



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA  
UNIDAD ZACATENCO**



**SECCION DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

**Contribución de las microondas en el desarrollo de la química verde, su descripción y aportación en procesos ambientalmente benignos**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA  
AMBIENTAL.**

**P R E S E N T A**

**IQI JESÚS MORALES INFANTE**

**DIRECTOR DE TESIS: DR. JORGE MELENDEZ ESTRADA**

**DIRECTOR DE TESIS: DR. ELOY VAZQUEZ LABASTIDA**

México, D.F.

Junio 2010



SIP-14-BIS

# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

## ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México D. F., siendo las 18:00 horas del día 24 del mes de junio del 2010 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de E.S.I.A.-U.Z. para examinar la tesis titulada:  
Contribución de las microondas en el desarrollo de la química verde, su descripción y aportación en procesos ambientalmente benignos.

Presentada por el alumno:

<u>Morales</u> Apellido paterno	<u>Infante</u> Apellido materno	<u>Jesús</u> Nombre(s)							
		Con registro: <table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 2px 5px;">B</td> <td style="padding: 2px 5px;">0</td> <td style="padding: 2px 5px;">6</td> <td style="padding: 2px 5px;">1</td> <td style="padding: 2px 5px;">4</td> <td style="padding: 2px 5px;">5</td> <td style="padding: 2px 5px;">0</td> </tr> </table>	B	0	6	1	4	5	0
B	0	6	1	4	5	0			

aspirante de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

### LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

\_\_\_\_\_  
Dr. Jorge Meléndez Estrada

\_\_\_\_\_  
Dr. Eloy Vázquez Labastida

\_\_\_\_\_  
M. en I. Felipe López Sánchez

\_\_\_\_\_  
M. en C. Ricardo Contreras Contreras

\_\_\_\_\_  
M. en C. Javier Ayala Moreno

**PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES**

\_\_\_\_\_  
M. en C. Pino Durán Escamilla





INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL  
SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA DE CESION DE DERECHOS

En la Cd. de México el día 24 de junio de año 2010 el que suscribe Jesús Morales Infante, alumno del programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental con número de registro B-061450, adscrito a la Sección de Estudios y Posgrado e Investigación, Unidad Zacatenco, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección del Dr. Jorge Meléndez Estrada.

Cede los derechos del trabajo titulado "Contribución de las microondas en el desarrollo de la química verde, su descripción y aportación en procesos ambientalmente benignos", al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben de reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo, es con el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección: jes\_10esime@yahoo.com.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

  
\_\_\_\_\_  
Jesús Morales Infante

## **AGRADECIMIENTOS**

---

### **A DIOS**

Por darme la oportunidad de vivir en este espacio y tiempo, yo se que siempre estas a mi lado; al Divino Rostro que siempre me ayuda en todo momento ¡¡Gracias!!.

### **AL INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL**

Por ser una Institución de gran prestigio a Nivel Nacional e Internacional, por estar siempre a la vanguardia en Ciencia y Tecnología, "la Técnica al Servicio de la Patria".

### **A LA ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA Y ARQUITECTURA**

Por darme la oportunidad de obtener mi Maestría.

### **AL DR. JORGE MELENDEZ ESTRADA**

Por sus valiosas aportaciones acertadas, por su gran experiencia como Profesor, para que se culminara esta tesis.

### **AL DR. ELOY VAZQUEZ LABASTIDA**

Por ser una persona humanitaria y admirable que brinda sus consejos tan sabios que me ayudaron a seguir una trayectoria como profesionista de éxito, por brindarme su confianza y amistad, obsequiándome éste regalo que lo conservaré para siempre..... (Gracias Estrellito).

### **AL M. EN I. FELIPE LÓPEZ SANCHEZ**

Gracias por sus aportaciones valiosas para que este trabajo se culminara, por ser un profesor excelente con gran criterio profesional y ambientalista.

### **AL M. EN C. RICARDO CONTRERAS CONTRERAS**

Por sus valiosas aportaciones acertadas y sus valiosos consejos profesionales.

### **AL M. EN C. JAVIER AVILA MORENO**

Gracias por sus valiosas aportaciones, por ser un profesor de tan amplio criterio ambiental.

### **AL M. EN C. ALVARO DE JESUS CRUZ**

Por brindarme siempre el apoyo en esta tesis, por tu valiosa experiencia en términos de percepción ¡¡Gracias Amigo!!.

### **A MIS PADRES**

Gracias por brindarme la vida y a sus consejos tan valiosos que se cumplen y se aplican en toda la vida.

### **A MI ESPOSA: MARIA DEL PILAR DIANA ANGELES TREJO**

Por el apoyo que me brindaste, Corazón por tenerme paciencia yo se que siempre estarás a mi lado.

### **A MI HIJO: ERIC TADEO MORALES ANGELES**

Con gran cariño espero que seas una persona con gran talento, que sigas una trayectoria exitosa y que tengas prosperidad en la vida.

### **A MIS HERMANOS**

Por todos los apoyos incondicionales que me brindaron para la culminación de esta tesis.

**ESTE TRABAJO DE TESIS FUE REALIZADO EN LA ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA Y ARQUITECTURA ESIA ZATENCO Y EN EL LABORATORIO DE QUIMICA ORGANICA, ESIQIE Z-6325 DE LA ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS DEL INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL, BAJO LA DIRECCION DEL Dr. JORGE MELENDEZ ESTRADA Y LA DIRECCION EXTERNA DEL Dr. ELOY VAZQUEZ LABASTIDA.**

## INDICE GENERAL

RESUMEN		I
ABSTRAC		II
CAPITULO 1	INTRODUCCION	
➤	1.1 Generalidades.....	1
➤	1.2 Justificación.....	3
➤	1.3 Objetivo General.....	3
➤	1.3.1 Objetivos Específicos.....	3
➤	1.3.2 Hipótesis.....	3
➤	1.4 El Espectro Electromagnético.....	4
CAPITULO 2	ANTECEDENTES DE LA MICROONDAS	
➤	2.1 Origen de los Efectos de la Microondas.....	6
➤	2.2 Efectos Específicos de las Microondas.....	7
➤	2.3 Efectos del Medio de Reacción.....	10
CAPITULO 3	CONTRIBUCION DE LAS MICROONDAS EN EL MECANISMOS DE RACCION	
➤	3.1 Química Verde.....	15
➤	3.2 Método Tradicional de Friedel & Crafts.....	17
➤	3.3 Método Modificado de Friedel & Crafts.....	18
➤	3.4 Reacciones con Estado de Transición Isopolar.....	21
CAPITULO 4	DESCRIPCIÓN DE REACCIONES BIMOLECULARES	
➤	4.1 Reacciones Aniónicas.....	26
➤	4.2 Efectos Sobres la Selectividad.....	27
➤	4.3 Reacciones Bimoleculares con Reactivos Neutros.....	28
CAPITULO 5	DESARROLLO DE REACCIONES SN2 CON MICROONDAS	
➤	5.1 Substitución Aromática Nucleofílica.....	37
➤	5.2 Reacciones Aniónicas con un Reactivo Cargado.....	40
➤	5.3 Reacciones Aniónicas SN2 que Involucran Aniones con Carga Deslocalizada.....	46
CAPITULO 6	EFFECTOS DE LAS MICROONDAS SOBRE LA SELECTIVIDAD EN PROCESOS AMBIENTALMENTE BENIGNOS	
➤	6.1 Bencilación de la 2-Piridina.....	58
➤	6.2 Cicloadición a Fulereo C70.....	60
GLOSARIO	.....	63
CONCLUSIONES	.....	65
RECOMENDACIONES	.....	66
BIBLIOGRAFÍA	.....	67

## Resumen

Las microondas como medio de energizar reacciones químicas ha tenido una gran aceptación por parte de muchos grupos científicos en todo el mundo. En nuestra escuela el grupo liderado por el Dr. Eloy Vázquez Labastida ha venido trabajando en los últimos 6 años con excelentes resultados. Por los que en este trabajo se resume y analizan muchos de los datos científicos que han llevado a esta tecnología a los niveles que tiene el ambiente, se destacan los avances más importantes, enfocando el trabajo en el sentido de conocer y analizar la convergencia entre esta técnica y las nuevas tecnologías.

El horno de microondas doméstico es una invención coincidental, como muchas de las que han aparecido a lo largo de la historia del hombre. Quien iba a pensar que el hecho acontecido a Percy Spencer quien trabajaba para una empresa fabricante de radares durante la 2ª guerra mundial, le proporcionaría la información que le llevaría al desarrollo de este tipo de instrumentación cuando él advirtió del calor generado en una antena de radar. En 1947 apareció la primera unidad comercial en el mercado para la transformación de alimentos. El primer horno de microondas casero del que se tiene conocimiento fue presentado por la vieja empresa norteamericana de electrodomésticos Tappan-IEM en el año de 1955. Actualmente la venta de hornos caseros económicos y su uso representan un mercado anual multi-millonario, sin embargo no debemos confundir estos artículos con la nueva generación de empresas dedicadas a la fabricación de equipos específicos para investigación donde la temperatura y la presión pueden ser perfectamente controladas.

Numerosas aplicaciones empleando las microondas como medio energizante han aparecido en las dos últimas décadas principalmente para el secado de diferentes tipos de materiales (hules, tabaco, cuero, azúcar, café, granos, etc.), en procesos y tratamiento de elastómeros, vulcanización, extracción, polimerización, síntesis de fármacos y materias primas, además de su amplia aceptación en la industria alimenticia y de proceso.

El campo de la química orgánica asistida con microondas, es por lo tanto una técnica prácticamente joven. Las dos primeras publicaciones, consideradas pioneras del campo aparecieron en 1986 y son atribuidas a los investigadores R. Gedye y R. J. Giguere. Estos autores describieron que varias reacciones en la química orgánica que requerían de mucho tiempo bajo calentamiento tradicional (mecheros, baños de aceite, mantas de calentamiento, etc....) eran concluidas en tiempos muy cortos empleando microondas (MW), como medio de calentamiento en solo unos cuantos minutos y aun segundos, cuando estaban colocados en recipientes cerrados (vidrio, cuarzo o Teflón) en hornos domésticos. Si la viabilidad del procedimiento era evidente, algunas explosiones causadas por el rápido desarrollo de altas presiones generadas dentro de los sistemas de reacción se manifestaron, por lo que fueron el principal objetivo de las primeras experiencias reportadas en la literatura científica por múltiples autores.

Las primeras experiencias reportadas estuvieron dirigidas a la prevención de dichas desventajas y se buscaron técnicas más seguras empleando así equipos de reacción más seguros con dispositivos abiertos, empleando disolventes, hasta llegar a las nuevas opciones de reacciones sin disolvente o en soportes inertes llevando la técnica hacia el área de la denominada **“Química Verde”**. Este procedimiento ha mostrado interés en reacciones libres de disolvente, es una técnica más económica de rápida aceleración en la velocidad de la reacción y sin la generación de reacciones secundarias o basura contaminante.

El objetivo de este trabajo es centrarse en los diversos campos del uso de esta nueva tecnología y en los principales campos de la síntesis orgánica, tratando de interpretar mediante el análisis de los trabajos que han aparecido, aclarar no solo el fenómeno térmico del proceso, sino también, como son afectadas la velocidad y la energía de la reacción.

## ABSTRACT

The microwaves like way of energizing chemical reactions it has had a great acceptance on the part of very much scientific groups in the whole world. In our school the group led by the Dr. Eloy Vazquez Labastida has come being employed in the last 6 years at this area with excellent results. For those who in this work are summarized and they analyze many of the scientific information that have led to this technology to the levels that the environment has, the most important advances are outlined, focusing the work in the sense of knowing and analyzing the convergence between this tannic and the new technology.

The oven of domestic microwave is an invention coincidental, as many of that they have appeared along the history of the man. The one who was going to think that the fact happened to Percy Spencer who was working for a manufacturing plant of radars during 2<sup>a</sup> world war, would provide to him the information that would take him to the development of this type of instrumentation when he noticed of the heat build-up in an antenna of radar. In 1947 the first commercial unit appeared on the market for the food transformation. The first oven of domestic microwave of which knowledge is had was presented by the old north American company of domestic appliances Tappan-LEM in the year of 1955. Nowadays the sale of domestic economic ovens and his use they represent an annual multimillionaire market, nevertheless we must not confuse these articles with the new generation of companies dedicated to the manufacture of specific equipments for investigation where the temperature and the pressure can be perfectly controlled.

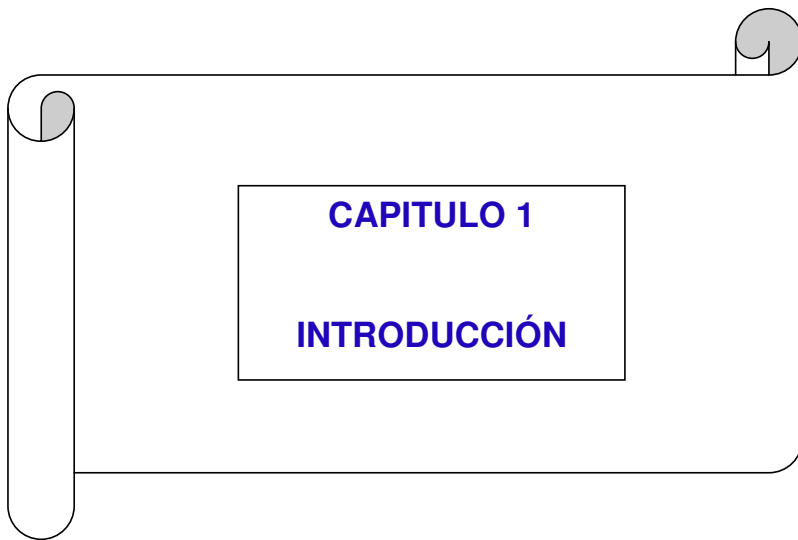
Numerous applications using the microwaves as way energizante they have appeared in last two decades principally for the dried one of different types of materials (rubbers, tobacco, leather, sugar, coffee, grains, etc ...), in processes and treatment of elastomers, vulcanization, extraction, polymerization, synthesis of medicaments and raw materials, besides his wide acceptance in the food processing industry and of process. The field of the organic chemistry represented with microwave, it is therefore a technology practically young woman. The first two publications, considered pioneers of the field appeared in 1986 and they are attributed to the investigators R. Gedye and R. J. Giguere. These authors described that several reactions in the organic chemistry that they were needing of a lot of time under traditional warming (burners, baths of oil, blankets of warming, etc. ...) they were concluded in very short times using microwave (MW), as way of warming in only a few minutes and even seconds, when they were placed in closed containers (glass, quartz or teflón) in domestic ovens.

If the viability of the procedure was evident, some explosions caused by the rapid development of discharges pressures generated inside the systems of reaction demonstrated, for what they were the principal aim of the first experiences brought in the scientific literature for multiple authors.

The first brought experiences were directed the prevention of the above mentioned disadvantages and surer technologies were looked using equipments like that of reaction more sure with opened devices, using solvents, up to coming to the new options of reactions without solvent or in inert supports taking the technology towards the area of the called " Green Chemistry ". This procedure has showed interest in free reactions of solvent, is a more economic technology of rapid acceleration in the speed of the reaction and without the generation of secondary reactions or pollutant garbage.

The aim of this work is to centre on the diverse fields of the use of this new technology and on the principal fields of the organic synthesis, trying to interpret by means of the analysis of the works that have appeared, to clarify not only the thermal phenomenon of the process, but also, since there are affected the speed and the energy of the reaction.





**Eliminado:** ¶

Metodología de la experimentación ¶

Una reacción de estas características de modo general se realiza de acuerdo al siguiente procedimiento:¶  
En un matraz de fondo redondo de 100 ml de capacidad se colocan ¶

**Eliminado:** ¶

**Eliminado:** ¶

## 1.1 Generalidades

De acuerdo con el famoso diccionario de química de N. Macquer editado en 1775, en el que se mencionaba que "Todas las operaciones de la química podían ser reducidas a la descomposición y a la combinación; por lo tanto, el fuego aparece como agente universal tanto en la química como en la naturaleza" calentando estimulamos las reacciones químicas que proceden lentamente bajo condiciones ambientales, aunque se han utilizado varias técnicas para lograr un rápido desarrollo, ejemplos son las técnicas; fotoquímicas, ultrasónicas, de alta presión y plasma. En este trabajo como en otros desarrollados dentro de las investigaciones realizadas por el grupo de trabajo del Dr. Eloy Vázquez Labastida, en el laboratorio de síntesis orgánica, describiremos resultados experimentales y observaciones obtenidas con la ayuda del calentamiento con MW. El calentamiento con microondas o calentamiento dieléctrico, es una alternativa al calentamiento inductivo convencional, característica de algunos productos (líquidos y sólidos) para transformar energía electromagnética en calor. Esta forma de calentamiento por conversión de la energía "in situ" es muy atractivo para aplicaciones en química orgánica, síntesis de fármacos y procesos de diferentes materiales. Como lo describe la figura No.1.

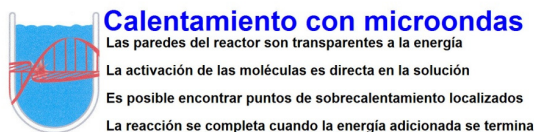
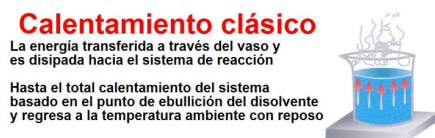


Figura No.1 efecto de calentamiento con microondas y calentamiento clásico

El efecto de la temperatura sobre la velocidad de la reacción es bien conocido y fácil de expresar, el problema se vuelve diferente para la interpretación de los efectos de las ondas electromagnéticas. ¿Qué puede uno esperar de la acción en la orientación de los campos electromagnéticos a niveles moleculares? ¿Pueden los campos electromagnéticos incrementar o modificar las colisiones entre los reactivos? Todas estas y otras muchas preguntas son planteadas diariamente con el uso de la energía generada por las microondas en la química.

El primer anuncio que se conoce de un horno de microondas fue probablemente un artículo acerca de un compartimiento desarrollado para su uso en una línea aérea. Este dispositivo, podía calentar y cocer al horno galletas en 29 s, cocinar hamburguesas en 35 s y salchichas de Francfort a la parrilla en 10 s. el primer horno de microondas comercial fue desarrollado como lo mencionamos anteriormente por P. Spencer, en una compañía llamada Raytheon, en 1952. Hay una leyenda que P. Spencer, estudió las fuentes de alta potencia de las microondas para usos en radares, observó como una barra de chocolate se derretía dentro de su bolsillo. Otra historia dice que Spencer comía algo de maíz que estalló en su bolsillo mientras él estaba parado junto a una fuente viva de microondas. Esta idea llevo al completo desarrollo del horno de microondas en el año de 1961 y a la generación de un gran mercado de masas. El uso extensivo a nivel doméstico de hornos de microonda sucedió durante las décadas de los años 70 y 80's como un resultado de la transferencia de tecnología Japonesa y de la comercialización global. Curiosamente, las primeras aplicaciones industriales fueron realizadas con hornos domésticos. Gedye y Bray, 1986.

Con formato: Fuente: 10 pto

Con formato: Fuente: 10 pto

Eliminado: Vazquez

Con formato: Fuente: 10 pto

Con formato: Fuente: 10 pto

Con formato: Fuente: 10 pto

Con formato: Fuente: 10 pto

Con formato: Fuente: 10 pto

Con formato: Fuente: 10 pto

Con formato: Fuente: 10 pto

Con formato: Fuente: 10 pto

Con formato: Fuente: 10 pto, Sin Negrita

Con formato: Fuente: 10 pto, Sin Negrita

Con formato: Fuente: 10 pto

Con formato: Fuente: 10 pto

Con formato: Fuente: 10 pto

Con formato: Fuente: 6 pto

Con formato: Fuente: 10 pto

Con formato: Fuente: 10 pto

Con formato: Fuente: 10 pto

Con formato: Fuente: 10 pto

Con formato: Fuente: 10 pto

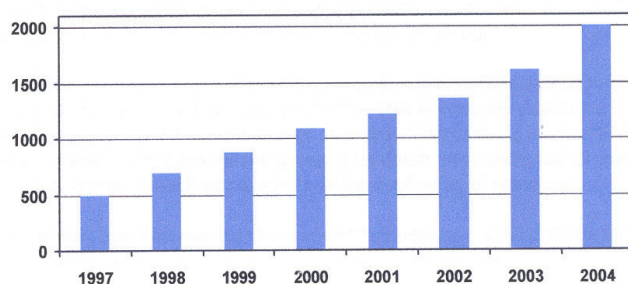
Con formato: Fuente: 10 pto

Con formato: Fuente: 10 pto, Sin Negrita

Con formato: Fuente: 6 pto

Originalmente, las microondas desempeñaron un papel importante durante la 2ª guerra mundial, especialmente en las batallas que se llevaron a cabo en la Gran Bretaña en las cuales, gracias al radar, los aeroplanos ingleses ganaron a pesar de ser excedidos en número de tres a uno por el ejército Alemán. El primer generador de energía de microondas para radar, llamado magnetrón, fue diseñado por Randall y Booth en la universidad de Birmingham durante los años 40's. Posteriormente se fabricaron en grande en los EUA, por empresas como Raytheon. La activación con microondas (MW) como fuente de energía no convencional se ha convertido en un método tecnológico muy popular y útil en química orgánica, como lo deja ver la revisión que apareció publicada en el año 2001 realizada por Lidström. Donde el número anual de publicaciones sobre la aplicación en química orgánica asistida o apoyada con microondas está creciendo rápidamente con miles de publicaciones anuales desde la aparición de los primeros trabajos de Gedye y Giguere en el año de 1986, la figura No.2 nos muestra un gráfico de los trabajos anuales que sobre éste tema han aparecido. Información ya actualizada del año 1997 y hasta el año 2004. Gedye y Bray 1986, Varma, 1999.

Con formato: Fuente: 10 pto



Con formato: Fuente: 10 pto

Con formato: Fuente: 10 pto

Con formato: Fuente: 10 pto, Sin Negrita

Figura No. 2 publicaciones científicas con síntesis orgánicas apoyadas con microondas

La mayoría de estas publicaciones describen aceleraciones importantes de una amplia gama de reacciones orgánicas especialmente cuando éstas se realizan bajo condiciones sin disolvente. La combinación de las condiciones de reacción y la radiación con microondas sin disolvente conduce a grandes reducciones en los tiempos de reacción, al incremento de la producción y a veces a una buena selectividad, con varias ventajas de un acercamiento eco-amigable, colocando a este tipo de procesos dentro de la llamada "**Química Verde**". Muchos de estos informes, sin embargo, se basan en comparaciones inexactas o injustificadas con las condiciones clásicas que no permiten llegar a conclusiones claras sobre los efectos de las microondas. Por esta razón, son muchas las contradicciones y las evidentes controversias que han aparecido en la literatura. Para tratar de racionalizar todos estos resultados es necesario proponer una interpretación plausible de los efectos basados en datos exactos y confiables resultado de las comparaciones convincentes de reacciones realizadas bajo condiciones similares (medio de reacción, temperatura, tiempo, presión, etc.) entre la radiación con microondas y el calentamiento convencional. Kabza et al., 2000. Curent et al., 1992.

Un reactor mono-modal de microondas debe ser preferencialmente utilizado, porque éste permite enfocar las ondas sobre el medio de reacción (homogeneidad confiable del campo eléctrico) y el control exacto de la temperatura (por medio de fibra óptica o detección infrarroja) de una manera directa sobre el medio de reacción. Esto permite utilizar ambos tipos de activación con aumentos similares del perfil de temperatura. En base a estas comparaciones se podrá llegar, de ser posible, a hacer un juicio correcto sobre la conveniencia, o forma adecuada de energía que se le deberá suministrar a una reacción química y de cuales serán sus condiciones experimentales ideales. Goncalo et al., 1999., Westaway y Gedye, 1995. Vázquez et al., 2005.

## 1.2 Justificación

La contaminación es una problemática que existe en la mayor parte de nuestro planeta; aunque en tiempos remotos siempre ha existido y desde el siglo pasado se incrementa de manera desmedida debido a la elaboración de todos los productos y necesidades que utiliza el ser humano, principalmente estos contaminantes han sido generados por la industria al seguir utilizando síntesis, procesos, infraestructura y metodologías que en la actualidad resultan ser obsoletas y se requiere de nuevas tecnologías más limpias y apropiadas en la mayoría de los casos.

Estos contaminantes principalmente se encuentran con mayor frecuencia en el aire, agua y suelo, ya que no se tiene conciencia en el desalojo y tratamiento para disminuir los efluentes y contaminantes dañinos nocivos y peligrosos que impactan directamente a nuestro medio ambiente, es por ello que en este trabajo se propone una alternativa de mejorar a esta problemática utilizando como medio de energía a las microondas desarrollando nuevos procesos y síntesis dando como resultado el inicio de una nueva cultura o filosofía, QUÍMICA VERDE, que contribuye de manera importante en la disminución de todos estos contaminantes simplificando de manera importante y relevante en tiempo, rendimiento, eficiencia, omitiendo la utilización de combustibles fósiles como medio de energía y calentamiento, mejorando en su mayoría los procesos y síntesis que se conocen en la actualidad.

## 1.3 Objetivo General

Este trabajo es una opción y solución a la problemática actual que se tiene como consecuencia de la quema de combustibles fósiles en el calentamiento por conducción y convección, energía utilizada en la mayoría de los procesos y síntesis a nivel laboratorio e industrial, evitando las descargas y contaminantes hacia los efluentes, cuerpos de agua, aire y suelo. Generando tecnologías más limpias que aportan a la filosofía (Química Verde).

### 1.3.1 Objetivos Particulares

- Proponer técnicas alternativas basadas en la utilización de microondas para evaluar la posibilidad de tomarlas en cuenta como medio de reacción energizante, con diversos materiales que eviten la generación de subproductos, desechos tóxicos y corrosivos, que dañan nuestro ecosistema.
- Sintetizar diferentes materiales orgánicos que son utilizados en la industria y explicar como se desarrollan los mecanismos de reacción, con ayuda de las microondas para el desarrollo de la química verde.
- Modificar los procesos y operaciones que actualmente son utilizados en la elaboración de las síntesis orgánicas con el propósito de cuidar y conservar el medio ambiente.

### 1.3.2 Hipótesis

La combinación de las condiciones de reacción y la radiación con microondas, con catalizadores conduce a grandes reducciones en tiempos de reacción, aumentos en el rendimiento, eliminación de subproductos y una buena selectividad, surgen varias ventajas da un acercamiento eco-amistoso, colocando a este tipo de procesos dentro de la llamada "Química Verde".

Eliminado: l

Con formato ... [1]

Con formato ... [2]

Eliminado: La problemática que

Con formato ... [3]

Eliminado: hoy en día de la ... [4]

Con formato ... [5]

Eliminado: del

Con formato ... [6]

Eliminado: del ...gua y del ...ue ... [7]

Con formato ... [12]

Eliminado: subproductos,

Con formato ... [8]

Eliminado: ue

Eliminado: orgánicos se generan

Con formato ... [9]

Eliminado: en todos los proces ... [10]

Con formato ... [11]

Con formato ... [13]

Eliminado: que son nocivos para

Con formato ... [14]

Eliminado: el

Con formato ... [15]

Eliminado:

Con formato ... [16]

Eliminado: esto

Con formato ... [17]

Eliminado: a

Con formato ... [18]

Eliminado: investigación

Eliminado: es muy

Con formato ... [20]

Eliminado: imprtante

Con formato ... [21]

Eliminado: usar

Con formato ... [22]

Eliminado: síntesis por medio ... [23]

Con formato ... [19]

Con formato ... [24]

Eliminado: de

Con formato ... [25]

Eliminado: la

Con formato ... [26]

Eliminado: química verde

Con formato ... [27]

Eliminado:

Con formato ... [28]

Eliminado: contribuye

Con formato ... [29]

Eliminado:

Con formato ... [30]

Eliminado: de

Con formato ... [31]

Eliminado: orgánicas.

Con formato ... [32]

Eliminado: Así también en la ... [33]

Con formato ... [34]

Eliminado: es

## 1.4 El Espectro Electromagnético

En el espectro electromagnético, la radiación de las microondas aparece en un área de transición entre las ondas de radiofrecuencia, como se describe en la figura No. 3. Las longitudes de onda las encontramos entre 1 centímetro y 1 m y la frecuencia entre los 30 Ghz y los 300 Mhz.

