



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

**MODIFICACIÓN DE EXPERIMENTOS DE QUÍMICA ORGÁNICA
APLICANDO CRITERIOS DE QUÍMICA VERDE**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUIMICO

PRESENTA

JUAN DANIEL MALDONADO CRUZ



MÉXICO, D.F.

AÑO 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: CONSUELO GARCÍA MANRIQUE**

VOCAL: **Profesor: JOSE MANUEL MENDEZ STIVALET**

SECRETARIO: **Profesor: ANA ADELA SÁNCHEZ MENDOZA**

1er. SUPLENTE: **Profesor: MARIA DEL CONSUELO SOCORRO SANDOVAL GARCÍA**

2° SUPLENTE: **Profesor: ARMANDO CORTES LOZADA**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**FACULTAD DE QUÍMICA, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

ASESOR DEL TEMA:

QFB. ANA ADELA SÁNCHEZ MENDOZA

SUSTENTANTE :

JUAN DANIEL MALDONADO CRUZ



Índice	Página
1 Marco teórico	3
1.1 Antecedentes de la Química Verde	4
1.2 Ciclo de la vida de los productos químicos	6
1.3 Química Verde	7
1.4 ¿Qué tan verde es un experimento?	14
1.5 Microondas, una fuente de energía alternativa	16
1.6 Microondas en Síntesis Orgánica	17
1.7 Principios de activación por microondas	18
1.8 Calentamiento convencional y calentamiento por microondas	20
1.9 Ventajas del calentamiento por radiación con microondas frente al calentamiento convencional	25
1.10 Efectos NO TÉRMICOS DE LAS MICROONDAS	25
1.11 Dispositivos de microondas	27
1.12 Reactor monomodal	28
1.13 Reactor multimodal	29
2 Objetivos	30
2.1 Objetivos generales	31
2.2 Objetivos particulares	31
3 Hipótesis	31
4 Metodología	32
4.1 Hidrólisis básica de trimiristina	33
4.2 Obtención de ácido adípico	36
4.3 Reacción de Knoevenagel para la obtención de ácido cinámico	39
4.4 Obtención de benzoína	41
5 Resultados y Análisis	45
5.1 Hidrólisis básica de Trimiristina	42
5.2 Obtención de ácido adípico	52
5.3 Reacción de Knoevenagel para la obtención de ácido cinámico	61
5.4 Obtención de Benzoína	71
6 Conclusiones	81





1 Marco teórico



1.1 Antecedentes de la Química Verde

El conocimiento que construye la ciencia se transmite a través de la enseñanza, y la enseñanza, como actividad cognitiva, se desarrolla de forma organizada a través de la educación institucionalizada en el aula escolar.

Hoy esa ciencia que se practica y enseña enfrenta problemas tan complejos como son el deterioro del medio en que habitamos y la educación requerida para abordar la problemática ambiental actual y alcanzar un desarrollo sostenible ^{1,2}.

Una posible alternativa para crear una ciencia química en el mediano y largo plazo, que busque acercarse a este ideal, es partir de la práctica de los procesos amigables con el ambiente y que sean económicamente redituables, lo que corresponde a la filosofía de la Química Verde ³.

La publicación en 1962 del libro “Primavera Silenciosa” de Rachel Carson, provocó una inmensa controversia sobre el uso de los pesticidas químicos al alertar al público sobre los peligros asociados a su uso. La obra demostró cómo éstos en realidad causaban más daño que las plagas que se buscaban erradicar, y no tantos beneficios como se creía. También, hizo evidente la interrelación existente entre los diferentes organismos vivos y ayudó a comprender que los humanos no están separados de la naturaleza, sino que están ligados a la Tierra como parte del conjunto interconectado en todo nivel que constituye la vida.

En 1968, después de la publicación de “Primavera Silenciosa”, se reunieron en la ciudad de Roma científicos, investigadores y políticos de 30 países. Los resultados a corto plazo de esta reunión fueron la conformación legal del “Club Roma”, que agrupa a especialistas ambientales a nivel mundial y la publicación en 1972 de su “Informe sobre los límites del desarrollo”^{1,4}.

Durante el periodo previo a la legislación, era usual la liberación de los contaminantes en forma directa al aire, agua y suelo. Se pensaba que el decremento en la concentración de los contaminantes en el medio era solución suficiente para reducir los efectos de estas sustancias. A éste método se le conoce como “la dilución en la solución a la contaminación” ³. Posteriormente, con el avance normativo, se pensó que la solución más adecuada sería el uso de



equipos de control de emisiones que sirvieran como barreras para cumplir con los requerimientos de la ley ⁴.

Con el incremento de contaminantes en el planeta, así como los múltiples problemas que se derivan de ello, han obligado al ser humano a preocuparse por la conservación medioambiental, lo que condujo a la elaboración de las primeras leyes para dicha preocupación (Tabla 1) ⁵.

Tabla 1.- Ejemplos de leyes a favor del medio ambiente.

Año	Decreto	Observaciones
1970	Ley del aire limpio	Relacionada a la regulación y la emisión de contaminantes a la atmósfera.
1972	Ley del agua limpia	Establece programas de subvenciones para la construcción de plantas de tratamiento de aguas residuales. Regula y aplica la ley del vertido de contaminantes sobre las aguas de Estados Unidos.
	Ley Federal de insecticidas fungicidas y rodenticidas.	Regula la distribución, venta y uso de estos plaguicidas, los cuales deben ser registrados por la EPA.
	Ley sobre el vertido en los océanos	Restringe la evacuación intencionada de materiales sobre los océanos.
1976	Ley sobre control de sustancias tóxicas	Obliga al análisis, regulación y protección de los productos químicos fabricados e importados para los Estados Unidos
	Ley de la conservación de los recursos y su recuperación.	Regula los residuos sólidos y peligrosos desde su producción hasta su eliminación
	Ley de la investigación y desarrollo sobre el medio ambiente.	Autoriza los programas de investigación de la EPA.
1980	Ley sobre la respuesta, compensación y responsabilidad general del medio ambiente.	Provee los reglamentos federales para la limpieza de lugares abandonados con residuos peligrosos, vertido accidental y otras descargas de contaminantes al medio ambiente y medidas de prevención.
	Ley sobre el plan de emergencia y actuación de la comunidad.	Obliga a las industrias a informar de la emisión de contaminantes y anima a las comunidades locales para planificar un programa de emergencia en caso de emisión química.
1990	Ley de la prevención de la contaminación.	Busca la manera de prevenir la contaminación obligando a que las empresas reduzcan la generación de contaminantes mediante cambios económicamente efectivos en su producción, operación y uso de materias primas.

Se han identificado alrededor de 12 millones de sustancias en el planeta, encontrándose en el comercio mundial poco mas de cien mil, de éstas, menos de



tres mil se producen en volúmenes superiores a una tonelada anual en más de un país, sin embargo, no se han realizado estudios sistemáticos de su peligrosidad para la salud humana y los ecosistemas a un número no mayor a mil. La Organización de las Naciones Unidas elaboró una lista de 600 sustancias que han sido prohibidas, severamente restringidas, no autorizadas por los gobiernos o retiradas del comercio, de las cuales únicamente 15 son objeto de control internacional de exportaciones e importaciones (Figura 1) ⁶.

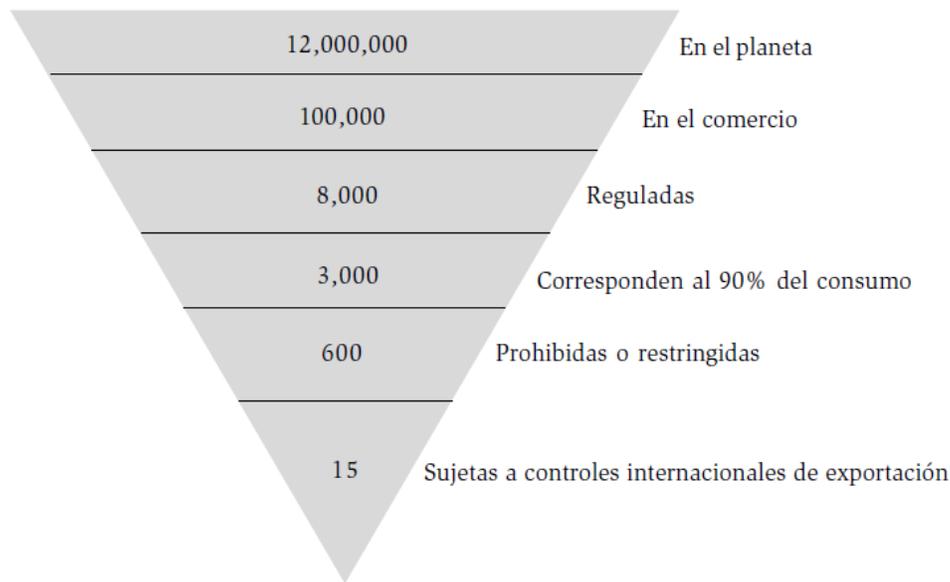


Figura 1.- Sustancias químicas en el planeta.

Como consecuencia de la Conferencia de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente y el Desarrollo realizada en 1992, surge una estrategia nombrada “eco-eficiencia”. De esta manera se comenzó a modificar la forma en que la industria operaba hasta entonces; tomar, producir y desechar, hacia la integración de los temas ambientales, sociales, éticos y económicos en la forma de realizar negocios¹.

1.2 Ciclo de la vida de los productos químicos

El concepto de ciclo de vida de los productos químicos considera cinco etapas básicas: premanufactura, manufactura, envío del producto, uso y fin de su vida útil. El actual reto para los profesionales de la química es el desarrollo de



nuevos productos, procesos y servicios que cumplan con los requerimientos sociales, económicos y ambientales. Para tales objetivos, se requiere reducir el consumo de materiales y energía en los procesos, minimizar la emisión de sustancias químicas peligrosas al medio ambiente, maximizar el uso de recursos renovables y extender el reciclaje de los productos ⁴.

Basando la ideología de los retos que se tienen tanto en la investigación como en la industria química, surge una nueva forma de hacer química, en la que se busca cubrir con las necesidades y a su vez tener procesos sin alto impacto ambiental. A esta nueva ideología se le conoce con el nombre de QUÍMICA VERDE^{2, 4}.

1.3 Química Verde

La Química Verde es definida como el diseño y desarrollo de metodologías para modificar la naturaleza intrínseca de los procesos con la finalidad de reducir o eliminar el uso y la generación de sustancias peligrosas que involucren un riesgo tanto para el ambiente como para la salud humana ^{3, 7}.

La química ha sido percibida como una ciencia peligrosa. Muchas veces la gente asocia lo químico con tóxico o riesgoso. Hay maneras de reducir el riesgo mediante el uso de medidas de seguridad, por ejemplo, equipo de protección. Cuando el equipo de protección falla, el riesgo podría entenderse como la siguiente función:

$$\text{Riesgo} = \text{Peligro} \times \text{Exposición}$$

Si el riesgo es alto y los controles de exposición fracasan, las consecuencias pueden ser catastróficas. Al minimizar la variable del peligro en lugar de centrarse en los controles de exposición, el riesgo puede ser limitado, incluso en casos de circunstancias adversas (accidentes, derrames, etc.) ^{8, 9, 10}.

Actualmente dentro de los costos de manufactura de un producto se consideran el costo de las materias primas, así como el de tratamiento y disposición de los residuos (Figura 2) ^{4, 11}.

Tomando en cuenta que entre más peligroso es un residuo, más caro es disponer de éste de manera adecuada, es necesario tomar acciones para prevenir



estos gastos desde el diseño mismo de los procesos, utilizando las técnicas de la química verde ^{2, 3,4}.

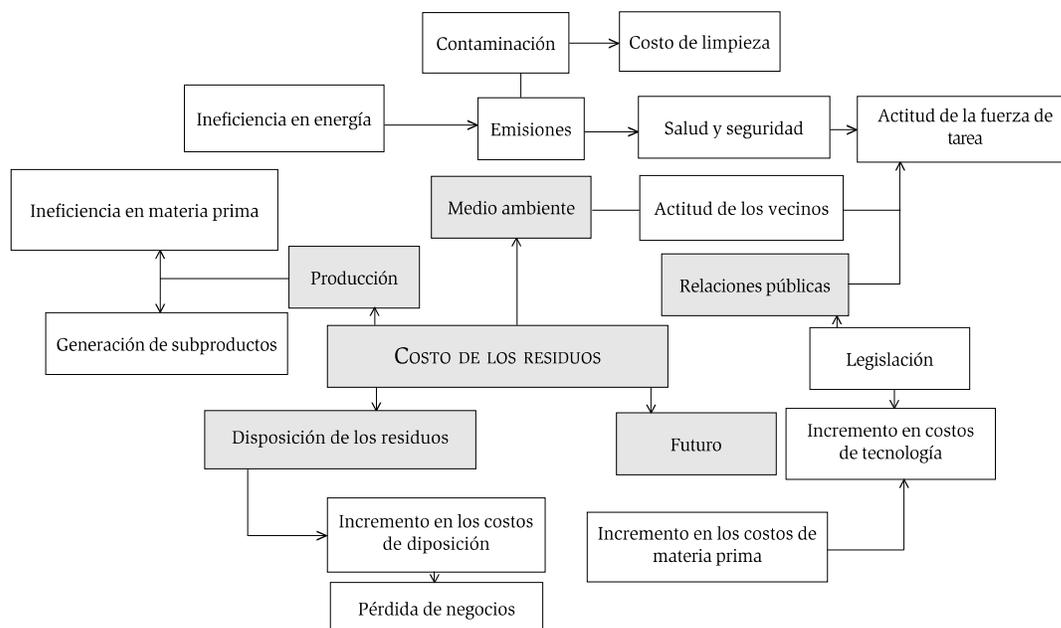


Figura 2 Costo de procesos

El objetivo de la Química Verde, para reducir los riesgos a través de todas las etapas del ciclo de las sustancias, ha demostrado que es económicamente rentable. Por dicho motivo, además de la reducción de los riesgos se deben integrar los doce principios como un conjunto coherente.

A continuación se enlistan sus doce principios.

1. **Prevención.-** Es preferible evitar la generación de un residuo que tratarlo o limpiarlo una vez formado.
2. **Economía Atómica.-** Se deben desarrollar métodos que maximicen la incorporación de los materiales de un proceso en el producto final.
3. **Síntesis de sustancias intermediarias menos peligrosas.-** Cuando sea posible, se deben diseñar sustancias químicas que sean de baja o nula toxicidad para el ambiente o los seres humanos.



4. **Diseñar sustancias químicas más seguras.-** Las sustancias químicas se deben diseñar de manera que sean eficientes al mismo tiempo que tengan baja peligrosidad.
5. **Disolventes y sustancias auxiliares más seguras.-** El uso de sustancias auxiliares (disolventes, agentes de separación, etc.) debe ser evitado cuando sea posible y cuando no, se deben utilizar sustancias inocuas.
6. **Eficiencia energética.-** Se deben analizar y de ser posible reducir los requerimientos de energía, dependiendo de sus impactos ambientales y económicos. Son preferibles los procesos a temperatura ambiente y presión atmosférica.
7. **Uso de materias primas renovables.-** Las materias primas deben ser perfectamente renovables.
8. **Reducción de la derivatización innecesaria.-** Cuando sea posible se debe evitar la derivatización innecesaria (protección/desprotección, modificaciones temporales durante los procesos químicos).
9. **Catalizadores.-** Es preferible el uso de catalizadores al uso estequiométrico de sustancias químicas.
10. **Diseño para la degradación.-** Los productos químicos deben diseñarse para que al final de su vida útil no persistan en el ambiente y formen productos de degradación inocuos.
11. **Desarrollo de tecnologías analíticas para monitorización en tiempo real.-** Es necesario el desarrollo de metodologías analíticas que permitan el monitoreo continuo de los procesos para verificar y controlar la formación de sustancias peligrosas.
12. **Minimización del riesgo de accidentes químicos.-** Las sustancias utilizadas en los procesos químicos se deben seleccionar de manera que se minimice el potencial de ocurrencia de accidentes químicos (como explosiones e incendios) ^{3, 2}.

1 Prevención

Es mejor evitar la formación de residuos en lugar de limpiarlo después de hecho. La generación de cualquier material que no tiene valor o la pérdida de



energía no utilizada, puede ser considerada un residuo. Como se mencionó anteriormente, los desechos pueden tomar muchas formas y pueden afectar al medio ambiente de forma diferente dependiendo de su naturaleza, toxicidad, cantidad o la forma en la que es liberado. Se puede trabajar por tener soluciones innovadoras en la búsqueda de un enfoque ecológico industrial donde desechos pueden convertirse en una nueva materia prima con un valor significativo para otro proceso, ya que vuelve a entrar en el ciclo de la vida de una sustancia.

2 Economía atómica

La economía atómica (EA), también llamada eficiencia atómica, se refiere al concepto de maximizar la utilización de materias primas de modo que el producto final contenga el número máximo de átomos de los reactivos. La reacción ideal sería incorporar todos los átomos de los reactivos. La EA se puede medir como la relación del peso molecular del producto deseado y los pesos moleculares de todos los reactivos usados en la reacción.

3 Síntesis de sustancias intermediarias menos peligrosas

Las herramientas que los químicos orgánicos utilizan, han mejorado significativamente por trabajo innovador. Muchas de las nuevas reacciones que se han desarrollado en la última década se suman a las ya existentes reacciones verdes que fueron descubiertas en el siglo pasado. Por ejemplo, en reacciones de acoplamiento tradicionales, carbonos activados por halógeno se utilizan generalmente por su alta reactividad; puesto que las moléculas halogenadas son raramente naturales, implica medidas adicionales para producir el precursor. La sustitución de acoplamientos tradicionales con C-H activado, elimina la necesidad de precursores y por tanto el desecho del subproducto generado.

4 Diseño de sustancias más seguras

Si bien ha habido un enfoque importante en el diseño de los productos químicos para diversas funciones, que van desde medicamentos hasta materias primas para otros compuestos, se ha producido una sorprendente falta de interés



en tomar en consideración el peligro del proceso de diseño. Entender las propiedades de una molécula que tienen un impacto sobre el medio ambiente y las transformaciones que tienen lugar en la biosfera es fundamental para la sostenibilidad. A través del dominio de este entendimiento, la química será capaz de diseñar moléculas que sean realmente seguras para los seres humanos y el medio ambiente. Por ejemplo, la comprensión actual de la química medicinal ya puede ayudar a establecer algunas reglas básicas para el diseño de los productos químicos menos tóxicos a través de la incorporación de características de diseño específicas que bloquean su acceso a los humanos y los animales.

