-芳基亚甲基-1, 3-二氢-H-吡啶-2-酮类化合物.有机化学, 2002, 22(2): 149~ 151.
- 38 蔡汉成,方云,夏咏梅,等.一种新的催化方法:微波辐射酶耦合催化有机合成.有机化学, 2003, 23(3): 298~ 304.
- 39 罗军,蔡春,吕春绪.微波有机合成化学最新进展.合成化学, 2002, 10(1): 17~ 24.
- 40 张千弘.微波有机化学的进展.天津化工, 2000, (5): 7~ 8.
- 41 郭满栋,马淑娟,王晓华.微波在分析化学及有机合成中的应用.理化检验-化学分册, 2002, 38(3): 158~ 161.
- 42 王静,姜凤超.微波有机合成反应的新进展.有机化学, 2002, 22(3): 212~ 219.
- 43 戴长虹,杨静漪.微波法合成 SiC 纳米微粉.青岛化工学院学报, 1999, 20(1): 25~ 28, 43.
- 44 胡晓力,刘阳,尹红,等.微波合成 TiC 研究.中国陶瓷工业, 2002, 9(1): 12~ 15.
- 45 陈晶,孙德坤.微波法燃烧高岭土及合成洗涤剂 4A 沸石.无机化学学报, 2000, 16(5): 769~ 774.
- 46 张扬健,赵杉林,孙桂大,等. Mo-MCM-48 中孔分子筛微波辐射合成的研究.化学学报, 2001, 59(6): 820~ 825.
- 47 张扬健,赵杉林. W-MCM-48 孔分子筛的微波合成与表征.催化学报, 2000, 21(4): 345~ 349.
- 48 田一光,孙剑飞.微波加热离子交换制备 La, Sm/L 分子筛催化剂.沈阳化工学院学报, 2000, 14(1): 5~ 9.
- 49 张迈生,姚云峰. XRD 粉末衍射法研究全微波合成的 MCM-41 介孔分子筛.无机化学学报, 2000, 16(1): 119~ 122.
- 50 张迈生,严纯华.微波合成条件下 Sm^{3+} 对 CaS:Eu^{3+} 红色发光的增强.材料导报, 2001, 15(2): 70~ 72.
- 51 张迈生,李君君,严纯华,等.微波场作用下 CaS:Eu^{2+} 的快速合成及其荧光光谱特性.光谱学和光谱分析, 2001, 21(3): 304~ 307.
- 52 张迈生,严纯华.微波场作用下球形亚超细 CaS:Mn^{2+} 、 Eu^{3+} 的快速合成.无机材料学报, 2000, 15(5): 791~ 796.
- 53 张迈生,王立格.微波快速合成硫化镉铜铋磷光体及 Bi^{3+} 对 Cu^{2+} 的敏化发光.功能材料和器件学报, 2000, 6(2): 95~ 100.
- 54 大学化学编辑部.今日化学.北京:高等学校出版社, 2001. 301~ 305.
- 55 张富平.微波溶样示波极谱法测定地质样品中的硒.西北铀矿地质, 2001, 27(1): 28~ 32.
- 56 张萍.微波消解 ICP-AES 法同时测定花岗岩中铜、镉、铬和砷.光谱实验室, 2002, 19(3): 338~ 340.
- 57 李攻科,何小青.微波消解同时衍生化 GC-MS 法测定血浆中脂肪酸的研究.分析测试学报, 2000, 19(1): 16~ 18.
- 58 刘明,刘虎生.微波溶样 ICP-AES 法测定小麦的粒、茎、穗和叶中草药 5 种痕量稀土元素.质谱学报, 1998, 19(3): 1~ 5.
- 59 刘传斌,鲁济清.微波能用于酵母中海藻糖高效液相色谱分析样品制备的研究.分析化学, 1999, 27(1): 24~ 28.
- 60 钟爱国.微波制样快速光谱法测定发芽麦粒中麦芽糖.光谱实验室, 2001, 18(5): 599~ 600.
- 61 杨俊,姜绍通,张悠金,等.微波溶样流动注射浊度法测定烟草中的钾.仪器仪表和分析监测, 2002, (2): 32~ 33.
- 62 刘清.微波溶样用于化妆品中铅、汞、砷的测定.甘肃中医学院学报, 1999, 16(1): 54~ 56.
- 63 谢华林.微波消解电感耦合等离子体发射光谱法同时测定水产品中铅、镉、铬、汞、砷、硒有害元素的研究.食品科学, 2002, 23(2): 108~ 110.
- 64 刘建平,易新萍,马健,等.微波溶样 ASS 法测定新疆杏脯中的微量元素.新疆大学学报(自然科学版), 2002, 19(1): 75~ 77.
- 65 孙玉岭,薛维政,郜兵.微波溶样 ICP-MS 测定海产品中元素方法研究.中国卫生检验杂志, 2001, 11(6): 656~ 657.
- 66 张学富. MD-FI-HG-ASS 测定牛奶中硒.肉品卫生, 2001, (11): 21~ 23.
- 67 李冬梅,郑丽红.微波消解 ASS, AFS 测定食品中的 Pb、As、Cu.光谱仪器与分析, 2001, (3): 28~ 30.
- 68 韩华云,杜斌.微波溶样——石墨炉原子吸收法测定鸡蛋中的铬.食品科学, 2001, 22(8): 72~ 74.
- 69 孙汉文,李璐铭.用密封微波溶样导数火焰原子吸收法测定鱼中的锌和铜.河北大学学报(自然科学版), 1999, 19