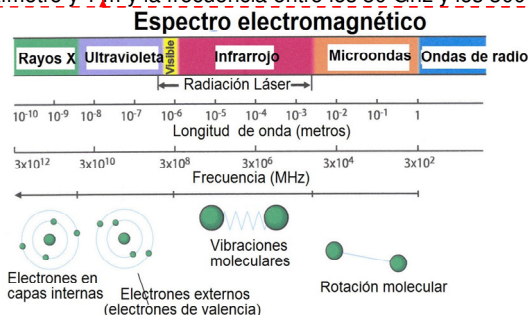


Figura No. 3 el espectro Electromagnético y sus áreas de aplicación

La relación fundamental entre la energía,  $E$ , la frecuencia  $\nu$ , la longitud de onda  $\lambda$  y la frecuencia  $\omega$ , es obtenida de la ecuación de energía. (Ec. 1):

Ec. (1): 
$$E = h\omega = h\nu = hc / \lambda$$

Para evitar interferencia con las telecomunicaciones y las frecuencias de la telefonía portátil, las aplicaciones para calentamiento deberán utilizar longitudes de onda de las bandas ISM (Industrial Scientific and Medical Frequencies) las que se encuentran entre los 27.12915 MHz y 2.45 Ghz, (longitudes de onda a 1.05 m, 7.24 centímetros y 2.24 centímetros, respectivamente). Los hornos domésticos y los sistemas de laboratorio trabajan generalmente a 2.45 GHz. A frecuencias por debajo de los 100 MHz, donde se utilizan los circuitos convencionales de los hornos, la energía generada puede ser descrita como un calentamiento por radiofrecuencia. Aquí el objeto a ser calentado se coloca entre los electrodos de un condensador. En las frecuencias arriba de los 500 MHz, aquí no se pueden usar circuitos y la energía es transferida a un dosificador de microondas que es colocado por protección dentro de una caja metálica en la cual el objeto a calentar también es colocado.

Estas condiciones de trabajo serán referidas como procesos de calentamiento con microondas, en la banda de las microondas la longitud de onda es del orden y tamaño de los elementos de generación y transmisión. Los elementos por lo tanto, no se pueden considerar como puntos en comparación con la longitud de onda, como es usual en la teoría de circuitos. De la misma manera, es imposible considerarlos como mayores a la longitud de onda, como en la geometría óptica. Por lo tanto, debido a la posición de las microondas en el espectro electromagnético, deberán ser empleados los conceptos de la mecánica cuántica y las ecuaciones de Maxwell. Un análisis detallado de estos fenómenos está más allá del alcance de este trabajo.

Es bien conocido que los fotones X o Y tienen energías adecuadas para la excitación de electrones internos. En base a esto podemos utilizar radiación ultravioleta o visible para iniciar reacciones químicas (fotoquímica). La radiación infrarroja excita solamente vibraciones en los enlaces mientras que las frecuencias hiperactivas excitan la rotación molecular. En la tabla No. 1 se describen las energías asociadas a las ligaduras químicas y al movimiento Browniano y se comparan con la energía de las microondas que corresponden a la frecuencia usada en sistemas de calentamiento con microondas, como las generadas por hornos domésticos e industriales (2.45 Ghz, 2.22 centímetros).

Eliminado: ¶

Metodología de la experimentación ¶

... [66]

Con formato: Fuente: 10 pts, Espacio ajustado en 8 pts

Con formato: Fuente: 10 pts

Con formato: Fuente: 10 pts

Con formato: Fuente: 10 pts

Con formato: Fuente: 10 pts

Con formato: Fuente: 10 pts

Con formato: Fuente: 10 pts

Con formato: Fuente: 10 pts

Con formato: Fuente: 10 pts

Con formato: Fuente: 10 pts

Con formato: Fuente: 10 pts

Con formato: Fuente: 10 pts

Con formato: Fuente: 10 pts

Con formato: Fuente: 10 pts

Con formato: Fuente: 10 pts

Con formato: Fuente: 10 pts

Con formato: Fuente: 10 pts

Con formato: Fuente: 10 pts

Con formato: Fuente: 10 pts

Con formato: Fuente: 10 pts

Con formato: Fuente: 10 pts

Con formato: Fuente: 10 pts

Con formato: Fuente: 10 pts

Con formato: Fuente: 10 pts

Tabla No.1 movimiento Browniano y energías de enlace

	Movimiento Browniano	Enlaces de hidrógeno	Enlaces covalentes	Enlaces iónicos
Energía (eV)	0.017 (200 K)	0.04 a 0.44	4.51 (C-H) 3.82 (C-C)	7.6
Energía (kJ mol <sup>-1</sup> )	1.64	3.8 a 42	435 (C-H) 368 (C-C)	730

Con formato: Fuente: 10 pts, Sin Negrita

Con formato: Fuente: 10 pts, Sin Negrita

Con formato: Fuente: 10 pts

De acuerdo a los valores de la tabla no. 1, los fotones generados por las microondas no tiene la energía suficiente como para romper los enlaces del hidrógeno. Su energía es, además, mucho más pequeña que la del movimiento Browniano y no se puede inducir obviamente en las reacciones químicas. Por lo que al respecto aparecerán una serie de preguntas a las cuales conforme avancen los desarrollos, irán teniendo respuesta, sin embargo adelantándonos a futuras interpretaciones analizaremos en esta ocasión algunas observaciones realizadas sobre trabajos reportados y los enfocaremos a los aspectos no térmicos de las reacciones realizadas con la ayuda de las microondas como medio de calentamiento. La tablado No. 2 complementa la información cuando se compara la energía de las microondas con otro tipo de energías disponibles. Mingos et al., 1997.

Con formato: Fuente: 10 pts

Con formato: Fuente: 10 pts

Tabla No. 2 tipos de energía generadas por las frecuencias en el espectro electromagnético

Con formato: Centrado

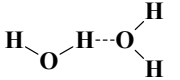
Energía de las microondas vs. otro tipo de energía electromagnética				
Tipo de radiación	Frecuencia típica (MHz)	Energía cuántica (kcal/mol)	Tipo de enlace químico	Energía química de enlace (kcal/mol)
Rayos gamma	$3.0 \times 10^{14}$	$2.86 \times 10^7$	H—OH	120
Rayos X	$3.0 \times 10^{13}$	$2.86 \times 10^6$	H—CH <sub>3</sub>	104
Ultravioleta	$1.0 \times 10^9$	95	H—NHCH <sub>3</sub>	92
Visible	$6.0 \times 10^8$	58	H <sub>3</sub> C—CH <sub>3</sub>	88
Infrarrojo	$3.0 \times 10^6$	0.28	PhCH <sub>2</sub> —COOH	55
Microondas	2450	0.037		4.8
Ondas de radio	1	$3.0 \times 10^{14}$		

Tabla con formato

Con formato: Fuente: 10 pts

Con formato: Fuente: 10 pts

Con formato: Fuente: 10 pts

Con formato: Fuente: 10 pts

Con formato: Fuente: 10 pts

Con formato: Fuente: 10 pts

Con formato: Centrado

Mingos et al., 1997.

Eliminado: ¶

¶  
¶  
¶  
¶  
¶

Con formato: Fuente: 10 pts

Con formato: Fuente: 10 pts



## 2.1 Origen de los Efectos de las Microondas

La aceleración de las reacciones por exposición a las microondas resulta de la agitación e interacción de las moléculas en el medio de reacción, lo que lleva a generar los efectos térmicos (lo que se puede estimar fácilmente por la medida de la temperatura) y a otros efectos específicos (no puramente térmicos). Claramente, una combinación de estas dos contribuciones en el medio de reacción puede ser la responsable de los efectos observados.

Los efectos térmicos (calentamiento dieléctrico) pueden resultar de una polarización dipolar como consecuencia de las interacciones dipolo-dipolo de las moléculas polares con el campo electromagnético. Originando la disipación de energía como calor, como un resultado de la agitación y fricción intermolecular de las moléculas por el cambio de los dipolos y su orientación mutua en cada alteración del campo eléctrico a muy alta frecuencia ( $\nu = 2450 \text{ MHz}$ ) ver figura No. 4. Mingos *et al.*, 1997, Zenatti *et al.*, 1992.

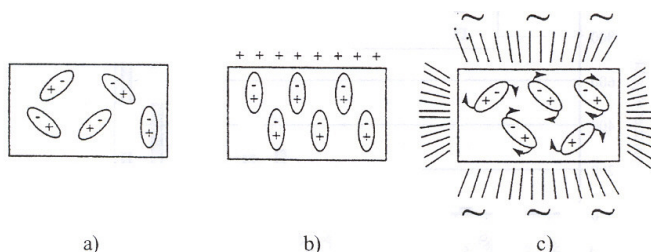


Figura No. 4 efectos del campo eléctrico circundante con la orientación mutua de dipolos: (a) sin exigencia; (b) sometido a un campo eléctrico continuo y (c) sometido a un campo eléctrico de alta frecuencia alterna

Esta disipación de energía en el corazón de los materiales da lugar a una temperatura mucho más uniforme que el desarrollado mediante el calentamiento clásico. Procedimientos térmicos clásicos son; conducción, convección, radiación, etc., los que juegan un papel secundarios en el equilibrio *a posteriori* de la temperatura.

En esta gama de frecuencia de polarización carga-espacio puede también ocurrir y puede ser de gran importancia en los semiconductores, porque afecta los materiales que contienen electrones libres de conducción. Este fenómeno es esencial para el calentamiento de partículas sólidas, más o menos magnéticas, por ejemplo una variedad de óxidos minerales o especies metálicas.

Para los productos líquidos (disolventes), solamente las moléculas polares absorben selectivamente las microondas, porque las moléculas no polares son inertes a las microondas al perder su dieléctrico. En este contexto de absorción eficiente de las microondas, también ha quedado demostrado que los puntos a los que hierven pueden ser más altos cuando los disolventes se someten a la radiación con microondas que cuando se les energiza con calentamiento convencional. Este efecto, llamado "**efecto de sobrecalentamiento**" se ha atribuido al retraso de la nucleación (una interpretación de este concepto es cuando se calienta un sistema, los reactivos como que se amontonan protegiéndose de la energía, situación que no sucede en la espontánea generación de energía por acción de las microondas), durante el calentamiento con microondas, como se puede apreciar en los valores colocados en la tabla No. 3. Bond, 1991, Baghurst y Mingos, 1992, Thuéry, 1992.

Eliminado: ¶  
Tabla no. 2. Diferentes tipos de energía generadas por las frecuencias generadas en el espectro electromagnético¶

Eliminado: ¶  
¶

Con formato: Fuente: 10 pto

Eliminado: ¶  
¶  
¶  
¶  
¶  
¶  
¶

Con formato: Fuente: 10 pto



Tabla No. 3 puntos de ebullición (<sup>o</sup> C) de algunos disolventes polares bajo la acción de la radiación de MW en ausencia o presencia de un regulador de nucleación

Disolvente	Puntos de ebullición	Exposición a las microondas con equipo		
		multimodal	unimodal (100 W)	unimodal+cuerpos de ebullición
Agua	100	105	100	100
l-Heptanol	176	208	180	176
Acetato de etilo	77	102	92	77
Cloroformo	61	89	85	62
Ciclohexanona	155	186	168	155

La energía está claramente conectada con el efecto de mezclado y la presencia de un regulador de nucleación.

Todo esto también se relaciona con la energía de las microondas. Se ha demostrado que el efecto es eliminado cuando los experimentos se realizan con mezclas bien agitadas usando baja energía de microondas.

Podría ser esencialmente una consecuencia la eliminación del mezclado, cuando son utilizados recipientes cerrados en un horno de microondas incluso doméstico. Saiuard *et al.*, 1995. Rault *et al.*, 1995, Chemat y Esweld, 2001, Stadler y Kappe, 2001, Stadler y Kappe, 2001.

## 2.2 Efectos Específicos de las Microondas

El origen de los efectos específicos de las microondas es doble como se describe a continuación:

- ❖ **Los que no son puramente térmicos**
- ❖ **Un efecto térmico especial conectado con la posible intervención de "puntos calientes".**

Uno de los pocos reportes teóricos que intentan explicar la aceleración bajo acción de las microondas fue publicado por A. Miklavc.

Él describe que los enormes incrementos en las velocidades de las reacciones químicas se deben a los efectos de las colisiones por excitación de la rotación geométrica de las moléculas. Esto debe ser considerado prudentemente cuando uno tiene conocimiento de la energía de la casi-nada implicada por la interacción de las microondas de acuerdo a la ley de Planck. Miklavc, 2001.

$$[E = hc / \lambda = 0.3 \text{ cal / mol}]$$

Los efectos no puramente térmicos (con excepción del calentamiento dieléctrico simple) se pueden prever y pueden tener orígenes múltiples. Estos efectos se pueden racionalizar por consideración en términos de la ecuación de Arrhenius y pueden resultar de la modificación de cada uno de los términos implicados en la ecuación que se representa en la figura No. 5. Berian *et al.*, 1991, Jullien *et al.*, 1999.

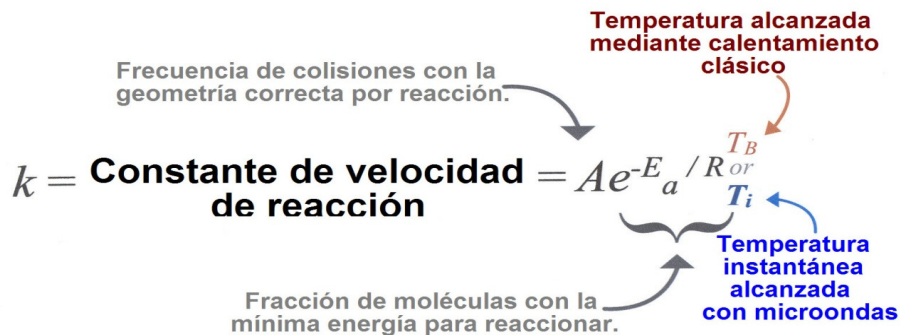
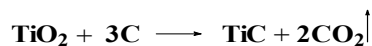


Figura No. 5 ecuación de Arrhenius

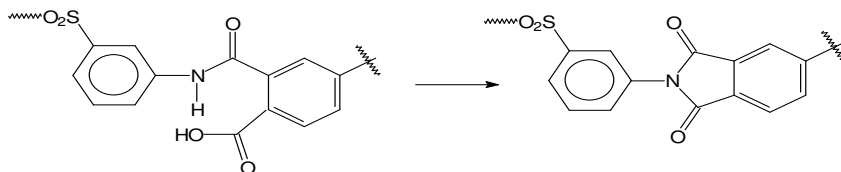
La primera posibilidad es un aumento en el factor pre-exponencial, A, que representa la probabilidad de impactos moleculares. La eficacia de la colisión se puede influenciar con eficiencia por la orientación mutua de las moléculas polares implicadas en la reacción. Ya que este factor depende de la frecuencia de la vibración de los átomos en la interfase de la reacción, podría ser postulado que el campo de las microondas como el responsable de afectar esto. Binner y colaboradores explicaron que las crecientes velocidades de reacción observadas durante la síntesis con microondas del carburo de titanio, se podía aplicar bajo el concepto antes vertido de acuerdo a la reacción en estudio y que se resume en la reacción No. 1. Binner *et al.*, 1995.



Reacción No. 1 síntesis del carburo de titanio

Los cálculos han mostrado que las velocidades más rápidas de difusión se pueden explicar por un aumento del factor A, sin cambio en la energía de activación. Una disminución de la energía de activación  $E_a$  o  $\Delta G^\ddagger$  es realmente un efecto importante. Debido a la contribución de la entalpía y la entropía en el valor de la  $\Delta G^\ddagger = (\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger)$ , y que puede predecir por el cambio en la magnitud del término  $T\Delta S^\ddagger$  en una reacción inducida con microondas, ya que con las microondas la organización es mayor que en un calentamiento clásico, como consecuencia de la polarización dipolar.

Una evidencia experimental actual es la descrita por Lewis para tal descripción, después de medidas las constantes de velocidad a diferentes temperaturas para la imidización cíclica de una poli-N-metil pirrolidinona, los datos se complementan con la reacción No. 2, figura No. 6 y la tabla No. 4, para las afirmaciones antes hechas. Lewis *et al.*, 1992.



Reacción No. 2 ciclización de una poli-N-metil pirrolidinona con MW

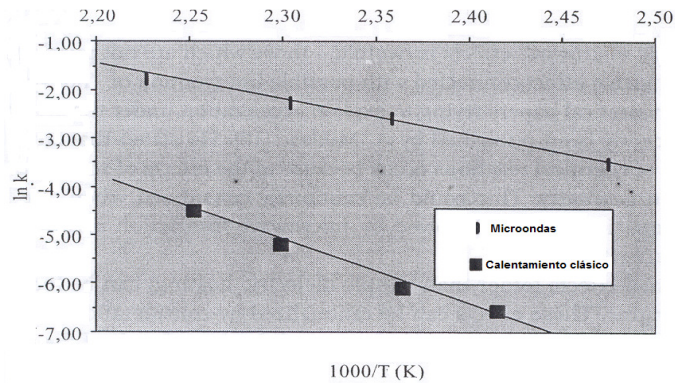


Figura No. 6 gráfica de una cinética de primer orden para la reacción de imidización empleando microondas y calentamiento convencional

Tabla No. 4 resultados de la gráfica de Arrhenius obtenidos de la figura no. 6

Método de calentamiento*	AH (kJ mol <sup>-1</sup> )	Log A
MW	57 ± 5	13 ± 1
CT	105 ± 14	24 ± 4

\* MW = microondas, CT = Calentamiento convencional

La energía de activación se reduce substancialmente. La misma explicación, es decir una disminución de la  $\Delta G^\ddagger$ , también es propuesto para la descomposición del bicarbonato de sodio en solución acuosa. La posible intervención de altas temperaturas microscópicas localizadas, para justificar el efecto se reatribuye a efectos sonó químicos. Indudablemente existe una carencia inevitable de datos experimentales, ya que no se puede tener acceso a la temperatura microscópica. Se ha sugerido que en algunos ejemplos, la activación con MW podría originar puntos calientes generados por la relajación dieléctrica a escala molecular. Como se puede apreciar en la figura No. 7. Curent *et al.*, 1992., Berian *et al.*, 1991, Shibata *et al.* 1996, Kabza *et al.* 2000, Baghurst y Mings, 1992, Stuerger y Aillard, 1996.

### Calentamiento con microondas

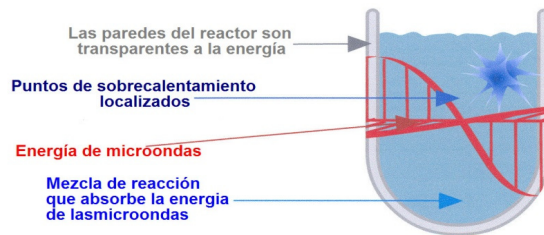


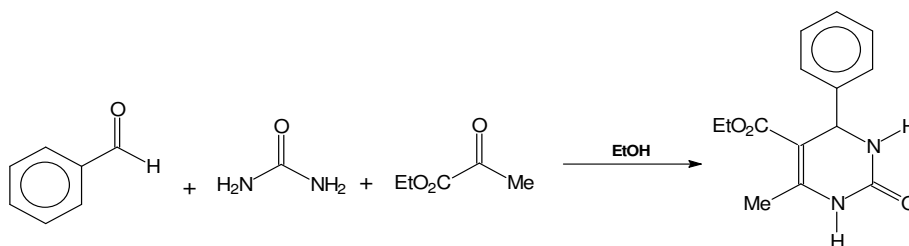
Figura No. 7 generación de puntos calientes dentro del sistema de reacción

## 2.3 Efectos del Medio de Reacción

Los efectos de las microondas se deben también tratar según el medio de reacción. Los efectos de los disolventes son de particular importancia en esta técnica. Loupy y Prague, 1998., Langa *et al.*, 2000.

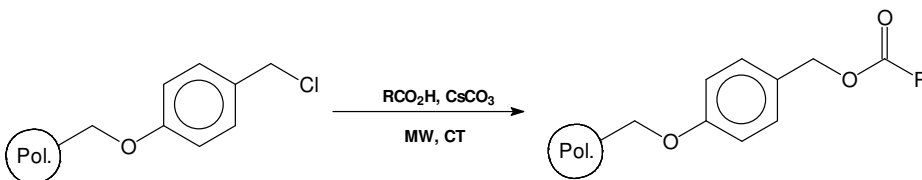
Si se utilizan disolventes polares, próticos (ejem. alcoholes) o apróticos (ejem. DMF, CH<sub>3</sub>CN, DMSO etc.), la principal interacción suele ocurrir entre las MW y las moléculas polares del disolvente. Por lo tanto la transferencia de energía es de las moléculas de los disolventes (presente en gran exceso) hacia la mezcla de reacción y los reactivos, con lo que se espera que cualquier efecto específico de las MW sobre los reactivos sea enmascarado por absorción del sistema formado en gran parte por el disolvente. Las velocidades de reacción deberán ser, por lo tanto, casi iguales a las que observamos bajo la acción de un calentamiento convencional (CT). Esto es esencialmente cierto, cuando fue evidenciado en las velocidades de la esterificación en medio alcohólico del 1-propanol con ácido acético y del 2-propanol con ácido mesoico, la ausencia de un efecto específico de las microondas llegó a ser evidente en varios experimentos realizados cuidadosamente con alcoholes o DMF bajo condiciones similares con microondas y/o calentamiento convencional.

Recientemente la síntesis de Biginelli con microondas de la dihidropirimidina reacción No. 3, fue re investigada usando un reactor comercial construido ex-profeso para trabajar con la energía de las microondas y el control en línea, de la temperatura y la presión. Las transformaciones realizadas con el calentamiento con microondas a presión atmosférica en solución etanólica no dieron lugar a un incremento de la velocidad aun cuando la temperatura era idéntica a la utilizada cuando se realizó el mismo experimento con calentamiento térmico clásico. Los únicos incrementos de velocidad y el rendimiento fueron encontrados cuando la reacción fue realizada bajo condiciones sin disolvente en un sistema abierto. Stadler y Kappe, 2000, Pollington *et al.* 1991., Raner y Strauss, 1992., Westaway y Gedye, 1995.



Reacción No. 3 reacción de síntesis de Biginelli

Un procedimiento rápido y eficiente para el calentamiento con irradiación por destello de microondas se ha descrito en la adición de ácidos carboxílicos aromáticos y alifáticos a polímeros de poli cloro estireno metilado vía sus sales de cesio, como queda descrito en la reacción No. 4. Stadler y Kappe, 2001.

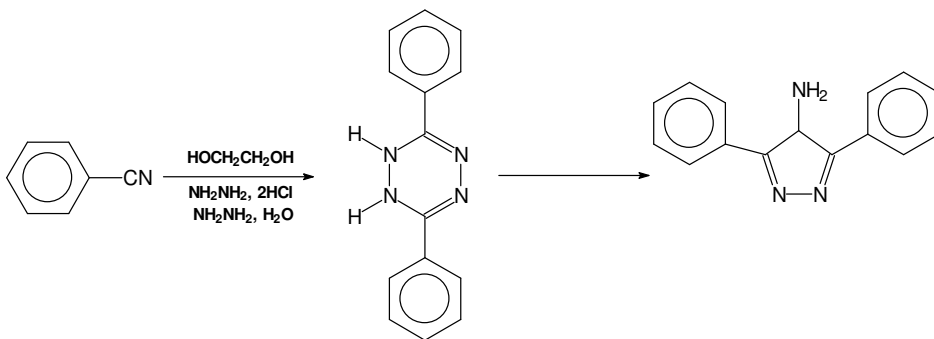


Reacción No. 4 adición de ácidos carboxílicos aromáticos y alifáticos a polímeros metilados

Si se han observado aceleraciones importantes de la velocidad de reacción y rendimientos más altos cuando se comparan procedimientos térmicos asistidos con microondas contra los realizados empleando métodos clásicos de calentamiento. Los tiempos de reacción se reducen de 12 a 48 hr. cuando se realizan con calentamiento tradicional a 80° C, a solo unos 5-15 minutos con el calentamiento con microondas y a temperaturas de hasta cerca de los 200° C. Finalmente, estudios cinéticos de comparación han mostrado que los incrementos observados en la velocidad se pueden atribuir más a un calentamiento rápido y directo del disolvente, que a un efecto no-térmico específico de las microondas. Stadler y Kappe, 2001.

La síntesis de β-lactamas a partir de diazo-cetonas e iminas pueden ser realizadas no solamente usando reacciones fotoquímicas, sino que también bajo la acción de la radiación con microondas. Cuando la reacción fue realizada en o-di cloro benceno a 180° C. Sin embargo, las velocidades de las dos rutas de calentamiento tanto la térmica clásica como la asistida con microondas mostraron que la formación de β-lactamas eran idénticas dentro de los límites del error experimental (80-85 % de conversión después de 5 minutos). De acuerdo con estos datos las pequeñas diferencias que podrían observarse, considerando el efecto de sobrecalentamiento del disolvente bajo la acción de las microondas en ausencia de mezclado. Esto ocurre seguramente en la isomerización del azafrán y eugenol en etanol bajo reflujo (1 h con MW ó 5 h con CT para obtener rendimientos equivalentes).

El sobrecalentamiento del disolvente se piensa es el responsable del incremento de la velocidad observada en la reacción bajo radiación con microondas de la síntesis de 4-amino triazoles, 3,5-disustituídos, cuando esta se realiza en presencia de etilen glicol como disolvente (polar), como se puede apreciar en la reacción No. 5. Bentiss *et al.*, 2000. Salmoria *et al.*, 1997.



Reacción No. 5 síntesis de 4-amino triazoles, 3,5-di-sustituídos

Los rendimientos obtenidos por medio de las MW y el calentamiento tradicional CT, son claramente diferentes por los tiempos muy cortos de reacción, los que pueden llegar a ser similares después de 15 minutos a 130° C, como se puede apreciar en la figura No. 8.

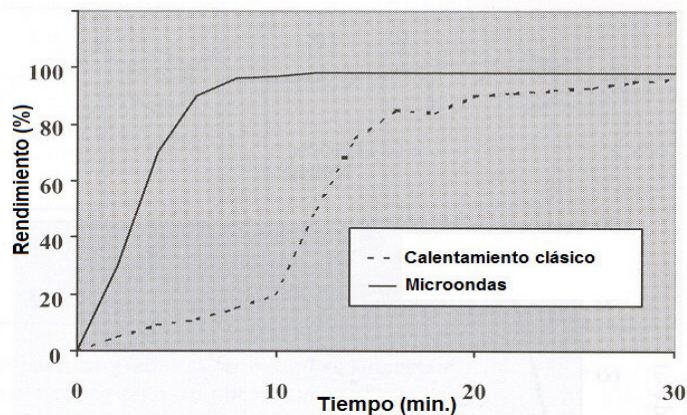
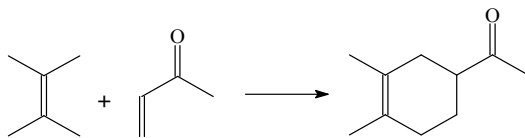


Figura No. 8 comparación de las microondas contra calentamiento clásico

Más interesante es el uso de disolventes no-polares (ejemplos, xileno, tolueno, tetracloruro de carbono, hidrocarburos), ya que éstos son transparentes a las MW y solamente los absorben muy débilmente. Por lo tanto permiten la absorción directa por parte de los reactivos. Ya que como se mencionó en renglones anteriores si los reactivos son polares, la transferencia de energía procede del disolvente a los reactivos y los resultados pueden ser diferentes bajo la acción de las MW. Este efecto que parece ser claro dependiente de la reacción es, sin embargo, un tema de controversia. Por ejemplo, en xileno bajo reflujo no se observó ninguno efecto específico de las MW en la reacción de Diels & Alder donde importantes efectos son adjudicados a la síntesis de arildiazepinona reacción No. 6 Bougrin *et al.*, 1994.

Estos ejemplos serán discutidos y explicados más adelante, durante la discusión de la dependencia de los efectos de las MW en el mecanismo de reacción.