5 Disolventes

Los disolventes son quizás el área más activa de la Química Verde. Ellos representan un desafío importante, ya que a menudo representan la gran mayoría de la masa perdida en síntesis y procesos. Por otra parte, muchos disolventes convencionales son tóxicos, inflamables y/o corrosivos.

La volatilidad y solubilidad de algunos disolventes han contribuido a la contaminación del aire, agua y suelo, lo que ha incrementado el riesgo de exposiciones y ha dado lugar a graves accidentes. Recuperación y reutilización, siempre que sea posible, se asocia a menudo con alto consumo energético. En un esfuerzo por abordar todas estas deficiencias, los químicos comenzaron la búsqueda de soluciones más seguras. Sistemas de agua y etanol son algunos ejemplos de las nuevas propuestas verdes.

Siempre que sea posible, la situación ideal sería la de no utilizar ningún disolvente, por que incluir un auxiliar siempre implica esfuerzos y energía para sacarlo de un sistema determinado. Esta idea se vio reforzada por el hallazgo de que son los disolventes los que representan la mayor parte de los residuos de la industria.

El agua es la molécula más abundante en el planeta y se le refiere a veces como el disolvente universal. Ser capaz de ejecutar una reacción en o sobre agua tiene ventajas significativas. Las propiedades del agua han llevado incluso a



velocidades de reacción mejoradas a través de efectos hidrófobicos hacia algunos productos y una separación más fácil.

6 Energía

La creciente preocupación por el agotamiento de las materias primas del petróleo y el aumento del consumo de energía, han impulsado el desarrollo de los procesos de mayor eficiencia energética y la búsqueda de energías renovables. Como se mencionó anteriormente, la energía no utilizada también puede ser considerada un residuo. El diseño de reacciones que no requieran uso intensivo de energía es altamente deseable. La reducción de la barrera de energía de activación o la elección de reactivos apropiados para que la transformación pueda realizarse a temperatura ambiente es un ejemplo de lo que los químicos pueden hacer para reducir los requerimientos energéticos.

Las energías alternativas también son necesarias. Varias de esas energías han sido identificadas en la producción de biocombustibles, energía solar, energía eólica, energía hidráulica, etcétera.

7 Uso de materias primas renovables

Se ha estimado que la gran mayoría de nuestros productos de fabricación se derivan de reservas de petróleo o gas natural. El agotamiento de esos recursos va a tocar muchos aspectos de nuestra vida y nuestra economía de consumo. En cuanto a las materias prima renovables, tanto para los materiales y el combustible se vuelto más urgente. Los ejemplos de materiales renovables incluyen celulosa, lignina, suberina y otros compuestos de la madera. En años recientes, se han encontrado nuevas aplicaciones como dispersantes, aditivos y materias primas para la producción de vainillina y DMSO.

8 Reducción de derivados

La derivatización no covalente es una técnica química, que no se basa en la unión covalente sino más bien en las interacciones intermoleculares. Werner desarrollo un método para utilizar poca energía y menos material para lograr



modificaciones químicas del sistema original. Por ejemplo, evitando la formación de intermediarios reactivos y protectores moleculares que se pueden sustituir con materias primas con un mecanismo de reacción directo.

9 Catálisis

En muchas ocasiones, la formación de residuos está relacionada con el uso de cantidades estequiométricas de reactivos. Catalizar las reacciones puede mejorar la eficiencia de éstas mediante la reducción de la energía de activación, evitando el uso de cantidades estequiométricas de reactivos y una mayor selectividad del producto. Esto implica menos energía, menos materia prima y menos residuos.

Además de la eficiencia, la catálisis puede permitir que las reacciones adversas puedan llevarse a cabo de otro modo.

10 Biodegradables

El problema de la persistencia ha sido conocido durante mucho tiempo y se hizo evidente en las primeras etapas del desarrollo industrial. Por ejemplo, en los años 50's, el TPPS se utilizó como un tensioactivo para detergentes. La situación era tan crítica que hay ejemplos donde el agua tendía a formar espuma cuando salía del grifo.

El diseño de materiales biodegradables no es una tarea sencilla, como se ilustra por los continuos problemas de contaminación ambiental.

11 Tecnologías analíticas

Es la meta de la química analítica verde para medir los productos químicos sin generar residuos. Las cuestiones ambientales relacionadas con la química analítica, suelen estar vinculadas al enfoque analítico en sí. El análisis en tiempo real directo, lamentablemente no es sistemático. Muchas metodologías todavía requieren un tratamiento previo de la muestra o se basan en lo que uno puede llamar análisis ex situ. Lo que requiere este punto, es la capacidad de supervisar



mientras se está llevando el proceso y actuar de inmediato sobre éste para evitar resultados no deseados.

12 Prevención de accidentes

Las sustancias peligrosas y procesos se han multiplicado en nuestro entorno de trabajo. Según la prevención de accidente químico y las enmiendas a la ley de aire limpio de 1990, la prevención de los accidentes comienza con la identificación y evaluación de los riesgos. Todos los tipos de peligro, si se trata de toxicidad, riesgos físicos, como explosividad o inflamabilidad y peligros globales, deben abordarse en el diseño de los productos químicos y los procesos, con el fin de evitar accidentes como el de Bhopal o el de Love Canal ^{3, 8, 9, 12}.

1.4 ¿QUÉ TAN VERDE ES UN EXPERIMENTO?

Con la finalidad de contribuir a la búsqueda de la sostenibilidad y teniendo en consideración los 12 principios de la Química Verde, las diferentes áreas en las que ésta aplica y la necesidad de implementar todo un enfoque dentro de la Química, tanto a nivel industrial como en los laboratorios de investigación y docencia, se propone evaluar qué tanto acercamiento verde tiene un método experimental. Esta evaluación implica un proceso de análisis, crítica y propuesta que permita construir y formar en los estudiantes y profesionistas, una práctica que contribuya a la conservación de los recursos naturales del planeta.

Para aplicar la evaluación propuesta, se deben conocer a fondo los 12 principios de la Química Verde y sus aplicaciones. Asimismo, se enfatiza que en relación al protocolo de la Química Verde, no está estipulado un número mínimo de principios que deberían cubrirse para que un proceso, un producto químico o una reacción sean considerados como verdes.

El análisis se efectúa en relación al cumplimiento de los principios de la Química Verde. La herramienta metodológica que se propone es mixta: cualitativa, mediante un código de color y semicuantitativa a través de una escala numérica tipo Likert (1-10). La evaluación incluye el código de colores y la escala numérica que va de totalmente café (1) a totalmente verde (10) (Figura 3).

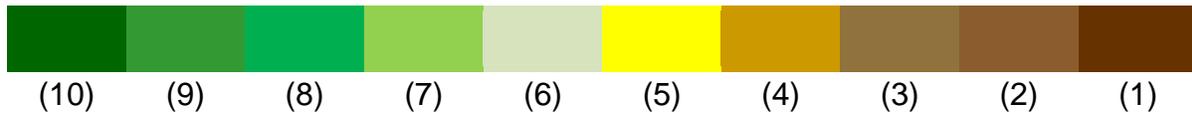


Figura 3.- Código numérico y de colores para la evaluación de procesos considerados como verdes.

La propuesta de calificación se hará con base en el diagrama de flujo; se coloca para cada etapa experimental, una letra minúscula en orden alfabético, un cuadro conteniendo un número que indique el principio de Química Verde que se considera y la evaluación mediante el código numérico y de colores. Mostrar en una tabla cada uno de los pasos experimentales en el diagrama de flujo, la evaluación y justificación de cada uno. Una vez determinadas las evaluaciones para cada parte del proceso, se determina su promedio y se le asigna una evaluación general al proceso ^{2, 13, 14}.

El resultado final se referencia en base a la siguiente escala

	(10)	Totalmente Verde
	(9)	Gran acercamiento verde
	(8)	Muy buen acercamiento verde
	(7)	Buen acercamiento verde
	(6)	Ligero Acercamiento verde
	(5)	Transición café a verde
	(4)	Ligeramente café
	(3)	Medianamente café
	(2)	Muy café
	(1)	Totalmente café



1.5 Microondas, una fuente de energía alternativa

Durante miles de años, los seres humanos han modificado su entorno de vida. En los siglos XIX y XX la actividad humana ha transformado con mayor rapidez la faz del propio planeta, alterando la vida misma. Sin lugar a dudas, uno de los factores principales de dicha transformación ha sido el empleo de los combustibles fósiles, la cual, ha suministrado energía a la población de gran parte del planeta^{5, 15}.

Como muestra del empleo desmedido de los combustibles, en 1990 se utilizó 80 veces más energía que en 1800. Entre los combustibles fósiles, también llamados fuentes de energía no renovables, se incluyen el carbón, gas natural y petróleo. Cuando éstos se queman, esa energía química es transformada en calórica, que a su vez se transforma en energía mecánica o eléctrica mediante máquinas como motores o turbinas⁵.

Las reservas de los combustibles fósiles, se están terminando debido a la explotación desmedida de los seres humanos. Por tal motivo, se están buscando fuentes de energía alternativas. Las fuentes de energía renovables, son aquellas que dependen exclusivamente, directa o indirectamente del sol o de agua en movimiento o de otros movimientos y mecanismos naturales del entorno. Algunos ejemplos son la electricidad solar (fotovoltaica), calefacción solar de agua, energía eólica, presas hidroeléctricas, energía oceánica y energía geotérmica proveniente de manantiales calientes^{15, 7}.

El descubrimiento del calentamiento por medio de microondas ocurrió en 1940, durante la Segunda Guerra Mundial, después de que los científicos británicos John Randall y H. A. Boot inventaran una válvula magnetrón para generar microondas, componente fundamental de los sistemas de radar. En 1946, Percy Spencer, un ingeniero estadounidense que trabajaba en la mejora del magnetrón, descubrió accidentalmente que la energía de microondas fue la causante de que una barra de chocolate que tenía en su bolsillo se derritiera. Tras observar ese comportamiento, se realizaron distintos ensayos con otros alimentos, los cuales, demostraron que las microondas podían incrementar la temperatura interna de los alimentos mucho más rápido que un horno convencional. Todo



estos experimentos llevaron a la producción del primer horno de microondas (Figura 4) para uso doméstico en 1954^{15, 16}.



Figura 4.- Primer horno de microondas fabricado en 1954, media 1.5 m de largo y pesaba 340 Kg.

El primer horno de microondas fue introducido por Tappan en 1955, pero el uso generalizado de los hornos de microondas domésticos se produjo durante los años 1970 y 1980^{17, 18}.

La primera publicación, pionera en la investigación de la aplicación de microondas en la síntesis química, data de 1969. En ella Vanderhoff describe el uso de microondas en la polimerización de monómeros de vinilo en disolución acuosa. Más tarde, en 1981, una patente de Bhargava Naresh, describe el uso de dicha energía para producir ésteres plastificantes. Sin embargo, las publicaciones más nombradas como punto de partida de la síntesis orgánica asistida por microondas son las de los grupos de R. Gedye y R. J. Giguere, que fueron publicadas en 1986, en las cuales se describen reacciones que transcurrían en pocos minutos cuando se irradiaban, en hornos de microondas domésticos, en un recipiente sellado⁷.

1.6 Microondas en Síntesis Orgánica

La síntesis orgánica es uno de los principales pilares de la investigación en la química, desde los plásticos hasta los medicamentos, participa en la vida de



todos. Durante las últimas 2 décadas dichos avances han incluido nuevas estrategias de síntesis. El uso de radiación de microondas como fuente de energía ofrece una alternativa prometedora, ya que produce una mayor homogeneidad en la temperatura y el proceso es considerablemente más rápido, en referencia con métodos convencionales de calentamiento (mechero, canastillas, parrillas, etcétera). El calentamiento convencional muchas veces es ineficaz y consume mucho tiempo y energía. Utilizar energía de microondas proporciona a los químicos un mayor tiempo para expandir su creatividad científica, comprobar nuevas teorías y desarrollar nuevos procesos. A su vez, la síntesis asistida por microondas representa un gran avance en la metodología de la química sintética, durante la última década, la química asistida por microondas ha madurado en una técnica que provee una interesante alternativa energética de reacciones químicas^{7, 5, 17}.

La mayoría de la química con microondas es todavía realizada en hornos domésticos. Sin embargo, estos instrumentos han sido tratados con escepticismo y son altamente criticados de sufrir baja reproducibilidad. Además, trabajar con hornos de microondas domésticos con el uso de disolventes polares como alcohol, DMF y DMSO; da como resultado un calentamiento descontrolado de la mezcla de reacción, acompañada por una considerable acumulación de presión en recipientes cerrados, o evaporación rápida del disolvente en recipientes abiertos, sin la posibilidad de controlarlo por medio de un reflujo¹⁸.

1.7 Principios de activación por microondas

En el espectro electromagnético, la región de energía de microondas está localizada entre la radiación infrarroja y las ondas de radio (Figura 5). Las longitudes de onda de las microondas oscilan entre 1 cm y 1m y las frecuencias entre 300 GHz y 300 MHz. Los hornos de microondas más comunes operan a una frecuencia de 2.45 GHz, con el fin de evitar interferencias con las frecuencias de telecomunicaciones^{7, 17, 19, 20}.

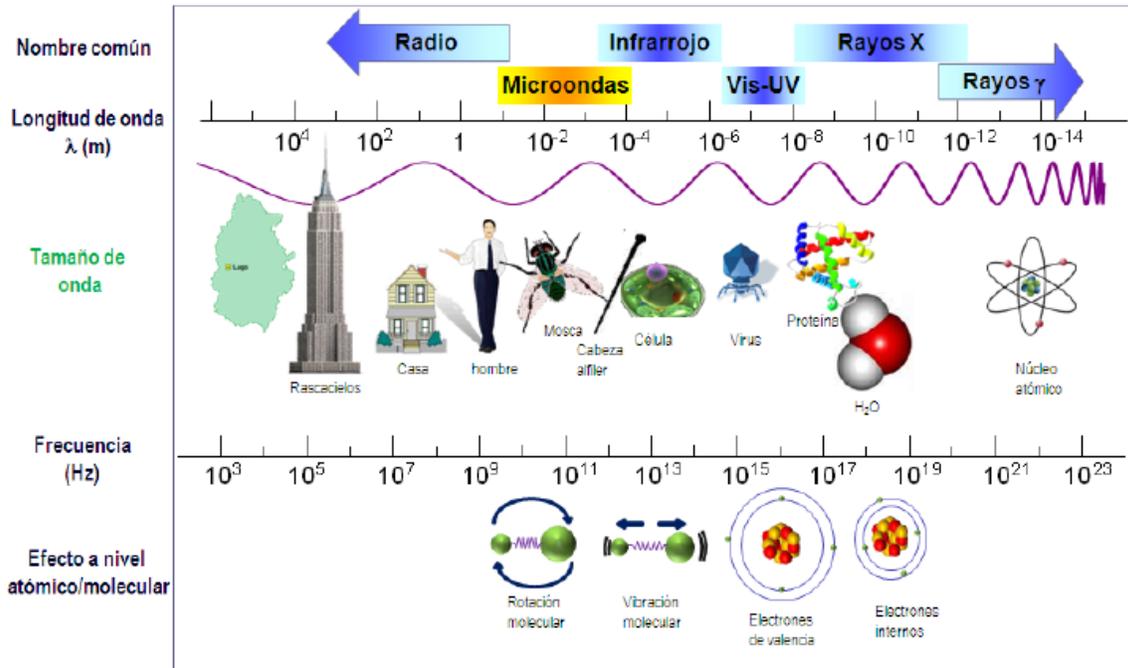


Figura 5.- Espectro electromagnético

La radiación de microondas, como cualquier otra radiación electromagnética, está constituida por un campo eléctrico y un campo magnético que se propagan de forma perpendicular (Figura 6), aunque sólo el campo eléctrico transfiere la energía, debido a que éste es alterno, provocando un rápido movimiento de las especies polares que tratan de alinearse con el campo. La resistencia a dicho movimiento genera calor^{16, 17}.

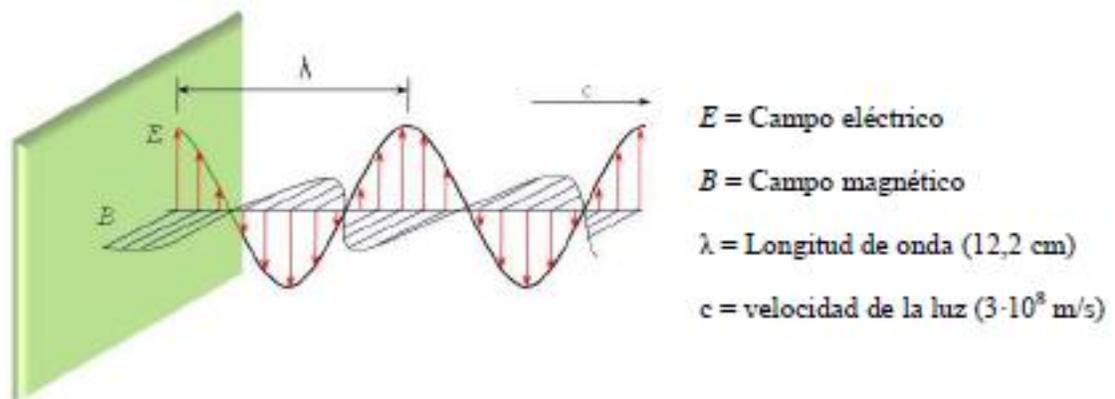


Figura 6.- Onda Electromagnética.



El componente eléctrico de una onda electromagnética puede ser reflejada, transmitida o absorbida por los materiales. Las microondas son reflejadas por objetos metálicos, absorbida por algunos metales dieléctricos y transmitidas sin absorción apreciable a través de otros materiales dieléctricos. El agua y los alimentos con alto contenido en agua son buenos absorbentes de microondas, mientras que los materiales cerámicos y la mayoría de los termo plásticos absorben las microondas sólo ligeramente. En función de la interacción se encuentran los siguientes grupos (Figura 7):

- a) Materiales reflectantes.- Materiales conductores, como metales, que reflejan la radiación y no permiten que la onda electromagnética atraviese el material.
- b) Materiales transparentes.- Materiales con una baja pérdida dieléctrica o aislantes, como el vidrio, que permiten que la onda atraviese el material.
- c) Materiales absorbentes.- Los materiales dieléctricos, son capaces de absorber la onda electromagnética y transformarla en calor ^{16, 19, 21}

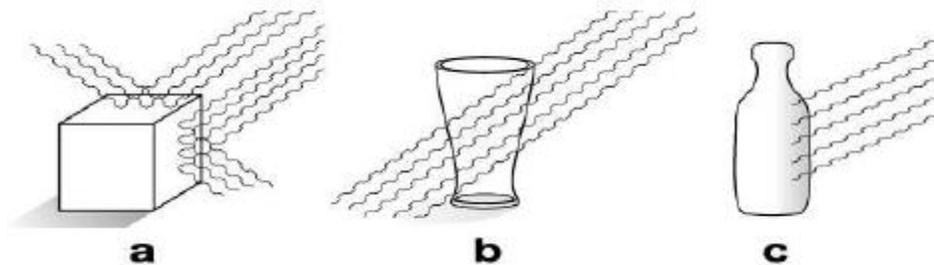


Figura 7.- Interacción de las ondas electromagnéticas con diversos materiales.