- (1): 28~ 31.
- 70 窦宪民,高 岐.环境水样中高锰酸盐指数的微波消解测定法.农业环境与发展,2002,19(2): 41~ 42.
- 71 高 岐,李玉华,张泽志,等.微波加热分光光度法在磷酸根含量中的应用.河南农业大学学报,2002,36(2): 195~ 198.
- 72 陈迎霞.微波溶样 ICP-AES测定催化裂化催化剂中多种元素含量.光谱仪器与分析,2001,(4): 7~ 9.
- 73 但德忠,罗方若.土壤及沉积物样品预处理的新技术:微波萃取法.矿物岩石,2000,20(2): 91~ 95.
- 74 周宁孙,林荣儿.微波萃取技术在分析土壤中有机污染物的应用.干旱环境监测,1999,13(2): 90~ 94.
- 75 熊国华,梁今明.微波萃取土壤中 PAHs的研究.高等学校化学学报,1998,19(10): 1560~ 1565.
- 76 胡冠九,徐明华.微波萃取在环境有机样品分析中的应用.江苏环境科技,1997,10(1): 31~ 33,36.
- 77 陈 猛,袁东星.微波法萃取辣椒中辣椒素的研究.食品科学,1999,20(10): 25~ 27.
- 78 邓 宇,张卫强.番茄红色素的提取方法的研究.现代化工,2002,22(2): 25~ 28.
- 79 郭振库,金钦汉,范国强,等.微波帮助提取中药金银花中有效成分的研究.中国中药杂志,2002,27(3): 189~ 192.
- 80 王平艳,黄若华.微波萃取葵花籽油的研究.中国油脂,2000,25(6): 207~ 208.
- 81 陈 斌,南庆贤,吕 玲,等.微波萃取葛根总异黄酮的工艺研究.农业工程学报,2001,17(6): 123~ 126.
- 82 韩 伟,郝金玉,薛伯勇,等.微波辅助提取青蒿素的研究.中成药,2002,24(2): 83~ 86.
- 83 欧光南.微波萃取鳕鱼油的研究.集美大学学报(自然科学版),2001,6(3): 210~ 213.
- 84 鲁建江,王 莉,陈宏伟,等.微波法提取红花中的挥发油.新疆中医药,2002,20(3): 13.
- 85 陈翠莲,袁东星.预混合饲料中维生素 A D E的微波萃取法.分析科学学报,1999,15(1): 36~ 38.
- 86 徐 衡,沈良骏,徐 文,等.微波辐射合成酚醛树脂.石油化工,2002,31(3): 191~ 193.
- 87 包建军,张爱民.甲基丙烯酸甲酯的微波聚合特性和产物结构.高分子材料科学和工程,2002,18(2): 78~ 81,85.
- 88 丁盈红,李若琦,伍锷贤,等.微波辐射快速制备水溶性壳聚糖.中国生化药物杂志,2002,23(3): 132~ 133.
- 89 张立彦,曾庆孝,林 珣,等.微波对甲壳素脱乙酰反应的影响.食品和生物技术,2002,21(1): 15~ 19.
- 90 夏立新,李坤兰,曹国英,等.微波辐射技术在淀粉水解制葡萄糖反应中的研究.化学世界,2000,(7): 352~ 355.
- 91 刘仲栋.微波条件下小麦羟甲基淀粉的制备及结构分析研究.化学反应工程与工艺,1998,14(3): 244~ 250.
- 92 张宏梅,陈 玲,李 琳.微波在淀粉改性中的应用.现代化工,2001,21(5): 60~ 62.

(责任编辑: 邓大玉)

我国科学家合成新型稳定小富勒烯

中国科学院院士、厦门大学教授郑兰荪领导和组织厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室的科研人员,采用在生成富勒烯的过程中引入氯原子的方式,第一次将活泼的 C_{50} 用氯原子稳定下来.生成的新型富勒烯 $C_{50}Cl_{10}$ 具有极高的稳定性,可以方便地进行分离、纯化和结构表征.

富勒烯是由若干个六元环和 12 个五元环组成的笼状的全碳分子,其中的 C_{60} 具有足球形的完美的对称结构,它们是原子团簇科学研究的结果. Smalley Kroto和 Curl因合成和发现富勒烯获得 1996年诺贝尔化学奖. 1990年 Kraschmer Huffman等合成并分离出克量级的 C_{60} ,由此确定了它的结构.此后 10年, C_{60} 一直是科学界的“明星分子”.自它之后,科学界相继合成并分离出多种更大的富勒烯分子如 C_{70} C_{84} ,也由此表征了结构.然而,比 C_{60} 小的富勒烯分子却迟迟未能明确无误地合成与表征,这是由于比 C_{60} 小的富勒烯必然含有相邻的五元环,十分活泼而不稳定.

自 20世纪 80年代开始,郑兰荪教授领导的原子团簇科学教研组就已经开始了相关研究.他和黄荣彬教授研制了多台原位产生和研究原子团簇的大型仪器,带动了国内该领域研究的开展.进入 20世纪 90年代中期,他们又开始了新型团簇的宏观量制备,建立了液相电弧、辉光放电、微波等离子体合成方法,合成、分离并结构表征了 $C_{20}Cl_{10}$ 等一系列氯代碳簇.正是在此基础上,研究人员最终合成并分离出稳定的 C_{50} .于是,世界各国许多科学家都致力于寻找的稳定的 C_{50} ,现在被我国科学家取得了.可以说,在寻找稳定的 C_{50} 的竞争中,中国科学家赢得了胜利.

专家认为,此项成果有可能开辟新的研究领域,掀起新一轮富勒烯研究热潮

(据《科学时报》)