El efecto del disolvente parece ser de gran importancia con la posibilidad de describir algunos efectos específicos cuando se emplean las MW. Éstos podrán disminuir cuando la polaridad del disolvente disminuye. Este efecto fue demostrado en por lo menos dos trabajos uno de Berlan y otro más recientemente, de Bogdal. En el primer trabajo la aceleración no simétrica de la reacción de Diels & Alder bajo acción de las MW fue más evidente en xileno que en éter dibutílico más polar, como se puede apreciar en la figura No.9. Berian *et al.*, 1991., Bogdalet *et al.*, 2000.



Reacion No. 6 síntesis de arildiazepinona

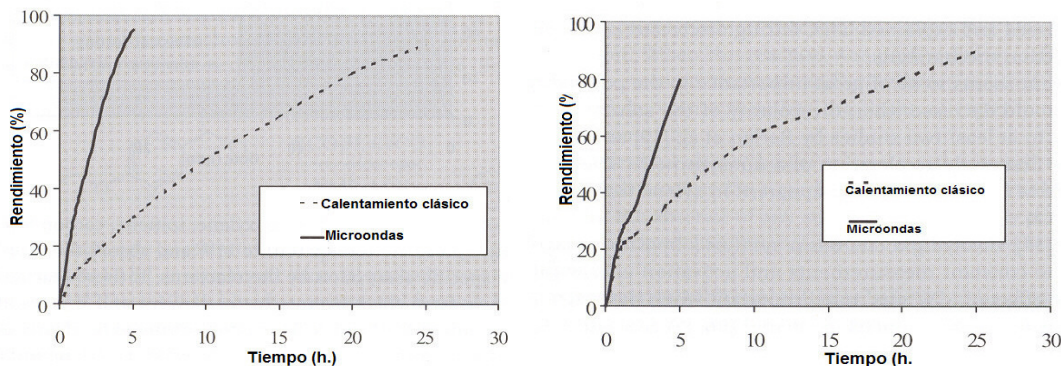
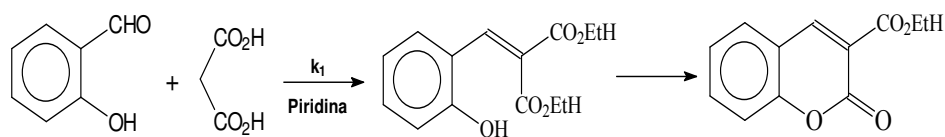


Figura No. 9 efectos empleando MW

En la segunda investigación, implica una síntesis de cumarinas por condensación de Knoevenagel, apoyada por medidas constantes de la velocidad y cálculos de la energía de activación, aquí fue encontrado que el efecto de las MW era más importante cuando la reacción fue realizada en xileno y perceptiblemente menor en etanol como se puede apreciar en la reacción No. 7 y complementada con los datos de la tabla No. 5. Bogdal y Krakow, 1999.



Reacción No. 7 síntesis de cumarinas

Tabla No. 5 xileno vs etanol

T °C	Xileno $k_f(\text{mol Ls}^{-1})$		Etanol $k_f(\text{mol Ls}^{-1})$	
	MW	CT	MW	CT
60	5.7	2.2	6.9	4.9
80	12.2	3.7	12.9	8.6

Los efectos de las microondas tienen posibilidad de ser mejor observados bajo reacciones cuando no se emplean disolventes. Además del interés preparatorio de estos métodos en términos de uso, separación y economía, así como de ser segura y limpia, la absorción de la radiación de las microondas, la vamos solamente a limitar a la especie reactiva. Los posibles efectos específicos por lo tanto podrán ser optimizados, ya que no serán moderados ni impedidos por los disolventes. Giguere *et al.*, 1986.

Esto se puede realizar por los tres métodos que a continuación se describen Loupy, 1999.

1. Con reacciones entre reactivos con cantidades, estequiometrias o cuasi-equivalentes, requieren, preferentemente, por lo menos una fase líquida en medio heterogéneo y efectuándose las reacciones en la interface. Las consideraciones cinéticas para una reacción entre dos sólidos han sido descritas con la consideración de la formación de una fusión autentica durante la reacción. Tanaka, 2000, Cave et al 2001.

2. Por catálisis por transferencia de fase sólido-líquido (PCT), las condiciones para las reacciones aniónicas usando líquidos electrofónicos, como reactivo y fase orgánica y una cantidad catalítica de sales del tetra alquil amonio como agente de transferencia K. Tanaka, 2000.

3. Con reacciones usando reactivos impregnados en soportes minerales sólidos (alúmina, sílice, arcillas) en medios secos. Giguere et al., 1986, Varma 1999, Deshayes et al., 1999.

Estos procedimientos unidos a la activación con microondas han mostrado beneficios y han generado muchas historias de éxito, las que se han descrito en varios reportes y revisiones técnicas y científicas, como se podrá observar a lo largo de este trabajo. Abramovich, 199.

Sin embargo, algunos efectos específicos al parecer pueden presentarse en el caso de los soportes. Los soportes minerales son generalmente conductores pobres del calor, es decir los gradientes significativos de temperatura pueden encontrarse dentro de los recipientes bajo la acción del calentamiento convencional, mientras que presentan o se comportan como eficientes amortiguadores de la energía de las microondas, por lo tanto con una mejor homogeneidad de la temperatura, como se describe en la figura No. 10.

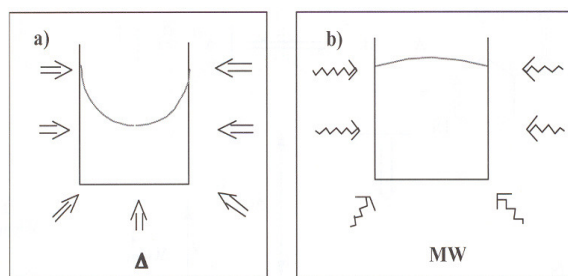


Figura No. 10 gradientes de temperatura en materiales sujetos a calentamiento. A).- Clásico y b).- con microondas





**CAPITULO 3**

**CONTRIBUCIÓN DE LAS MICROONDAS EN  
EL MECANISMO DE REACCIÓN**

### 3.1 Química Verde

Implica esencialmente el hacer química para mejorar el medio ambiente, independientemente de cualquier situación de la química verde es solamente una filosofía de pensamiento y una forma de trabajo. No es una rama de la química como muchos autores del campo de la química pretenden hacerla suya, es un conjunto de herramientas, técnicas y tecnologías que pueden ayudar a los químicos y a los productores químicos y sus derivados en la investigación, la producción a desarrollar productos ecológicamente más benévolos y trabajar en procesos más eficientes. Fue lanzado como un concepto de trabajo por la agencia de protección al medio ambiente de los EE. UU. Conocida como EPA ( una entidad dependiente del gobierno de los EUA, con más de treinta años de existencia, comprometidos con la conservación del aire, tierra y agua del planeta, cuenta con 18000 empleados entre científicos y expertos con 17 laboratorios dentro de los EUA. Se envió como un mensaje para la comunidad química en general, a toda aquella entidad que involucre en su producción algún compuesto o mezcla de productos químicos.

Se define como el concepto de un sistema de principios para reducir o eliminar el uso o generación de sustancias peligrosas en la fabricación, síntesis y usos de productos químicos.

En principio la EPA publicó 12 conceptos básicos que deberían regir la filosofía de la **química verde**, que van a guiar y explica el significado de cada uno de los principios en la práctica cubren conceptos tales como:

- El diseño de procesos para maximizar el uso de las materias primas de partida y que repercute en una máxima eficiencia con pérdidas mínimas.
- El uso de disolventes ambientalmente- benignos y seguros en lo mayor de lo posible.
- El diseño de procesos eficientes en energía.
- Desarrollo de mejores formas para la eliminación de residuos. Teniendo como primer objetivo, el no crearlos.

Aun que mucho de esto puede parecer de sentido común, sorprende ver cuantos profesionales de la **química verde** dedicados a la investigación y el desarrollo de procesos no piensan en estos términos. Para tener una idea de que no se ha dado la importancia que requiere de este tema, en un estudio realizado por Perkin Transactions (una revista internacional de gran prestigio en química orgánica y bioquímica), de un análisis que hace en 29 publicaciones seleccionadas, encontró que el 31 % de ellas se emplearon disolventes orgánicos que involucran al **cloro** dentro de su estructura química, 35% de ellas incluía disolventes dipolares orgánicos, dipolares apróticos como el dimetil formamida (DMF) y un 24% de ellas citan otros disolventes orgánicos nocivos entre los que se encuentran el benceno y la piridina, en las operaciones de síntesis o transformaciones que los autores realizaron. Solamente un artículo mencionó el agua como disolvente. Esto indica que actualmente se requerirá de mucha educación en la gente que involucra a la química como su medio de trabajo y que empiece a pensar en términos de los principios de la **química verde**. Algunas investigaciones han empezado, sin embargo han tenidos pequeños logros. La presión social y principalmente la legislativa se está impulsando a la industria hacia el uso de la tecnología más limpia. Los químicos se están transformando y educando en los puntos finos de la economía y las funciones financieras de las industrias, ya están aplicando estos conceptos para justificar sus investigaciones y desarrollo hacia procesos más limpios. En la enseñanza, iniciativas basadas en el uso de tecnologías más limpias están siendo transmitidas a los nuevos estudiantes de la química, por otro lado los gobiernos han animado a profesores e investigadores a que incluyan este concepto en sus investigaciones, en la enseñanza como parte importante de la formación de los nuevos profesionales de la química. **Los catalizadores** Están en el corazón del pensamiento de la química verde. Estos no solo pueden delimitar el uso de lo estequiométrico de los materiales de partida, si no que pueden ser parte muy importante en la selectividad de una reacción.

Es bueno aclarar que en la mayoría de las naciones, así como para mayoría de sus habitantes incluyendo el nuestro, la palabra **verde** esta asociada con la naturaleza y por lo tanto resulta ser un concepto de bienestar.

El éxito de este movimiento será determinado por las acciones y decisiones que tome la industria principalmente, sin embargo mucho del éxito que a futuro se puede lograr, esta en manos de la labor que los académicos de la enseñanza de la química cooperemos en la concientización de las futuras generaciones a que se integra a la investigación científica y de procesos relacionados con la química verde. Incentivando a los nuevos profesionales en el desarrollo de nuevos productos y procesos ambientalmente amigables, para que a futuro ellos mismos puedan tener un calidad de vida más agradable que la que actualmente se nos está presentando. La química cuenta ahora con las herramientas necesarias para reparar y tomar medidas pertinentes para corregir los problemas existentes y conservar el medio ambiente. Vázquez E. et al, 2004.

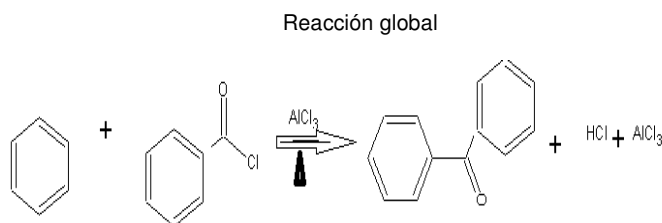
### PRINCIPIOS BASICOS DE LA QUIMICA VERDE

Acción	Concepto	Principio
1	Prevenir	Es mejor prevenir la generación de residuos que tratar de eliminar o limpiar los que se hayan generado.
2	Economía del átomo	Los métodos de síntesis deben ser diseñados para maximizar la incorporación de todos los materiales de partida utilizados en el proceso, (generación de CO <sub>2</sub> ).
3	Síntesis químicas sin Riesgo	Todas las síntesis deberán diseñarse con el objetivo de generar sustancias con poca o nada de toxicidad hacia el medio ambiente.
4	Diseño de productos químicos más seguros	Los productos químicos se deben diseñar, reduciendo al mínimo el riesgo de manipulación en su elaboración.
5	Disolventes seguros y materiales auxiliares	El uso de sustancias auxiliares (ejemplo; disolventes, agentes tensoactivos, materiales de separación, etc.) deben considerarse como innecesarios e inofensivos cuando se les requiera.
6	Diseño con optimización de energía	Las necesidades energéticas de cualquier proceso químico deben conocerse a detalle, para saber su impacto ambiental y económico realizando preferentemente la síntesis a temperatura y presión ambiental.
7	Uso de materia primas renovables	Una materia prima o de partida debe ser renovable lo que permitirá contar con material de trabajo y generar fuentes de trabajo, económicamente sustentables.
8	Reducción de derivados	El uso de grupos bloqueadores, de protección o desprotección, la modificación o paro temporal de procesos físico-químicos deben ser reducidos al mínimo ya que requieren de reactivos adicionales y generar residuos indeseables.
9	Catálisis	Los materiales catalíticos (deben ser altamente selectivos ) y serán utilizados en la mínima cantidad requerida para la síntesis, con la intención ser reutilizados y crear una salida apropiada y limpia una vez agotados.
10	Diseño de materiales degradables	Los productos químicos se deberán diseñar de modo tal que al final de su función, se conviertan en productos inofensivos de fácil degradación y no perduren en el medio ambiente.
11	Estudio de tiempo real para prevenir la contaminación	Las metodologías actuales deberán estar diseñadas para un tiempo corto antes de generar sustancias peligrosas que dañen el medio ambiente.
12	Una química más segura en la prevención de accidentes	La composición del estado físico de una sustancia química utilizada en un proceso químico deberá ser elegida adecuadamente para reducir al mínimo su potencial de generar accidentes, como, explosiones, proyecciones, generación de humo y fuego.

### 3.2 Método Tradicional de Friedel & Crafts

La síntesis de Friedel & Crafts, consiste en hacer reaccionar un halogenuro de ácido y un compuesto aromático en presencia de un catalizador de Lewis, como es el  $\text{AlCl}_3$  que permite la unión al anillo bencénico de diversos grupos estructurales por desplazamiento de un átomo de hidrógeno, este se une al cloro del cloruro de acilo para formar ácido clorhídrico.

Esta síntesis se usa para preparar la mayoría de los arenos (alquilación) y es un excelente método para obtener cetonas aromáticas (acilación). Fueron descubiertas el año 1877 por el químico francés Charles Friedel y por el químico americano James M. Crafts. Los compuestos obtenidos mediante esta síntesis tienen aplicación como disolventes en la elaboración de plásticos, productos farmacéuticos y en la industria de los cosméticos, como ejemplo de esta síntesis en el laboratorio se ha seleccionado la obtención de la benzofenona a partir del benceno, cloruro de benzoilo y tricloruro de aluminio.



La reacción tiene lugar a través de la formación del catión acilio, ( $\text{R-CO}^+$ ), como intermedio. Éste se genera cuando se forma un educto entre el halógeno del haluro de acilo y el ácido de Lewis  $\text{AlX}_3$ , el cual puede disociarse originando pequeñas cantidades del catión acilio, que es electrófilo. A continuación el carbono del grupo acilio ataca el anillo aromático, seguido de pérdida de protón ( $\text{H}^+$ ), según el mecanismo general de una sustitución electrófila aromática.

Dado que el grupo acilo es desactivante, el producto es menos reactivo que el compuesto de partida y por tanto no sufre más sustituciones. Además su capacidad aceptora de electrones se ve acentuada por la formación de un aducto entre el ácido de Lewis  $\text{AlX}_3$  y el átomo de oxígeno del grupo carbonilo. Esto obliga a usar más de un equivalente de catalizador. Se requiere un tratamiento acuoso final para liberar el producto del complejo con el haluro de aluminio. Figura A

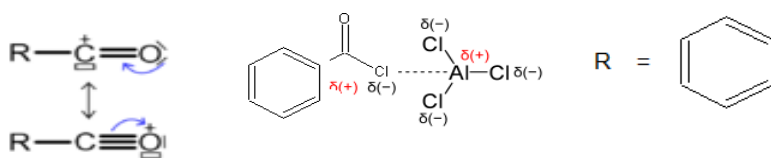


Figura A

## Preparación De Reactivos

Colocar en un matraz de fondo redondo o plano previamente sumergido en un baño de agua helada, 5 g de tricloruro de aluminio anhidro finalmente pulverizado y 15 ml de benceno recién destilado.

### Acilación Del Benceno

- Agregar lentamente, mediante un embudo de separación, 3.5ml de cloruro de benzilo, agitando constantemente el sistema durante la adición. (durante 15 min.)
- Retirar el baño de agua helada y reflujar a baño maría durante 60 min., manteniendo la temperatura de 70°C.
- Dejar enfriar la mezcla y transferirla a un matraz Erlenmeyer que contenga 10 g de hielo, 30 ml de agua, y 5 ml de ácido clorhídrico concentrado.
- Agitar perfectamente la mezcla.

### Separación Del Producto

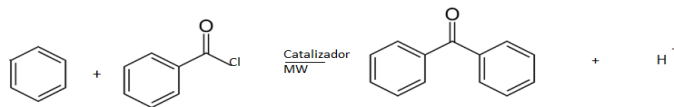
- Verter el contenido del matraz Erlenmeyer a un embudo de separación y adicionar 20 ml. de benceno para aumentar la separación de las fases.
- Eliminar la capa inferior.
- Lavar la capa orgánica con 15 ml de agua, desechando la capa inferior.
- Secar la fase orgánica con sulfato de sodio anhidro.
- Decantar en un cristalizador la fase orgánica.
- Dejar cristalizar la benzofenona.
- Pesar y calcular rendimiento. Figura B. Vázquez, et al., 2009.



Figura B

## 3.3 Método Modificado de Friedel & Crafts

Con la intención de mejorar este método de Friedel & Crafts se consideró la reacción No. 8 entre el benceno y sus derivados con cloruros de acilo, en presencia de ácido de Lewis. Para generar cetonas aromáticas, aromático alifáticas y alquilaciones.



Reacción No. 8 reacción de Friedel & Crafts utilizando MW y diferentes catalizadores

Tabla No. 6 Características de los catalizadores

Catalizador	Característica	Aplicación
AlCl <sub>3</sub>	Sólido	En reacciones de síntesis como el más representativo de los ácidos de Lewis.
Bentonita natural	Arcilla	Como carga en papelería, blanqueado de aceites y reacciones químicas.
Arcilla súper ácida (SACS)	Montmorrillonita soportada con (CF <sub>3</sub> -OSO <sub>3</sub> H)	Catalizador súper ácido en múltiples reacciones.
Arcilla impregnada con H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Catalizador industrial	Obtención de tetrámero de polímero.
Omega- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alúmina	Soporte de diferentes catalizadores.
ZSM-5	Zeolita	Catalizador en cracking de petróleo y otras reacciones químicas industriales.

## Método Experimental

Se utilizó un equipo de microondas común y modificado con potencia de 100, 70, 50, 30, 10 trabajando la experimentación al 100% de potencia y velocidad de agitación de 150 rpm como lo describen las figuras No. 11,12 y 13.



Figura. 11



Figura. 12

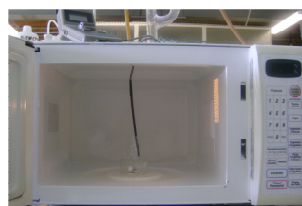


Figura. 13

Figura. 11 Equipo de MW común

Figura. 12 Sistema de reflujo con agitación

Figura. 13 Medición de temperatura

Se determinó la temperatura antes durante y después de la experimentación con punta de infrarrojo, realizando 7 pruebas experimentales con diferentes catalizadores, utilizando como disolvente benceno grado analítico MERCK, figura No. 14.

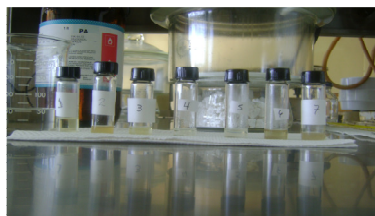


Figura. No.14 viales de experimentos y diferentes catalizadores

En cada uno de los experimentos se utilizó 1 ml de benceno y 1.2 ml de cloruro de benzilo en presencia de 100 mg con diferentes catalizadores incluyendo el tricloruro de aluminio como catalizador de referencia, los tiempos de reacción fueron en intervalos de 1 a 3 min. Observando diferencias de temperatura alcanzada para cada uno de los casos. Los productos obtenidos se identificaron por RMN de  $H^1$ , en un equipo Varian de 300 Mhz y TMS como referencia interna. Los resultados obtenidos en la experimentación se describen en la tabla No. 7 la reacción con  $AlCl_3$  se realizó tres veces con diferentes tiempos de 1, 2 y 3 minutos observando que para los casos 2 y 3 minutos la temperatura alcanzada fue de 110 °C, resultado una pérdida de hasta el 60 % del volumen inicial, por lo que se consideró modificar el tiempo en la experimentación considerando un tiempo de reacción de 1.5 min. y una temperatura de 100°C ya que de esta manera se logró finalmente que la reacción se realizara de manera adecuada, para cada uno de los casos.

### Purificación del Producto

El producto obtenido en el vial se le adicionaron 6 ml. de benceno con la finalidad de aumentar la separación de la fase, eliminando la capa superior y posteriormente se lavó con 5 ml de agua desechando la fase líquida adicionando 0.2gr de sulfato de sodio anhidro, que posteriormente se colocó en un desecador por 24 Hrs. para su eliminación total de humedad y así obtener finalmente bezofenona pura.

### Caracterización del producto en RMN

Se adicionó en tubos capilares con ayuda de una jeringa adicionando 0.5 ml de  $CCl_4$  para la dilución de cada una de las muestras, e ingresándolas al equipo para su análisis.

Tabla No. 7 resultados obtenidos en el laboratorio de investigación Z-6325

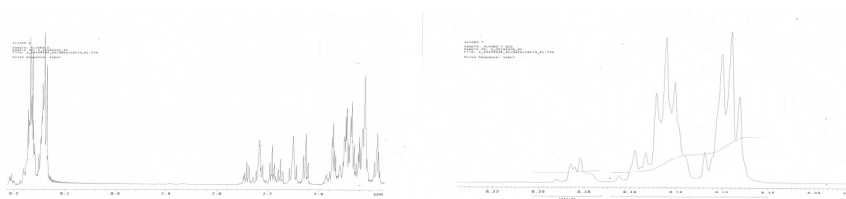
No. Experimento	Sólido	MW Min.	T°C Alcanzada	Rendimiento %
1	-----	1.5	90	-----
2	$AlCl_3$	1.5	100	69
3	Bentonita Natural	1.5	85	--
4	(SACS)	1.5	82	92
5	ZSM-5	1.5	102	85
6	Gama- $Al_2O_3$	1.5	80	--
7	$H_3PO_4$ (Soportado)	1.5	112	93

Para identificar y caracterizar los resultados finalmente obtenidos se utilizó un equipo VARIAN de 300 MHz, NMR, MARCA OXFORD, como se ilustra en la figura No. 15.



Figura. No.15 equipo de RMN de 300 MHz, NMR, OXFORD para caracterizar e identificar resultados.

Los espectros No. 1 y 2 de RMN<sup>1</sup> muestran los resultados característicos de la obtención de la benzofenona del experimento No. 7, utilizando 16 barridos, en este tipo de análisis se obtiene directamente el rendimiento.



Espectro No.1 de Benzofenona de 8.2 a 7.5 ppm    Espectro No. 2 de benzofenona de 8.2 a 8.10 ppm

### 3.4 Reacciones con Estado de Transición Isopolar

Los efectos de las microondas son un resultado de las interacciones ondas-materiales, debido al fenómeno de polarización del dipolo, entre mayor es la polaridad de la molécula (disolvente) mas pronunciado es el efecto de las microondas, lo que se ve reflejado también en la temperatura. Gedye et al., 1998.

En términos de reactividad y de la cinética el efecto específico tiene por lo tanto que ser considerado de acuerdo al mecanismo de la reacción y particularmente, con respecto a cómo la polaridad del sistema se altera durante el progreso de la reacción. Estas aseveraciones están evidentemente conectadas con el modelo de Hughes-Ingold adoptadas universalmente para explicar los efectos de los disolventes y especialmente con el uso de disolventes apróticos dipolares. Hughes, 1935.

Efectos específicos de las microondas pueden esperarse en mecanismos polares, cuando la polaridad aumenta durante la reacción del estado base hacia el estado de transición (como las descripciones hechas por Abramovich en su revisión de 1991). Donde el resultado es esencialmente dependiente del medio y el mecanismo de la reacción. Abramovich, 1991.

Si la estabilización del estado de transición (TS) es más eficiente que el del estado base (GS), ésto dará lugar a un incremento de la reactividad como resultado de una disminución de la energía de activación, ver la figura No. 16, debido a las interacciones electrostáticas del tipo dipolo-dipolo de moléculas polares con el campo eléctrico.

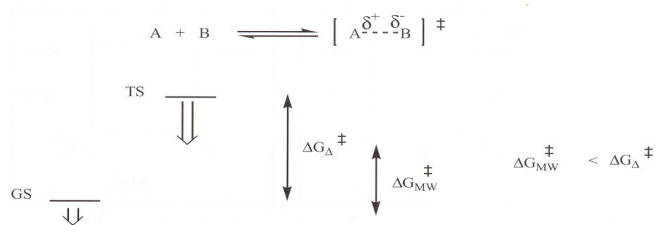
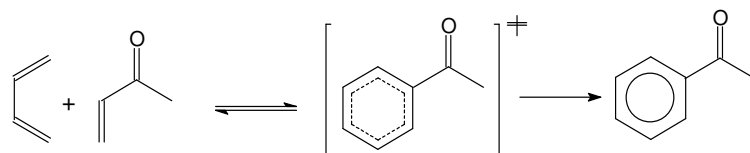


Figura No. 16 estabilización relativa del TS más polar en comparación con el GS. (Mecanismo polar)

Los complejos isopolares activados se diferencian muy poco o nada de la separación de la carga o distribución de la carga de sus reactivos iniciales correspondientes. Estos complejos se forman en reacciones pericíclicas como los que aparecen en las reacciones de ciclo adición de Diels & Alder y el reareglo de Cope.



La polaridad de los estados básicos y de transición es a priori idéntica, porque no se desarrolla ninguna carga durante la trayectoria de la reacción. Después de esta regla, los efectos específicos de las microondas no se esperarían para cuando estas reacciones, cuando son realizadas en un disolvente no polar. Los efectos del disolvente en estas reacciones son tan pequeños, o insignificantes, por las mismas razones, como se describe en la reacción concertada de Diels & Alder de la reacción No. 9 y complementada con la figura No. 17. Majetich *et al.*, 1997.



Reacción No. 9 reacción concertada de Diels & Alder

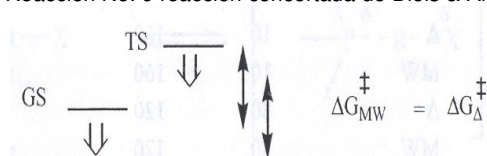
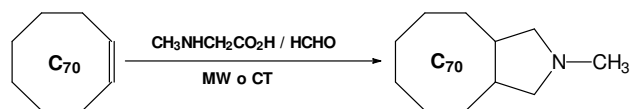


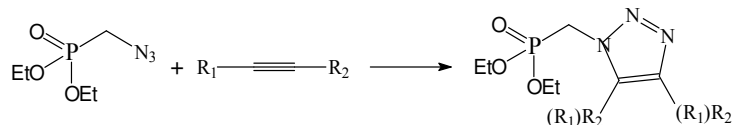
Figura No. 17 estabilización para estados isopolares de TS y GS. (Mecanismo sincronizado)

Sin embargo, esta conclusión, está conectada con el carácter sincronizado del mecanismo. Si un proceso por etapas es el implicado (la formación no simultánea de los dos nuevos enlaces), en cuanto a dienos asimétricos y/o dienófilos o en reacciones de hetero Diels & Alder, entonces si un efecto específico de las microondas podría intervenir, ya que las cargas se presentan en el estado de transición. Esto podría ser cierto para algunas ciclo adiciones y particularmente para ciclo adiciones bipolares-1,3. Estas aseveraciones se han verificado experimentalmente y han sido justificadas considerando cálculos teóricos que predecían un mecanismo asincrónico en la ciclo adición del ilido del N-metilazometino al fulereno  $C_{70}$  como se describe en la reacción No. 10. Carrillo *et al.*, 1997., Carrillo *et al.*, 2000.