1.8 Calentamiento convencional y calentamiento con microondas.

En el calentamiento convencional, los reactivos son lentamente activados por una fuente externa de calentamiento. El calor es conducido a las sustancias, pasando primero a través de las paredes del recipiente con el fin de alcanzar los disolventes y reactivos.



En el calentamiento por microondas, éstas llegan directamente a las moléculas de toda la mezcla de reacción, conduciendo a un rápido aumento de la temperatura ^{17, 22}.

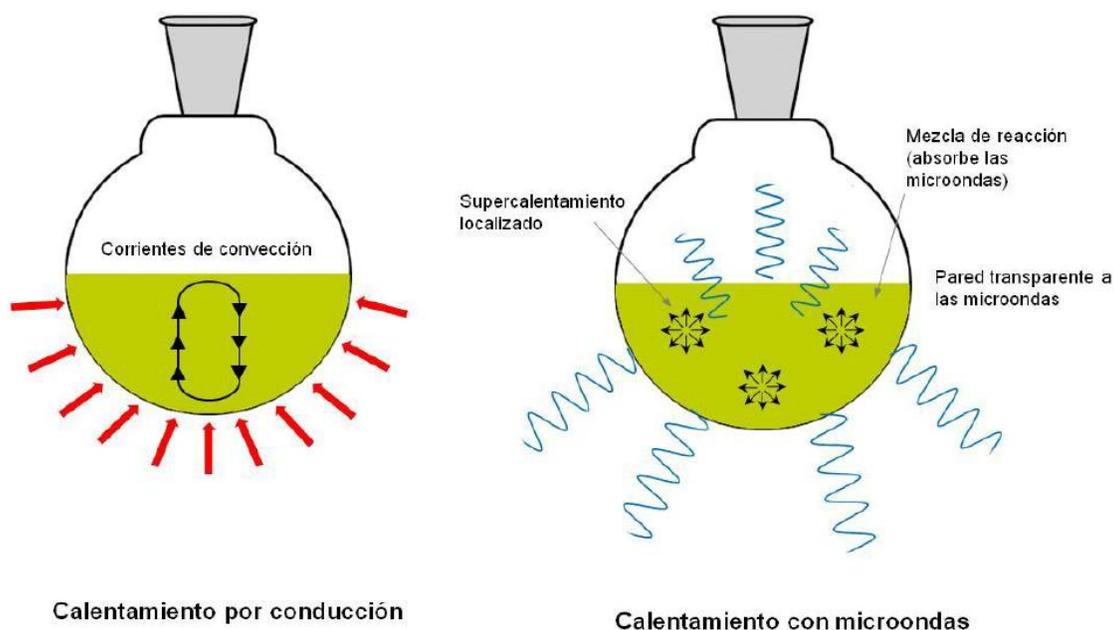


Figura 8.- Métodos de calentamiento

Los métodos de calentamiento convencionales suelen ser métodos de transferencia de energía, lentos e ineficaces, ya que dependen de las corrientes de convección y de la conductividad térmica, lo que provoca que la temperatura del recipiente de reacción sea mayor que la de la mezcla. Además, el gradiente de temperaturas puede llevar a la descomposición de reactivos o productos. Sin embargo, en el caso del calentamiento por microondas, la energía se transfiere directamente mediante una interacción del campo eléctrico con las moléculas del disolvente, reactivos y catalizadores presentes en la mezcla de reacción. Los tubos y matraces en donde se realizan las reacciones son transparentes a las microondas, por lo que la radiación pasa directamente a la mezcla, lo que provoca un gradiente de temperaturas inverso con respecto al calentamiento convencional (Figura 9).^{7,16}

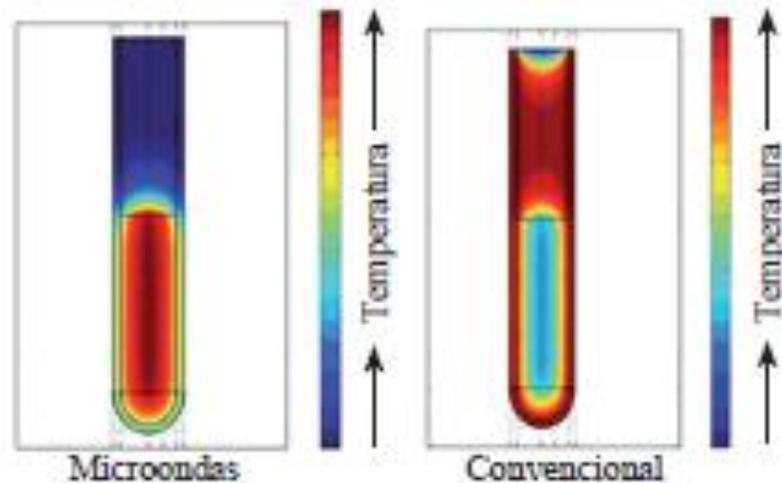


Figura 9.- Comparación de la distribución de la temperatura entre calentamiento con microondas y convencional.

El calentamiento por microondas también se denomina calentamiento dieléctrico. Este fenómeno depende de la capacidad de un material específico para absorber esta energía y convertirla en calor.

La componente eléctrica del campo electromagnético provoca el calentamiento por dos mecanismos. El primero se denomina interacción de dipolos (polarización dipolar o rotación de dipolo): La irradiación de la muestra resulta con el alineamiento de los polos en el campo eléctrico aplicado. Como el campo eléctrico oscila, el campo de los dipolos tiende a realinearse con el campo eléctrico y, en el proceso a través de la fricción y de la pérdida dieléctrica, se produce calor. La cantidad de calor generado está directamente relacionado con la capacidad de las sustancias de alinearse con la frecuencia del campo aplicado. Tanto si el dipolo no tiene tiempo suficiente para realinearse, como si se reorienta demasiado rápido no da lugar al calentamiento. La frecuencia de 2.45 GHz, usada en los equipos comerciales de microondas, da tiempo a los dipolos moleculares a alinearse, pero no de seguir el campo eléctrico oscilante de forma precisa. A esta frecuencia, el campo eléctrico oscila 4.9×10^9 veces por segundo, por lo que tiene lugar un calentamiento rápido de las moléculas (Figura 10) ^{7, 19, 16, 18}.

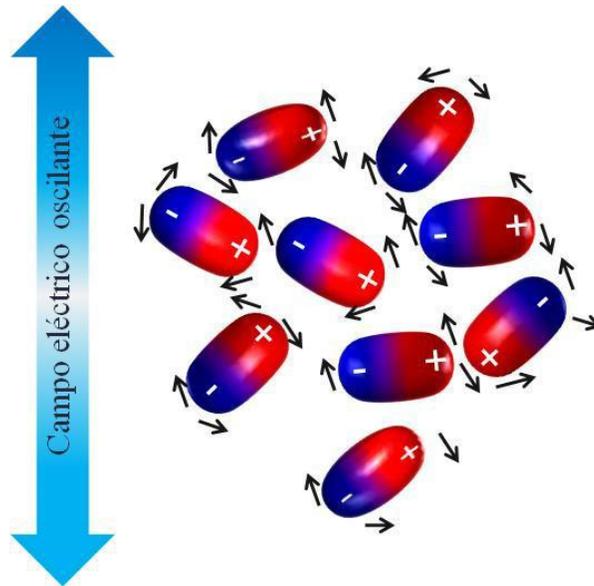


Figura 10.- Calentamiento con microondas por interacción de dipolos.

El segundo se denomina conducción iónica, donde el calor se genera a través de pérdidas por fricción que tienen lugar a través de la migración de los iones disueltos, cuando éstos se someten a la acción de un campo electromagnético (Figura 11). Estas pérdidas dependen del tamaño, carga, conductividad de los iones disueltos y de la interacción de estos últimos con el disolvente.

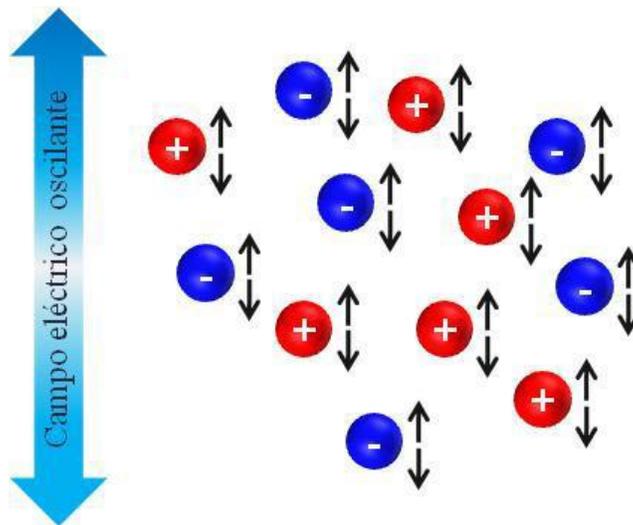


Figura 11.- Calentamiento con microondas por conducción iónica



Por lo anterior, podemos decir que el calentamiento por microondas depende directamente de la constante dieléctrica (ϵ') y pérdida dieléctrica (ϵ''). La capacidad de un material para convertir la energía electromagnética en energía térmica a una frecuencia y temperatura dada, se calcula utilizando:

$$\frac{\epsilon'}{\epsilon''} = \tan\delta$$

Donde $\tan \delta$ es el factor de disipación de la muestra, ϵ'' es la pérdida dieléctrica, la cual mide la eficiencia con la cual el calentamiento es generado de la radiación electromagnética y ϵ' es la constante dieléctrica, la cual es la capacidad de una molécula a ser polarizada por un campo eléctrico. Cuanto mayor sea el valor del factor de disipación la sustancia se calienta más eficazmente por las microondas. En general, las sustancias se pueden clasificar según su capacidad de absorber energía microonda en: altamente absorbentes ($\tan\delta > 0.5$), absorbentes medios ($\tan\delta 0.1-0.5$) y absorbentes pobres ($\tan\delta < 0.1$) En la tabla 2 se muestran valores de estos parámetros para algunas sustancias^{17, 21, 23}.

Tabla 2.- Constante dieléctrica, factor de pérdida dieléctrica y factor de disipación (25°C y 3GHz)

Sustancia	ϵ'	ϵ''	$\tan \delta$
Hielo	3.2	0.00288	0.0009
Agua	76.7	12.0419	0.1570
NaCl _(ac) 0.1M	75.5	12.12	0.2400
NaCl _(ac) 0.5M	67.0	413875	0.6250
PrOH	3.7	2.479	0.6700
Etilenglicol	12.0	12	1.0000
Heptano	1.9	0.00019	0.0001
CCl ₄	2.2	0.00088	0.0004

En la tabla anterior, podemos observar que el hielo prácticamente no sufre calentamiento por microondas, pues es una sustancia cristalina y ordenada. Sin



embargo, el agua se calienta rápidamente por el mecanismo de rotación de dipolos. Soluciones acuosas salinas sufren los dos mecanismos de calentamiento, y se calientan más rápido que el agua pura. La concentración de las soluciones también influye en la rapidez del calentamiento. Sustancias con un momento dipolar nulo no sufren calentamiento, como se aprecia en el heptano y el tetracloruro de carbono ⁷.

1.9 Ventajas del calentamiento por radiación con microondas frente al calentamiento convencional

Se puede decir que las principales ventajas del empleo del calentamiento con microondas frente al convencional son las siguientes:

1. Una importante reducción de los tiempos de reacción.
2. Aumento del rendimiento.
3. Una mayor selectividad.

Estos efectos no siempre se observan al mismo tiempo. De hecho, la principal característica de este calentamiento respecto al calentamiento convencional es la reducción del tiempo ^{19, 18}.

1.10 Efectos NO TÉRMICOS de las microondas

Si bien es cierto que las microondas dan energía a las reacciones en forma de calor, existen fenómenos que no están completamente entendidos, sin embargo, hay dos tipos de teorías que son propuestas para explicar la reducción de tiempo de reacción y el aumento de rendimiento bajo condiciones de microondas con los procesos en condiciones convencionales.

De acuerdo con la primera teoría, la cinética y el mecanismo de reacción son los mismos en métodos convencionales y con radiación de microondas. Sin embargo, la reducción de tiempo de reacción es el resultado repentino, y algunas veces incontrolable del aumento de la temperatura de reacción bajo condiciones de microondas, que a su vez conduce al aumento de las velocidades de reacción siguiendo las leyes cinéticas comunes ^{17, 19, 23}.



El segundo grupo de teorías supone que durante la radiación de microondas de la mezcla de reacción hay un efecto específico de la activación de microondas que causa un incremento en las velocidades de la reacción por lo cual la temperatura global de la mezcla de reacción es inadecuada de explicar¹⁷. Tales efectos han sido llamados NO TERMICOS o ESPECIFICOS DE LAS MICROONDAS. Entre estos efectos se destacan los siguientes:

- Formación de puntos calientes.-Se han realizado estudios de reacciones bajo condiciones de radiación de microondas y fue encontrado que la temperatura global de la mezcla de reacción no es representativa, por que las microondas llevaron a la formación de puntos calientes, causando el incremento de la velocidad de reacción dentro de su rango. Estos puntos calientes fueron más largos que 90 μm y pueden ser tan largos como 1000 μm , alcanzando una temperatura de 100-200 $^{\circ}\text{C}$ por encima de la global.
- Incremento del transporte de reactivos a la mezcla de reacción; en particular, en reacciones libres de disolventes.- En reacciones en condiciones libres de disolventes, la difusión de los reactivos es la etapa más corta que controla la velocidad de reacción. Por lo tanto, todos los procesos que incrementen la tasa de difusión pueden incrementar la velocidad de reacción total.
- Cambio de la selectividad.- Cambiar la velocidad del incremento de la temperatura hace posible el control ya sea cinético o termodinámico de la reacción. El material bajo radiación de microondas puede tener una temperatura interna más alta que la externa, que es diferente a la de la mezcla de reacción. Por lo tanto, es posible cambiar la selectividad e incrementar el rendimiento, mientras que el mecanismo y cinética de la reacción permanecen sin cambios.
- Desarrollo y/o incremento del momento dipolar de las moléculas que reaccionan en el estado de transición comparado con el estado fundamental.- Ha sido postulado que el incremento de la polaridad del sistema de reacción desde el estado fundamental, hacia el estado de



transición puede resultar en la aceleración de la reacción debido a una interacción más fuerte de las microondas con los reactivos durante el curso de la reacción. Así, el efecto de las microondas se puede esperar para mecanismos polares cuando la estabilización del estado de transición es más efectivo que el estado fundamental, que resulta en una mejora en la reactividad por el decremento de la energía de activación ^{7, 16, 18, 19, 24}.

1.11 Dispositivos de microondas

En un horno de microondas, las microondas son generadas por un dispositivo llamado magnetrón. El magnetrón es un diodo termoiónico que contiene un ánodo y un cátodo calentado directamente. A medida que el cátodo se calienta, se liberan electrones y se sienten atraídos hacia el ánodo. El ánodo es, por lo tanto, una serie de circuitos, que está sintonizado para oscilar a una frecuencia específica ^{7,17}.

Aunque los reactores de microondas han sido introducidos en el mercado para cocinar, calentar y descongelar alimentos, ellos se han encontrado en laboratorios de química orgánica para llevar a cabo síntesis. Estos hornos se caracterizan por una distribución no homogénea del campo eléctrico debido a varias reflexiones de las paredes metálicas del horno. Desde hace algunos años el empleo de hornos domésticos en investigación está decayendo frente a la aparición en el mercado de equipos diseñados especialmente para síntesis orgánica, con sistemas de seguridad, controladores de presión y temperatura para la monitorización del proceso y que permiten realizar reacciones con disolventes acoplado refrigerantes u otros equipos desde el exterior. El uso de estos equipos se ha extendido en gran parte debido a que los precios se han reducido en los últimos años ^{7, 17, 22, 24}.

El compartimento donde los materiales se exponen a las microondas se denomina cavidad o resonador. Las cavidades son muy variables en tamaños y formas, dependiendo del fabricante y de las aplicaciones. A pesar de la variedad de cavidades disponibles, hay dos tipos básicos: Monomodal y multimodal.



1.12 Reactor monomodal

En un dispositivo monomodal, las dimensiones de la guía de ondas y excitaciones son especialmente calculadas para permitir únicamente un modo de propagación. Ellos están permitidos para obtener una distribución homogénea del campo eléctrico. Se utilizan con menos potencia emitida pero un alto rendimiento de energía, por lo que, la utilización de un reactor monomodal es energéticamente eficiente y conduce a mejores rendimientos en la síntesis orgánica, preservando al mismo tiempo los productos térmicamente inestables ¹⁷.

El diseño de una cavidad monomodal condiciona algunas características:

- Se puede controlar la intensidad del campo eléctrico, por lo tanto, el calentamiento de los materiales dentro de él.
- Hay posiciones específicas dentro de la cavidad monomodal, en donde, la intensidad del campo es mayor en los picos de las ondas estáticas, y tiende a cero en los nodos de estas ondas.
- La presencia de un objeto en la cavidad monomodal puede desactivar el patrón de onda estática. Por esta razón, en estas cavidades no se puede calentar simultáneamente más de una muestra ^{7, 15}.

A)



B)



C)



Figura 12.- A) y B) sistemas de microondas monomodales, C) creación de una onda electromagnética de patrón estático en los sistemas monomodales.



1.13 Reactor multimodal

La principal característica de las cavidades multimodales es la de evitar los patrones de onda estática. En realidad se busca producir el mayor caos posible en el interior de la cavidad.

Para lograr el objetivo es necesario cumplir dos principios. El primero, que las dimensiones deben evitar múltiplos enteros o mitades de la longitud de onda de las microondas. Y el segundo, el empleo de medios para interrumpir algunas ondas estáticas que podrían formarse en la cavidad, para ello se usan agitadores o aspas metálicas que continuamente cambian el patrón de campo dentro de la cavidad. La forma del aspa y sus movimientos es lo que hace que la intensidad del campo sea homogénea en todas las direcciones y en todos los lugares de la cavidad.

Como consecuencia del diseño, estos dispositivos presentan una serie de características:

- Las muestras se pueden colocar en cualquier parte de la cavidad para que los reactivos absorban las microondas.
- Al ser un campo homogéneo, la radiación y el calentamiento de las muestras no vendrá influenciado por el tamaño ni la forma de los objetos. Además en la cavidad se puede colocar más de un objeto y la eficacia del proceso será la misma que si dentro hubiera solo uno^{7, 15, 17}.



Figura 13.- sistema de microondas multimodal.



2 Objetivos



2.1 Objetivo general

Modificar experimentos de Química Orgánica aplicando criterios de Química Verde

2.2 Objetivos particulares

- Optimizar la hidrólisis de la trimiristina, utilizando microondas como fuente de energía
- Optimizar la síntesis de ácido adípico, para eliminar el uso de ácido nítrico, utilizando microondas como fuente de energía
- Optimizar la reacción de Knoevenagel, para eliminar la piridina y piperidina, utilizando microondas como fuente de energía
- Optimizar la condensación benzoínica, para eliminar el uso del ión cianuro, utilizando microondas como fuente de energía.
- Optimizar la condensación benzoínica, empleando el anión de la tiamina, a temperatura ambiente

3 Hipótesis

- El uso de energía de microondas, permitirá disminuir el tiempo de reacción y en algunos casos aumentará el rendimiento
- El cambio de algunas materias primas, catalizadores o disolventes, permitirá obtener un procedimiento más amigable con el medio ambiente



4 Parte experimental



Realizar métodos convencionales como referencias, para cada uno de los experimentos a modificar.

Teniendo como base estos resultados, realizar la sustitución de la fuente de energía por un sistema de microondas y a su vez, de ser posible, realizar el cambio de una o más sustancias que representen un riesgo, debido a su grado de toxicidad, por sustancias amigables con el medio ambiente.

La caracterización de los productos se realizó con base en sus propiedades físicas y espectroscópicas.

4.1 Hidrólisis básica de trimiristina

Método convencional

En un matraz de fondo redondo de 25 mL colocar 0.5 g de trimiristina, 2.5 mL de NaOH al 25% y 10 mL de etanol. Calentar la mezcla de reacción mediante una canastilla, manteniéndola a reflujo durante una hora. Dejar enfriar a temperatura ambiente y titular la reacción, con HCl 6.5 N, para calcular el índice de saponificación, con lo que se determina el rendimiento real de transformación. Agregar un exceso de HCl para llegar a pH=3, enfriar sobre hielo. Filtrar y lavar con agua helada. Recristalizar de EtOH/H₂O. Secar el producto y determinar punto de fusión.

Método con energía de microondas

En un matraz de fondo redondo de 25 mL colocar 0.5 g de trimiristina, 2.5 mL de NaOH al 25% y 10 mL de etanol. Introducir la mezcla de reacción en un sistema monomodal de irradiación de microondas y ajustar el equipo con los siguientes parámetros: un tiempo de reacción de 15 minutos, una temperatura de 75 °C, una potencia de 100 W y una agitación media. Colocar un sistema de reflujo (Figura 15) para posteriormente iniciar la irradiación. Dejar enfriar a temperatura ambiente y titular la reacción, con HCl 6.5 N, para calcular el índice de saponificación. Agregar un exceso de HCl hasta pH=3. Enfriar sobre hielo.



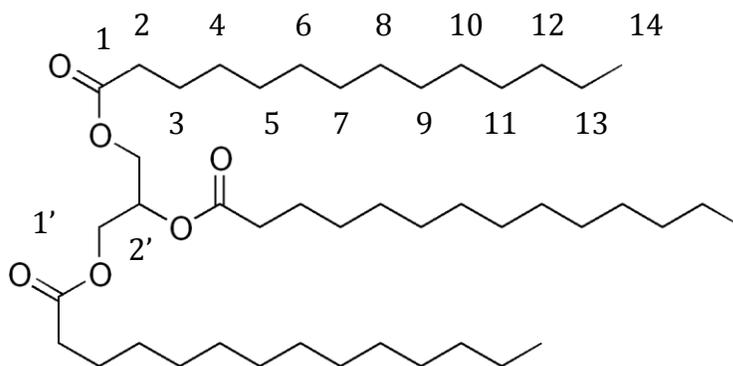
Filtrar y lavar con agua helada. Recristalizar de EtOH- H₂O. Secar el producto y determinar rendimiento y punto de fusión.



Figura 15.- Sistema de microondas con equipo de reflujo

Todas las reacciones fueron realizadas con las mismas disoluciones de NaOH de sus respectivas concentraciones, para evitar alteraciones debido a ese factor.

Espectroscopía



En el espectro de IR de la trimiristina se observan las bandas

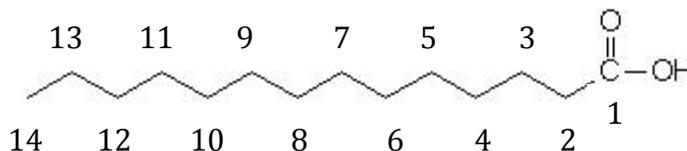
Bandas (cm ⁻¹)	Función	Carbono en la molécula
1740	C=O	C1
1463	-CH ₂	C2 al C13
1272	CO-O-C	Grupo éster



En el espectro de H-RMN de la trimiristina se observan

Señales (ppm)	Integración	Multiplicidad	Carbono al que están unidos los hidrógenos
0.9	9 H	t	14 (-CH ₃)
1.2-1.4	60 H	m	4-13 (-CH ₂ -)
1.5-1.7	6 H	m	3 (-CH ₂ -)
2.33	6 H	m	3 (-CH ₂ -)
4.16	2 H	m	C1' del glicerol
4.31	2 H	m	C2' del glicerol

En el ácido mirístico se observa lo siguiente.



En el espectro de IR del ácido mirístico se observan las bandas

Bandas (cm ⁻¹)	Función	Carbono en la molécula
3500-3000	-OH	Vibración de -OH en C1
1706	C=O	C1
1460	-CH ₂	C2 al C12



En el espectro de H-RMN del ácido mirístico se observan

Señales (ppm)	Integración	Multiplicidad	Carbono al que están unidos los hidrógenos
0.88	3 H	t	14 (-CH ₃)
1.3-1.4	20 H	m	4-13 (-CH ₂ -)
1.65	2 H	m	3 (-CH ₂ -)
2.35	2 H	m	2 (-CH ₂ -)

4.2 Obtención de ácido adípico

Método con ácido nítrico

En un matraz de fondo redondo de 10 mL, colocar 2 mL de ácido nítrico concentrado, colocar un refrigerante en posición de reflujo y calentar el ácido a baño maría a una temperatura de 55-60°C. Adicionar gota a gota, cada 30 segundos, 1 mL de ciclohexanol. Mantener esta temperatura durante 30 minutos y elevar posteriormente hasta 100°C en un periodo de 10 minutos y mantener esta temperatura 5 minutos más. Transcurrido ese tiempo enfriar en baño de hielo, filtrar y lavar varias veces con agua helada. Recristalizar con agua y determinar punto de fusión.

Método con H₂O₂ como agente oxidante

En 1998, Noyori et al²⁵, describen un método para convertir olefinas a ácidos carboxílicos, a través de la oxidación de ciclohexeno con agua oxigenada, método que será tomado como sistema de referencia.

En un matraz de fondo redondo colocar 0.165 g de NaWO₄·2H₂O, 0.063 g de ácido oxálico y 9 mL de H₂O₂ al 30%. Agitar vigorosamente la mezcla durante 15 minutos, al término de este tiempo adicionar 2 mL de ciclohexeno agitar la mezcla y calentar con canastilla a temperatura de reflujo por 8 h. Transcurrido el tiempo de



reacción la solución se deja a 5 °C durante 12 h. El precipitado formado se separa por filtración y se lava con agua helada. Se deja secar y se toma el punto de fusión.

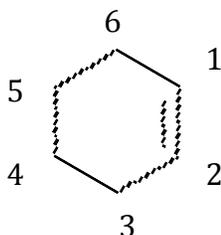
Método con H₂O₂, energía de microondas y mayor proporción de catalizador.

En un matraz de fondo redondo colocar 0.264 g de NaWO₄·2H₂O, 0.100 g de ácido oxálico y 9 mL de H₂O₂ al 30%. Agitar vigorosamente la mezcla durante 15 minutos, al término de este tiempo adicionar 2 ml de ciclohexeno. Introducir la mezcla de reacción en el equipo de microondas y fijar los siguientes parámetros: tiempo de reacción de 2 horas 15 minutos, temperatura de 110 °C, una agitación vigorosa y una potencia de 285 W. Colocar un sistema de reflujo e iniciar el equipo. Transcurrido el tiempo de reacción la solución se deja a 5 °C durante 12 h. El precipitado formado se separa por filtración y se lava con agua helada. Dejar secar y tomar punto de fusión.

Espectroscopía

Se pueden observar las diferencias entre el ciclohexeno y el ácido adípico, por medio de la espectroscopia de IR y la H-RMN.

En el caso de ciclohexeno se presenta lo siguiente:



En el espectro de IR del ciclohexeno se observan las bandas.

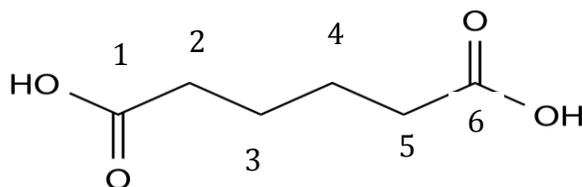
Bandas (cm ⁻¹)	Función	Carbono en la molécula
3021	C=C	C1, C2
2985	C-C	C2, C3, C4, C5, C6, C1
1654	Cis disustituido	Alqueno
1447	-CH ₂ -	C3 al C6



En el espectro de H-RMN del ciclohexeno se observan.

Señales (ppm)	Integración	Multiplicidad	Carbono al que están unidos los hidrógenos
1.7	4 H	m	C3 y C6
2.1	4 H	m	C4 y C5
5.7	2 H	m	C1 y C2

En el caso de la espectroscopia del ácido adípico se observa lo siguiente



En el espectro de IR de ácido adípico se observan las bandas.

Bandas (cm ⁻¹)	Función	Carbono en la molécula
3500-2900	-OH	Vibración de -OH en C1 y C6
2932	-CH ₂ -	C2 a C5
1698	C=O	Carbonilos C1 y C6

En el espectro de H-RMN de ácido adípico podemos observar

Señales (ppm)	Integración	Carbono al que están unidos los hidrógenos
1.64	4 H	C3 y C4 (-CH ₂ -)
2.32	4 H	C2 y C5 (-CH ₂ -)



4.3 Reacción de Knoevenagel para la obtención de ácido cinámico

Método con piridina y piperidina

En un matraz de fondo redondo de 25 mL se agregan 0.4 mL de benzaldehído, 0.98 g de ácido malónico, 1.5 mL de piridina y 0.2 mL de piperidina, la mezcla de reacción se somete a agitación y a calentamiento por medio de una canastilla y se mantiene en reflujo durante una hora. Transcurrido el tiempo, la mezcla se lleva a pH=3 con HCl al 20%, se enfría en baño de hielo, se filtra la vacío, se recristaliza de etanol-agua y se determina punto de fusión.

Método con piridina, β -alanina y energía de microondas.

En un matraz de fondo redondo de 25 mL agregar 0.4 mL de benzaldehído, 0.98 g de ácido malónico, 2 mL de piridina y 0.2 g de β -alanina. La mezcla de reacción se introduce en el sistema de microondas y se fijan los siguientes parámetros: temperatura 110 °C, 75 watts de potencia y un tiempo de 5 minutos. Transcurrido el tiempo, la mezcla se lleva a pH=3 con HCl al 20%, se enfría en baño de hielo, se filtra la vacío, se recristaliza de etanol-agua y se determina punto de fusión.

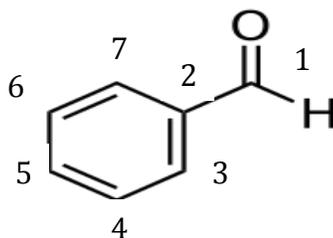
Método utilizando β -alanina y microondas en un sistema cerrado

En un tubo vial del sistema de microondas agregar 0.98 g de ácido malónico, 1 g de β -alanina, 3 mL de etanol, 3 mL de agua y 0.4 mL de benzaldehído. El tubo se introduce en el sistema de microondas y se fijan los siguientes parámetros: temperatura 110 °C, 75 watts de potencia, un tiempo de 15 minutos y una presión máxima de 280 psi. Transcurrido el tiempo la mezcla se lleva a pH=3 con HCl al 20%, se enfría en baño de hielo, se filtra la vacío, se recristaliza de etanol-agua y se determina punto de fusión.



Espectroscopía

En el espectro de IR de benzaldehído se observan las bandas



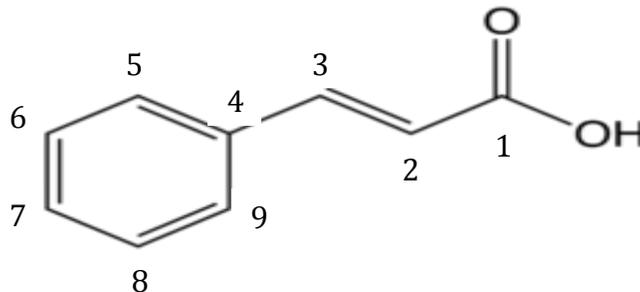
Bandas (cm ⁻¹)	Función	Carbono en la molécula
3088	C=C	Anillo aromático
2847 y 2732	-CHO	Resonancia de Fermi
1709	C=O	C1 carbonilo
1607 y 1598	Anillo aromático	Dobles enlaces aromáticos

En el H-RMN del benzaldehído se pueden observar.

Señales (ppm)	Integración	Multiplicidad	Carbono al que están unidos los hidrógenos
7.51-7.87	5 H	m	C2-C7
10.00	1 H	s	C1



En referencia a la espectroscopia del ácido cinámico se puede observar lo siguiente.



En el espectro de IR del ácido cinámico se pueden observar las bandas.

Bandas (cm-1)	Función	Carbono en la molécula
3300-2800	-OH	Vibración de -OH en C1
3054	C=C	C3 y C2
1681	C=O	C1 carbonilo
1608 y 1586	Anillo aromático	Dobles enlaces aromáticos

En el espectro de H-RMN de ácido cinámico se observan

Señales (ppm)	Integración	Multiplicidad	Carbono al que están unidos los hidrógenos
6.51	1 H	d	C2
7.61-7.87	5 H	m	C5-C9
8.04	1 H	d	C3
13.21	1 H	s	Hidrógeno del -OH

4.4 Obtención de Benzoína

Método con cianuro como catalizador

En un matraz de fondo redondo de 25 mL disolver 0.125 g de cianuro de sodio en 3 mL de agua y adicionar una solución de 1 ml de benzaldehído en 3 mL de etanol. Colocar la mezcla de reacción en un sistema de reflujo calentando con



canastilla durante 30 minutos. Transcurrido el tiempo de reacción, enfriar sobre hielo. Filtrar al vacío y lavar varias veces con agua y posteriormente con etanol frío. Recristalizar de etanol. Secar y determinar punto de fusión.

Método utilizando tiamina como catalizador

En 1958 Breslow descubrió que el ión tiazolio, en medio básico, se comporta de igual forma que el ión cianuro frente a aldehídos aromáticos y que la tiamina, contiene una unidad de tiazolio.

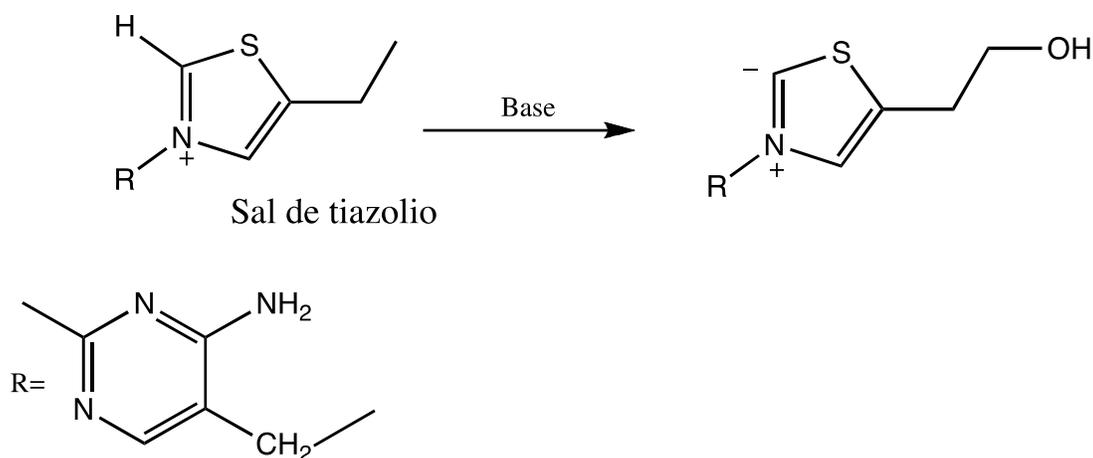


Figura 18.- Unidad de tiazolio presente en la tiamina

En un matraz de fondo redondo de 25 mL disolver 0.175 g de tiamina en 1 mL de agua, adicionar 4 mL de etanol y poner en baño de hielo. Agregar MUY LENTAMENTE, aproximadamente en un lapso de 5 a 10 minutos, una solución de 0.060 g de NaOH en 1 mL de agua y adicionar posteriormente 1 mL de benzaldehído. Colocar un refrigerante en posición de reflujo y llevar a una canastilla de calentamiento, mantener entre 50 y 60 °C durante 90 minutos. Transcurrido ese tiempo, dejar enfriar a temperatura ambiente y después sobre hielo. Filtrar al vacío, lavar con agua y posteriormente con etanol frío, recristalizar de etanol. Secar el producto y determinar punto de fusión.



Método de obtención de benzoína con tiamina como catalizador y energía de microondas.

En un matraz de fondo redondo de 25 mL disolver 0.175 g de tiamina en 1 mL de agua, adicionar 4 mL de etanol y poner en baño de hielo. Agregar MUY LENTAMENTE, aproximadamente en un lapso de 5 a 10 minutos, una solución de 0.060 g de NaOH en 1 mL de agua y adicionar posteriormente 1 mL de benzaldehído. Introducir la mezcla de reacción en el equipo de microondas y fijar las siguientes condiciones: temperatura de 60 °C, tiempo 30 minutos, potencia 45 watts, agitación media. Colocar un refrigerante en posición de reflujo e iniciar la reacción. Transcurrido ese tiempo, dejar enfriar a temperatura ambiente y después sobre hielo. Filtrar al vacío, lavar con agua y posteriormente con etanol frío, recrystalizar de etanol. Secar el producto y determinar punto de fusión.