Reacción No. 10 ciclo adición del ilido del N-metilazometino

Durante el curso de un estudio de ciclo adición del azidometildietil fosfonato con acetilenos y enaminas que llevan a los alquil triazoles bajo condiciones sin disolvente observamos que efectos específicos pueden estar implicados, dependiendo de la naturaleza de los sustitutos en los dipolarófilos, como se puede apreciar en la reacción No.11 y complementada con los datos de la tabla No. 8 Louerat *et al.*, 1998.



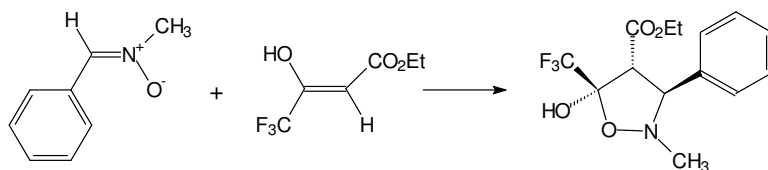
Reacción No. 11 sustitutos en los dipolarfilos

Tabla No. 8 activación térmica y con microondas para la cicloadición descrita en la reacción No. 8

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Activación	Condiciones		Rendimiento (%) <sup>*</sup>
			T (min)	T °C	
CH <sub>3</sub>	P(O)(OEt) <sub>2</sub>	CT	20	90	5
		MW	20	90	78
H	CO <sub>2</sub> Et	CT	5	100	70
		MW	5	100	92
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> Et	CT	10	160	>98
		MW	10	160	>98
H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CT	30	120	40
		MW	30	120	>98
H	CH <sub>2</sub> OH	CT	30	100	40
		MW	30	100	>98

\* El cociente de las cantidades de los dos isómeros formados fue idéntico para las dos condiciones de activación.

La síntesis de compuestos biológicos característicos de heterociclos fluorados ha sido lograda mediante reacciones de ciclo adición bipolar-1,3 de nitrones a dipolarfilos fluorados. Esta reacción fue mejorada perceptiblemente en condiciones en las cuales no se emplean disolventes y con el uso de radiación con microondas, como se puede apreciar en la reacción No. 12 y complementada con los datos de la tabla No. 9. Loupy *et al.*, 1995.



Reacción No. 12 ciclo adición bipolar-1,3 de nitrones a dipolarfilos fluorados

Tabla No. 9 activación con MW para cicloadición descrita en la reacción No. 10

Condiciones				
Activación	disolvente	Tiempo	Temperatura (° C)	Producción (%)
CT	Tolueno	24h	110	65
MW	Ninguno	3min	119	98
CT	Ninguno	3min	119	64
CT	Ninguno	30min	119	98

En este caso es evidente que existe una clara ventaja al operar bajo condiciones sin disolvente. El efecto específico de las microondas aquí es de baja magnitud, pero evidente, porque después de 3 minutos el rendimiento aumenta de un 64% a un 98%. Una prórroga del tiempo de reacción con calentamiento tradicional lleva a un resultado equivalente. El efecto de las microondas aquí es limitado, posiblemente debido a un mecanismo de tipo sincronizado.

### Reacciones unimoleculares

Contribuciones entrópicas a la aceleración de reacciones de primer orden por efectos de las microondas pueden ser insignificantes ( $\Delta S^\ddagger = 0$ ). Cuando las ionizaciones ( $S_{N1}$  o  $E_1$ ) o procesos intramoleculares de adición (ciclizaciones) se implique un efecto de las microondas, son hechos donde se podría ver como resultando un aumento de la polaridad del GS a los TS, debido al desarrollo de intermedios bipolares, como se describe en la figura No. 18.

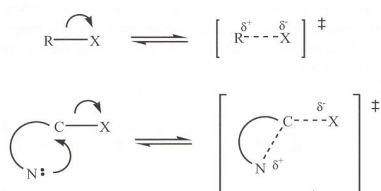


Figura No. 18 desarrollo de intermedios bipolares

### Efecto de la posición del estado de transición a lo largo de las coordenadas de reacción

La posición del estado de transición a lo largo de las coordenadas de reacción en lo referente al postulado conocido de Hammond podrá ahora ser considerado. Si la energía de activación,  $\Delta G^\ddagger$ , de una reacción es pequeña tanto en el estado TS como en el GS (se puede considerar como un "reactivo" en el estado de transición). Por lo tanto, la polaridad solo se ve modificada levemente entre el GS y los TS durante el curso de la reacción y únicamente efectos específicos débiles de las microondas pueden ser esperados bajo estas condiciones. Hammond, 1955.

En contraste, una reacción más difícil implica una energía de activación más alta. Los TS por lo tanto suceden más lentamente a lo largo de la trayectoria de la reacción y, por lo tanto, la influencia de los efectos de la polaridad puede ser perceptiblemente más fuertemente. Puede esto ser atribuido a que un efecto de las microondas puede ser más marcado cuando los TS suceden más pronto a lo largo de las coordenadas de reacción (presentados más como un "producto" que como estado de transición) y son, por lo tanto, considerados más polares, como se puede apreciar en la figura No. 19. Esta conclusión está de acuerdo con Lewis que dijo, que "sistemas que reaccionan más lentamente tienden a mostrar un mayor efecto bajo radiación con microondas, más rápidamente que cuando reaccionan solos". Lewis y Mater, 1992. Por lo tanto, un efecto de las microondas puede ser importante cuando efectos estéricos están implicados en una reacción, según lo ejemplificado por la magnitud creciente del efecto en la saponificación de ésteres benzoicos en relación con los obstaculizados de los ésteres mesitoicos. Loupy *et al.*, 1994.

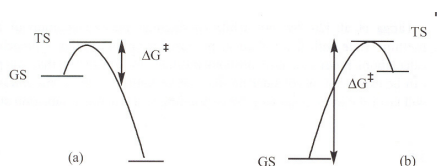
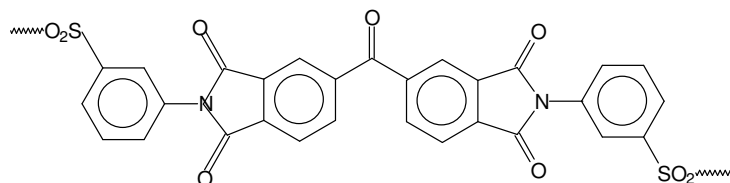


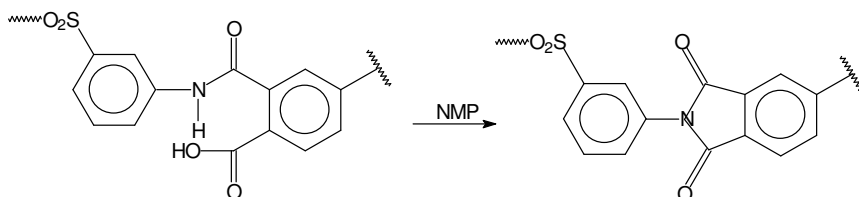
Figura No. 19 (a) pequeño  $\Delta G^\ddagger$  = TS rápidos, pequeña carga en la polaridad, TS/GS => efectos débiles de las microondas. (b) Gran  $\Delta G^\ddagger$  = TS tardíos => importantes cambios de polaridad, TS/GS => efectos grandes de las microondas.

### Reacción de imidización de un ácido Poliámico

El precursor ácido poliámico (ver su estructura en la figura no. 24) fue preparado agregando cantidades estequiométricas del di-anhídrido del ácido 3, 3, 4, 4-benzofeno tetra carboxílico (BTDA) y diamino difenilsulfona (DDS). El disolvente empleado fue n-metil formamida (NMP) y el sistema fue sometida a calentamiento térmico tradicional y con el empleo de las microondas con una adecuada supervisión de la temperatura, ver los resultados obtenidos en la reacción No. 13.



Estructura del ácido Poliámico



Reacción No. 13 di-anhídrido del ácido 3, 3, 4, 4-benzofeno tetra carboxílico

El análisis de los parámetros cinéticos mostró que la energía de activación evidente para la reacción fue reducida de 105 a 57  $\text{Kjmol}^{-1}$  (ver tabla No. 2). Esta observación es constante con el mecanismo polar de esta reacción que implica el desarrollo de un dipolo en el estado de la transición (como lo describe la figura No. 20) incluso cuando la reacción es realizada empleando un disolvente polar.

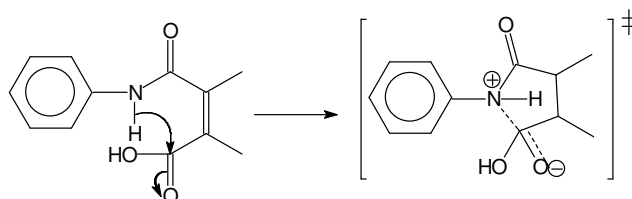


Figura No. 20 mecanismo para la reacción de imidización.



**CAPITULO 4**

**DESCRIPCIÓN DE REACCIONES  
BIMOLECULARES CON REACTIVOS  
NEUTROS**

## 4.1 Reacciones Aniónicas

Reacciones típicas para ejemplificar este fenómeno son las realizadas en la alquilación o adición a grupos carbonílicos a aminas o fosfinas como se describe en el diagrama simplificado de la figura No.21. En estos ejemplos, debido al desarrollo de dipolos en los estados de transición (TS), consideraremos un aumento en la polaridad durante el curso de la reacción que empieza con el estado base (GS) hasta los (TS). Donde los efectos favorables de las microondas, eran los esperados. La magnitud de estos efectos se pudo relacionar con la naturaleza de los sustituyentes  $\alpha$  al N o P y a la estructura del grupo de salida, según lo ejemplificado por varias observaciones que serán descritas y discutidas a continuación.

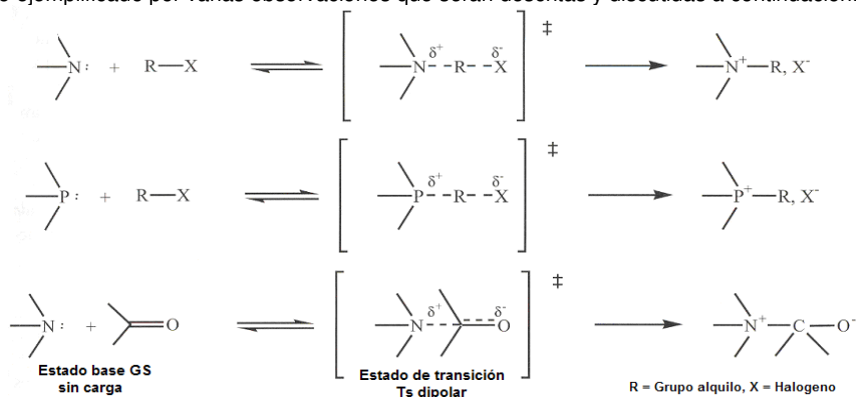


Figura No. 21 adición a grupos carbonílicos a aminas o fosfinas

Estas reacciones implican a las reacciones de sustitución nucleofílica  $S_N2$ , eliminaciones- $\beta$  y adiciones nucleofílicas a compuestos carbonílicos o dobles enlaces activados. En estas reacciones se encierra la actividad de especies aniónicas  $Nu^-$  asociada con contra-iones  $M^+$  para formar pares iónicos con varias estructuras posibles, ver figura No. 22. Szwarc,1972/1974.

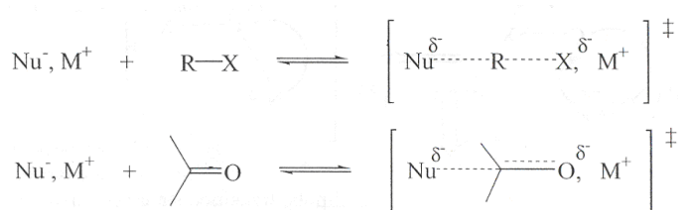


Figura No. 22 sustitución nucleofílica  $S_N2$

Los estados de transición se componen de pares de iones débiles cercanos para cubrir una carga aniónica deslocalizada, de tal modo realzando la polaridad comparada con los estados básicos (en los cuáles son más fuertes los pares iónicos), debido a un aumento en la disociación aniónica mientras que se forma un anión más voluminoso del producto. Por consiguiente, los efectos específicos de las microondas, conectadas directamente con el incremento de la polaridad, deben depender de la estructura de los pares iónicos reactivos del el estado basal (GS), Por lo que:

- Si los pares de iones fuertes (entre dos iones duros) están implicados en la reacción el efecto de aceleración con microondas puede entonces llegar a ser más importante, debido al incremento de la disociación iónica durante el curso de la reacción como pares de iones fuertes del (GS) que se transforman en pares débiles polares del ion en el estado de transición (TS).
- Si, por otra parte, los pares débiles del ion (entre iones suaves) están implicados, la aceleración de las microondas es limitada, porque las interacciones iónicas se modifican levemente del estado base GS a los estados de transición TS.

Esta dualidad de comportamiento en algunas de las reacciones  $SN_2$  se puede prever y observar comparando reacciones en las que se implican reactivos nucleofílicos aniónicos fuertes o débiles de acuerdo al catión y el grupo de salida.

## 4.2 Efecto Sobre la Selectividad

La literatura muestra algunos ejemplos de la creciente selectividad en los cuales el curso estérico la quimi o regio selectividad de las reacciones se pueden alterar bajo la acción de la radiación con microondas, comparadas con el calentamiento convencional. Cabildo *et al.*, 1994. Otra consecuencia de estas aseveraciones puede ser, el que sea previsto que los efectos de las microondas podrán ser importantes en la determinación de la selectividad de algunas reacciones. Cuando las reacciones competitivas están implicadas, el GS es común para ambos procesos. El mecanismo que ocurrirá vía TS más polares podría, por lo tanto, verse favorecida por acción de la radiación con microondas, como lo describe la figura No. 23.

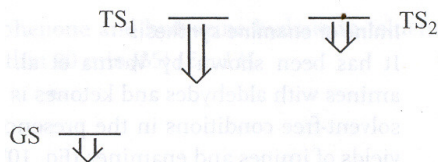


Figura No. 23 los TS más polares, son más estabilizados por interacciones del dipolo-dipolo con el campo eléctrico y más propensos a efectos de MW

Langa y colaboradores. Cuando realizaron la ciclo adición del ilido del N-metilazometino con el fullereno C70, propusieron un acercamiento similar. Los cálculos teóricos predicen un mecanismo asincrónico, sugiriendo que este fenómeno puede ser explicado considerando que, bajo el control cinético, la "irradiación con microondas favorecerá la trayectoria polar que corresponde al estado más fuerte de transición". Langa *et al.*, 2000.

### Algunos ejemplos que ilustran los hechos.

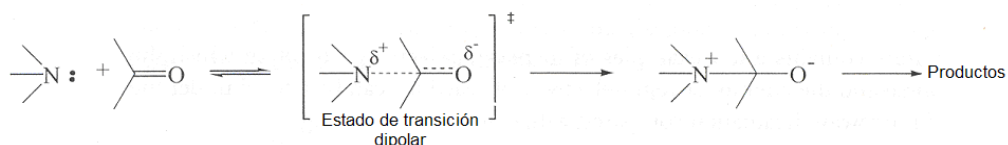
Para ilustrar estas tendencias, ahora presentamos algunos ejemplos ilustrativos. Por lo que se han seleccionado ejemplos donde las comparaciones determinantes de las microondas y la activación con calentamiento clásico fueron hechas bajo condiciones similares (tiempo, temperatura, presión, etc.) para el mismo medio de reacción y usando de manera preferencial, un sistema mono-modal equipado con agitación. Implicando sobre todo reacciones realizadas bajo condiciones sin solvente o, de vez en cuando, un disolvente no polar, ya que estas condiciones son también favorables para tener una mejor observación de los efectos de las microondas.

### 4.3 Reacciones Bimoleculares con Reactivos Neutros

Estas reacciones están entre las más propicias para dejar ver los efectos específicos de las microondas, ya que la polaridad aumenta indiscutiblemente durante el curso de la reacción de un estado basal neutro a un estado dipolar de transición.

#### Adiciones nucleofílicas a compuestos carbonílicos

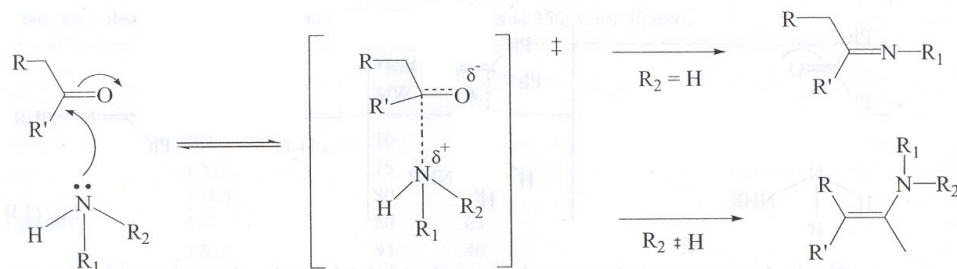
La situación más inconfundible se puede representar en la adición de una amina a un grupo carbonilo, como se describe en la reacción No. 14.



Este ejemplo cubre procesos clásicos entre los que podemos encontrar síntesis de una amplia variedad de compuestos entre los que podemos citar a las iminas, enaminas, amidas, los oxazolininas, hidrazonas y muchas otras más.

#### Síntesis de iminas y enaminas

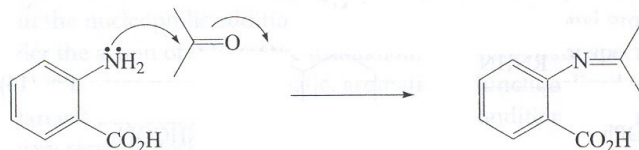
Varma y colegas, han mostrado que la reacción entre aminas primarias y secundarias con aldehídos y cetonas es acelerada substancialmente por acción de las microondas bajo condiciones sin disolvente en presencia de una arcilla montmorillonita como la K10, generando altos rendimientos de iminas y enaminas, como queda descrito en la reacción No.15. Varma *et al.*, 1997.



Reacción No. 15 síntesis de iminas y enaminas

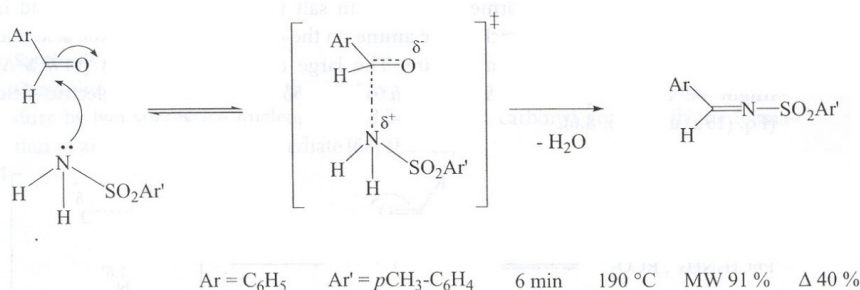
Un ejemplo más elaborado es la reacción de Niementowski para dar origen a las quinazolinonas y quinolininas. La etapa determinante de la reacción es la realizada entre el ácido antranílico con algunas amidas o cetonas, como queda descrito en la reacción No. 16. Khajavi *et al.*, 1998.





Reacción No.16 entre el ácido antranílico con algunas amidas o cetonas

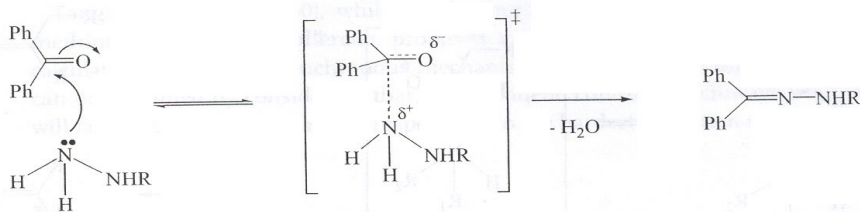
Se ha demostrado que una mezcla de indoloquinazolina y ácido antranílico, fijada por adsorción en grafito, lleva a la ciclización con excelente rendimiento después de 30 minutos a 140° C, en menos tiempo que para el requerido por un procedimiento puramente térmico bajo condiciones similares, con un rendimiento muy pobre, que es obtenido incluso después de 24 h . Un efecto específico grande de las microondas lo observado en la síntesis sin disolvente de N-sulfoniliminas, un tipo similar a la reacción no.12 que se mostró anteriormente, quedara ejemplificada en la reacción No. 17. Vass et al., 1999., Domo et al., 2001.



Reacción No.17 síntesis sin disolvente de N-sulfoniliminas

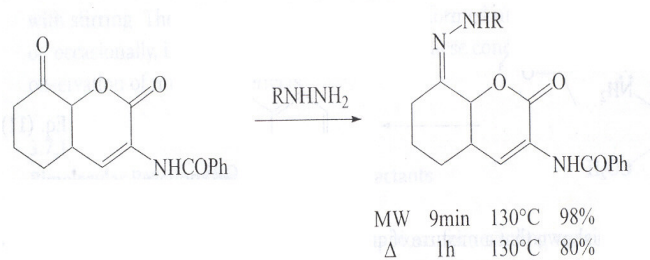
### Síntesis de hidrazona

En un ejemplo particular, una mezcla de benzofenona e hidrato de hidracina en tolueno dio lugar a un 95 % de rendimiento de hidrazona en tan solo 20 minutos, como se describe en la reacción No. 18. Baruah Et Al., 1999.



Reacción No. 18 Síntesis de hidrazona

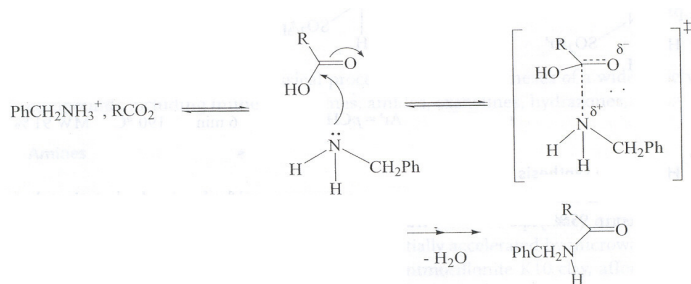
La hidrazona fue tratada posteriormente con KOH bajo acción de las MW para experimentar la reducción de Wolff-Kishner (que conduce al PhCH<sub>2</sub>Ph) en un tiempo de 25 a 30 minutos con excelente rendimiento (95 %). como una extensión, la reacción No. 19, dio 5 y 8-oxobenzopiran-2(1 H)-onas con una variedad de hidracinas aromáticas y heteroaromáticas, reacción que es acelerada substancialmente mediante irradiación con MW en ausencia de cualquier catalizador, ayuda sólida o disolvente.



Reacción No. 19 aquí R puede ser por ejemplo el 4-nitrofenilo

### Amidación de ácidos carboxílicos

La amidación sin catalizador de ácidos se ha realizado bajo condiciones sin disolvente y con un efecto muy importante de las microondas. Los mejores resultados fueron obtenidos por medio de un leve exceso de la amina o del ácido (1.5 equivalentes). La reacción implica la termólisis de la sal de amonio previamente formada (equilibrio ácido-base) por el ataque nucleofílico de la amina contra el carbonilo del ácido y la separación de agua a alta temperatura. La gran diferencia en el rendimiento (MW>>Δ) pudo ser una consecuencia de la interacción de los TS polares con el campo eléctrico, este fenómeno se representa en la reacción No. 20 y se complementa con los datos de la tabla No. 10. Loupy *et al.*, 2001.



Reacción No. 20 amidación de ácidos carboxílicos

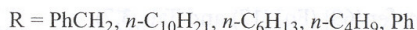
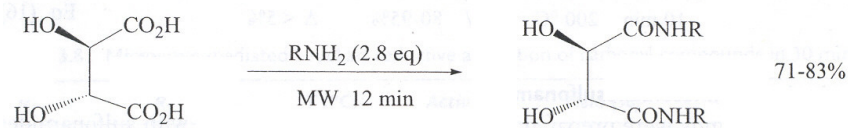
Tabla No. 10 reacción de la benzilamina con ácidos carboxílicos a 150°C por 30 minutos

Radical	Relación Amina / ácido	Rendimiento (%)	
		MW	Δ
Fenilo	1:1	10	10
	1.5: 1	75	17
	1: 1.5	80	8
Fenilo-CH <sub>2</sub>	1:1	80	63
	1.5: 1	93	40
	1: 1.5	92	72
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub>	1:1	85	49

Si se considera que a 150 °C el agua se puede eliminar de manera similar bajo ambos tipos de radiación, la diferencia sensible en el rendimiento es claramente indicativo de que existe una mejoría en la reacción nucleofílica durante la adición de la amina al grupo carbonilo cuando se realiza bajo acción de la irradiación con microondas, por lo que deben existir efectos específicos importantes cuando las moléculas son activadas.

La preparación de tartaramidas alifáticas, aromáticas, o funcionarizadas se han obtenido directamente haciendo reaccionar el ácido tartárico y las aminas bajo condiciones y activación sin disolvente y con la ayuda de las microondas fueron descritas muy recientemente, lo que se muestra en la reacción No. 21.

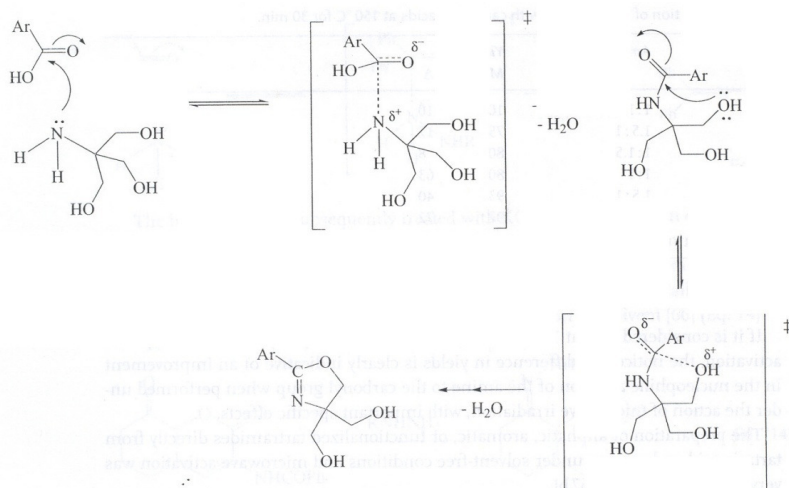
Massicot *et al.*, 2001.



Reacción No. 21 preparación de tartaramidas alifáticas

### Síntesis de 2-oxazolininas

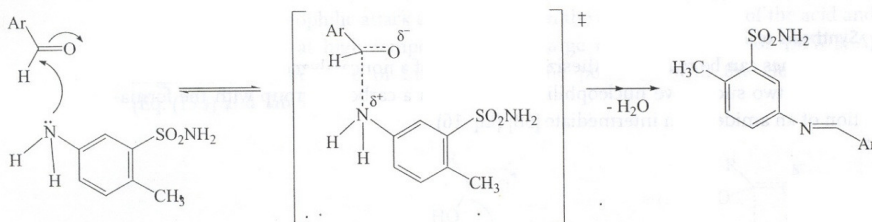
Las oxazolininas se pueden sintetizar fácilmente por medio de un procedimiento sin disolvente no catalizada mediante dos adiciones nucleofílicas sucesivas en un grupo carbonilo con la formación de una amida intermediaria, lo cual es descrito en la reacción No. 22. A. L. Marrero Ferrero, A. Loupy. *Synlett* 1996.



Reacción No. 22 Síntesis de 2-oxazolininas

### Síntesis de aminotoluenesulfonamidas

Estos compuestos fueron preparados haciendo reaccionar aldehídos aromáticos con sulfamidas bajo acción de la radiación con microondas en presencia de pequeñas cantidades de DMF para permitir una mejor transferencia de energía, la ilustración queda reflejada en la reacción No. 23 y soportada por los datos de la tabla No. 11. Perez *et al.*, 1997.