Método utilizando tiamina como catalizador y dejando reposar la reacción a temperatura ambiente.

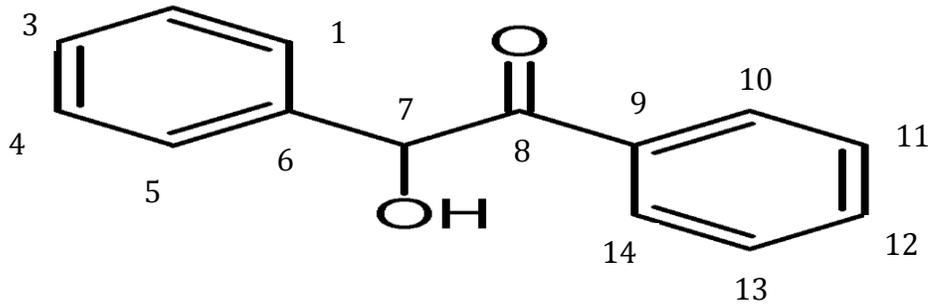
En un matraz Erlenmeyer de 25 mL disolver 0.4 g de tiamina en 1.5 mL de agua, adicionar 5 mL de etanol y poner en baño de hielo. Agregar MUY LENTAMENTE, aproximadamente en un lapso de 5 a 10 minutos, una solución de 0.060 g de NaOH en 1 mL de agua y adicionar posteriormente 1.5 mL de benzaldehído. Mezclar y dejar reposar a temperatura ambiente durante 18 h. Transcurrido ese tiempo enfriar sobre hielo y filtrar al vacío. Lavar con agua y posteriormente con etanol frío, recrystalizar de etanol. Secar el producto y determinar punto de fusión.

Espectroscopía

La espectroscopía del benzaldehído se encuentra previamente descrita en la página 40, en la reacción de Knoevenagel.



La espectroscopía de la benzoína presenta



En el espectro de IR las bandas

Bandas (cm ⁻¹)	Función	Carbono en la molécula
3600-3200	-OH	Vibración de -OH en C7
3061	C=C	Anillo aromático
1679	C=O	C8
1596 y 1579	Anillo aromático	Dobles enlaces aromáticos

El espectro de H-RMN de benzoína muestra

Señales (ppm)	Integración	Multiplicidad	Carbono al que están unidos los hidrógenos
3.64	1 H	s	-OH
6.01	1 H	s	C7
7.36-7.94	10 H	m	C1-C5 y C10-C14



5 Resultados y Análisis



5.1 Hidrólisis básica de Trimiristina

La rapidez de hidrólisis de un éster puede aumentarse si la reacción se efectúa en una disolución básica. El ion hidróxido aumenta la rapidez de los dos pasos lentos de la reacción, la formación del intermediario tetraédrico y el colapso del mismo. El ión hidróxido aumenta la rapidez de formación del intermediario tetraédrico porque es mejor nucleófilo que el agua. El ion hidróxido aumenta la rapidez del colapso del intermediario tetraédrico porque un oxígeno con carga negativa puede ser expulsado con mayor facilidad ²⁶.

Los productos finales de esta reacción en medio básico son el ión carboxilato y el alcohol correspondiente.

El índice de saponificación es el número de miligramos de hidróxido de sodio requeridos para saponificar 1g de grasa.

La trimiristina es un triglicérido, con una cadena lineal de 14 átomos de carbono, que está presente en el coco y en la nuez moscada. Su hidrólisis tiene como resultado la obtención de glicerina y 3 equivalentes de miristato de sodio, que tras su acidulación conduce a la formación del ácido mirístico (Figura 14).

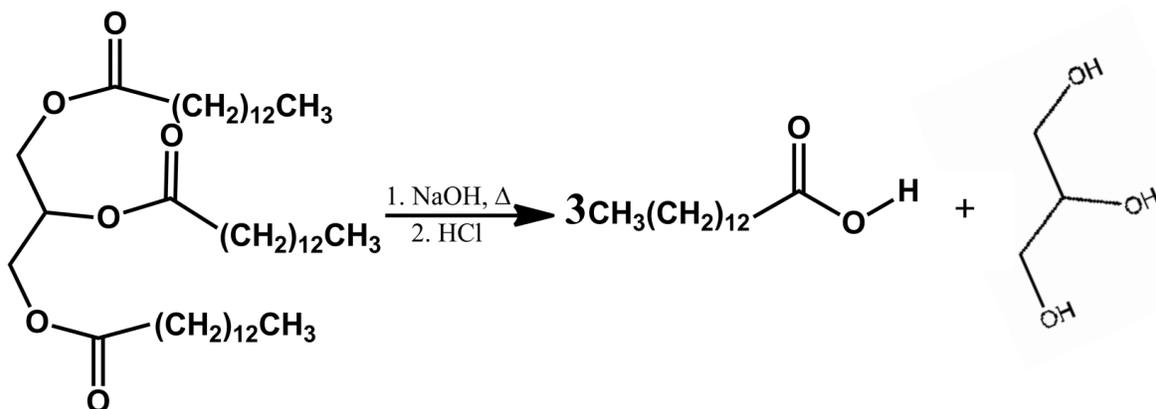


Figura 14.- Reacción de hidrólisis de Trimiristina

El ácido mirístico es utilizado en la industria para sintetizar algunos aromas y como materia prima en jabones y cosméticos.



Método convencional

Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 3.- Resultados del sistema de referencia de la hidrólisis de la trimiristina.

Condiciones de reacción	Método convencional	
Fuente de energía	Calentamiento con canastilla	
Temperatura	Reflujo	
Tiempo de reacción	1 hora	
Concentración NaOH	14.6%	23.8%
Rendimiento promedio	47%	70%
Disolvente	Etanol	
Punto de fusión	48-51 °C	

En la Tabla 3 se muestran dos concentraciones de NaOH, debido a que se realizó como primera etapa del experimento la reducción de la cantidad de ésta, para observar si aplicándolos existía la posibilidad de mantener el rendimiento en un 70 %. Como lo demuestran los resultados, con la disminución de la concentración del catalizador, también se afecta el rendimiento obtenido.

El intervalo en el punto de fusión es ligeramente amplio, esto puede explicarse si tomamos en cuenta que las propiedades de solubilidad de la trimiristina y del ácido mirístico son bastante semejantes, lo que podría ocasionar que después de haber recristalizado el producto, exista una pequeña cantidad de la materia prima. El punto de fusión de ácido mirístico reportado es 54 °C ²⁷, es posible, que por la razón antes mencionada, también se encuentre el punto de fusión experimental por debajo del reportado. Cabe mencionar que el punto de fusión se tomó en un aparato Fisher calibrado con diferentes sustancias puras.

Teniendo los valores obtenidos de un sistema de referencia con las condiciones convencionales de reacción, se prosiguió a realizar una modificación en la fuente de energía. Se sustituyó la canastilla de calentamiento por un sistema de microondas, en el cual se buscó realizar una disminución en el tiempo de reacción.



Método con energía de microondas

Los resultados de esta modificación se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 4.- Resultados del sistema con energía de microondas, de la hidrólisis de la trimiristina

Condiciones de reacción	Aplicación de energía de microondas	
Fuente de energía	Irradiación de microondas	
Tiempo de reacción	15 minutos	
Temperatura	75°C	
Potencia	100 W	
Concentración NaOH	14.6%	23.8%
Rendimiento promedio	43 %	73 %
Disolvente	Etanol	
Punto de Fusión	51-52 °C	

Se puede observar en la Tabla 4 que los rendimientos usando energía de microondas aumentaron muy poco con respecto al sistema de referencia, ya que, en ambas concentraciones de NaOH se pueden notar valores semejantes. Sin embargo, el tiempo de reacción entre uno y otro es visiblemente menor, lo que implica una reducción de gasto energético, que es lo que busca uno de los principios de la Química Verde.

El tener un tiempo de reacción 75 % menor, en el caso de energía de microondas, además de implicar un menor gasto energético, permite disponer de un mayor tiempo para realizar otros proyectos.

En el espectro de IR de la trimiristina se puede observar la presencia de un grupo éster en 1272 cm^{-1} . Esta señal no se observa en el ácido mirístico.

En el espectro de IR del ácido mirístico se observa una señal muy ancha entre 3500 y 3000 cm^{-1} que representa la presencia de un -OH del grupo ácido.

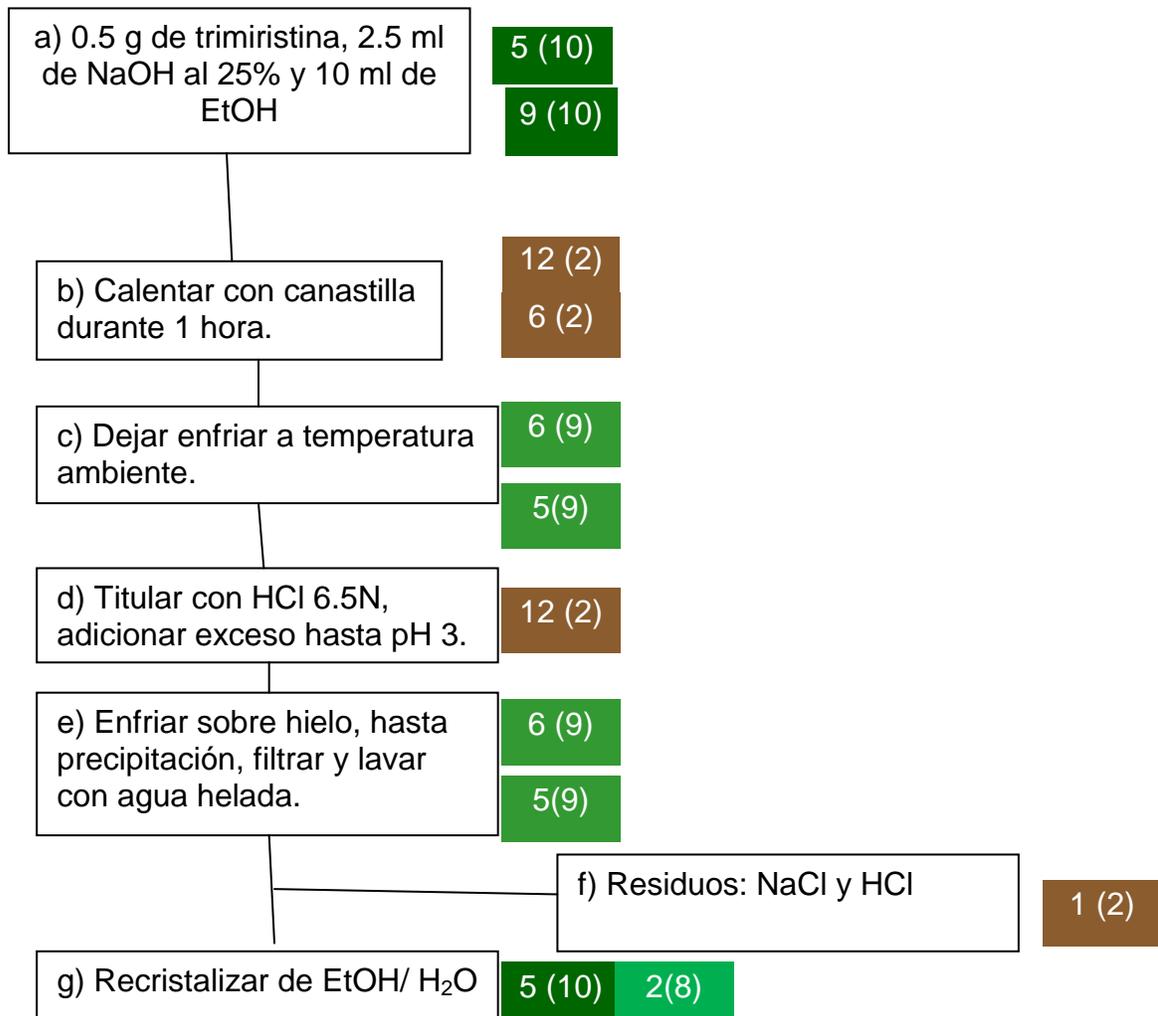
En el espectro de H-RMN la principal diferencia entre el ácido mirístico y la trimiristina, es que en esta última se observan las señales de los hidrógenos del glicerol, mientras que el ácido no presenta señales alrededor de 4.



A continuación se muestra la evaluación de que tan verde es cada uno de los experimentos, para realizar su comparación y determinar “cuantitativamente” que método es el más “verde”.

Calificación de los experimentos

Método convencional



La calificación obtenida por el proceso en general es (7) lo que se puede considerar como buen acercamiento verde.

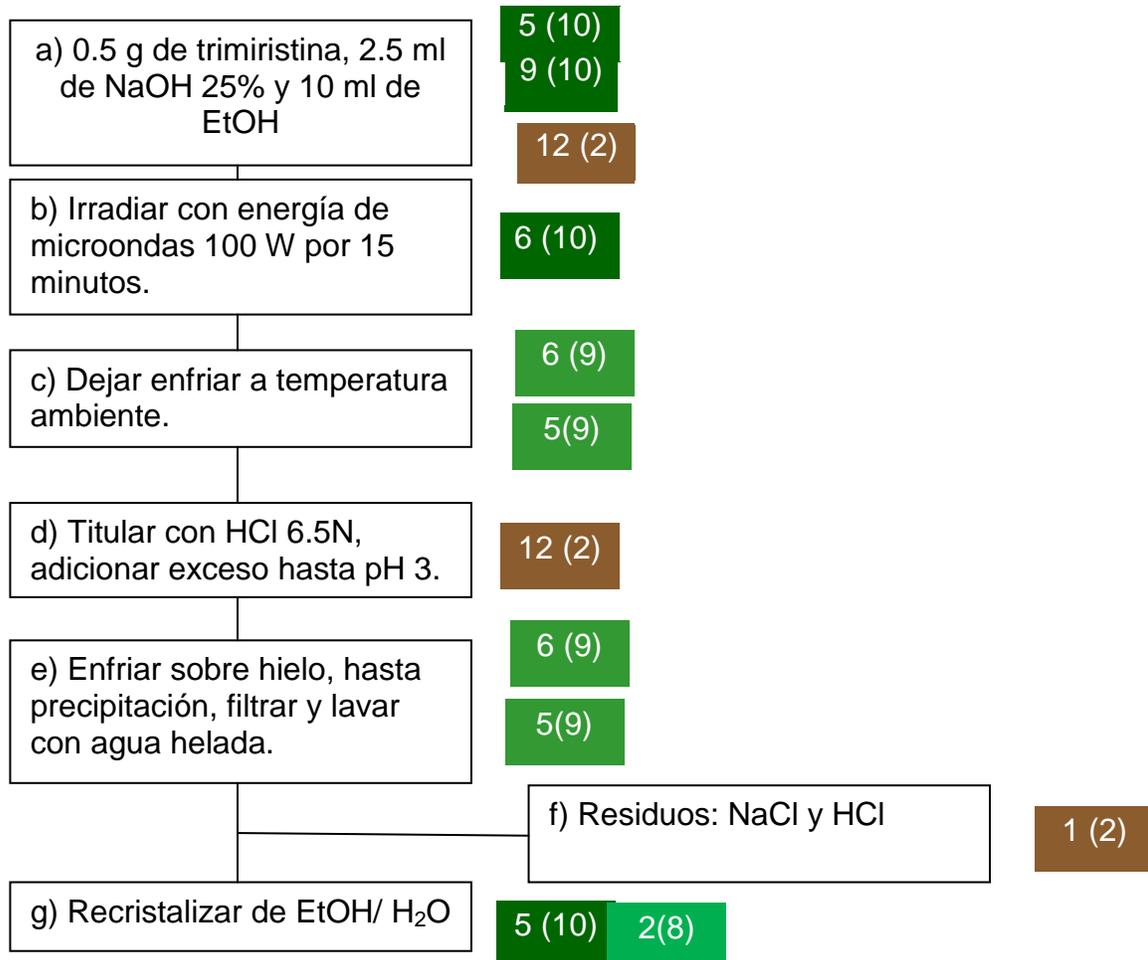


Tabla 5.- Análisis de calificaciones por cada paso del proceso.

Paso del proceso	Justificación de calificaciones
a)	El uso de un disolvente como el etanol es considerado totalmente verde, al igual que el uso de NaOH como catalizador, sin embargo, el catalizador es peligroso por lo que en ese punto es considerado con una calificación baja
b)	El calentamiento se lleva a cabo utilizando una canastilla de calentamiento, por lo que se calificó con un valor muy bajo, ya que, la energía emitida no es totalmente utilizada por la reacción
c)	En éste paso no hay gasto energético, además, si se utiliza hielo para el enfriamiento es considerado una sustancia segura.
d)	Al utilizar HCl para titular la reacción, se habla de una sustancia tóxica y peligrosa.
e)	De manera semejante al paso c) se consideraron los mismos criterios y se calificó de la misma manera
f)	Los residuos al titular son agua y NaCl, pero al agregar un exceso de HCl, éste termina en las aguas madre.
g)	Para la recrystalización se utilizaron disolventes químicamente verdes. Se utilizaron pocas sustancias por lo que la economía atómica es buena.



Método con microondas



La calificación obtenida por el proceso con energía de microondas es (8) lo que se puede considerar como muy buen acercamiento verde.

En el análisis de las calificaciones en cada paso de los procesos, se ve diferencia del método convencional en el paso b), ya que en el convencional se utiliza una canastilla de calentamiento, mientras que el uso de energía de microondas permite una eficiencia energética mucho mayor, debido a que el equipo de microondas focaliza la energía en el seno de la reacción.

Al realizar la calificación de ambos métodos, podemos ver que al cambiar la fuente de energía a la reacción, además de disminuir significativamente el tiempo, también se observa una mejoría referente a lo “verde” que puede ser el experimento.



5.2 Obtención de ácido adípico

El ácido adípico o ácido hexanodioico es desde la perspectiva industrial uno de los ácidos dicarboxílicos más importantes, con una producción de 2.5 billones de kilogramos al año, principalmente como precursor del nylon-6,6.

El ácido adípico es obtenido principalmente por la oxidación de compuestos como ciclohexeno, ciclohexanol o ciclohexanona, sin embargo, la mayoría de estas oxidaciones se realizan con agentes oxidantes muy tóxicos, entre los que destacan el ácido nítrico y el permanganato de potasio.

Actualmente se realiza esta oxidación en laboratorios de enseñanza, utilizando ácido nítrico, por lo que, se hará mención del método para posteriormente calificar que tan verde es el procedimiento.