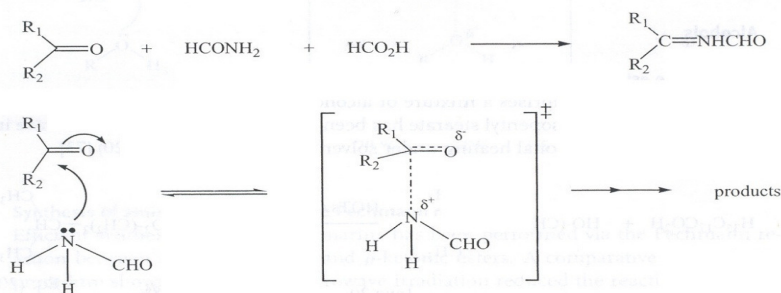
Reacción No. 23 Síntesis de aminotoluenesulfonamidas

Tabla No. 11 reacción de la 5-amino-2-toluenesulfonamida con aldehídos aromáticos

Arilo	Tiempo (min)	Rendimiento (%)		
		MW (sin DMF)	MW (y DMF)	$\Delta$ (y DMF)
p-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1	40	98	5
o-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2	22	90	6
5-NO <sub>2</sub> -2-furil	2	20	96	5

### Aminación reductiva de Leuckart de compuestos carbonílicos

Esta reacción es bien conocida pero, desafortunadamente, usando los procedimientos clásicos es solamente posible bajo condiciones muy rudas (temperatura de 240° C, envases cerrados, tiempos de reacción muy largos) generando únicamente rendimientos muy pobres ( $\approx$  30%). Su dificultad constituye un buen desafío para comprobar la eficiencia de la radiación con microondas, ya que el mecanismo implica un estado de transición dipolar. El resumen de la reacción No. 24 muestra las etapas de la reacción establecida y que se complementa con los datos de la tabla No.12, esto debe favorecer la implicación de un efecto no térmico de las microondas. Ingersoll *et al.*, 1936., Loupy, *et al.*, 1996.



Reacción No. 24 etapas de la reacción establecida

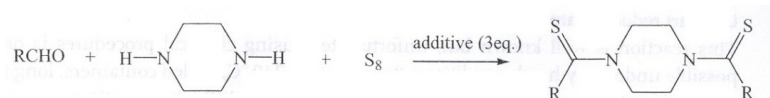
Tabla No. 12 aminación reductiva de Leuckart de compuestos carbonílicos con exposiciones de 30 min. ante radiación con microondas

R1	R2	T (°C)	Activación	Rendimiento (%)
fenilo	fenilo	202	MW	>98
		202	Δ	2
p-CH <sub>3</sub> O-Fenilo	p-CH <sub>3</sub> O-Fenilo	193	MW	95
		193	Δ	3
Fenilo	CH <sub>2</sub> -Fenilo	210	MW	95
		210	Δ	12

Este estudio es un ejemplo distintivo de cómo un efecto prolongado ante la radiación con microondas puede realizarse aun con estados de transición que aparecen a tiempos largos.

### Síntesis de 1, 4-ditiocarbonil piperazinas

Una serie de 1, 4-ditiocarbonil piperazinas se ha sintetizado con los aldehídos, de la piperazina y azufre elemental bajo radiación con microondas y en condiciones libres de disolvente. Un importante efecto no-térmico de la radiación es discutido en la cita bibliográfica con detalle, la reacción No. 25 describe el hecho. Gupta *et al.*, 2001. Esto es consistente con el ataque nucleófilico de la molécula neutral (amina o azufre) contra el compuesto carbonílico lo que lleva a un estado de transición dipolar (TS).

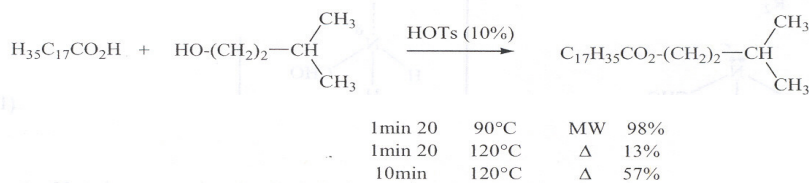


DMF	5min	100-102°C	MW	85%	Δ	48%
EG	5min	105-107°C	MW	80%	Δ	40%

Reacción No. 25 Síntesis de 1, 4-ditiocarbonil piperazinas

### Esterificación sin disolventes de aceite de Fusel

El aceite del Fusel es considerada una mezcla de alcoholes entre los que encontramos; principalmente al isobutanol y el isopentanol. La síntesis del estearato isopentilo se ha realizado usando la radiación con microondas y el calentamiento convencional bajo condiciones sin disolvente, reacción que se describe en la reacción No. 26. Perez *et al.*, 2001.



Reacción No. 26 esterificación de aceite de Fusel

El efecto específico importante de las microondas es constante con el mecanismo que implica la formación de los estados de transición TS dipolares de las moléculas neutras de partida como se puede apreciar con el intermediario que se describe en la figura No. 27.

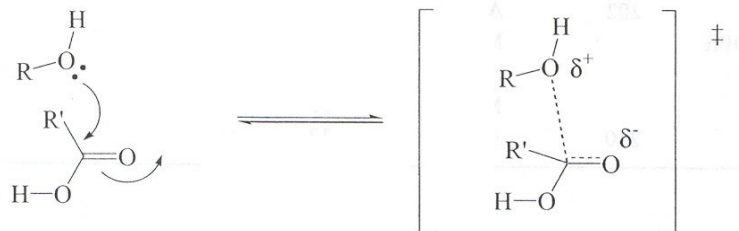
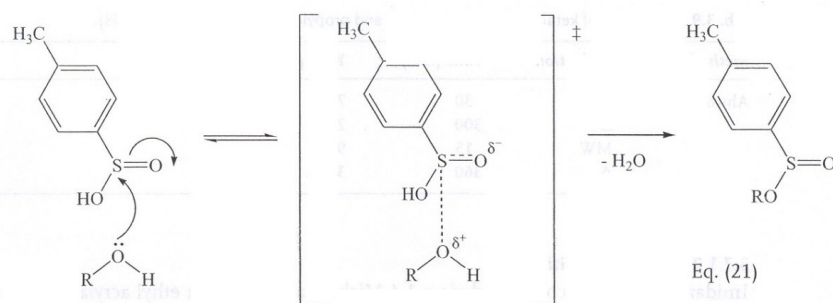


Figura No. 27 ataque nucleofílico e intermediario bipolar de la esterificación

### Síntesis de alquil p-toluensulfatos

Las reacciones de alcoholes alifáticos con el ácido p-toluensulfónico son aceleradas mediante la radiación con microondas bajo condiciones sin disolvente y en la presencia de un gel de silicio, para generar una síntesis con un alto rendimiento de los ésteres del p-toluensulfato, como es descrito en la reacción No. 28. Hajipour *et al.*, 1999.

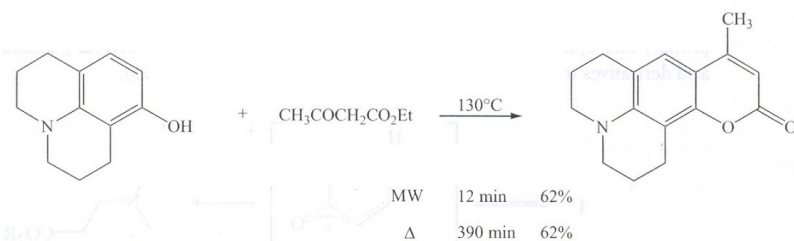


R = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>    70 °C    MW    1.5 min    95%    Δ    30 min    10%

Reacción No. 28 Síntesis de alquil p-toluensulfatos

### Síntesis de aminocumarinas mediante la reacción de Pechmann

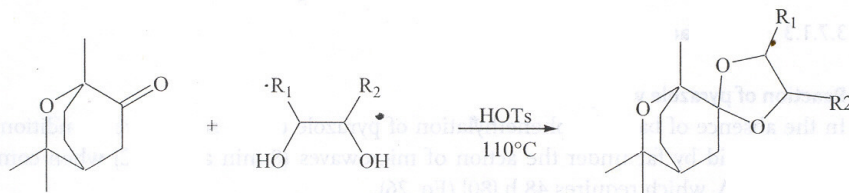
Una síntesis eficiente de 7-aminocumarinas se ha realizado vía la reacción de Pechmann entre m-aminofenoles y β-cetonic, ésteres. Un estudio comparativo de este procedimiento mostró que el uso de la radiación con microondas redujo el tiempo de reacción de varias horas mediante con calentamiento térmico convencional a solo unos cuantos minutos, la reacción No. 29 describe los resultados de esta síntesis y las condiciones empleadas en el caso. Frere *et al.*, 2001.



Reacción No. 29 reacción de Pehmann

### Síntesis de acetales cíclicos

Los acetales cíclicos (ingredientes potenciales en la elaboración de cosméticos) fueron obtenidos con rendimientos excelentes de una cetona de la cineola y con la ayuda de las microondas como medio energizante y sin el uso de disolventes o en algunos casos solamente empleando exclusivamente tolueno. Los resultados reportados y comparados con los obtenidos por medio de un calentamiento convencional son muy favorables, como lo describe la reacción No. 30 y soportados con los datos de la tabla No. 13. Genta *et al.*, 2001.



Reacción No. 30 Síntesis de acetales cíclicos

Tabla No. 13 síntesis de un cetal a partir de propilen glicol y la cetona del cíñelo

Método	Activación	Tiempo (minutos)	Rendimiento (%)
Alúmina	MW	30	78
	Δ	300	27
Tolueno	MW	15	90
	Δ	360	30

### Adiciones de Michael

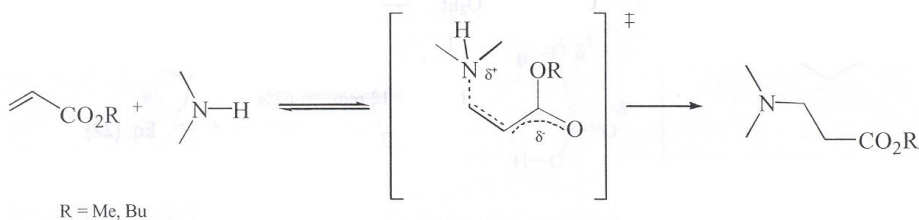
El imidazol se ha obtenido por condensación vía adiciones-1.4 de Michael empleando para esto acrilato de etilo por medio de una arcilla básica como la montmorillonita con Li<sup>+</sup> y Cs<sup>+</sup> en condiciones libres de disolvente y con la ayuda de las microondas como fuente de energía, como se puede apreciar en la síntesis resumida de la reacción No. 31, en donde se describen también las condiciones de reacción empleadas para esta síntesis. Martin *et al.*, 1997.



montmorillonite	Li <sup>+</sup>	1 min	40 °C	MW	40%	Δ	0%
		5 min	75 °C	MW	72%	Δ	27%

#### Reacción No. 31 del imidazol


En la descripción de este trabajo se destacó que la radiación con microondas aceleró las adiciones-1.4 de Michael de aminas primarias y cíclicas secundarias a los ésteres acrílicos, llevando a varios derivados de los β-amino ácidos con buenos rendimientos dentro de tiempos de reacción muy cortos, la descripción de la reacción No. 32, ilustra el hecho. Romanova *et al.*, 1997.



#### Reacción No. 32 adiciones 1-4 de Michael de aminas primarias

La inducción asimétrica-1, 2 del diastero-isomero fue lograda con un exceso de hasta el 76%, lo que fue observado en varias reacciones de aminas con ésteres del ácido acrílico β-substituidos, de d-(+)-manitol, en ausencia de disolventes y después de su exposición a las microondas por 12 minutos. Romanova *et al.*, 1998.



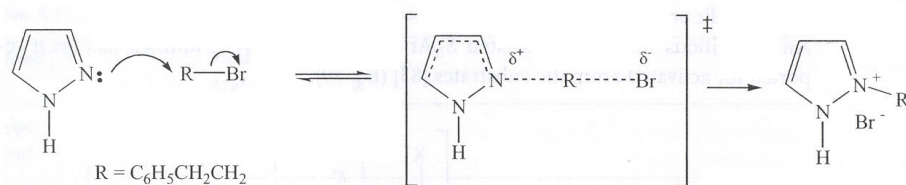


**CAPITULO 5**  
**DESARROLLO DE REACCIONES**  
**SN<sub>2</sub> CON MICROONDAS**

## 5.1 Substitución Aromática

### Reacción de pirazol con bromuro de fenetilo

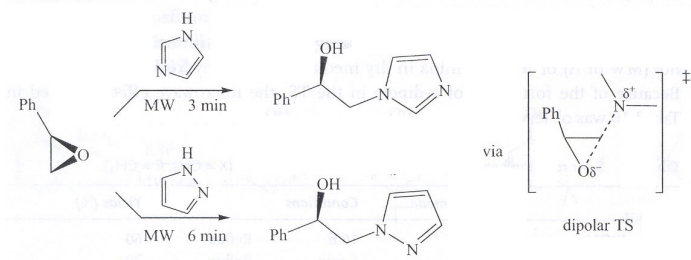
En ausencia de base la fenitilación del pirazol, en ausencia de disolventes es más rápida en gran medida por la acción de las microondas (8 min. a 145° C), cuando es comparado esto con un calentamiento térmico convencional que requiere de 48 h. la reacción No. 33. Almena *et al.*, 1998.



Reacción No. 33 reacción de pirazol con bromuro de fenetilo

### Apertura del anillo de un epóxido por aminas

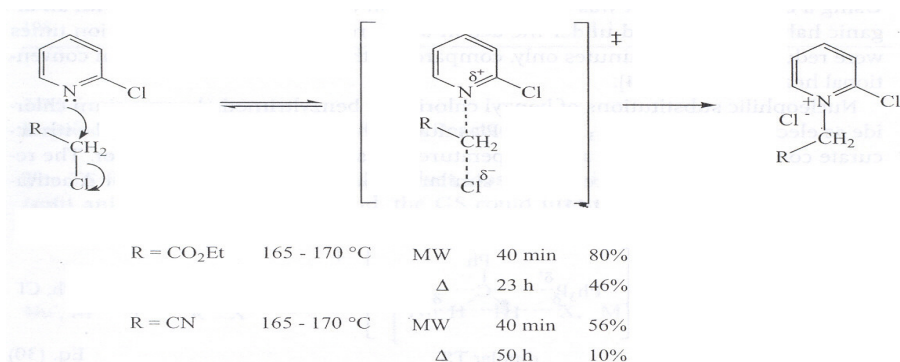
La apertura asistida con microondas del anillo (R) del óxido de estireno con pirazol e imidazol lleva al correspondiente (R)-1-fenil-2-azoliletanoles. Con el pirazol, el uso de la radiación con microondas incremento la quimio y la regio selectividad, cuando esta operación es comparada a los resultados obtenidos mediante un calentamiento convencional, la reacción No. 34, ilustra el desarrollo de la citada síntesis. Glas y Thiel, 1998.



Reacción No. 34 Apertura del anillo de un epóxido por aminas

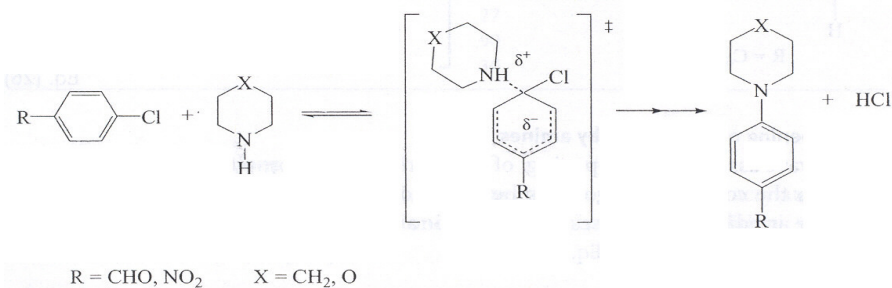
### N-alkilación de 2-halopiridinas.

Un procedimiento asistido con microondas (ondas enfocadas) en la N-alkilación de 2-halopiridinas ha sido descrito; aquí el efecto sensible de las microondas se le adjudica a los TS polares que se generan como se describe en la reacción No. 35, donde además de resumir la reacción y mostrar el intermediario, se muestran las condiciones de reacción empleadas para este caso. J. A. Vega, J. J. Vaquero, J. Alvarezbuilla, J. Ezquerra, C. Hamdouchi, Tetrahedron 1999.



#### Reacción No. 35 N-alkilación de 2-halopiridinas

Una reacción  $S_NAr$  asistida o apoyada con microondas con aminas cíclicas se ha reportado para substratos aromáticos activados, como es descrito en la ecuación No. 36, donde se muestra con detalle la formación del intermediario polar, responsables del hecho no térmico de las microondas utilizadas para energizar esta reacción, Kidwai *et al.*, 2000.



#### Reacción No. 36 substratos aromáticos activados

Las reacciones fueron realizadas en medio heterogéneo empleando  $\text{K}_2\text{CO}_3$  en etanol (MW o  $\Delta$ ) y alúmina básica en medio anhidro para atrapar el ácido clorhídrico formado, la formación de un dipolo en el estado de transición TS, fue el responsable de la transformación por efecto de las microondas, los datos resumidos en la tabla No. 14 soportan los resultados de dicha experiencia.

Tabla No. 14 reacción  $S_NAr$  entre el *p*-cloro tolueno y la piperidina ( $X = \text{CH}_2$ ,  $R = \text{CH}_3$ )

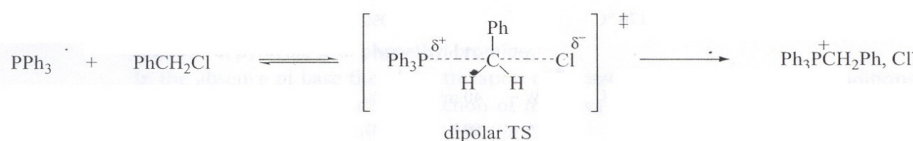
	Modo de activación	Condiciones		Rendimiento (%)
$\text{K}_2\text{CO}_3$ - EtOH	$\Delta$	16 h	Reflujo	60
	MW	6 min.	Reflujo	70
Alumina Básica	MW	75 s	*	92

\* Indeterminado, pero ciertamente a muy alta temperatura ya que el recipiente fue colocado dentro de un baño de alúmina (propenso a la absorción de las microondas).

## Síntesis de sales de fosonio

Usando un horno doméstico fue demostrado que la reacción de la trifetilfosfina con un haluro orgánico es muy rápida bajo la acción de la radiación con microondas. Los tiempos de reacción fueron reducidos a solo algunos minutos, comparado con los tiempos que van de los 30 minutos a los 14 días en que se requieren mediante calentamiento convencional. Kliddle, 2000.

Las sustituciones nucleofílicas del cloruro de benzoilo o el cloruro del benziltrimetilamonio como electrosfilos con  $\text{Ph}_3\text{P}$  o  $\text{BU}_3\text{P}$  como nucleófilos se han realizado con el adecuado control de la energía y la temperatura por medio de un reactor mono-modal. Los resultados fueron comparados cuidadosamente bajo condiciones similares con microondas y con energía clásica, la reacción No. 37, describe la reacción y la tabla No. 15, soporta los datos observados de la experimentación. Gotov *et al.*, 2000.



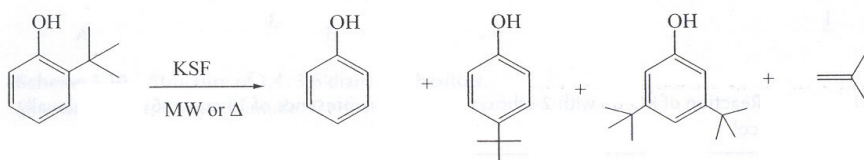
Reacción No. 37 substratos aromáticos activados

Tabla No. 15 benzilación sin disolvente de la trifetilfosfina con 10 minutos de exposición a las microondas

Temperatura. (° C)	Rendimiento (%)	
	MW	CT
100	78	24
150	94	91

Aunque el efecto de las microondas no es apreciable a 150° C, si se puede constatar que esta disminuye cuando esta a 100° C. Al delinear los efectos de las microondas, una atención cuidadosa requiere de ser prestada a nivel de la temperatura. Si esto es demasiado alto, el efecto de las microondas podrá ser enmascarado y la temperatura tendera a ser reducida al mínimo y así se podrá caer en el error de generar rendimientos bajos similares a los obtenidos con un calentamiento clásico y por lo tanto no tener la posibilidad de observar realces importantes propios de la radiación con microondas.

Esta conclusión está de acuerdo con los resultados cinéticos de Radoiu y colaboradores que aparece en la cita datos obtenidos de la transformación de 2 y 4 butil fenoles en la fase líquida y en presencia de montmorillonita KSF como catalizador bajo la acción tanto de MW como de un calentamiento térmico clásico, la reacción No.38 ilustra la reacción y los datos de la tabla No. 16 representan resultados. Kurfurstova *et al.*, 2000.



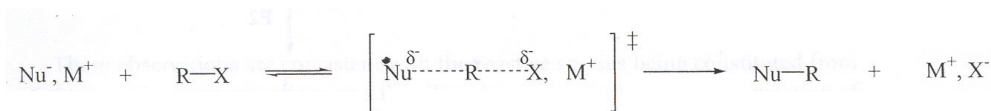
Reacción No. 38 transformación de 2 y 4 butil fenoles

Tabla No.16 constantes de la velocidad ( $r^0$ ) para la transformación de 2-ter-butil fenoles bajo acción de las MW o CT en función de la temperatura

Temperatura ( $^{\circ}$ C)	$r^0_{MW}$ ( $10^3$ s $^{-1}$ )	$r^0_{CT}$ ( $10^3$ s $^{-1}$ )	$r^0_{MW/CT}$
22	1.5	0.07	21.6
75	3.2	1.2	2.7
105	10.3	7.1	1.5
198	21.0	20.0	1.1

## 5.2 Reacciones Bimoleculares con un Reactivo Cargado

Los estados de transición (TS) para reacciones aniónicas  $S_N2$  implican pares iónicos débiles como el que se presenta en la carga de un anión deslocalizado (suave). Por otro lado, el GS podría implicar un electrófilo neutro y pares duros o suaves del ion dependiendo de la estructura del anión (duro o suave), como se ejemplifica en el desarrollo descrito en la reacción No. 39.



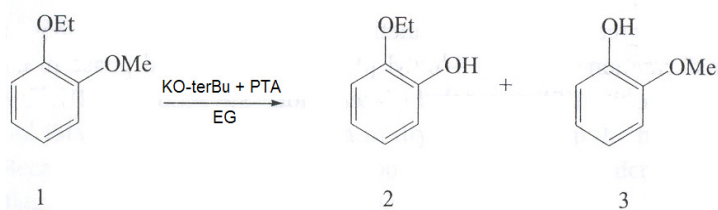
Reacción No. 39 estados de transición (TS) para reacciones aniónicas  $S_N2$

### Reacciones aniónicas $S_N2$ que involucran aniones con carga localizada

En este caso, el anión que es duro y con una alta densidad de la carga, las reacciones aquí son concertadas con pares bien amarrados del ion. Durante el curso de la reacción, la disociación iónica aumenta y la polaridad se realza del estado base (GS) a los estados de transición (TS) por lo que los efectos específicos de las microondas deberán esperar.

### Dialquilación selectiva de compuestos aromáticos alcoxilados

La de-etilación selectiva del 2-etoxianisol se observó al usar KOter-Bu como un reactivo en presencia de 18-corona-6 como un agente de transferencia de fase (PTA). Con la adición de etilen glicol (E.G.), se invierte la selectividad y ocurre una de-metilación, la reacción No. 40, ejemplifica el hecho y los datos de la tabla No. 17 los justifican. Si la implicación de microondas es favorable en ambos casos, la segunda reacción deberá ser más fuertemente acelerada que la primera. Oussald y Thach, 1997.



Reacción No. 40 de etilación selectiva del 2-etoxianisol

Tabla No.17 reacción del KOter-Bu con el 2-etoxianisol en presencia de 18-corona-6 y opcionalmente etilen glicol

Aditivo	Tiempo	Activación	Temperatura (° C)	1 (%)	2 (%)	3 (%)
--	20 min.	MW	120	7	0	90
--	20 min.	Δ	120	48	0	50
E. G.	1 h	MW	180	0	72	23
E. G	1 h	Δ	180	98	0	0

Aquí lo que sucede es que la di metilación resulta de una reacción  $S_N2$ , mientras que la destilación sucede vía un mecanismo E2, como lo describe la figura No. 25.

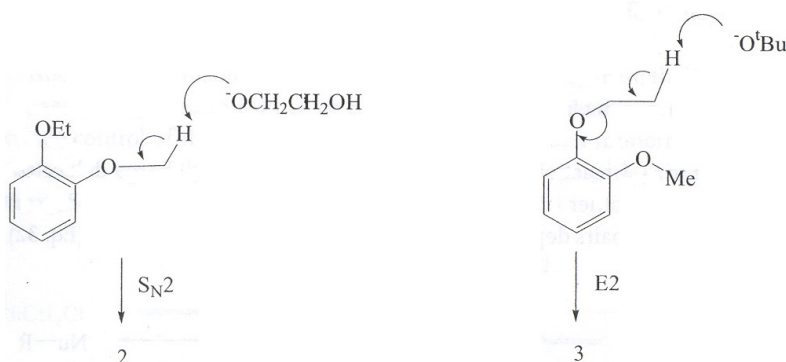
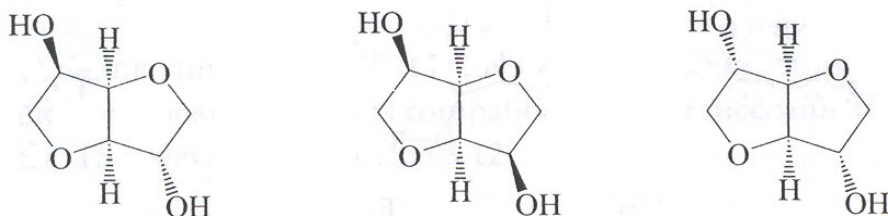


Figura No. 25 mecanismo para la dimetilación y dietilación del etoxianisol

El efecto específico de las microondas es más evidente en el caso de la dimetilación ( $S_N2$ ). La aceleración de las microondas se pronuncia claramente más con la dificultad de la reacción, constituyendo así un ejemplo claro de un efecto creciente de las microondas con una reacción más difícil, indicativo de una posición más larga de la aparición de los TS a lo largo de las coordenadas de la reacción. El efecto de las microondas se puede también conectar con la carga localizada en el estado de transición  $S_N2$  (tres centros) cuando es comparado con el  $\beta$ -E2 (carga desarrollada sobre cinco centros).

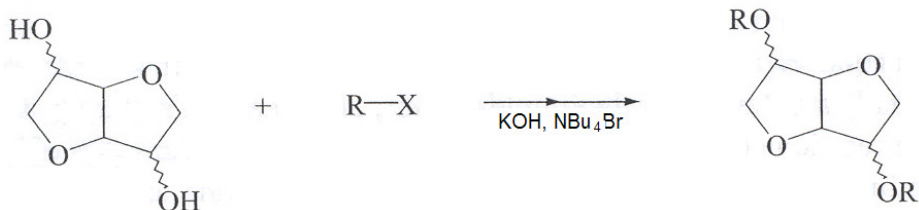
#### Alquilación de dianhidrohexitoles bajo condiciones catalíticas de transferencia de fase

Los dianhidrohexitoles, son subproductos importantes de la biomasa, sus estructuras son mostradas en la figura No. 26, estos materiales son di- alquilados en presencia de una muy pequeña cantidad de xileno y empleando catalizadores de transferencia de fase (PTC).



A B C  
Figura No. 26 estructura de; (A = isosorbida, B = isomannida, C = isoidida)

Las dialquilaciones son mostradas como reacciones modelo antes de las subsecuentes reacciones de polimerización las que revelan efectos específicos muy importantes de las microondas como lo describe la reacción No. 41, la que se complementa con los datos de la tabla No. 18. Chatti *et al.*, 2000.