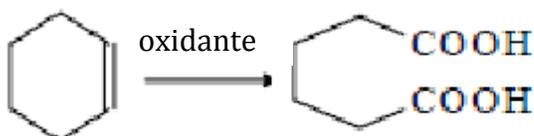


Figura 16.- Reacción de oxidación de ciclohexeno

Método con HNO_3 como agente oxidante

Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 6.- Resultado de la oxidación de ciclohexeno con HNO_3

Condiciones de reacción	Calentamiento convencional
Fuente de energía	Calentamiento a baño maría
Temperatura	1) 55-60°C, 2) reflujo
Tiempo de reacción	1 hora
Rendimiento promedio	55 %
Disolvente	HNO_3
Punto de fusión	143-148 °C



Se puede observar que el método con ácido nítrico tiene un rendimiento aceptable, sin embargo, los óxidos de nitrógeno desprendidos durante la reacción pueden ocasionar accidentes si no se controla adecuadamente.

El calentamiento con baño maría, permite que se controle más fácilmente la temperatura en el primer paso, sin embargo, no se puede alcanzar la temperatura de 100 °C, pedidos en una segunda fase.

Método con H₂O₂ como agente oxidante

El resultado obtenido se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 7.- Resultado de oxidación de ciclohexeno con H₂O₂ y calentamiento convencional

Condiciones de reacción	Calentamiento convencional
Fuente de energía	Calentamiento con canastilla
Temperatura	Reflujo
Tiempo de reacción	8 horas
Rendimiento promedio	58.96 %
Disolvente	H ₂ O ₂
Punto de fusión	143-148 °C

Se puede observar un rendimiento aceptable, 58.96 %, lo cual implica que la reacción propuesta de Noyori es viable para la obtención de ácido adípico.

El punto de fusión teórico es de 151 °C, sin embargo, como se puede observar en la Tabla 4, el experimental se encuentra con intervalo de 5 grados, además de 3 grados por debajo del teórico, lo cual implica, que el producto no se encuentra totalmente puro. Las características del sólido obtenido, además de ser constantes en todos los experimentos, también son congruentes con la descripción del ácido adípico.

El tiempo de reacción es muy prolongado, pero se tiene una ventaja por la cual este método toma gran trascendencia, ya que, al omitir el uso del ácido nítrico se evita la generación de gases sumamente peligrosos y contaminantes, como lo



son los óxidos de nitrógeno. Sin embargo, al ser el ácido adípico un producto de suma importancia para la industria, el tiempo de reacción podría representar una desventaja importante en este método, por este motivo decidimos hacer algunas modificaciones para lograr disminuir el tiempo de reacción y conservar o aumentar las ventajas ecológicas.

Método con H₂O₂, energía de microondas y mayor proporción catalizador.

Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 8.- Resultados de oxidación de ciclohexeno utilizando energía de microondas.

Condiciones de reacción	Aplicación de energía de microondas		
Fuente de energía	Irradiación de microondas		
Tiempo de reacción	2 horas 15 minutos		
Temperatura	110°C		
Potencia	285 W		
Proporción de catalizador	40/1	30/1	25/1
Rendimiento promedio	12.3 %	19.86 %	39.53 %
Disolvente	H ₂ O ₂		
Punto de Fusión	143-148 °C		

Se puede observar que el tiempo de reacción disminuye considerablemente. Tomando en cuenta que es el mayor problema que podría presentar la propuesta de Noyori, es una ventaja grande la utilización de las microondas.

Se presentan tres proporciones de catalizador debido a que en la propuesta original se maneja una proporción de 40 partes de ciclohexeno por una de catalizador, sin embargo, al introducirla al sistema de microondas, como se puede observar en la Tabla 8, el rendimiento es muy bajo, por lo que se aumentó en diez partes el catalizador y se observó una mejoría en el rendimiento. Siguiendo este criterio, se realizaron aumentos paulatinos en la porción de catalizador hasta que



se llegó a 25/1, en la cual el rendimiento se mantiene constante, se observó también que después de esa proporción el rendimiento ya no se ve afectado.

El rendimiento que se presenta en la Tabla 8 es un rendimiento con base al 100 %. Sin embargo, si se hace la comparación con el sistema de referencia se alcanzó un 67.04 %, que estaría representando una buena cantidad de ácido adípico, ya que, como se mencionó anteriormente, el tiempo es mucho menor, lo que implicaría que mientras se realiza una reacción con calentamiento en canastilla, se pueden realizar 3 mediante irradiación de microondas, lo que terminaría generando una mayor cantidad de ácido adípico.

En lo que respecta al punto de fusión se puede observar que tanto con calentamiento convencional, como, con irradiación de microondas se tiene el mismo intervalo de temperatura de fusión del producto, lo cual nos indica que en ambos casos presentan las mismas características.

El espectro de IR de ciclohexeno presenta dos señales características de alqueno, una que indica el doble enlace carbono=carbono y la segunda que indica que la disustitución del alqueno esta en posición cis, ya que tenemos presente un ciclo. Sin embargo, el ácido adípico, no presenta esas señales pues es un diácido saturado.

En el espectro de IR de ácido adípico se presentan dos señales características, una muy ancha entre 3500 y 2900 la cual representa la presencia de grupos -OH y otra en 1698 que nos indica la presencia de grupo carbonilo.

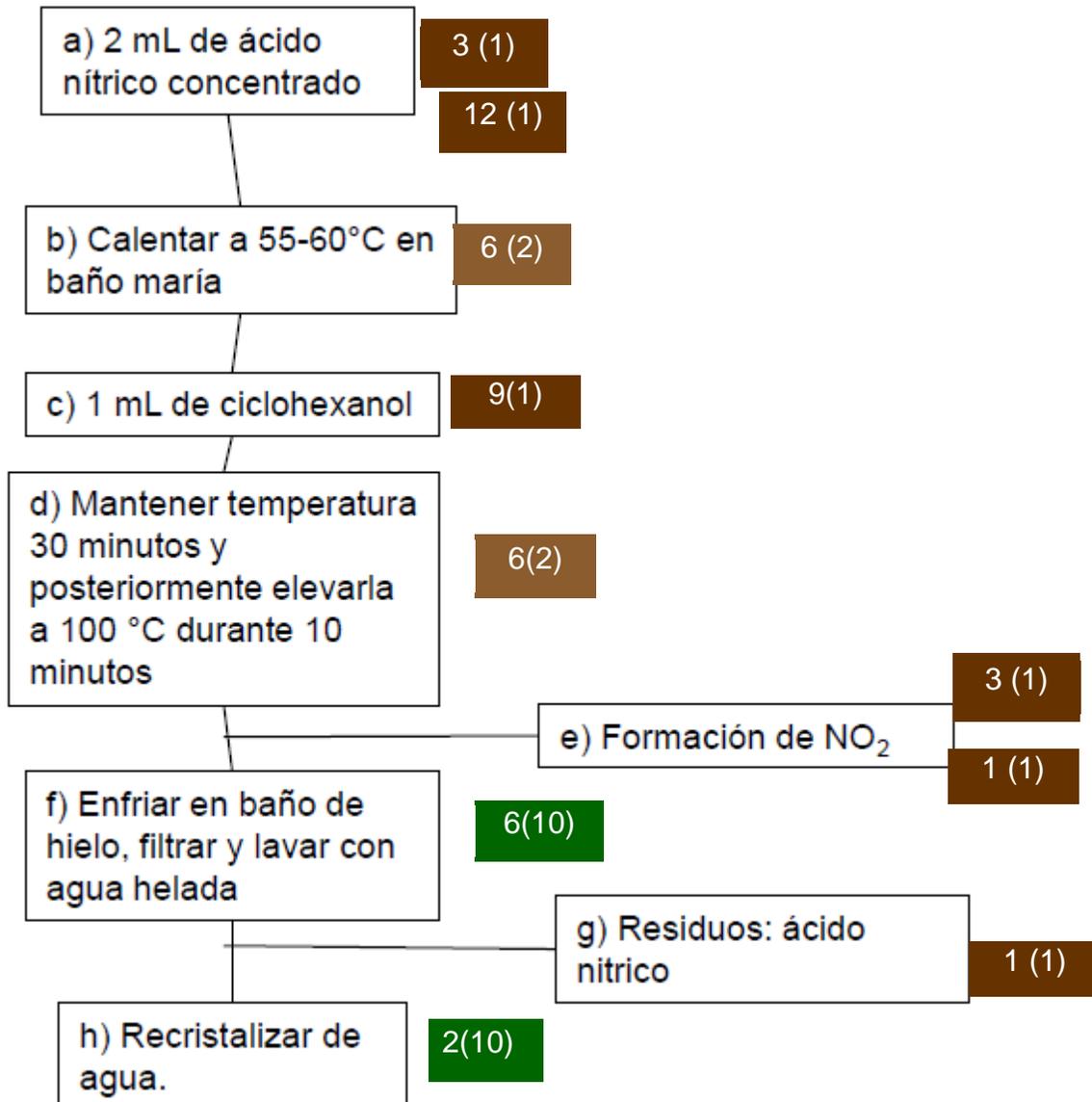
En el ciclohexeno se presentan tres tipos de H en 1.7, 2.1 y 5.7, mientras que en el ácido adípico se observan sólo dos, 1.64 y 2.32, ya que los H ácidos están fuera de campo.

A continuación, se muestran las calificaciones, respecto a que tan “verde” es el experimento, para cada uno de los pasos a seguir, y la evaluación del procedimiento en general.



Calificación de los experimentos

Método con ácido nítrico



La calificación del proceso es (3) lo que se considera medianamente café, en la siguiente tabla se puede observar el análisis de cada paso.

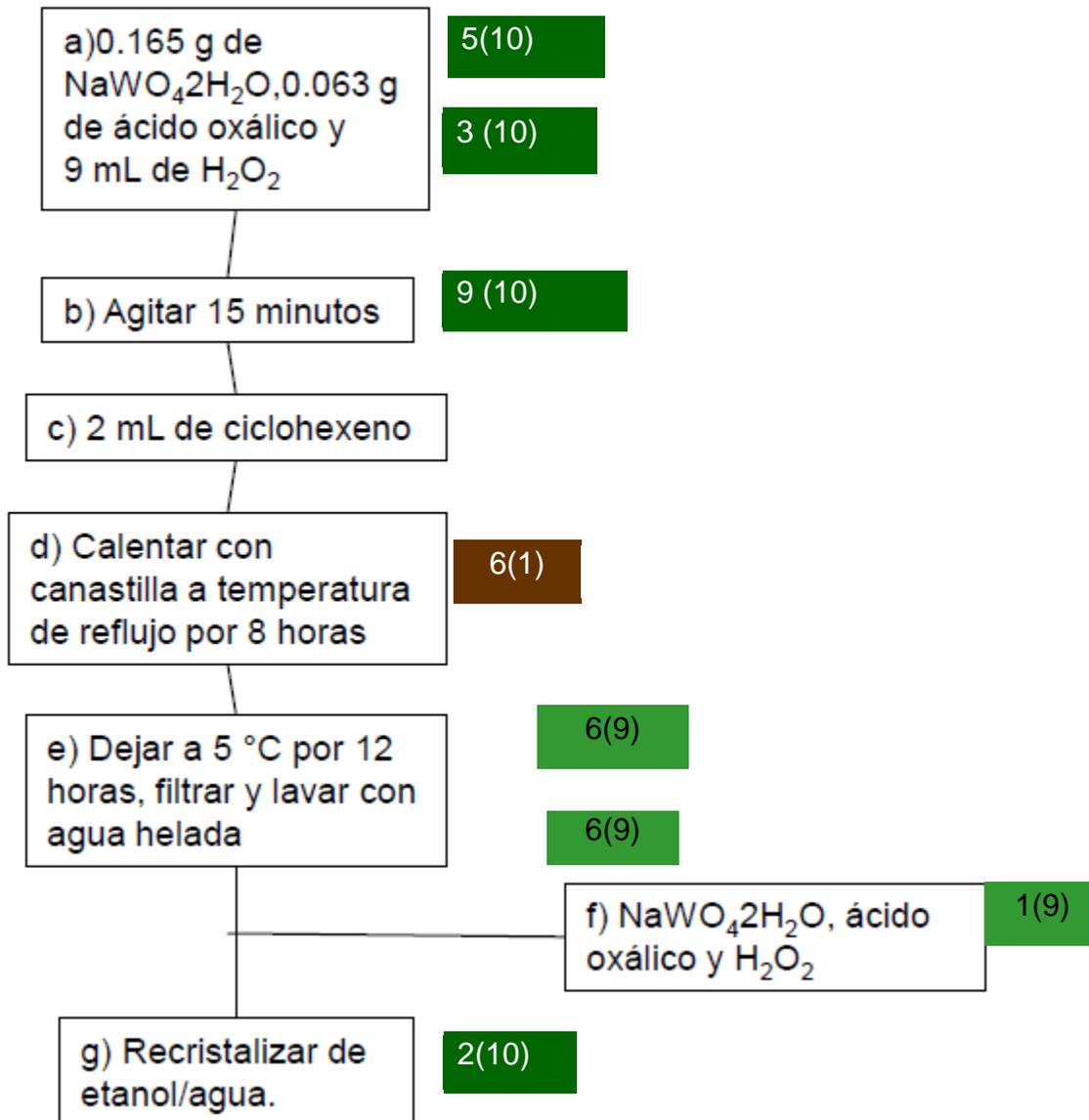


Tabla 9.-Análisis de calificación por cada paso del proceso.

Paso del proceso	Justificación de calificaciones
a)	El uso de un reactivo sumamente tóxico, como lo es el ácido nítrico, aumenta la posibilidad de un accidente.
b)	El calentamiento se lleva a cabo en baño maría, lo que genera una doble fuga de energía. Una al calentar el baño maría, ya que éste se realiza en un vaso de precipitados sobre una parrilla. La siguiente pérdida de energía es la disipación del calor.
c)	Se agrega la materia prima principal, sin embargo, no se realiza la adición de ningún catalizador.
d)	Se sigue utilizando un baño maría, además se intenta llevar a 100°C, al ser agua no se puede alcanzar esa temperatura en el DF.
e)	Se genera un subproducto no deseado y altamente contaminante como lo es el NO ₂ .
f)	Solamente se utiliza un baño de hielo y se utiliza agua el disolvente verde por excelencia
g)	Al igual que en el paso a) el ácido nítrico es una sustancia muy tóxica
h)	Se utiliza agua para la recristalización, se considera una buena economía atómica ya que sólo se utilizan dos reactivos



Método con H₂O₂



La calificación obtenida por el proceso es (8) lo que significa que el proceso alcanza muy buen acercamiento verde. En la siguiente tabla se puede observar el análisis.

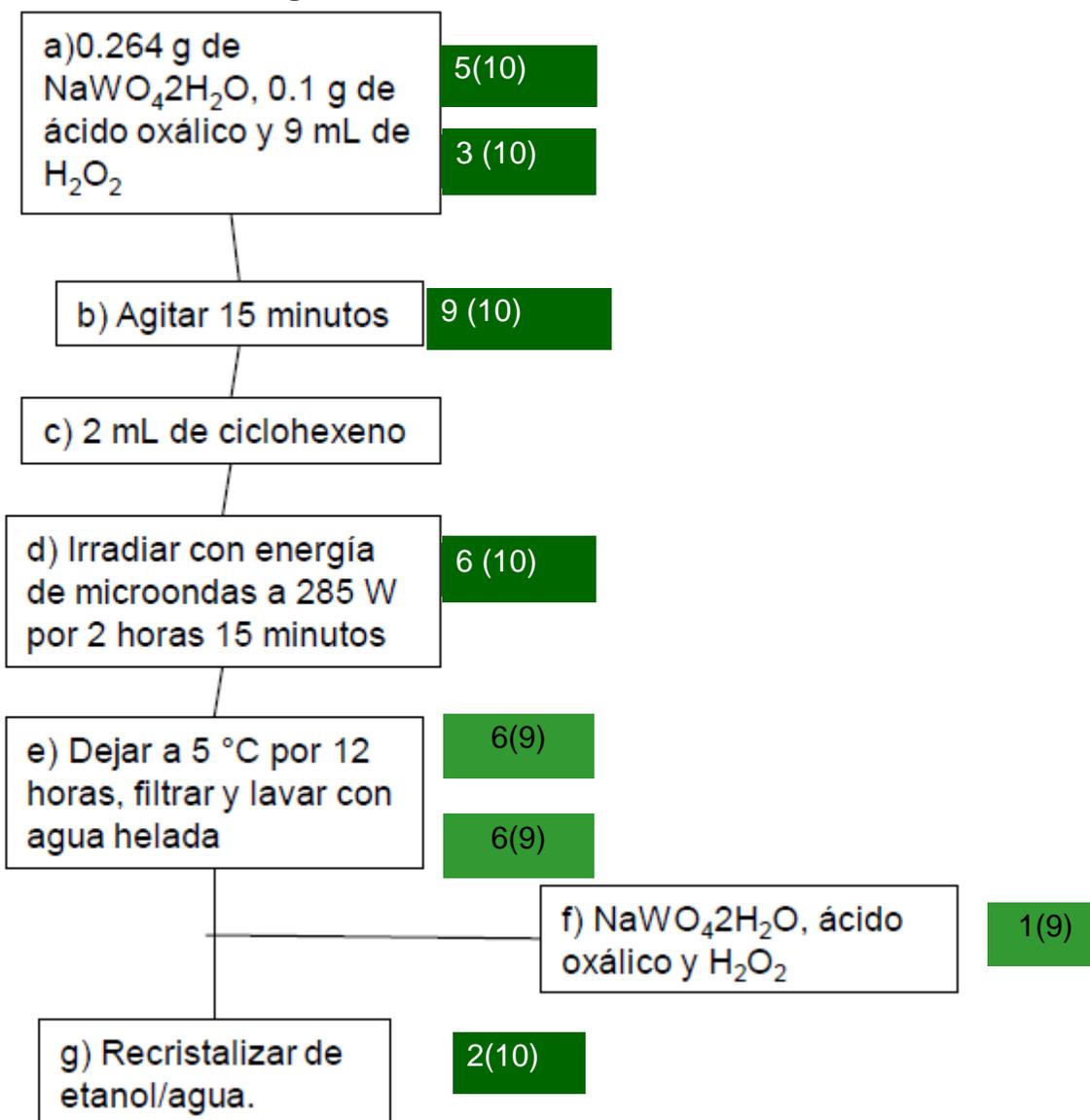


Tabla 10.-Análisis de calificación de cada paso del proceso

Paso del proceso	Justificación de calificaciones
a)	Se utilizan sustancias seguras, si bien es cierto que el agua oxigenada tiene cierto peligro, su degradación llega al agua, además de ser el disolvente.
b)	Se genera el catalizador de la reacción
c)	En este paso no se le asigna una calificación debido a que solamente se adiciona la materia prima.
d)	Se calienta por un tiempo muy prolongado en un sistema en el cual la energía se puede fugar.
e)	Solamente se utiliza un baño de hielo y se utiliza agua el disolvente verde por excelencia
f)	Al no tener reactivos de alta toxicidad los residuos generados son amigables con el medio ambiente
g)	Se utiliza agua para la recristalización, se considera una buena economía atómica ya que sólo se utiliza el ciclohexeno y su agente oxidante.