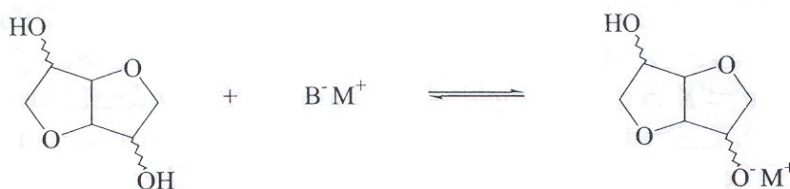


Reacción No. 41 de polimerización

Tabla No. 18 rendimientos (%) en la dialquilación de dianhidrohexitoles empleando catalizadores de transferencia de fase (PTC)

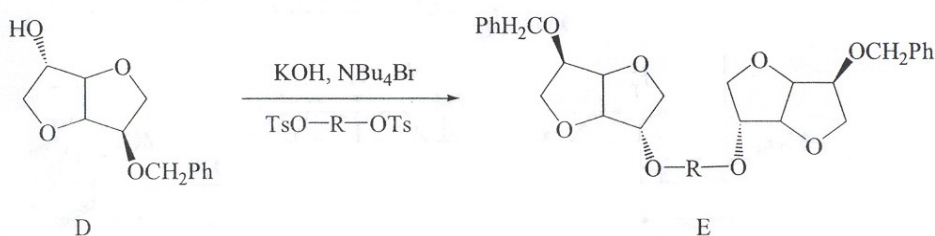
RX	t (min.) / T (° C)	A		B		C	
		MW	Δ	MW	Δ	MW	Δ
PhCH <sub>2</sub> Cl	5, 125	98	13	98	15	97	20
nC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> Br	5, 140	96	10	74	10	95	10

Estas observaciones son consistentes con la especie reactiva constituida de pares fuertemente unidos del ion entre los cationes y los aniones del alcóxido resultado de la abstracción de los átomos de hidrógeno en A, B y C, como se describe en la reacción No. 42.



Reacción No. 42 unión entre el ion y los cationes del alcóxido

En la reacción del isosorbide D monobenzilado con los ditosilatos (Reacción No. 43) es más sutil el efecto específico de las microondas (ver tabla No. 19) que apareció cuando la temperatura fue bajada a 80 °C (modulado esto por la presencia de ciclohexano) mientras que fue enmascarada a una temperatura más alta, 110 °C (mantenida así por el uso de tolueno). ChattiM y Loupy, 2000.



Reacción No. 43 del isosorbide D monobenzilado con los ditosilatos

Tabla No. 19 producción (% de E) en la reacción a partir de isosorbide (D) monobenzilado con ditosilatos por 15 minutos ante una radiación con MW y CT

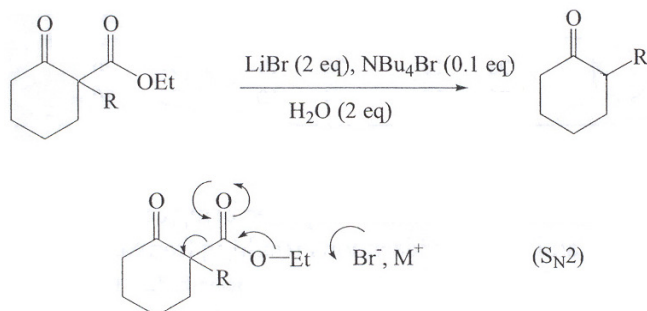
R	T 110 °C (xileno)		T 80 °C (ciclohexano)	
	MW	CT	MW	CT
(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub>	95	91	96	39
(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	91	90	96	45
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	92	92	91	36

### La reacción de Krapcho

La dealcoxicarbonilación de ésteres activados sucede de manera clásica bajo condiciones térmicas drásticas. Y este caso constituye un ejemplo típico del lento reaccionar de un sistema (ya casi con los TS al final de las coordenadas de reacción) sin embargo, sigue y es por lo tanto propensa a un efecto de las microondas. La velocidad que determina el paso determinante implica un ataque nucleofílico del anión haluro y requiere de una activación aniónica, que se puede proporcionar por condiciones sin disolvente y un catalizador de transferencia de fase y bajo la acción de la radiación con microondas. Krapcho, 1982, Barnier *et al.*, 1993.

Los resultados antes citados ilustran el difícil ejemplo de los β-cetoesteres cíclicos con un átomo de carbono cuaternario en la posición α relativa a cada uno de y que es complementada con la descripción de la reacción No. 44. Y tabla No. 20.





Reacción No. 44 reacción de Krapcho,  $\beta$ -cetoesteres cíclicos

Tabla No. 20 reacción de Krapcho bajo condiciones sin disolvente

R	Condiciones de reacción		Rendimiento (%)	
	t (minutos)	Temperatura ( $^{\circ}$ C)	MW	CT
H	8	138	96	< 2
Et	15	160	94	< 2
n-But	20	167	89	< 2
n-hexano	20	186	87	< 2
n-hexano	60	186	--	22
n-hexano	180	186	--	60

Un efecto definido de las microondas está implícito cuando las comparaciones terminantes de la activación con MW y CT son consideradas y es compatible con la asunción mecanística de que los TS muy polares fueron desarrollados, en el trascurso de la reacción, con el intermediario generado y mostrado en la figura No. 27.

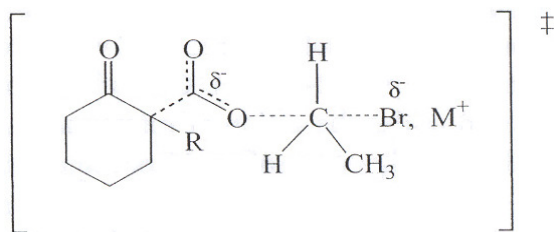
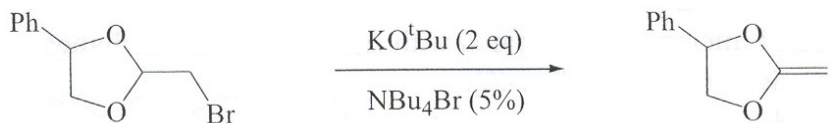


Figura No. 27 estado de transición para la reacción de Krapcho

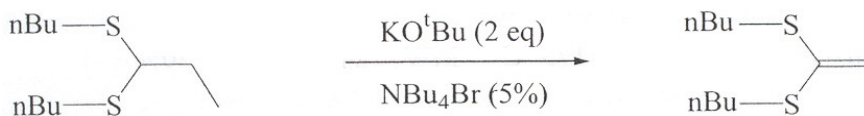
### Eliminación $\beta$ -aniónica

La síntesis de un ceteno acetal por  $\beta$ -eliminación de haloácidos de los acetales halogenados bajo condiciones bien controladas usando radiación térmica ( $\Delta$ ), ultrasonido (US) o las microondas (MW) se ha descrito. Desde un punto de vista mecanístico, ya que, como los TS se presentan con una carga deslocalizada, que el GS y esta polaridad se ve realza durante el curso de la reacción, un efecto favorable de las microondas, puede por lo tanto ser observado, como queda descrito en las reacciones nos. 45 y 46 y la figura No. 28. Díaz-Ortiz *et al.*, 1996.



5 min 75 °C Δ: 36% US: 55% MW: 87%

Reacción No. 45 eliminación β-aniónica



25 min 90 °C Δ: 15% US: 45% MW: 79%

Reacción No. 46 eliminación β-aniónica

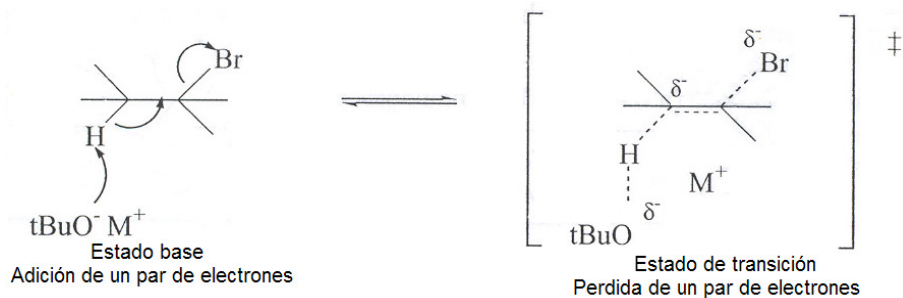


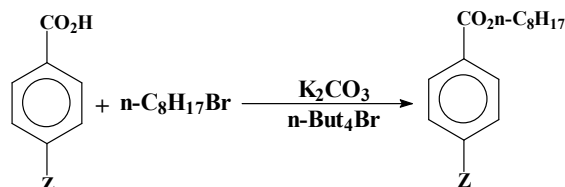
Figura No. 28 evolución de la polaridad en la eliminación-β.

### 5.3 Reacciones Aniónicas SN<sub>2</sub> que Involucran Aniones con Carga Deslocalizada

Efectos débiles o inexistentes de las microondas se esperan para este tipo de reacciones, mientras que los estados básicos (GS), como los de transición (TS) muestran polaridades similares puesto que ambos implican pares iónicos suaves.

#### Alquilación del benzoato de potasio

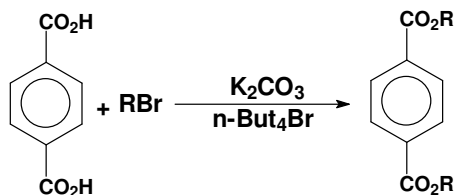
La alquilación de varias sales del ácido benzoico sustituido con bromuro de n-octilo se ha realizado en presencia de catalizadores de transferencia de fase (PTC) y sin el uso de disolventes con excelentes rendimientos (95 %) en un tiempo de reacción muy corto (2-7 minutos). El calentamiento con un baño de aceite ( $\Delta$ ) generó rendimientos equivalentes a los producidos bajo la acción de la radiación con microondas, lo que mostró aquí solamente efectos térmicos en la gama de las temperaturas empleadas (145-202° C), como queda descrito en la reacción No. 47, donde además de diseñar la reacción se muestran las condiciones de reacción. Loupy *et al.*, 1996.



Z	Tiempo min.	Temperatura °C	Rendimiento % MW = $\Delta$
H	2.5	145	99
OCH <sub>3</sub>	2.5	145	98
CN	2	202	95

Reacción No. 47 alquilación del benzoato de potasio

Inversamente, cuando el bromuro n-octilo fue utilizado con menos reactivo como es el caso de los tereftalatos donde se muestra un "lento-reaccionar del sistema", el rendimiento se elevó de 20 a 84 % bajo la acción de las microondas comparado con el calentamiento térmico tradicional, aquí se puede atribuir a un estado de transición a tiempos más largos en las coordenadas de reacción, los datos de la reacción No. 48 son un ejemplo claro de este tipo de reacciones.

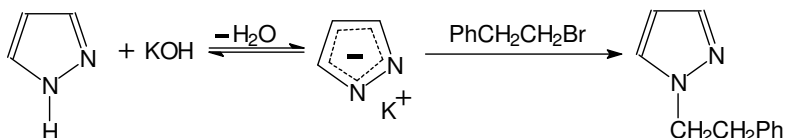


Aquí; R = n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, 6 min., 175° C, MW = 84%, CT = 20%

Reacción No. 48 de tereftalatos

### Alquilación del pirazol en medio básico

Un efecto específico muy importante de las microondas fue evidenciado en ausencia de base en la reacción del pirazol con bromuro de fenetilo (tiempos de reacción: MW = 8 minutos,  $\Delta = 48$  h, reacción No. 49). Cuando la misma reacción fue realizada en presencia de KOH, el efecto de las microondas desapareció (ver reacción no. 26).



Aquí; 8 min., 145° C, MW = 64%, CT = 61%

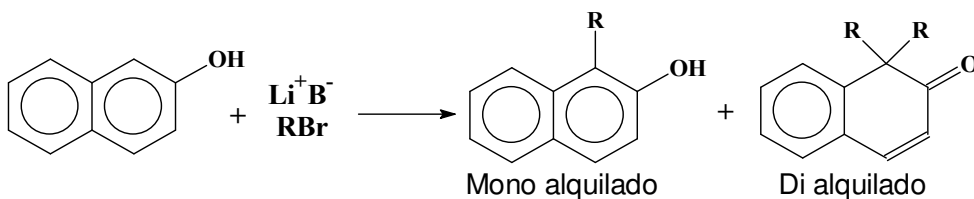
Reacción No. 49 alquilación del pirazol en medio básico

Este efecto podría ser predicho al considerar la débil evolución de la polaridad entre el GS y los TS que como especie reactiva consiste de pares iónicos débiles (los que implican un anión suave).

### Alquilación selectiva de $\beta$ -naftoles en medio básico

La alquilación en medio anhidro del anión ambientado 2-naftóxido fue realizado bajo acción de la radiación energética de las microondas. Mientras que los rendimientos eran idénticos a las obtenidas por acción de un calentamiento térmico tradicional CT para la benzilación, fueron estas mejoradas perceptiblemente en condiciones de radiación con microondas en la más difícil n-octilación (un reactivo electrofílico menos reactivo). No se observó ningún cambio en la selectividad, sin embargo, se mostró la carencia de una influencia de la polarización iónica. Oussald *et al.*, 1997.

La ausencia o debilidad del efecto de las microondas fue asumida para ser relacionada con el par iónico débil que implicaba el anión suave del naftóxido en el estado base GS y un pequeño cambio en polaridad en los inmediatos estados de transición (TS). Cuando los TS ocurren más adelante a lo largo de los coordenadas de reacción (ejemplo. para la n-octilación se requiere de una temperatura más alta), donde se desarrolla más polaridad y, por lo tanto, el efecto de las microondas podría aparecer, la reacción No. 50 y los datos de la tabla No. 21 soportan este comentario.



Reacción No. 50 alquilación selectiva de  $\beta$ -naftoles en medio básico

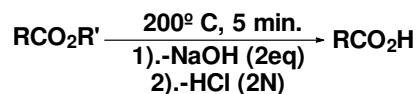
Tabla No. 21 c-alkilación de β-naftol en presencia de una base de litio y bajo condiciones sin disolvente

RX	Li <sup>+</sup> B <sup>-</sup>	t (min.)	Temperatura (°C)	Rendimiento (%)			
				MW		CT	
				Mono	Di	Mono	Di
PhCH <sub>2</sub> Br	LiOH	4	190	98	2	97	2
PhCH <sub>2</sub> Br	LiOt-Bu	4	137	9	90	8	88
nC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> Br	LiOH	9	240	92	1	62	--
nC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> Br	LiOt-Bu	10	200	27	56	7	20

### Adiciones nucleofílicas a compuestos carbonílicos



#### Saponificación de ésteres aromáticos impedidos

Éste es un ejemplo típico representativo de un efecto específico realizado por las microondas relacionadas con la dificultad de la reacción, el cual procede probablemente vía un estado de transición TS tardío. Mientras se observan los efectos térmicos (alrededor de 200° C) con metilo y benzoato del octilo, un efecto específico de las microondas es cada vez más evidentes con los ésteres obstaculizados y llegan a ser óptimos con el octanoato de mesitilo, reacción No. 51 y tabla No.22. Vázquez *et al.*, 2005.



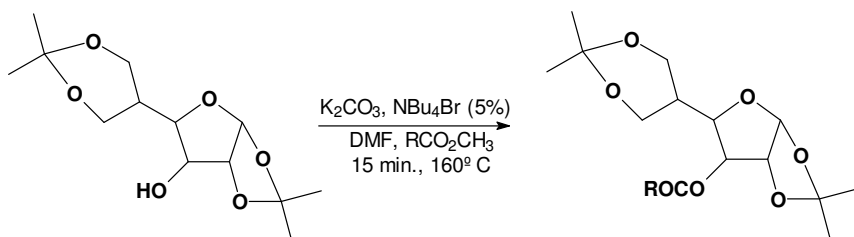
Reacción No. 51 saponificación de ésteres aromáticos impedidos

Tabla No. 22 saponificación de esterés aromáticos sin disolvente

R	R'	Rendimiento (%)	
		MW	Δ
Ph	CH <sub>3</sub>	92	73
Ph	n-Oct	98	86
	CH <sub>3</sub>	90	48
	n-Oct	97	39

### Transesterificación en medio básico

La transesterificación asistida con microondas de varios carbohidratos en medio básico con benzoato o laureato de metilo se han estudiado. Aquí pequeñas cantidades de DMF fueron necesarias para generar buenos rendimientos en tiempos no mayores a 15 minutos a 160° C en buenos incrementos en la velocidad de la reacción y que fueron comparadas a las obtenidas mediante calentamiento convencional ( $\Delta$ ) bajo las mismas condiciones y la activación específica de las microondas fue observado sobre todo cuando los compuestos grasos estaban implicados, ver reacción No. 52 que se complementan con los datos de la tabla No. 23. Limousin *et al.*, 1998.



Reacción No. 52 transesterificación en medio básico

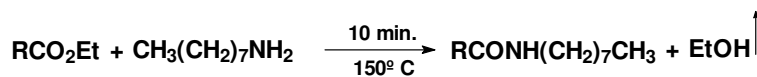
Tabla No.23 transesterificación en 15 minutos a 160° C con benzoato y laurato de metilo

R	Rendimiento (%)	
	MW	$\Delta$
Fenilo	96	21
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	88	0

Las especies reactivas bajo estas condiciones consisten en pares iónicos fuertes que implican al anión del alcóxido del carbohidrato (anión con carga localizada). El laurato de metilo con cadena larga menos reactivo lleva a TS más largos al final de las coordenadas de reacción y la magnitud del efecto de las microondas por lo tanto se incrementa.

### Aminó lisis de ésteres en medio básico

La aminó lisis de ésteres, en general, acontece bajo condiciones bruscas que requieren temperaturas altas y períodos largos de reacción o el uso de catalizadores metálicos alcalinos fuertes. Una síntesis eficiente del estado sólido de amidas de los ésteres no enolizables y aminas usando KOt-But bajo acción de la radiación con microondas se ha reportado. La reacción de ésteres con octilamina fue estudiada extensamente para identificar los posibles efectos de las microondas, la reacción No. 53 resume helecho el que es complementado con los datos de la tabla No 24. Varma y Naicker 1999., Loupy *et al.*, 2001.

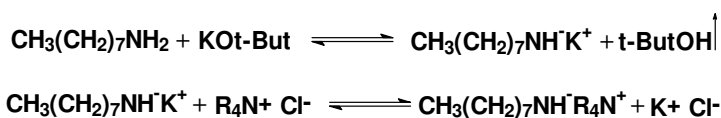


Reacción No. 53

Tabla No. 24 amino lisis de ésteres con n-octilamina a 150° C por 10 minutos

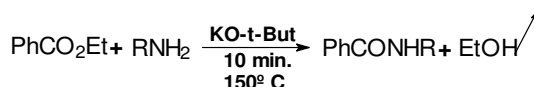
R	Base	Rendimiento (%)	
		MW	Δ
Fenilo	--	0	0
	KOt-But	80	22
	KOt-But	87	70
	Aliquat-336	87	70
Fenilo-CH <sub>2</sub>	--	63	6
	KOt-But + Aliquat-336	63	36

Se incrementa el efecto específico de las microondas cuando la reacción se realiza en ausencia de un catalizador de transferencia de fase, mostrando con esto que la naturaleza de las especies reactivas es de gran importancia en la conexión con la etapa de disociación iónica, como se describe en la reacción No. 54, donde se destaca la formación de estos iones.



Reacción No. 54 formación de iones

De acuerdo a lo esperado, el par más fuerte es el ion (RNH<sup>+</sup>K<sup>+</sup>), es el que recibe los efectos más grandes de las microondas, como una extensión de este estudio y para conocer el efecto de los sustitutos de la amina también fue estudiado como se describe en la cita con la reacción del benzoato de etilo, los datos que describen estos hechos se resumen en la reacción No. 55 y los datos de la tabla No. 24. Vázquez et al., 2005.



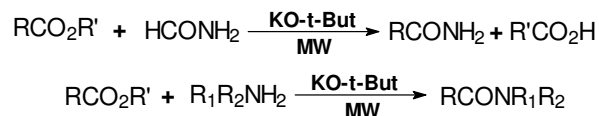
Reacción No. 55 del benzoato de etilo

Tabla No. 24 amino lisis del benzoato de etilo con diferentes aminas a 150° C por 10 minutos (cantidades relativas PhCO<sub>2</sub>Et:RNH<sub>2</sub>:KOt-But = 1.5:1:2)

R	Rendimiento (%)			
	Sin NR <sub>4</sub> Cl		Con NR <sub>4</sub> Cl	
	MW	CT	MW	CT
Fenilo	88	73	90	83
Fenilo-CH <sub>2</sub>	84	42	98	85
n-Oct	80	22	87	70

Los efectos de las microondas son claramente dependientes de los sustituyentes y, como en el ejemplo anterior, desaparecen agregando un agente de transferencia de fase. Cuando el sustituto R puede deslocalizar la carga negativa en el anión de la amida (R = Ph), el ion apareado RNH<sup>+</sup>M<sup>+</sup> existirá como una unión mas suave. Por lo tanto, una disminución del efecto de las microonda se espera mientras que la evolución de GS a TS ocurra con solamente una leve modificación de la polaridad en los pares iónicos. Inversamente, el efecto de las microondas será óptimo con el par iónico más fuerte del (n-OctN<sup>+</sup>K<sup>+</sup>).

En un estudio paralelo, fue demostrado que la formamida, las aminas primarias y secundarias reaccionan con los ésteres en presencia de ter-butóxido de potasio bajo acción de la radiación con microondas. Las amidas sustituidas se forman con rendimientos (arriba del 70%), mucho más arriba que bajo acción de un calentamiento convencional, datos que se refuerzan con la reacción No. 56 y los datos de la tabla No. 25. Zradni *et al.*, 2001.



Reacción No. 56 amidas sustituidas

Tabla No. 25 amino lisis de ésteres con diferentes aminas bajo radiación con microondas por 3 minutos y con calentamiento clásico a diferentes tiempos

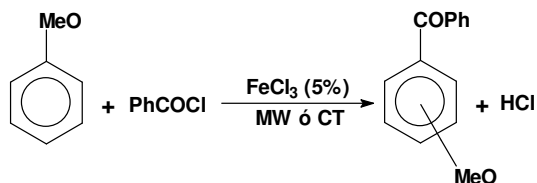
Éster	Amina	T (° C)	Rendimiento (%)	
			MW	CT
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Et	But-NH <sub>2</sub>	95	70	25 (2 días)
	Et <sub>2</sub> NH	129	74	30 (1 día)
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Me	But-NH <sub>2</sub>	105	97	36 (1 día)
	Et <sub>2</sub> NH	204	70	25 (6 h)

### Reacciones que implican reactivos cargados positivamente

Muy pocos estudios comparativos entre MW y CT están actualmente disponibles dentro de esta área.

#### Acilación de Friedel- & Crafts de éteres aromáticos

La benzoilación sin disolventes de éteres aromáticos se ha realizado bajo la acción de la radiación con microondas en presencia de un catalizador metálico, como el FeCl<sub>3</sub> (ácido de Lewis) que fue uno de los más eficientes. Con un control cuidadoso de la temperatura y otros parámetros, efectos no térmicos de las microondas en términos de rendimiento o cocientes isoméricos de los productos obtenidos, no se han observado cómo se puede ver en la reacción No.57, junto con los datos generados de su observación. Laporte *et al.*, 1999.



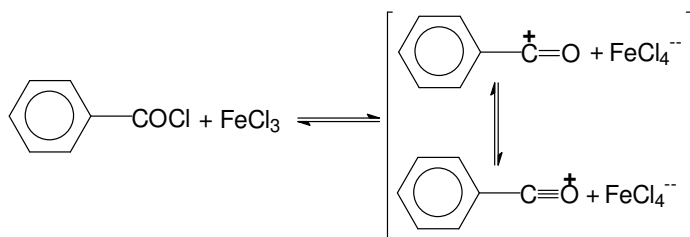
Aquí; 1 min. a 160° C, rendimiento = 95%, relación orto/para = 94/6

Reacción No. 57 benzoilación



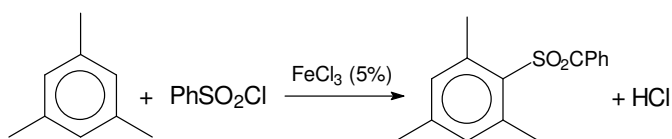
Aquí la especie reactiva es el ion acilium resultando de la separación del cloro del cloruro de benzoilo como se ve en la reacción No.58, por acción del ácido de Lewis. Para explicar aquí el fenómeno de iones

en esta reacción especial ya que es muy conocida y demandada por la comunidad académica y científica, así que primero examinemos el ácido de Lewis formado por ion de fuera alta que separa al cloro del haluro formando una especie con un par iónico suave y otro anión suave el generado de la separación del cloro. Según estas aseveraciones, la ausencia de un efecto interesante de las microondas se debe esperar, ya que la evolución de la polaridad es muy débil entre el estado base GS y los estados de transición TS (dos pares iónicos suaves con polaridades similares).



Reacción No. 58 separación del cloro del cloruro de benzoilo

Estos datos están de acuerdo con los resultados obtenidos en la sulfonilación del mesitileno en presencia de catalizadores metálicos del tipo ácido de Lewis como son el  $\text{FeCl}_3$  o el  $\text{AlCl}_3$ , esta reacción se describe en la No. 59, donde se anexan los datos obtenidos de su experimentación. Marqué *et al.*, 2001.



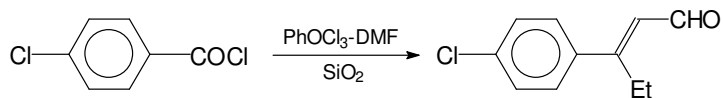
Aquí; 30 min. a  $110^\circ\text{C}$ , MW = 80%, CT = 78%

Reacción No. 59 sulfonilación del mesitileno

Un efecto no-térmico de las microondas no se observó cuando gradientes similares de temperatura fueron obtenidos tanto por la radiación con MW, como la de radiación por calentamiento clásico, en ambos casos la temperatura de la reacción fue controlada fuertemente.

#### Formilación usando el reactivo de Vilsmeier

Acetofenonas sustituidas fueron irradiadas en un horno de microondas doméstico con  $\text{POCl}_3$ -DMF/ $\text{SiO}_2$  para obtener p-clorovinilaldehidos en 2 minutos con un rendimiento del 75 al 88%. Bajo las mismas condiciones y calentamiento clásico solo se llegó a rendimientos que iban del 30 al 40%, la reacción No. 60, describe resultados.



Aquí; 2 min. a 75-78° C, MW = 79%, CT = 35%

#### Reacción No. 60 Acetofenonas substituidas

El efecto específico de las microondas se puede atribuir a dos hechos:

Se favorece la formación de la especie cloroiminium (conocido como reactivo de Vilsmeier), figura No. 29

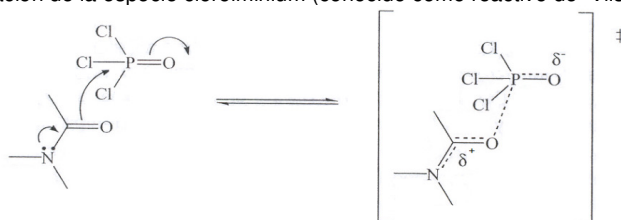


Figura No. 29 reactivo de Vilsmeier

Magnifica la siguiente sustitución electrofílica aromática, ver Figura No. 30

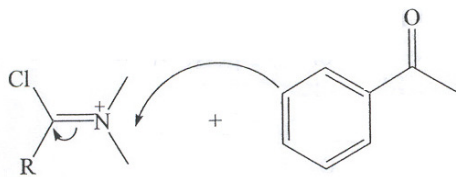
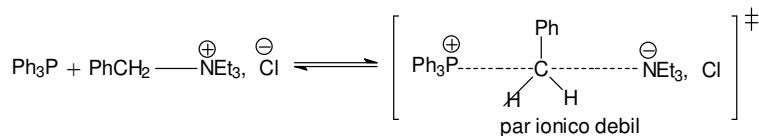


Figura No. 30 sustitución electrofílica aromática

#### Reacciones S<sub>N</sub>2 con sales de tetraquilammonio

La reacción S<sub>N</sub>2 de la trifetilfosfina con cloruro del trietilbenzil amonio (la amina terciaria es el grupo que sale) fue estudiada bajo condiciones sin el uso de disolvente y con ayuda de las microondas. La reacción sucedió solamente cuando se colocó el sistema de reacción bajo acción de las microondas, como se describe en la reacción No. 61. Chatti *et al.*, 2000.



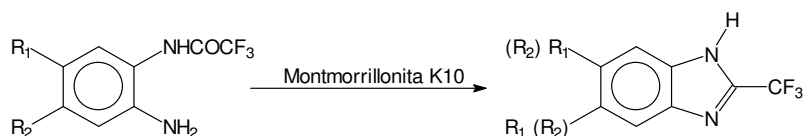
Aquí; 10 min., 150° C, MW = 70%, CT = 0%

#### Reacción No. 61 S<sub>N</sub>2 de tetraquilammonio

Este efecto es fácilmente atribuible a la estructura muy débil felpar iónico presentado en el estado de transición (TS) (que implican además la deslocalización de los grupos fenilos de la fosfina) y que son por lo tanto más polares que los pares iónicos iniciales en el estado base (GS).

### Ciclización de o-arilendiaminas monotrifluoroacetiladas

La ciclo condensación de N-(trifluoroacetamido)-o-arilendiaminas conduce a una serie de 2-trifluorometilarilimidazoles con buenos rendimientos empleando montmorillonita K10 en medio anhidro bajo la radiación con microondas en un plazo de 2 minutos. Cuando se emplea calentamiento convencional bajo mismas condiciones, no se observa ninguna transformación, ver resultados en la reacción No. 62, que se complementan con los datos de la tabla No. 26. Bougrin *et al.*, 2000.



Reacción No. 62 Ciclización de o-arilendiaminas monotrifluoroacetiladas

Tabla No. 26 ciclización de o-arilendiaminas monotrifluoroacetiladas

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Temperatura (°C)	Rendimiento (%)	
			MW (2min.)	CT (20 h)
H	H	125	27	34
H	CH <sub>3</sub>	87	84	95
NO <sub>2</sub>	H	23	19	28

Esta observación es constante con lo descrito por los autores que predicen micro efectos de las microondas cuando la polaridad se exalta en los estados de transición (TS) dipolares. La cinética de la etapa de velocidad determinante consiste de un ataque intramolecular del nitrógeno hacia el carbono positivo cercano al el, como se describe en la figura No. 31, donde se describe esta operación.

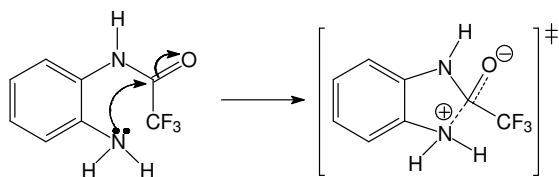
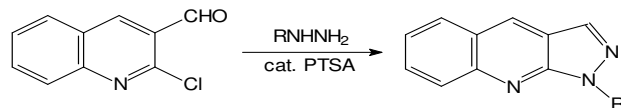


Figura No. 30 mecanismo de la ciclo condensación

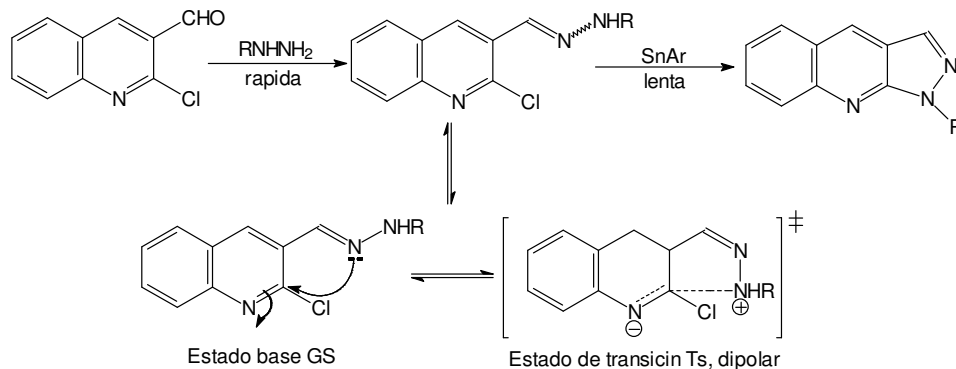
### Substitución nucleofílica aromática intramolecular

Los pirazolo-quinolinas y pirazoles han sido sintetizados haciendo reaccionar  $\beta$ -clorovinil aldehídos con hidracina o fenil hidracina, así como catalizador una pequeña cantidad de ácido p-toluensulfónico (PTSA) bajo la acción de las microondas como medio energizante. Los rendimientos fueron mucho mejores que los logrados con calentamiento térmico tradicional y bajo las mismas condiciones, la reacción No. 63 representa esta operación. Giguere *et al.*, 1986., Varma, 1999., Paul *et al.*, 2001.



Aquí; R = H, 1.5 min., 127-130° C, MW = 97%, CT = 30%  
Reacción No. 63 Substitución nucleofílica aromática intramolecular

El incremento importante de la velocidad y el rendimiento fue debido a un efecto específico de las microondas en concordancia con un mecanismo de reacción en el cual el paso cinético determinante de la velocidad es el ataque nucleofílico del grupo amino al anillo de la cloroquinolina, como se describe en la reacción No. 64.

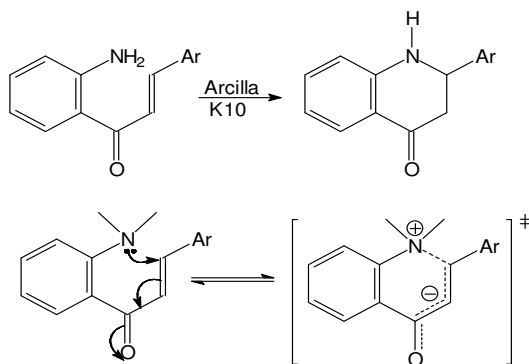


Aquí; R = H, Ph

Reacción No. 64 Mecanismo  $S_N Ar$  interno

### Adición intramolecular de Michael

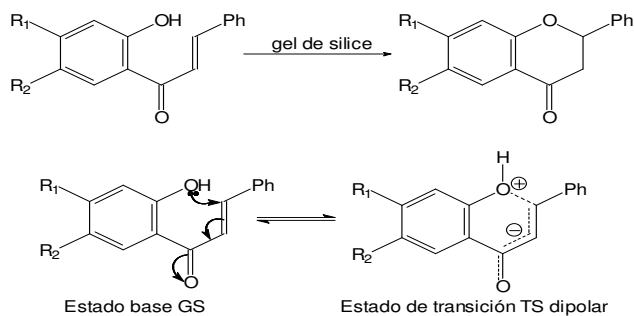
Las orto-aminochalconas fueron sintetizadas de hidroquinolonas en medio anhidro y empleando una arcilla como la mormorrillonita K10 como soporte de los reactivos y posteriormente sometida a la radiación con microondas. El papel de las microondas en la aceleración del proceso fue evidenciado en el tiempo de reacción relativamente extenso que fue requerido bajo la acción de un calentamiento tradicional para obtener rendimientos similares, mismas condiciones de operación, los resultados obtenidos de esta experimentación se resumen en la reacción No. 65 donde también se muestra el estado de transición. Varma, 1997.



Aqui; 1.5-2 min., 110° C, MW = 70-80%

Reacción No. 65 adición intramolecular de Michael de un grupo amino

Un estudio similar se ha reportado con orto-hidroxicalconas en medio anhidro y soportando los reactivos sobre gel de sílice. El calentamiento térmico tradicional requirió de mas tiempo que el requerido cuando se emplearon las microondas como medio de energía, la reacción No. 66 con los datos de la tabla No. 27 soportan esta experimentación, así como el mecanismo con sus intermediarios. Patonay *et al.*, 2001.



Reacción No. 66 mecanismo intramolecular de Michael de un grupo hidroxi

Tabla no. 27 adición intramolecular de Michael de o-hidroxicalconas, 20 minutos a 140° C

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Energía	Rendimiento (%)
H	H	MW	82
		CT	44
CH <sub>3</sub> O	H	MW	61
		CT	22

### Desprotección de ésteres alílicos

Los ácidos carboxílicos son regenerados de sus correspondientes alil ésteres sustituidos depositados sobre montmorillonita K10 usando la radiación de las microondas y en condiciones libres de disolventes para generar rendimientos interesantes y disminuir los tiempos de reacción cuando sus resultados son comparados a la operación realizada empleando métodos de calentamiento clásicos, y mismas condiciones de reacción, en la reacción No. 67 se describe la reacción, así como, los datos obtenidos en una experimentación típica, se muestran en la tabla No. 28.

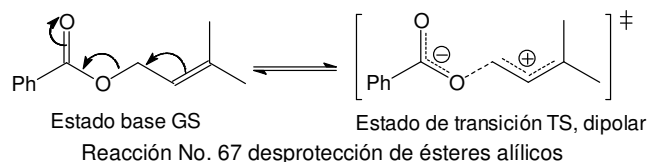


Tabla No. 28 condiciones de reacción y resultados de la desprotección de ésteres alílicos

R1	R2	Temperatura ° C	Tiempo min. y Rendimiento (%) con MW	Tiempo h. y Rendimiento (%) con CT
H	Ph	110	20/96	6/96
H	H	110	20/98	5/94

Este efecto también puede estar en concordancia con un mecanismo vía intervención del estado de transición como se describe en la figura No. 32.

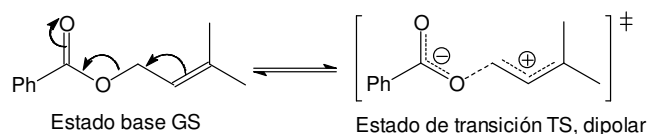



Figura No. 32 mecanismo de reacción de desprotección de ésteres alílicos



**CAPITULO 6**

**EFFECTOS DE LAS MICROONDAS SOBRE LA**

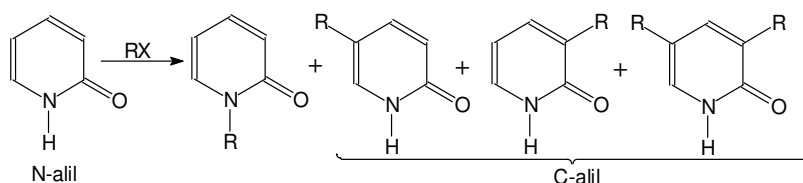
**SELECTIVIDAD EN PROCESOS AMBIENTALMENTE**

**BENIGNOS**

## 6.1 Bencilación de 2 - Piridona

Muy pocos resultados sobre los efectos de la selectividad se encuentran disponibles en la literatura científica, debido a una carencia de trabajos de comparación entre las microondas y la activación en condiciones térmicas clásicas. Los informes del efecto de las microondas en la selectividad aparecieron hasta 1997 los que han sido reportados por Langa y colaboradores y reportadas en la cita. Langa *et al.*, 1997.

La regioespecificidad en bencilaciones N- o C- de 2-piridona se ha realizado en ausencia de disolvente y una base. La regio-selectividad fue controlada por acción de calentamiento tanto térmico clásico como por el método de activación con microondas, cuando se emplearon las microondas, por el nivel emitido de energía, el grupo de partida es el grupo del haluro de bencilo, como se puede apreciar en la reacción No. 68 y tabla No. 29, con el respaldo de los datos obtenidos al calce. Almena *et al.*, 1996.



Reacción No. 68 de un grupo de partida del haluro de bencilo

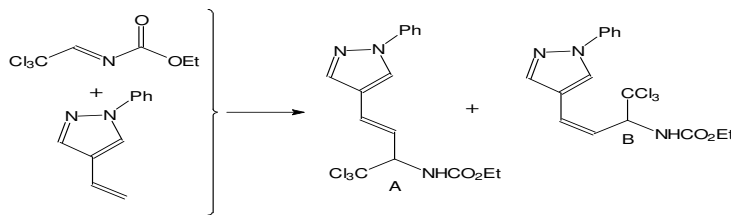
Tabla No. 29 regioespecificidad en bencilaciones

RX	Tiempo (min.)	Temperatura (°C)	Rendimiento %, MW	Rendimiento % CT
PhCH <sub>2</sub> Br	5	196	>98 % C-alil	>98 % N-alil
PhCH <sub>2</sub> I	5	180	>98 % C-alil	Trazas

Para justificar estos resultados, puede ser asumido que los estados de transición (TS) que llevan a la alquilación sobre el C serán más polares que los requeridos para la alquilación en el N, esta aseveración, sin embargo, asumen la existencia de un control de tipo cinético (que no se asegura en este caso).

### Adición de vinilpirazoles a sistemas iminicos

Sobre la radiación con microondas, de los vinilpirazoles que reaccionan con N-tricloroetilideno con la adición a un sistema imínico a través de un grupo vinílico conjugado, se puede observar en la reacción No. 69, respaldados esto con los datos anexos obtenidos en una experimentación. Carrillo *et al.*, 1999.

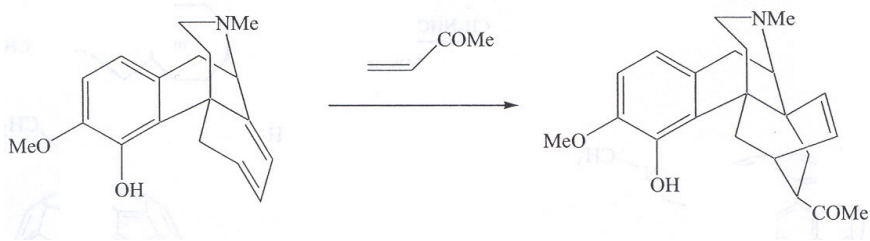


Aquí: MW, 15 min., 125° C, A = 70%, B = 15%

Reacción No. 69 Adición de vinilpirazoles a sistemas iminicos



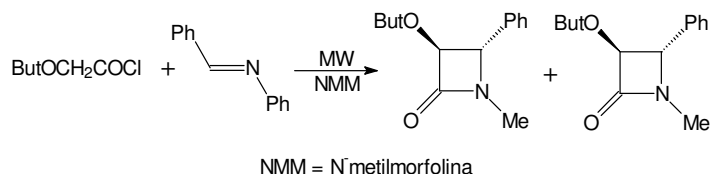
El uso de la radiación con microondas como una fuente de energía es crucial para conducir una reacción y evitar la descomposición o dimerización del pirazol como material de partida y que se sabe que puede ocurrir aun en ausencia de la radiación con microondas. Una conclusión similar ha sido comparada en el estudio de una reacción de Diels & Alder en la reacción del 6-dimetoxi- $\beta$ -dihidrotebaina con metil vinilcetona empleando las microondas como medio de energía. Cuando esta reacción se realizó bajo calentamiento tradicional, una gran polimerización del dienófilo fue observada, por lo que si se emplean las microondas la reacción se muestra ser mucho mas limpia y libre de reacciones secundarias, La reacción No. 70, describe el hecho. Linders *et al.*, 1988.



Reacción No. 70 de Diels & Alder

### Control estérico en la formación de $\beta$ -lactama

La formación de  $\beta$ -lactamas mediante la reacción de un cloruro de ácido, una base de Schiff y una amina terciaria (ver reacción No. 71), parece implicar varias etapas, algunas de ellas rápidas a temperaturas muy altas. Cuando se realiza esto en recipientes abiertos y hornos de microondas sin modificar, el alto nivel de la radiación conduce a la formación preferencial de las *trans*  $\beta$ -lactamas (55 %), mientras que si la energía es baja, el isómero *cis* es el obtenido como producto único (84 %). La falta del isómero *cis* es un ejemplo de selectividad inducida. Manhas *et al.*, 2000.



Reacción No. 71 control estérico en la formación de  $\beta$ -lactama

Este efecto ha sido explicado recientemente considerando que bajo la acción de la radiación con microondas la ruta implica a la reacción directa entre el cloruro de acilo y la imina que compite fuertemente con la reacción entre la cetona-imina, una situación lograda por cálculos teóricos. En otras palabras y de acuerdo con otros autores, puede que lo indicado por el estado de transición este conduce al isómero *trans*, que al parecer es más polar que el intermediario que lleva al isómero *cis*. Lecea *et al.*, 1998.

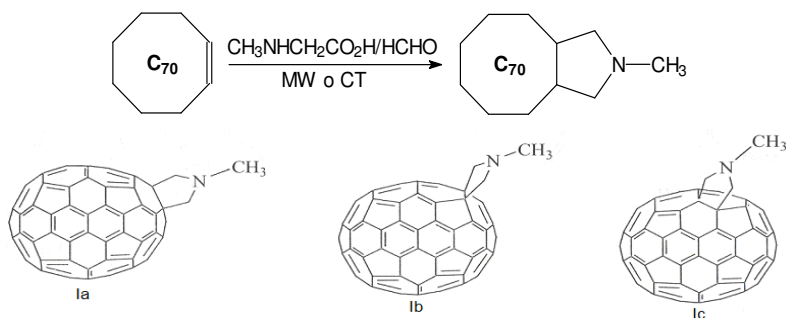
## 6.2 Cicloadición a Fulereo C<sub>70</sub>

Premio Nobel de 1996 fue otorgado a los profesores Harold Kroto (universidad de Sussex), Robert F. Curl y Richard E. Smalley (ambos de la Universidad de Rice) por su trabajo innovador que implicar carbono elemental y que abrió un área nueva de la química. Su trabajo comenzó cuando Kroto se preguntó si los poliacetileno del tipo  $HC=C(C=C)_n-C=CH$  podrían estar presentes en el espacio interestelar y realizó algunos experimentos para probar esta idea mientras visitaba a Curl y Smalley en Rice en la primavera de 1984. Smalley había desarrollado un método para la evaporación de metales inducida por láser a presión muy baja y fue capaz de diversos cúmulos de átomos producidos. Cuando llevaron a cabo el experimento en el otoño de 1985 encontraron que bajo ciertas condiciones una especie con una fórmula molecular de C<sub>60</sub> estaba presente en cantidades mucho mayores que cualquier otra al especular lo que podría ser C<sub>60</sub> concluyeron que su estructura más estable era el cúmulo esférico de átomos de carbono mostrados en la figura no. 69 y sugirieron que se llamara buckminsterfullereno debido a la semejanza con los domos geodésicos, también se llama Buckyball. Todos los átomos de carbono son equivalentes y tienen hibridación sp<sup>2</sup>; cada uno pertenece de manera simultánea a un anillo cónico miembros tipo benceno. La tensión causada por la distorsión de los anillos por coplanaridad está distribuida por igual entre todos los carbonos.

Un salto cuántico en la investigación del fullereno se dio en 1990 cuando un equipo dirigido por Wolfgang Kratschmer, del instituto de Max Planck para física Nuclear en Heidelberg, y Donald Fuman de la Universidad de Arizona, preparó con éxito fullereno en cantidades suficientes para su aislamiento, purificación y el estudio detallado, la estructura no solo mostró no ser correcta, sino que los científicos académicos e industriales alrededor del mundo aprovecharon la oportunidad de disponer C<sub>60</sub> en cantidades suficientes para estudiar sus propiedades.

La especulación sobre la estabilidad de C<sub>60</sub> se centró en el grado de que la aromaticidad asociada con sus 20 anillos bencénicos es degradada por su falta de planaridad y la tensión angular que la acompaña. Ahora está claro que es una sustancia relativamente reactiva, que reacciona con muchas sustancias con las cuales el benceno es inerte.

La regioselectividad en la ciclo adición de N-metilazometino a un fullereno C<sub>70</sub> fue demandada para ser realizada usando la radiación con microondas como fuente de energía. Eligiendo un disolvente apropiado como el o-dicloro benceno, (ODCB) y la energía emitida de las microondas, la relación 1a:1b es modificada de 50:50 a 45:55, ver la reacción No. 72, que es complementada con los datos de la tabla No. 29.



Reacción No. 72 ciclo adición de N-metilazometino a un fullereno C<sub>70</sub>

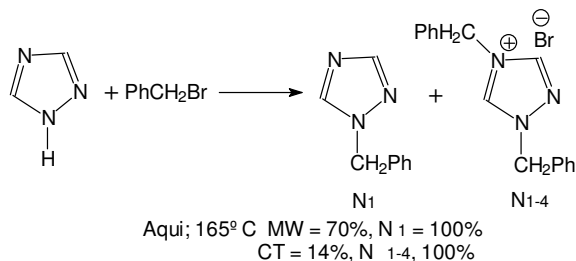
Tabla No. 29 mono-aductos y distribución de isómeros en la ciclo adición en ODCB a 180 °C

Radiación	Potencia W	Tiempo (min.)	Rendimiento total %	Ia %	Ib %	Ic %
MW	120	30	39	50	50	--
	180	30	37	45	55	--
	300	15	37	47	53	--
CT		120	32	46	46	8

Los cálculos teóricos predicen un mecanismo asincrónico y sugieren que la modificación del resultado químico en la región está relacionada con las energías y la fuerza de los estados de transición (TS) implicados. Esto quiere decir entonces que los TS más polares se favorecen bajo la radiación con microondas.

#### Alquilación selectiva de triazoles-1, 2, 4

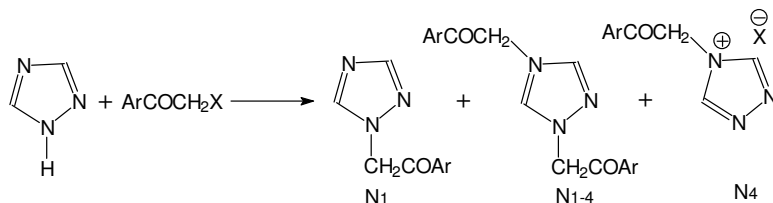
Usando la radiación de las microondas y sin el uso de disolventes, es posible obtener una reacción regio selectiva de bencilación en la posición 1 del 1, 2, 4-triazol mientras que solamente el producto dialquilado-1, 4 fue obtenido con rendimientos muy pobres bajo la acción de calentamiento convencional, la reacción No. 73 ejemplifica el hecho, así como, los datos al calce que de esta reacción fueron obtenidos. Abenhaim *et al.*, 1994.



Reacción No. 73 alquilación selectiva de triazoles-1, 2, 4


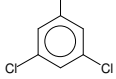
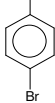
Esta observación se puede explicar por la creciente eficacia de la primera bencilación (reacción S<sub>N</sub>2 entre dos reactivos neutros que van a través de un TS dipolar) bajo condiciones de las microondas.

Como extensión a los fungicidas azólicos, la fenilación fue también examinada bajo la radiación con microondas, aquí la reacción preferente es en la posición 1 (o equivalente 2) mientras que las mezclas de N<sub>1</sub> y productos N<sub>4</sub> y N<sub>1,4</sub> fueron los obtenidos cuando un calentamiento térmico convencional y bajo las mismas condiciones se aplicaron a esta reacción, como se puede apreciar en la reacción No. 74 y los datos de la tabla No.30 representan resultados. Liagre *et al.*, 2000.



Reacción No. 74 las mezclas de N<sub>1</sub> y productos N<sub>4</sub> y N<sub>1,4</sub>

Tabla No. 30 fenilación de triazoles-1, 2, 4

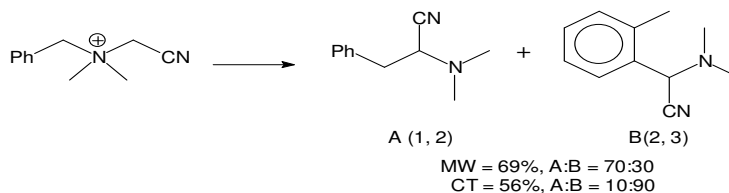
Ar	X	Tiempo (min)	Temperatura (° C)	Radiación	Rendimiento total (%)	N <sub>1</sub>	N <sub>4</sub>	N <sub>1, 4</sub>
	Cl	25	140	MW	90	100		
				CT	98	33	29	38
	Cl	20	140	MW	95	100		
				CT	98	38	27	37
	Br	24	170	MW	90	100		
				CT	98	38	28	34

Mientras que el control cinético fue asegurado, este efecto claro de las microondas podría posiblemente ser debido a una diferencia en la polaridad de los estados de transición, que al parecer son más polares cuando son formados por el ataque II del átomo de nitrógeno en la posición 2. Los cálculos teóricos están actualmente en estudio para intentar confirmar esta aseveración.

#### Reareglo de olidos de amonio

Los ilidos de amonio se pueden isomerizar mediante reareglos (1.2) (reareglo de Stevens) o a desplazamientos (2.3) (reareglo sigmatropico de Sommelet-Hauser) cuando el alíilo o bencilo están localizados en el átomo de nitrógeno. Es ahí donde se nota un fuerte efecto de las microondas, como se describe en la reacción No. 75 con los datos obtenidos al calce. Torchy *et al.*, 2001.

Bajo perfiles similares de incrementos de temperatura, aquí se demostró que la selectividad favorece el reareglo 1, 2 de Stevens que se justifica en el ejemplo antes citado por acción de las microondas. Una explicación tentativa puede ser considerar que, bajo la acción de la radiación, el mecanismo más polar (cambio iónico 1.2) es favorecido cuando se compara con el cambio 2,3 menos polar. Este resultado es quizá indicativo de una competencia entre los caminos iónicos y radicales que se generan a lo largo de la reacción.



Reacción No. 75 reareglo de olidos de amonio

## GLOSARIO

Con formato: Fuente: 14 pto, Negrita

Aniones	Iones con carga negativa.
Benigno	De la raíz latina <i>bene</i> = "bueno" es un término polivalente.
Catalizador	Es la sustancia que modifica la velocidad de una reacción química.
CT	Calentamiento convencional.
Cuarzo	Es un mineral del grupo IV, compuesto de dióxido de silicio.
Dieléctricos	Materiales que no conducen la electricidad.
Dipolo Eléctrico	Sistema de dos cargas de signo opuesto e igual magnitud cercanas entre sí.
Disipar	Desvanecer las partes que forman por aglomeración un cuerpo, (nieblas).
Disolvente aprótico	Un disolvente que no tiene protones fácilmente intercambiables.
Ea	Energía de activación.
Electrodo	Es una placa de membrana rugosa de metal un conductor utilizado para hacer contacto con una parte no metálica de un circuito.
Enlace polar	Un extremo del enlace es relativamente negativo y el otro es relativamente
Entalpia (H)	Es la energía que a presión constante es el incremento de temperatura.
Entropía (S)	Es una cantidad infinitesimal del calor absorbido de un espectro electromagnético.
Espectroscopia Infrarroja	Es la rama de la espectroscopia que trata con la parte infrarroja de la luz.
Fotón	Es la partícula elemental responsable de las manifestaciones cuánticas del fenómeno electromagnético. Es la partícula portadora de todas las formas de radiación electromagnética, incluyendo a los rayos gamma, los rayos X, la luz ultravioleta, la luz visible (espectro electromagnético), la luz infrarroja, las microondas, y las ondas de radio.
Fotoquímica	Una subdisciplina de la química, es el estudio de las interacciones entre átomos, moléculas pequeñas, y la luz (o radiación electromagnética).
Gigahercio (GHz)	Es un múltiplo de la unidad de medida de frecuencia hercio (Hz) y equivale a $10^9$ (1.000.000.000) Hz, tiene un ciclo de 1 nanosegundo.
Hercio	(Símbolo <b>Hz</b> ), es la unidad de frecuencia del Sistema Internacional de Unidades.
Interacción Dipolo-Dipolo	Consiste en la atracción entre el extremo positivo de una molécula polar y el negativo de otra.
Longitud de una onda	Es la distancia que recorre la onda en el intervalo de tiempo transcurrido entre dos máximos consecutivos de una de sus propiedades.
Magnetrón	Es un dispositivo que transforma la energía eléctrica en energía electromagnética en forma de microonda.
Mecánica Cuántica	Rama principal de la física que explica el comportamiento de la materia y de la energía.
Mecanismo de reacción	Secuencia de pasos que describe la forma en que sucede una reacción química.