Método utilizando energía de microondas



La calificación obtenida por todo el proceso es (10) lo que implica que el procedimiento es totalmente verde.

El análisis de las calificaciones es igual que en el método con agua oxigenada y calentamiento con canastilla, solamente difieren en la calificación de la energía, ya que, al ser un tiempo de 8 horas con un instrumento en el que no se aprovecha al 100% la energía contra un mucho menor tiempo en el cual toda la energía esta focalizada hacia la reacción, la mejor calificación la obtiene el procedimiento en el cual se utiliza energía de microondas.



5.3 Reacción de Knoevenagel para la obtención de ácido cinámico.

Knoevenagel, científico alemán, trabajó en la áreas de fisicoquímica, química inorgánica y química orgánica, especializándose en el estudio de 1,5-dicetonas. La síntesis que lleva su nombre, consiste en la condensación de ácido malónico con aldehídos y cetonas para dar productos intermedios de carácter aldólico.

En la reacción de Knoevenagel intervienen aldehídos y cetonas por una parte, y por otra, enlaces metilenos activos, influenciados por la participación de bases débiles.

Esta reacción es importante en la química orgánica, ya que, el aldehído o cetona se hace reaccionar con ácido malónico en piridina, en presencia de una amina como catalizador (generalmente piperidina), originando que el diácido carboxílico insaturado se descarboxile y de esta manera obtener fácilmente el ácido cinámico.

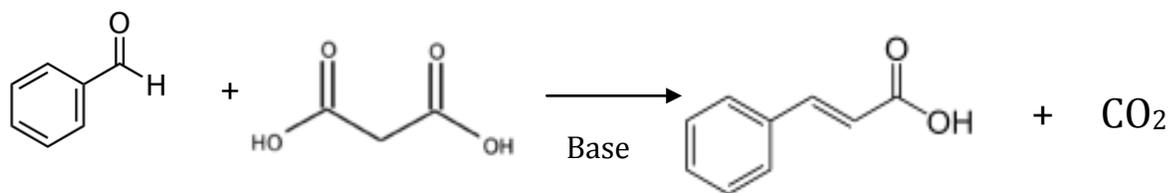


Figura 19.- Reacción de Knoevenagel

Método con piridina y piperidina

Los resultados se muestran en la siguiente tabla.



Tabla 11.- Resultados de reacción de Knoevenagel con piridina y piperidina.

Condiciones de reacción	Calentamiento convencional
Fuente de energía	Calentamiento con canastilla
Temperatura	Reflujo
Catalizador	Piperidina
Tiempo de reacción	60 minutos
Rendimiento promedio	70 %
Disolvente	Piridina
Punto de fusión	131-132 °C

Esta metodología es utilizada convencionalmente, sin embargo, debido a la cantidad de piridina y piperidina, sustancias altamente tóxicas, este sistema será utilizado sólo como referencia.

La piridina, amina en mayor proporción, tiene dos funciones en esta reacción. La primera es que debido a sus propiedades básicas puede extraer el protón ácido del metileno activado, además de esta función también se utiliza como disolvente en la reacción. Mientras que la piperidina, al utilizarla en una proporción muy baja, solamente funciona como un catalizador básico.

Se puede observar que el rendimiento obtenido se puede considerar bueno, sin embargo el impacto ecológico es muy negativo.

El punto de fusión teórico es de 132-135 °C, y se puede observar que el determinado experimentalmente en el producto obtenido es congruente con éste.

Método con piridina, β -alanina y energía de microondas.

Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla.



Tabla 12.- Resultados de reacción de Knoevenagel con piridina, β -alanina y energía de microondas

Condiciones de reacción	Aplicación de energía de microondas
Fuente de energía	Irradiación de microondas
Tiempo de reacción	5 minutos
Temperatura	110 °C
Potencia	75 W
Catalizador	β -alanina
Rendimiento promedio	90.9 %
Disolvente	Piridina
Punto de Fusión	131-132 °C

Se inició por hacer el cambio de catalizador, pues la piperidina es la sustancia mas tóxica en el procedimiento, con este cambio se buscó conservar un catalizador y a su vez no afectar el rendimiento, sin embargo, se puede observar que el rendimiento aumentó considerablemente con la aplicación de microondas. El rendimiento obtenido pasa de ser de un 70 % a un 90 %, lo que significaría que además de bajar la toxicidad del procedimiento, también consigue una mayor producción de ácido cinámico.

Aplicando energía de microondas pudimos disminuir el tiempo en más de 90 %, ya que con sólo 5 minutos de reacción se obtiene más del 90 % de rendimiento, sin mencionar la cantidad de energía ahorrada.

El producto obtenido conserva las mismas características que en el método convencional, y ésto también se percibe cuando se determina el punto de fusión y se observa que es igual al del producto en el sistema de referencia, y se apega al punto de fusión teórico.

Método utilizando solamente β -alanina y energía de microondas en un sistema cerrado

Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla.



Tabla 13.- Resultados de reacción de Knoevenagel con β -alanina y microondas en sistema cerrado.

Condiciones de reacción	Aplicación de energía de microondas en sistema cerrado
Fuente de energía	Irradiación de microondas
Tiempo de reacción	15 minutos
Temperatura	110 °C
Potencia	75 W
Rendimiento promedio	67.2 %
Catalizador	β -alanina
Disolvente	Etanol-Agua
Punto de Fusión	131-132 °C

El sistema de microondas utilizado permite llevar a cabo reacciones en sistemas cerrados, en los cuales se introduce un vial tapado y sellado, lo que permite que se genere presión por los líquidos evaporados o gases desprendidos durante las reacciones como en el caso de la síntesis de ácido cinámico cuando ocurre la descarboxilación.



Figura 20.- Accesorios que permiten obtener un sistema cerrado



Podemos observar que el tiempo de reacción aumento al triple respecto al sistema piridina/ β -alanina, sin embargo, en comparación del sistema de referencia sigue abajo en un 75 %, lo que se puede seguir considerando como una buena opción.

Se puede resaltar que el disolvente utilizado en los dos métodos anteriores era a su vez uno de los reactivos, sin embargo, como ya se había mencionado es sumamente tóxico, por lo tanto se buscó un sistema etanol-agua, los cuales son sustancias amigables con el medio ambiente, en el cual la reacción pueda estar en una sola fase, ya que la β -alanina y el ácido malónico son solubles en agua, pero al agregar el benzaldehído se presentan dos fases, por lo que es necesario adicionar etanol.

En lo que respecta al rendimiento, podemos observar que disminuyó a un 67 %, si es comparado con lo alcanzado en el sistema piridina/ β -alanina. Pero cabe destacar que en este caso se tiene un proceso totalmente amigable con el medio ambiente, pues en lugar de utilizar la β -alanina sólo como un catalizador, es la única base en el medio, que está permitiendo que se lleve a cabo la reacción, y no fue necesaria la adición de piridina.

Si comparamos el rendimiento de este método con el sistema de referencia, podemos darnos cuenta que en realidad éste no es malo, pues casi alcanza la misma producción de ácido cinámico que el sistema de referencia, sin dejar a un lado que en el sistema de referencia hay un mayor gasto energético y una mayor cantidad de sustancias.

En lo que respecta al punto de fusión, observamos que al igual que en los dos casos anteriores se presenta el mismo punto de fusión para el producto obtenido, lo que nos puede llevar a la idea de que tienen la misma pureza.

En lo que respecta al espectro de IR el benzaldehído presenta una banda característica de aldehídos llamada resonancia de Fermi en 2847 y 2732. Mientras que en el ácido cinámico se observa la presencia de un grupo $-OH$ del grupo ácido.

En lo que respecta a H-RMN, en el benzaldehído se observan 4 tipos de hidrógeno, en el cual destaca el del grupo aldehído. Mientras que en el ácido

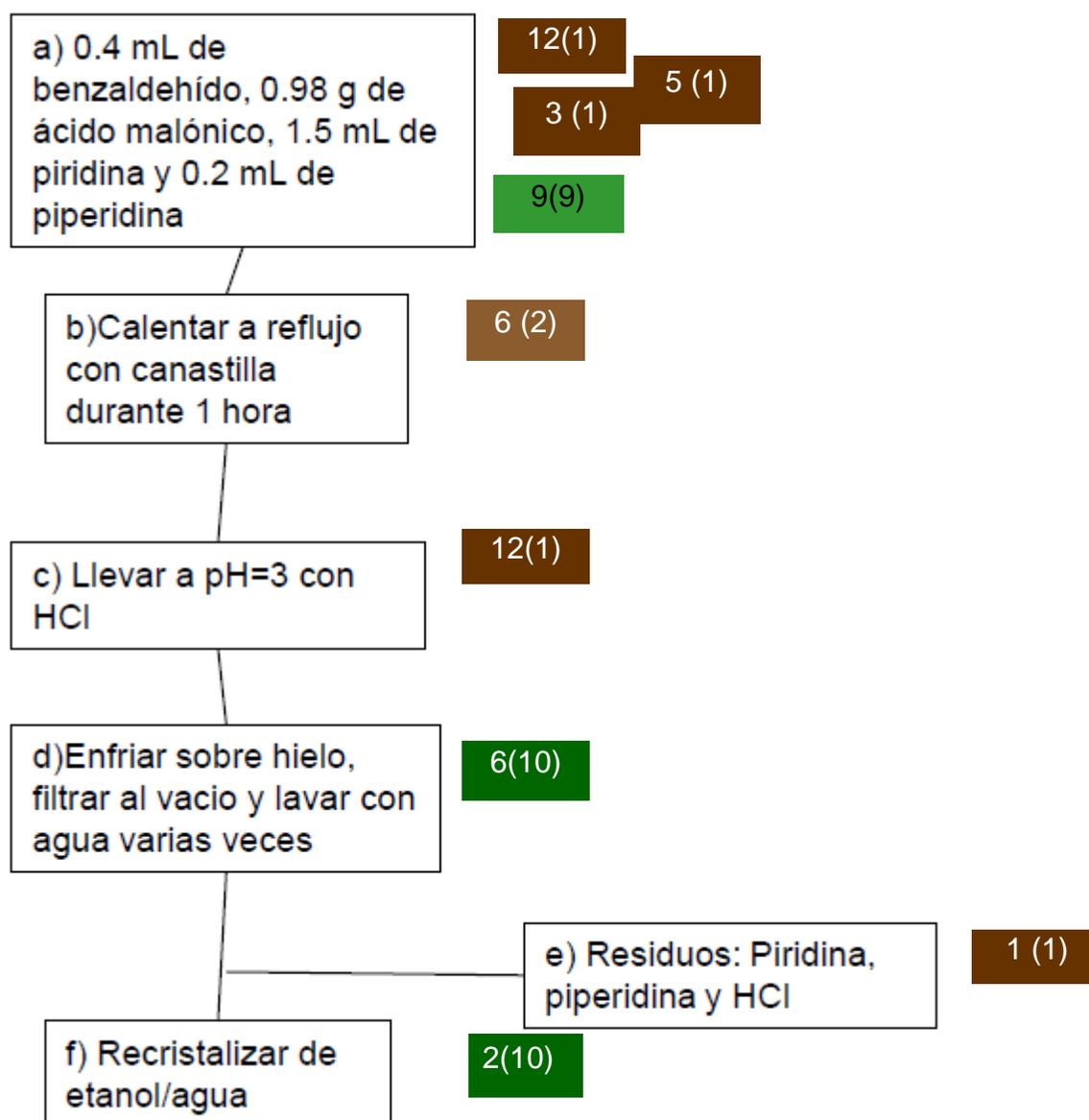


cinámico se observan 6 tipos de hidrógeno en donde destaca los 2 unidos al doble enlace y el de -OH en 13.21 que desaparece con agua deuterada.

A continuación se muestran las evaluaciones de los procesos utilizados para obtener ácido cinámico.

Calificación de los experimentos

Método con piridina y piperidina





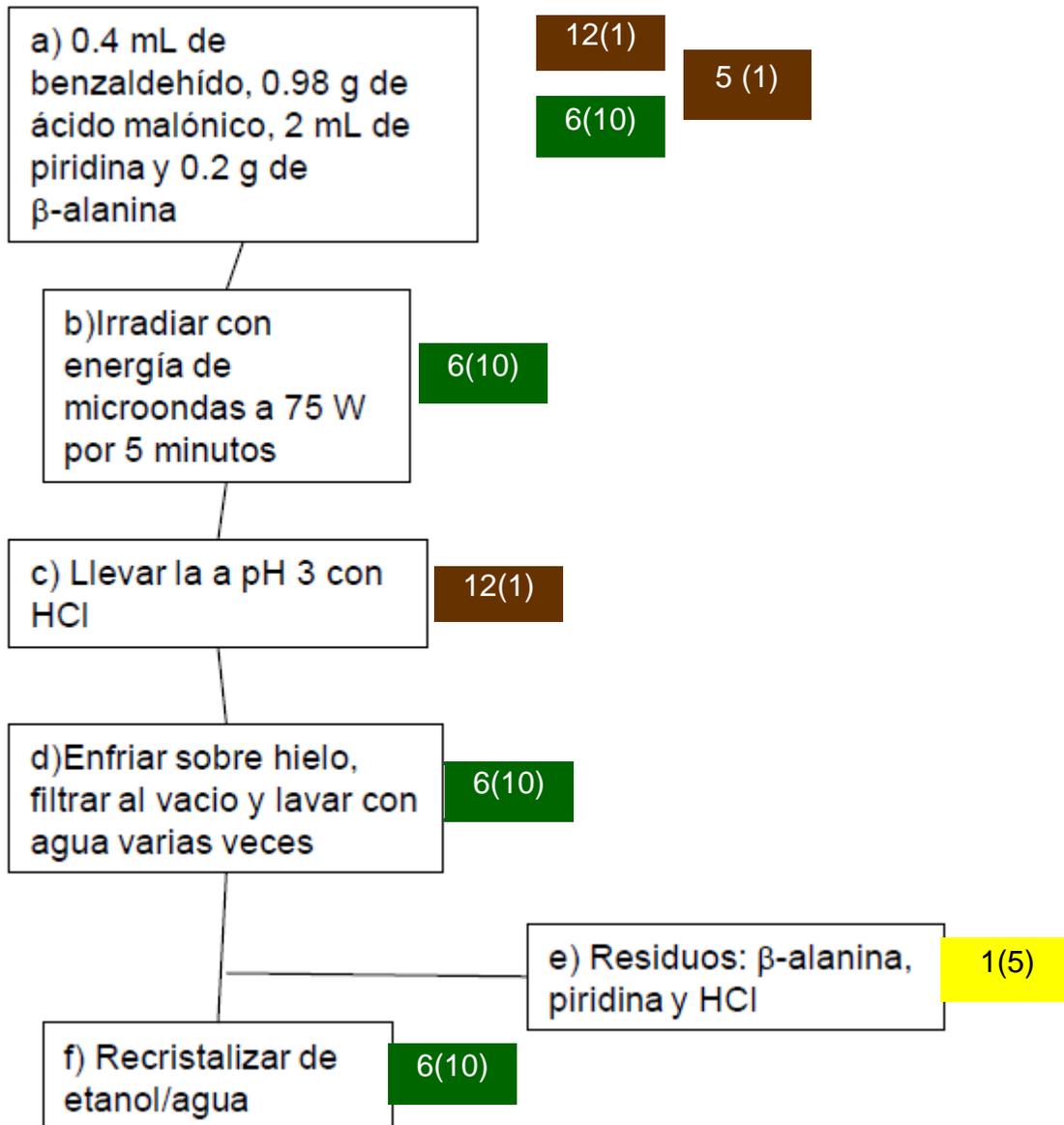
La calificación obtenida por el proceso es (4) lo que significa que el proceso es ligeramente café. En seguida se presenta la tabla con el análisis de cada paso del procedimiento.

Tabla 14.- Análisis de cada paso del método con piridina piperidina

Paso del proceso	Justificación de calificaciones
a)	El uso de dos sustancias tóxicas provocan una reacción peligrosa, además de ser una de ellas el disolvente y el reactivo, se encuentra una buena calificación pues existe un catalizador
b)	El calentamiento es efectuado mediante canastilla, lo que provoca fugas de energía
c)	El uso de ácido clorhídrico aumenta el riesgo
d)	Solamente se utiliza un baño de hielo y se utiliza agua el disolvente verde por excelencia
e)	Al estar en exceso una de las aminas, y la otra ser un catalizador, estarán presentes en los residuos
g)	Se considera una buena economía atómica.



Método con piridina, β -alanina y microondas.



La calificación obtenida por el proceso es (6) lo que significa un ligero acercamiento verde. A continuación se presenta el análisis del proceso.