Microondas	Se denomina a las ondas electromagnéticas definidas en un intervalo de frecuencias determinado; generalmente de entre 300 MHz y 300 GHz, que supone un período de oscilación de 3 ns ( $3 \times 10^{-9}$ s) a 3 ps ( $3 \times 10^{-12}$ s) y una longitud de onda en el intervalo de 1 m a 1 mm.
Moléculas Polares	Moléculas formadas por átomos de no metal de diferente electronegatividad, unidos por enlaces covalentes, sin que su simetría sea suficiente para anular la polaridad. Entre ellas tenemos: ácido Clorhídrico (HCl); Agua (H <sub>2</sub> O); amoníaco (NH <sub>3</sub> ), alcoholes, ácidos carboxílicos, derivados halogenados.
Momento bipolar	Producto de la fuerza de atracción entre dos cargas opuestas.
Movimiento Browniano	Movimiento aleatorio que se observa en algunas partículas microscópicas que se hallan en un medio fluido.
MW	Microondas.
Nocivo	Se denomina "nocivo" a todo aquello que resulta, tóxico, dañino, perjudicial u ofensivo.
Nucleófilo	Un átomo o ion que tiene un par de electrones no compartido.
Óptica	Es la rama de la física que estudia el comportamiento de la luz, sus características y sus manifestaciones. Abarca el estudio de la reflexión, la refracción, las interferencias, la difracción, la formación de imágenes y la interacción de la luz con la materia.
Politetrafluoretileno (PTFE)	Es un polímero similar al polietileno, en el que los átomos de hidrógeno han sido sustituidos por átomos flúor.
Química verde	Consiste en una filosofía química dirigida hacia el diseño de productos y procesos químicos que implica la reducción o eliminación de productos químicos peligrosos.
R	Símbolo de un grupo alquilo.
Radiación Infrarroja	Es un tipo de radiación electromagnética de mayor longitud de onda que la luz visible, pero menor que la de las microondas.
Radiación Ultravioleta	Es la radiación electromagnética cuya longitud de onda está comprendida aproximadamente entre los ( $4 \times 10^{-7}$ m) y ( $1,5 \times 10^{-8}$ m).
Radiofrecuencia	Se aplica a la porción menos energética del espectro electromagnético
Recurso Renovable	Recurso que se puede restaurar por procesos naturales a una velocidad similar o superior a la de consumo por los seres humanos.
Semiconductor	Sustancia que se comporta como conductor o como aislante dependiendo de la temperatura del ambiente en el que se encuentre.
Subproducto	Es un producto secundario o incidental, derivado de un proceso de manufactura o reacción química.

## CONCLUSIONES

- Si la polaridad de un sistema se exalta por llamarlo así del estado base (GS) al estado de transición (TS) da lugar a una aceleración, debido al incremento por efecto de las interacciones moleculares producidas por las ondas en el sistema de reacción.
- Uno de los logros más interesantes en este tema de tesis son los efectos que tienen las microondas en síntesis orgánicas, en aumentos en la velocidad de reacción, disminución considerable del tiempo de reacción evita el consumo de combustibles fósiles.
- La selectividad con más frecuencia se refiere a reacciones uni-moleculares o bimoleculares neutras, en presencia de microondas, inhibe la generación de reacciones secundarias o subproductos siendo estos contaminantes para el medio ambiente.
- La aplicación de esta tecnología en síntesis orgánica, maximiza la incorporación de todos los materiales de partida, disminuye drásticamente la generación de contaminantes lo cual contribuye a la química verde.
- En el método tradicional de Friedel Crafts se tiene un rendimiento de 60% y utilizando el método modificado se obtienen los siguientes resultados: rendimientos del 85, 92, y 93% con catalizadores sólidos reacción heterogénea, y no se generan subproductos como materiales corrosivos y tóxicos al medio ambiente.

## RECOMENDACIONES

- ❖ El horno de microondas se sugiere que se use con electricidad proveniente de energía alterna, esta es con el uso de fotoseldas que transforman la luz solar en electricidad.
- ❖ Sugiero se realicen síntesis orgánicas con esta nueva tecnología, en planta piloto en mayores cantidades, más de un gramo de materiales de partida.
- ❖ Se desarrollen nuevas síntesis y técnicas con el uso de microondas de tipo estereoespecífico con o sin disolventes y otros catalizadores.



## BIBLIOGRAFÍA

- Abenheim, D., Diez-Barra, E., De La Hoz, A., Loupy, A., Sanchez-Migallon, *Heterocycles*, A., 1994, 38,793-802.
- Abramovich, R. A., *Org. Prep. Proc. Int.* 1991,23,683-711.
- Aizpurua, J. M., Dominguez, E., Palomo, C., *Tetrahedron Lett.*, 1996. 37,81778180.
- Almena L., Diaz-Ortiz A., Diezbarra E., De La Hoz, A., Loupy, *Chem. A.*
- Almena, E., Diez-Barra, A., De La Hoz, J., Ruiz, A. Sanchez-Migallon, J., *Heterocycl. Chem.* 1998, 35, 12631268.
- Arrieta, A., Lecea, B., Cossio, F. P., *J. Org. Chem.* 1998, 63, 5869-5876.
- Baghurst, D. R., Mingos, D. M. P., *Chem. Soc., J., Chem. Commun.*, 1992. 674-677.
- Barnier, J. P., Loupy, A., Pigeon, P., Ramdani, M., Jacquault, P., *Chem. Soc. J., Perkin Trans. 1*, **1993**, 397-398.
- Bentiss, F., Lagrenée, M., Barbry, D., *Tetrahedron Lett.*, 2000. 41, 1539-1542.
- Berian, J., Giboreau, P., Lefevre, S., Marchand, C., *Tetrahedron Lett.*, **1991**, 32, 2363-2366.
- Binner, J.G. P., Hassine, N. A., Cross, T. E., *Mater. Sci. J.*, 1995, 30, 5389-5393.
- Bogdal, D., *Monogr. Politech, Krakow* 1999, 248, 1-134; *Chem. Abs.* 2000, 133, 58369.
- Bond, G., Moyes, R. B., Pollington, J. D., Whan, D. A., *Chem. Ind.* **1991**, 686-687.
- Bose, A. K., Banik, B. K., M. S. Manhas, *Tetrahedron Lett.* 1995, 36. 213- 216.
- Bougrin, K., Loupy, A., Petit, A., Daou, B., Soufiaoui, M., *Tetrahedron* 2000, 57. 163-168.
- Bougrin, K., Bennani, A. K., Fkihtetouani, S., Soufiaoui, M., *Tetrahedron Lett.* 1994, 35, 8373-8376; A. Chandra Sheker Reddy.
- Bram, G., Loupy, A., Villemin In: D., *Solid Supports And Catalysts In Organic Synthesis*, K. Smith (Ed.), Ellis Horwood.
- Caddick, S., *Tetrahedron* 1995,51, 10403-10432.
- Carrillo, J. R., De La Cruz, P., Diazortiz, A., Gomez-Escalonilla, M. J., De La Hoz, A., Unga, F., Moreno, A., Prieto, P.
- Carrillo, J. R., Diaz-Ortiz, A., Cossio, F. P., Gomez-Escalonilla, M. J., De La Hoz, A., Moreno, A., Prieto, P., *Tetrahedron* **2000**.
- Carrillo, J. R., Diaz-Ortiz, A., De La Hoz, A., Gomez-Escalonilla, M. J., Moreno, A., Prieto, P., *Tetrahedron* **1999**, 55, 9623-9630.
- Cave, G. W. V., Raston, C. L., Lo Scott, *Chem. Soc., Chem. Commun. J.*, **2001**, 2159-2169.
- Chatti, S., Bortolussi, M., A., Loupy, *Tetrahedron Lett.* 2000, 41, 3367-3370. 89 S. Chattim. Bortolussi, A. Loupy, *Tetrahedron*.
- Curent, R., Porterie, A. U., Dubac, J., Lefevre, S., Audhuy, M., *Org. Chem. J.*, 1992, 57, 7099-7102.
- Deshayes, S., Liagre, M., Loupy, A., Lo Luche, J., Petit, *Tetrahedron A.*, 1999, 55, 10851-10870.
- Diaz-Ortiz, A., De la Hoz, A., Moreno, A., Unga, F., *Eur. J. Org. Chem.* 2000. 65.3659-3673.
- Diaz-Ortiz, A., Prieto, P., Loupy, A., D., Abenheim, D., *Tetrahedron Lett.* 1996, 37, 1695-1698.
- Domo, N. L., Le Cmur, C., Grelard, A., Thiéry, V., Besson, T., *Tetrahedron Lett.*, **2001**. 42.6671-6674.
- Forfar, P. Cabilido, R. M. Claramunt, J. Elguero, *Chem. Lett.* 1994, 2079-2080; B. Herradon, A. Morcuende, S. Valverde.
- Frere, S., Thiéry, V., Besson, T., *Tetrahedron Lett.* 2001, 42, 2791.
- Gadhwai, S., Baruah, M., Sandhu, J. S., *Synlett*, 1999, 1573-1574.
- Gajare, S., Shald, N. S., Bonde, B. K., Deshpande, V. H., *Chem. Soc., J., Perkin Trans 1*. 2000, 639-640.
- Gedye, *Et Al. R.*, "The Use Of Microwave Ovens For Rapid Organic Synthesis", *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 279-282.
- Gedye, R. N., Smith, F. E., Westaway, K. C., *Can. Chem. J.*, 1998,66,17-26.
- Genta, M. T., Villa, C., Mariani, E., Loupy, A., Petit, A., Rizzetto, R., Mascarotti, A., Morini, F., Ferro, M., *Int. J. Pharrnaceutics*.
- Giguere, R. J. , Bray, T. L. , Duncan, S. M. & Majetich, G. "Application Of Commercial Microwave Ovens To Organi.
- Glas, H., Thiel, W. R., *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 5509-5510.
- Goncalo, P., Roussel, C., Melot, J. M., Vebrel, J., *Chem. Soc. J., Perkin Trans. 2*, **1999**, 2111-2115.
- Gotov, B., Cvengros, J., Toma, S., Lopy, A., *Int. Conf Microwave Chemistry, Antibes, France*, 4-7 Sept **2000**, Pp. 87-90.
- Gupta, M., Paul, S., Gupta. *Synth. Commun R.*, 2001. 31, 53-59.
- Hajipour, A. , Mallakpour, R., Afrousheh, J. E., *Tetrahedron, A.*, 1999, 55, 2311-2316.
- Hammond, G. S., *Am. Chem. Soco* 1955, 77,334-338.
- Hughes, E. D., iNgold, C. K., *Chem. Soc. J.*, 1935, 244; C. K. Ingold, *Structure And Mechanism In Organic Chemistry*.
- Ingersoll, A., Brown, W., Kim, J. H., W., Beauchamp, E. K., Jennings, D., G., J., *Am. Chem. Soc.*, 1936, 58, 1808-1811.
- Jeselnik, M., Varma, R. S., Polanc, S., Kocevar, M., *Fifth Lnt. Electronic Conf Synthetic Organic Chemistry (Ecsoc-5)*, Paste.
- Jullien, S. C., Delmotte, M., Loupy, A., Jullien, H., *Symposium Microwave And High Frequency, Vol. li, Nice (France)*.

Jun. C. H., Chung. J. H., Lee, D. Y., Loupy. A., Chatti, S., *Tetrahedron Lett*, 2001, 42,4803-4805; A. Loupy. S. Chatti. Kabza, K. G., Chapados, B. R., Gesttwicki, J. E., Mcgrath, J. L., *Org. Chem. J.*, 2000,65,1210-1214.

Khajavi. M. S., Asfani, P., Kourosh, R. M., *Chem. Chem. Eng. J.*, 1998, 17,29-32.

Kidwai, M., Sapra, P., Dave, B., *Synth. Commun*, 2000, 34, 4479--4488.

Kiddle, J. J., *Tetrahedron Lett*, **2000**, 41, 1339-1341.

Krapcho, A., *Synthesis*, P., 1982, 805-822, 893-914.

Labastida E, De Jesús Cruz A., Y Ramírez Galván T., "*Las Microondas Y Su Impacto En Los Procesos Químicos*".

Labastida E, De Jesús Cruz, A., Y Ramírez Galván T., "*Por Un Planeta Limpio*", *Tecnología Humanística*, 2005, Vol. 32.

Langa, F., De La Cruz, P., De La Hoz, A., Espildora, E., Cossio, F. P., Lecea, B., *Lnt. Conf Microwave Chemistry*, Antibes.

Langa, F., De La Cruz, P., De La Hoz, A., Espildora, E., Cossro, F. P., Lecea, B., *Org. Chem. J.*, 2000, 65,2499-2507.

Langa. F., De La Cruz. P., De La Hoz, A., Diaz-Ortlz, A., Diez-Barra, E., *Contemp. Org. Synth.* 1997. 373-386. .

Laporte, C., Marqué, J., Laporterie, A., Desmurs, J. R., Dubac, J., *Acad. C. R., Sci. Paris, T.2*, **1999**, Serie lic, 455-465.

Le Gall, E., Texier-Bouillet. F., Hamelin, J., *Synthetic Commun.* , 1999. 29. 3651-3657.

Lewis, D. A., Summers, J. D., Ward, T. C., Mc Grath, J. E., *Polym. Sci. J.*, 1992, 30a, 1647-1653.

Lewis, D. A., *Mater. Res. Soc. Symp. Frac.*, 1992, 269,21-31.

Liagre, M., *Phd Thesis*, Fans South University, Orsay, France, 2000, 28 January.

Lidström, P., Tierney, J., Wathey. B., Westman, J., *Tetrahedron* 2001, 57, 9225-9283.

Limousin, C., Cléophax, J., Loupy, A., Petlt, A., *Tetrahedron*, 1998, 54, 1356713578.

Linder, M. R., Podlech, J., *Org. Lett.* 2001.3,1849-1851.

Louerat, F., Bougrin, K., Loupy, A., Ochoa De Retana, A. M., Pagalday, J., Palacios, F., *Heterocycles* , 1998,48, 161169.

Loupy in A., *Modern Solvents in Organic Synthesis*, *Topics in Current Chemistry*, 1999, 206, 155-207.

Loupy, A., Monteloux,D.,Petit,A.

Loupy, A., Pigeon, P., Ramdani, M., *Tetrahedron.*, 1996, 52, "6705-6712

Loupy, A., Pigeon, P., Ramdani, M., P. Jacquault, *Synth. Commun.*, 1994, 24, 159-165.

Loupy,A., Perreux,L.,Bagre,M., Burle, K.,M. Moneuse, *Pure Appl. Chem.* 2001, 73, 161-166; A. Loupy, L. Perreux, F.

Loupy,A., A., Petit, Bonnet-Delpon,A.,Fluorine, *Chem.,J.*, 1995,75,215217.

Loupy,A., *International Conference 01 Microwave Chemistry*, Prague, Czech Republic, 6-11 Sept, 1998, Plenary Lecture PL2.

Loupy,A., Perreux, A., Petit. A., *Ceramic Trans.* 2001, 111, 163-172.

M. Linders, J. T., Kokje, J. P., Overhand, M., Lie, T. S., Maat, L., *Rec. Trav. Chim., Pays Bas* 1988, 107,449-454.

Majetich, G., Wheless In: K., *Microwave Enhanced Chemistry*, H. M. Kingston, S. J. Haswell (Eds.), American Chemical Society.

Manhas, M. S., Banik, B. K., Mathur, A., Vincent, J. E., Bose, A. K., *Tetrahedron* **2000**, 56, 5587-5601.

Marqué, J., Laporterie, A., Dubac, J., *Org. Chem. J.*, **2001**, 66,421-425.

Marrero Ferrero,A., Loupy,A., *Synlett* 1996, 245-246;

Martin-Aranda, R. M., Vicenterodriguez, M. A., Lopez-Pestana, J. M., Lopez-Peinado, A. J., Jerez, A., De D. J., Lopez-Gonzalez.

Massicot. F., Plantier-Royon, R., Portella, C., Saleur, D., Sud Ha, A. V. R. L., *Synthesis* **2001**,2441-2444.

Mikiavic,A., *Chem. A.,Physchem.*, 2001, 552-555.

Mingos, D. M. P., Baghurstin D. R., *Microwave Enhanced Chemistry*, Kingston, H. M., Haswell (Eds.).

Oussald, A., Le Ngoc Thach, Loupy, A.*Tetrahedron Lett.* 1997,38,2451-2454.

Oussald,A., Pentek,E., Loupy,A., *New J. Chem.* 1997, 21, 1339-1345.

Patonay, T., Varma, R. S., Vass, A., Leval, A., Dudas, J., *Tetrahedron Lett.* 2001, 42, 1403-1406.

Paul, S., Gupta, M., Gupta, R., Loupy, A., *Tetrahedron Lett.* ,2001, 42, 3827-3829.

Paul, S., Gupta, M., Gupta, R., *Synlett.* ,2000, 1115-1118.

Perez, E. R., Carnevalli, N. C., Cordelro. P. J., Rodriguesfilho, U. P., Franco, D. W., *Org. Prep. Frac. Lnt.*, 2001, 33, 395-400.

Perez, R., Perez. E. R., Suarez, M., Gonzalez, L., Loupy, A., Jimeno, M. L., Ochoa, E., *Org. Prep. Frac. Int.*, 1997, 29, 671--677.

Pollington, S. D., Bond, G., Moyes, R. B., Whan, D. A., Candlin, J. P., Jennings, J. R., *Org. Chem. J.*, 1991, 56, 1313-1314.

Radoiu, M. T., Kurfurstova, J., Hajek, M., *Mol. J., Cat.* 2000, 160, 383-392.

Raner, K. D., Strauss, C. R., *Org. Chem. J.*, 1992, 57, 6231-6234.

Rault, S., Giliard, A. G., Foloppe, M. P., Robba, M., *Tetrahedron Lett.* 1995, 36,6673-6674; Chemat, F.; Esweld

Rigolet, S., Goncalo, P., Melot, J. M., Vebrel, J., Chem. J., Res. (S) 1998, 686687 And (M) 1998, 2813-2833.

Romanova, N. N., Gravis, A. G., Leshcheva, I. F., Y' G., Bundel, Mendeleev Commun., 1998, 147-148.

Romanova, N. N., Gravis, A. G., Shaldullina, G. M., Leshcheva, I. F., Bundel, Y. G., Mendeleev Commun., 1997, 235-236.

Saiuard, R., Poux, M., Berian, J., Audhuy-Peaudecerf, M., Tetrahedron, 1995, 51, 4033-4042.

Salmoria G. V., Lo Dalr.'Oglio, E., Zucco, C., Synth. Commun, **1997**, 27, 4335-4340.

Shibata, Kashima, C., Ohuchi, T., Appl., K., Phys., J., 1.996, 35, 316-319.

Stadler, A., Kappe, C., O., Eur. J. Org. Chem., 2001, 919-925.

Stadler, A., Kappe, C., O., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2000, 2, 1363-1368.

Stuerga, D., Gailiard, P., Microwave J., Power Electromagnetic Energ, 1996, 31, 87-100.

Szwarc In: M., Long Pairs In Organic Reactions, Vols. 1 And 2, Wiley Interscience, New York, 1972/1974.

Tanaka, K., Toda, F., Chem. Rev., 2000, 100, 1025-1074.

Tanaka, K., Toda, F., Chem. Rev., 2000, 100, 1025-1074.

Thuéry In: J., Microwaves: Industrial, Scientific And Medicinal Applications. Artech House. , 1992.

Torchy, S., Coordonnier, G., Barbry, D., *5th Int. Electronic Conf Synthetic Organic Chemistry (Ecsoc-5)*, 2001, Poster E001.

Varma, R. S., Dahlya. R., Kumar, S., Tetrahedron Lett. , 1997, 38,2039-2042.

Varma, R. S., *Green Chemistr*, 1999, 1, 43-55.

Varma, R. S., Naicker, K. P., *Tetrahedron Lett.* , 1999, 40, 6177-6180.

Varma, R. S., Saini, R. K., *Synlett* 1997, 857-858.

Vass, A., Dudas. J., Varma, R., S.Tetrahedron Lett., 1999, 40,4951-4954.

Vázquez-Labastida, E., de Jesús Cruz, A., y Ramírez Galván, T., "*Introducción a las síntesis orgánicas con microondas*".

Vega, J. A., Vaquero, J. J., Alvarezbuilla, J., Ezquerra, J., Hamdouchi, C., Tetrahedron, 1999, 55, 2317-2326.

Vidal, T., Petit, A., Loupy, A., Gedye, R. N., *Tetrahedron*, 2000. 56. 5473-5478.

Westaway. K. C., Gedye, R. N., *Microwave Power Electromagnetic Energy*, J., 1995, 30,219-229.

Zenatti, P., Forgeat, M., Marc-Hand, C., P., Rabfite, Technologie Et Stratégie, Bulletin De Rots, 1992, 55, 4-8.

Zradni, F. Z., Texier-Boullet, F. , Hamelin, J.,*5th Int. Electronic Conf Synthetic Organic Chemistry (Ecsoc-5)*, 2001, Poster E0013

<b>Página 12: [1] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:12:00 a.m.</b>
Español (alfab. internacional)		
<b>Página 12: [1] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:12:00 a.m.</b>
Español (alfab. internacional)		
<b>Página 12: [2] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:12:00 a.m.</b>
Español (alfab. internacional)		
<b>Página 12: [3] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:12:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [3] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:12:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [4] Eliminado</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:15:00 a.m.</b>
hoy en día de la contaminación		
<b>Página 12: [5] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:12:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [6] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:12:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [7] Eliminado</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:14:00 a.m.</b>
del		
<b>Página 12: [7] Eliminado</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:14:00 a.m.</b>
del		
<b>Página 12: [7] Eliminado</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:14:00 a.m.</b>
del		
<b>Página 12: [8] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:12:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [9] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:12:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [10] Eliminado</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:23:00 a.m.</b>
en todos los procesos de síntesis		
<b>Página 12: [11] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:12:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [12] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:12:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [13] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:12:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [13] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:12:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [14] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:12:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [14] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:12:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		

<b>Página 12: [15] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:12:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [16] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:12:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [17] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:12:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [18] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:12:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [19] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:12:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [20] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:12:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [21] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:12:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [22] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:12:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [22] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:12:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [22] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:12:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [23] Eliminado</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:12:00 a.m.</b>
sintesis por medio de		
<b>Página 12: [23] Eliminado</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:12:00 a.m.</b>
sintesis por medio de		
<b>Página 12: [24] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:12:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [25] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:12:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [26] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:12:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [27] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 10:24:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto, Negrita, Color de fuente: Verde		
<b>Página 12: [27] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 10:24:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto, Negrita, Color de fuente: Verde		
<b>Página 12: [28] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:12:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [29] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:12:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [29] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 09:12:00 a.m.</b>

Fuente: 10 pto

**Página 12: [30] Con formato** **Angelical V5** **14/04/2010 09:12:00 a.m.**

Fuente: 10 pto

**Página 12: [30] Con formato** **Angelical V5** **14/04/2010 09:12:00 a.m.**

Fuente: 10 pto

**Página 12: [31] Con formato** **Angelical V5** **14/04/2010 09:12:00 a.m.**

Fuente: 10 pto

**Página 12: [32] Con formato** **Angelical V5** **14/04/2010 09:12:00 a.m.**

Fuente: 10 pto

**Página 12: [33] Eliminado** **Angelical V5** **14/04/2010 10:30:00 a.m.**

Así también en la reducción de uso de energía y en la cinética de procesos en donde se realizan síntesis orgánicas así como en algunos ejemplos de reacciones químicas obtenidas por este método.

Con el uso de las microondas su objetivo principal es la disminución de contaminantes que es más costoso eliminarlos su transporte, y estos se enviarían a efluentes causando daños irreversibles a la flora y fauna.

Reducción del uso de disolventes en la síntesis en procesos ambientalmente benignos.

Reducción del tiempo de reacción en nuevos procesos de síntesis orgánicas  
La propuesta de procesos de síntesis asistida por microondas que son más limpios que contribuyen en la protección y la no afectación de los ecosistemas naturales.

**Página 12: [34] Con formato** **Angelical V5** **14/04/2010 10:32:00 a.m.**

Fuente: 10 pto

**Página 12: [35] Con formato** **Angelical V5** **14/04/2010 10:32:00 a.m.**

Fuente: 10 pto

**Página 12: [36] Con formato** **Angelical V5** **14/04/2010 10:32:00 a.m.**

Fuente: 10 pto

**Página 12: [36] Con formato** **Angelical V5** **14/04/2010 10:32:00 a.m.**

Fuente: 10 pto

**Página 12: [37] Eliminado** **Angelical V5** **14/04/2010 01:20:00 p.m.**

como consecuencia de la contaminación ambiental causada

**Página 12: [38] Con formato** **Angelical V5** **14/04/2010 10:32:00 a.m.**

Fuente: 10 pto

**Página 12: [39] Con formato** **Angelical V5** **14/04/2010 10:32:00 a.m.**

Fuente: 10 pto

**Página 12: [40] Con formato** **Angelical V5** **14/04/2010 10:32:00 a.m.**

Fuente: 10 pto

**Página 12: [40] Con formato** **Angelical V5** **14/04/2010 10:32:00 a.m.**

Fuente: 10 pto

<b>Página 12: [41] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 10:32:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [42] Eliminado</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 01:24:00 p.m.</b>
para generar energía, trabajo y calor, para la transformación de procesos y productos químicos que son utilizados en nuestra vida, y trata de evita		
<b>Página 12: [43] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 10:32:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [44] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 10:32:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [45] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 10:32:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [46] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 10:32:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [47] Eliminado</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 10:59:00 a.m.</b>
consumo de energéticos fósiles como los derivados del petróleo sustituyendo		
<b>Página 12: [48] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 10:32:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [49] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 10:32:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [49] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 10:32:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [50] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 10:32:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [51] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 10:53:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [52] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 10:53:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [52] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 10:53:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [53] Eliminado</b>	<b>jesus</b>	<b>14/04/2010 06:58:00 p.m.</b>
para la		
<b>Página 12: [53] Eliminado</b>	<b>jesus</b>	<b>14/04/2010 06:58:00 p.m.</b>
para la		
<b>Página 12: [54] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 10:53:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [54] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 10:53:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [55] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 10:53:00 a.m.</b>
Fuente: 10 pto		
<b>Página 12: [56] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 10:53:00 a.m.</b>

Fuente: 10 pto

<b>Página 12: [57] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 10:53:00 a.m.</b>
------------------------------------	---------------------	---------------------------------

Fuente: 10 pto

<b>Página 12: [58] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 10:53:00 a.m.</b>
------------------------------------	---------------------	---------------------------------

Fuente: 10 pto

<b>Página 12: [59] Eliminado</b>	<b>jesus</b>	<b>14/04/2010 06:57:00 p.m.</b>
----------------------------------	--------------	---------------------------------

industria farmacéutica y alimenticia,

<b>Página 12: [60] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 10:53:00 a.m.</b>
------------------------------------	---------------------	---------------------------------

Fuente: 10 pto

<b>Página 12: [61] Eliminado</b>	<b>jesus</b>	<b>14/04/2010 06:58:00 p.m.</b>
----------------------------------	--------------	---------------------------------

tratar de

<b>Página 12: [61] Eliminado</b>	<b>jesus</b>	<b>14/04/2010 06:58:00 p.m.</b>
----------------------------------	--------------	---------------------------------

tratar de

<b>Página 12: [62] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 10:53:00 a.m.</b>
------------------------------------	---------------------	---------------------------------

Fuente: 10 pto

<b>Página 12: [62] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 10:53:00 a.m.</b>
------------------------------------	---------------------	---------------------------------

Fuente: 10 pto

<b>Página 12: [63] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 10:53:00 a.m.</b>
------------------------------------	---------------------	---------------------------------

Fuente: 10 pto

<b>Página 12: [64] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 01:39:00 p.m.</b>
------------------------------------	---------------------	---------------------------------

Fuente: 10 pto

<b>Página 12: [65] Con formato</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 01:39:00 p.m.</b>
------------------------------------	---------------------	---------------------------------

Fuente: 8 pto

<b>Página 13: [66] Eliminado</b>	<b>Angelical V5</b>	<b>14/04/2010 11:02:00 a.m.</b>
----------------------------------	---------------------	---------------------------------



## Metodología de la experimentación

Una reacción de estas características de modo general se realiza de acuerdo al siguiente procedimiento:

En un matraz de fondo redondo de 100 ml de capacidad se coloca

Página 15: [67] Eliminado Angelical V5 14/04/2010 01:42:00 p.m.

Energía de las microondas vs. otro tipo de energía electromagnética				
Tipo de radiación	Frecuencia típica (MHz)	Energía cuántica (kcal/mol)	Tipo de enlace químico	Energía química de enlace (kcal/mol)
Rayos gamma	$3.0 \times 10^{14}$	$2.86 \times 10^7$	H—OH	120
Rayos X	$3.0 \times 10^{13}$	$2.86 \times 10^6$	H—CH <sub>3</sub>	104
Ultravioleta	$1.0 \times 10^9$	95	H—NHCH <sub>3</sub>	92
Visible	$6.0 \times 10^8$	58	H <sub>3</sub> C—CH <sub>3</sub>	88

Infrarrojo	$3.0 \times 10^6$	0.28	$\text{PhCH}_2\text{—COOH}$	55
Microondas	2450	0.037		4.8
Ondas de radio	1	$3.0 \times 10^{14}$		