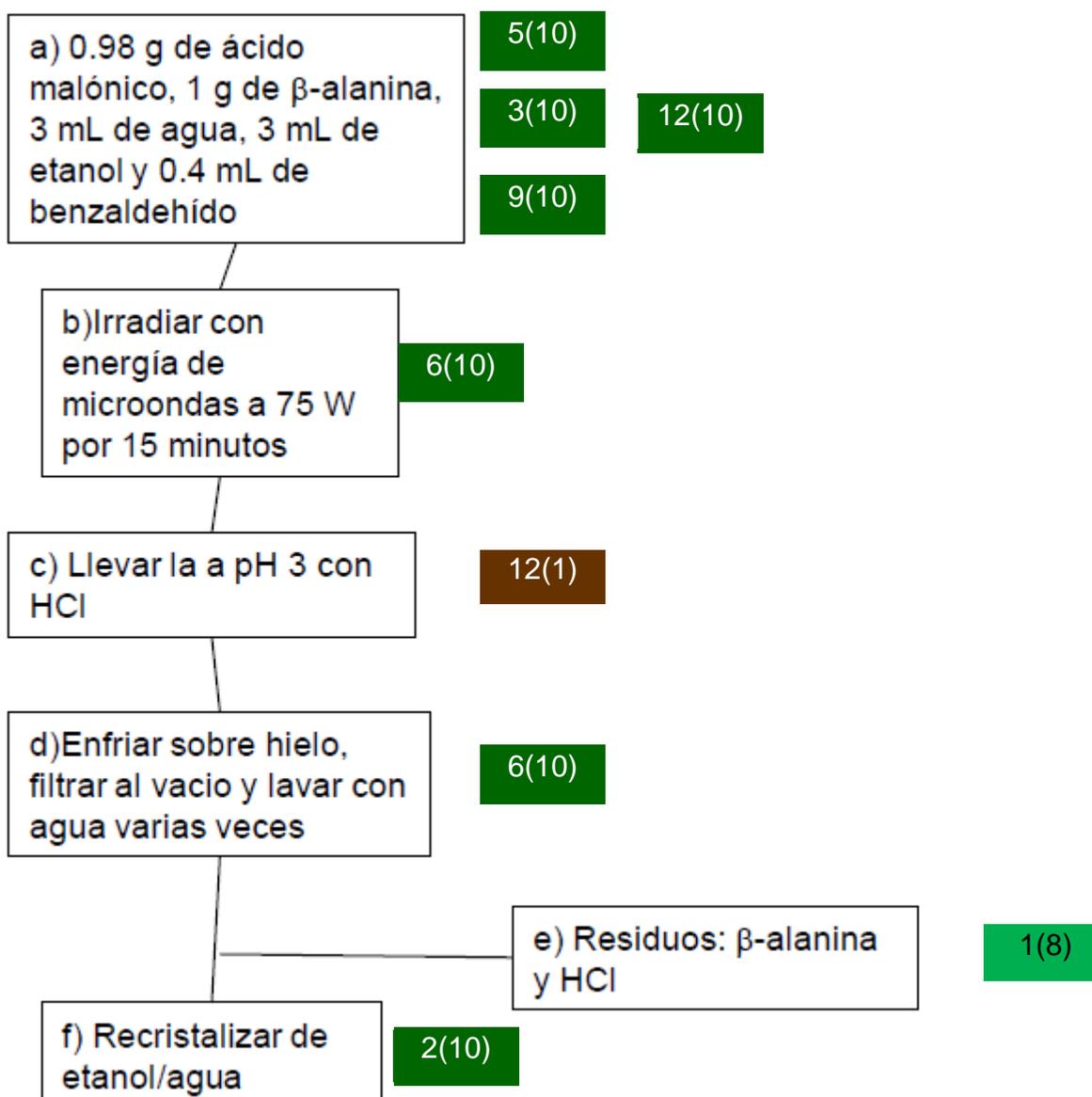
Tabla 15.- Análisis del procedimiento con piridina, β -alanina y microondas

Paso del proceso	Justificación de calificaciones
a)	Se realizó el cambio de la piperidina por un aminoácido, sin embargo, se conserva la piridina como reactivo y disolvente, lo que disminuye la calificación.



b)	Al utilizar microondas, se usa toda la energía en la reacción
c)	El uso de ácido clorhídrico aumenta el riesgo del proceso
d)	Solamente se utiliza un baño de hielo y agua el disolvente verde por excelencia
e)	De la misma manera que en el paso a), ya se eliminó un residuo tóxico, pero persiste la piridina
g)	Se considera una buena economía atómica.

Método con β -alanina y microondas





La calificación obtenida por el procedimiento es de (9) lo que implica un gran acercamiento verde. A continuación se presenta el análisis de cada paso del procedimiento.

Tabla 16.- Análisis del procedimiento con β -alanina y microondas

Paso del proceso	Justificación de calificaciones
a)	Se retiraron las aminas tóxicas, y sólo quedó un aminoácido como catalizador y base, además de tener como disolventes únicamente etanol y agua
b)	Al utilizar microondas, se usa toda la energía en la reacción
c)	El uso de ácido clorhídrico aumenta el riesgo del proceso
d)	Solamente se utiliza un baño de hielo y agua el disolvente verde por excelencia
e)	Solo tenemos β -alanina y un poco del ácido presente
g)	Se considera una buena economía atómica.

Podemos decir que en lo que Química Verde se refiere el mejor método es el sistema, β -alanina con microondas y sistema cerrado.



5.4 Obtención de Benzoína

La benzoína se obtiene a través de la llamada condensación benzoínica, la cual implica la dimerización del benzaldehído, en la cual se ha invertido la reactividad al grupo carbonilo. De este modo, el dímero producido es una α -hidroxicetona. No obstante esta reacción no ocurre espontáneamente en disolución básica; es necesario el uso de un catalizador que active al carbono carbonílico²⁸.

En la obtención de benzoína el catalizador utilizado generalmente es el cianuro de sodio o de potasio. Sin embargo, como todos sabemos es una sustancia sumamente peligrosa, por lo que se realizaron modificaciones a esta síntesis para eliminar a éste catalizador.

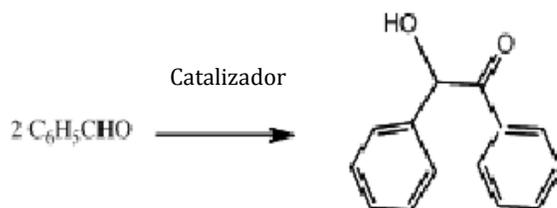


Figura 17.- Síntesis de benzoína

Método con cianuro como catalizador

Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 17.- Resultados de obtención de benzoína con cianuro como catalizador

Condiciones de reacción	Calentamiento convencional
Fuente de energía	Calentamiento con canastilla
Temperatura	Reflujo
Catalizador	Cianuro de sodio
Tiempo de reacción	30 minutos
Rendimiento promedio	30 %
Disolvente	H ₂ O/Etanol
Punto de fusión	134-135 °C



En la Tabla 17 se observan los resultados obtenidos los que tomaremos como sistema de referencia, ya que, a este método se le hicieron modificaciones para convertirlo en un procedimiento más verde.

El rendimiento promedio es de 30%, este rendimiento nos permite observar que la reacción no es muy cuantitativa. Sin embargo, también se observa que el punto de fusión es muy cercano al punto de fusión teórico, el cual es de 135-137, lo que nos puede indicar que el producto obtenido es de una pureza considerable.

Al tener un catalizador tan peligroso, como lo es el cianuro de sodio, es importante que se acaten todas las medidas de seguridad pertinentes. Por dicho motivo la primera modificación realizada fue la sustitución del cianuro por tiamina, también llamada vitamina B₁.

Método utilizando tiamina como catalizador

Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 18.- Resultados de obtención de benzoína con tiamina como catalizador.

Condiciones de reacción	Calentamiento convencional
Fuente de energía	Calentamiento con canastilla
Temperatura	50-60 °C
Catalizador	Tiamina
Tiempo de reacción	90 minutos
Rendimiento promedio	29 %
Disolvente	H ₂ O/Etanol
Punto de fusión	134-135 °C

Podemos observar que en comparación con el sistema de referencia la sustitución del cianuro por tiamina no afectó el rendimiento, sin embargo, este cambio genera un proceso considerablemente más amigable con el medio ambiente y con el ser humano, ya que, como es conocido, el cianuro en solución puede ser absorbido por la piel y causar la muerte.



Si bien es cierto que el tiempo de reacción necesario para que la reacción se efectúe es mayor al sistema de referencia, se debe a que la temperatura de reacción debe de ser controlada, ya que la tiamina se puede descomponer a altas temperaturas y se perdería el catalizador.

El punto de fusión obtenido se encuentra igual al observado en la reacción catalizada por cianuro, lo que implica que la pureza del producto es semejante, y que está acorde al punto de fusión teórico.

Al observar que el catalizador había funcionado correctamente se decidió hacer un cambio en la fuente de energía, pretendiendo con ésto que el tiempo de reacción disminuya e intentar aumentar el rendimiento.

Método de obtención de benzoína con tiamina como catalizador y energía de microondas.

Los resultados se muestran en la tabla siguiente.

Tabla 19.- Resultados de obtención de benzoína con tiamina como catalizador y energía de microondas.

Condiciones de reacción	Aplicación de energía de microondas
Fuente de energía	Irradiación de microondas
Temperatura	60 °C
Catalizador	Tiamina
Tiempo de reacción	30 minutos
Potencia	40 W
Rendimiento promedio	29 %
Disolvente	H ₂ O, Etanol
Punto de Fusión	134-135 °C

En este caso podemos observar que el rendimiento de la reacción es igual al de las técnicas anteriores, lo que significa que el método es efectivo en lo que se refiere a la cuantitatividad.



El tiempo de reacción óptimo para esta reacción es de 30 minutos, lo que significa que se redujo el tiempo con respecto al calentamiento con canastilla en un 66.66 % y se igualó al tiempo del sistema de referencia.

Cabe resaltar que en este sistema se tiene una ventaja además de la irradiación de las microondas, ya que también tiene un sistema de control de temperatura, lo que facilitó que la tiamina no se descompusiera con la temperatura.

Al igual que en los dos métodos anteriores, se obtienen cristales blancos con un punto de fusión idéntico, lo que confirma que tenemos el mismo producto.

Método utilizando tiamina como catalizador y dejando reposar la reacción a temperatura ambiente.

Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 20.- Resultados de obtención de benzoína con tiamina como catalizador y dejando a temperatura ambiente

Condiciones de reacción	Temperatura ambiente
Fuente de energía	Sin fuente de energía
Temperatura	Ambiente
Catalizador	Tiamina
Tiempo de reacción	18 horas
Rendimiento promedio	47%
Disolvente	H ₂ O/Etanol
Punto de fusión	134-135 °C

En la Tabla 20 podemos notar que el tiempo de reacción es muy prolongado, sin embargo, tiene una gran aceptación debido a que en lo que respecta a química verde es un excelente ejemplo, ya que no requiere energía adicional y tienes un catalizador amigable con el medio ambiente.



Se puede observar que el rendimiento en este método se ve mejorado de una manera considerable en comparación a todos los casos anteriores, la determinación de llevar a cabo este cambio, fue que a temperatura ambiente la benzoína es insoluble en la mezcla etanol/agua, lo que ocasiona que a medida que se va formando el producto se sale del seno de la reacción, esto provoca que la reacción se desplace hacia la formación de productos.

En lo que respecta al punto de fusión observamos de nueva cuenta que se mantiene congruente con los experimentos anteriores, lo que nos confirma que el producto obtenido de esta metodología es la benzoína.

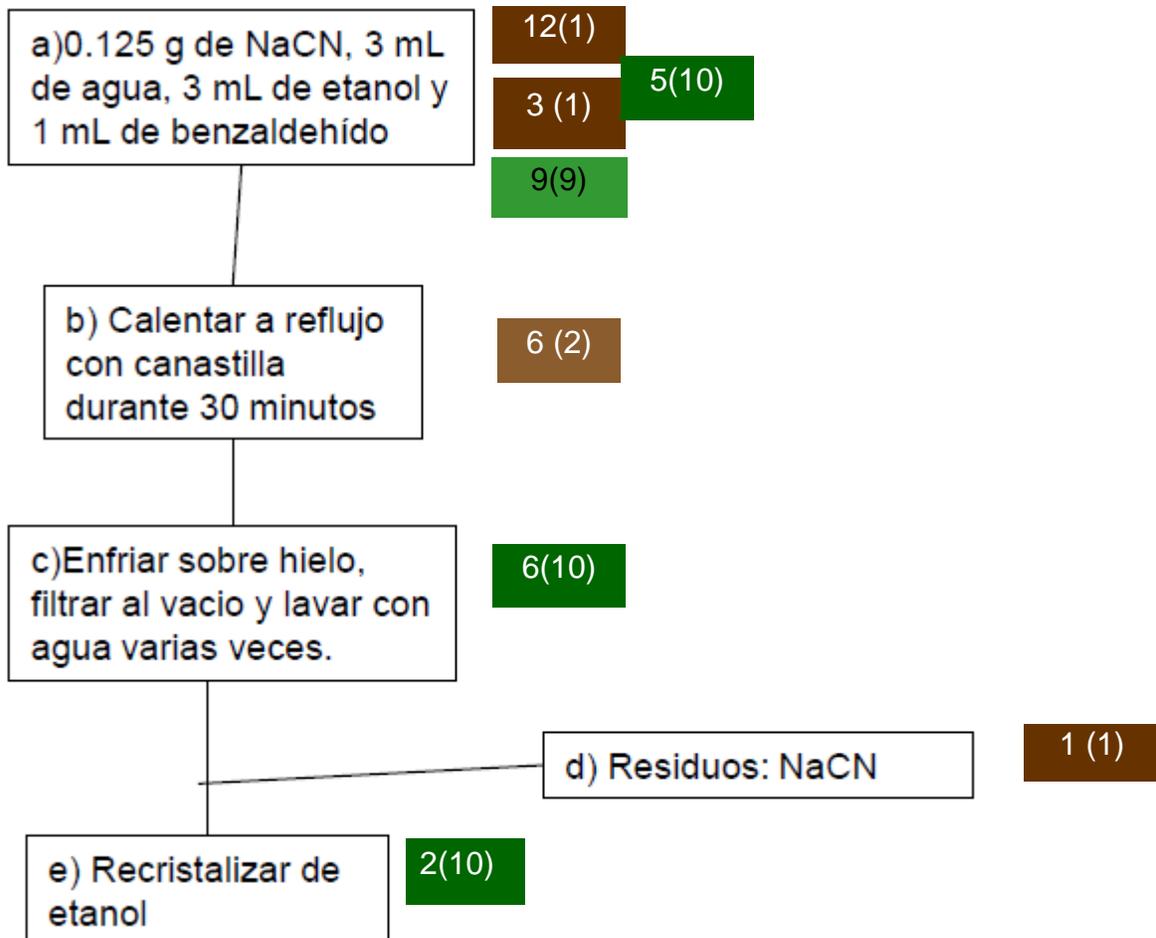
En lo que respecta al espectro de IR entre productos y reactivos, existen dos principales diferencias: mientras que en el benzaldehído existe la presencia de la resonancia de Fermi, en 2847 y 2732 cm^{-1} , característica de aldehídos, en la benzoína esta señal no se encuentra presente. La segunda diferencia es la banda característica de para grupos $-\text{OH}$, observada en el IR de la benzoína, la cual no se observa en el IR de benzaldehído.

En lo que refiere a H-RMN, para benzoína se observan a 7 los hidrógenos de los 2 anillos aromáticos y el H de $-\text{OH}$ a 3.64, mientras que en el benzaldehído sólo hay un anillo aromático y el hidrógeno del aldehído.



Calificaciones de los experimentos

Método con cianuro



La calificación obtenida por el proceso es (5) lo que significa que el procedimiento está en una transición de café a verde. A continuación se presenta el análisis de cada uno de los pasos

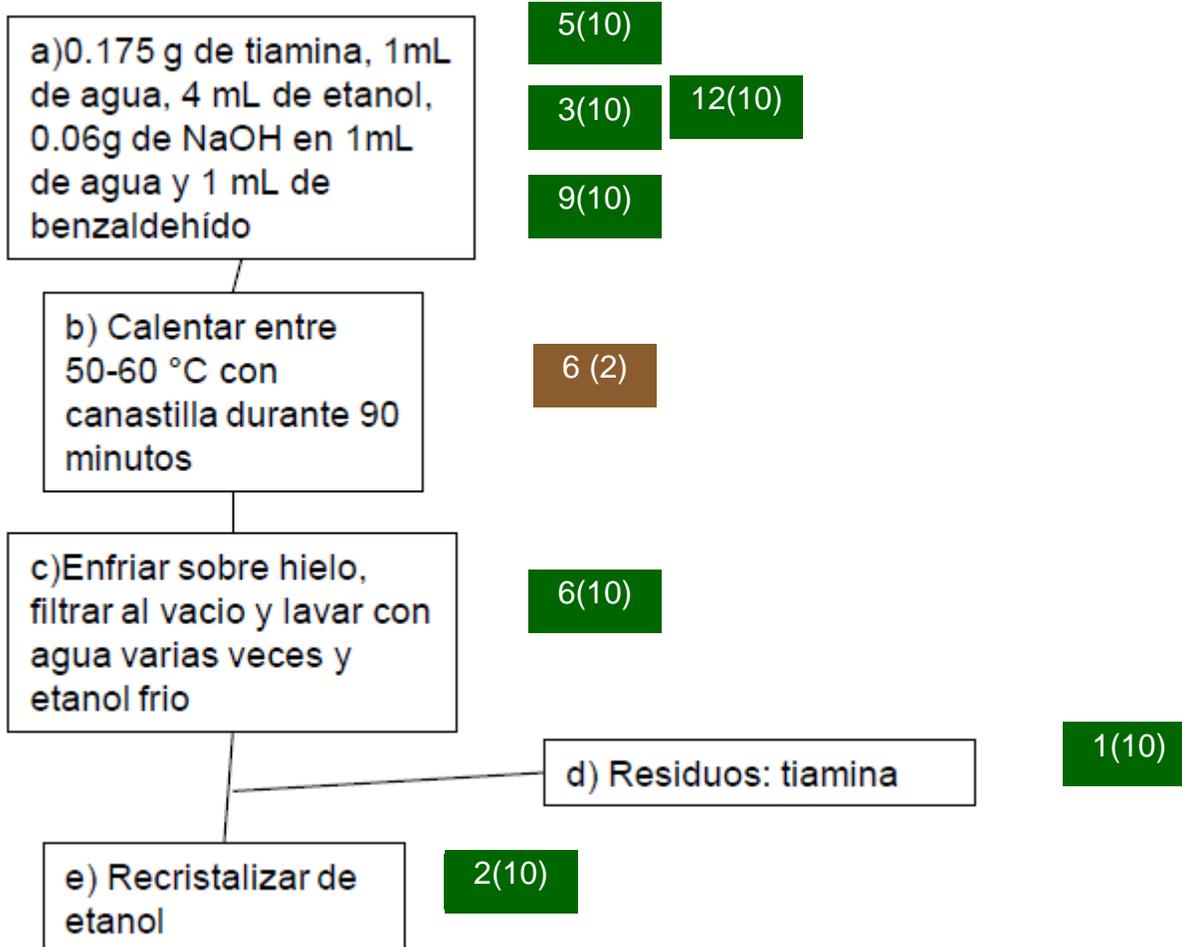
Tabla 21.- Análisis del cada paso del proceso del método con cianuro

Paso del proceso	Justificación de calificaciones
a)	Se utilizan disolventes considerados químicamente verdes. El uso de un catalizador en la reacción es bueno, sin embargo, este catalizador también es muy tóxico.



b)	El calentamiento es efectuado mediante canastilla, lo que provoca fugas de energía
c)	Solamente se utiliza un baño de hielo y agua, el disolvente verde por excelencia
d)	Al igual que en el paso a) el cianuro de sodio es una sustancia muy tóxica
g)	Se considera una buena economía atómica ya que sólo se utilizan benzaldehído y el catalizador

Método con tiamina y canastilla



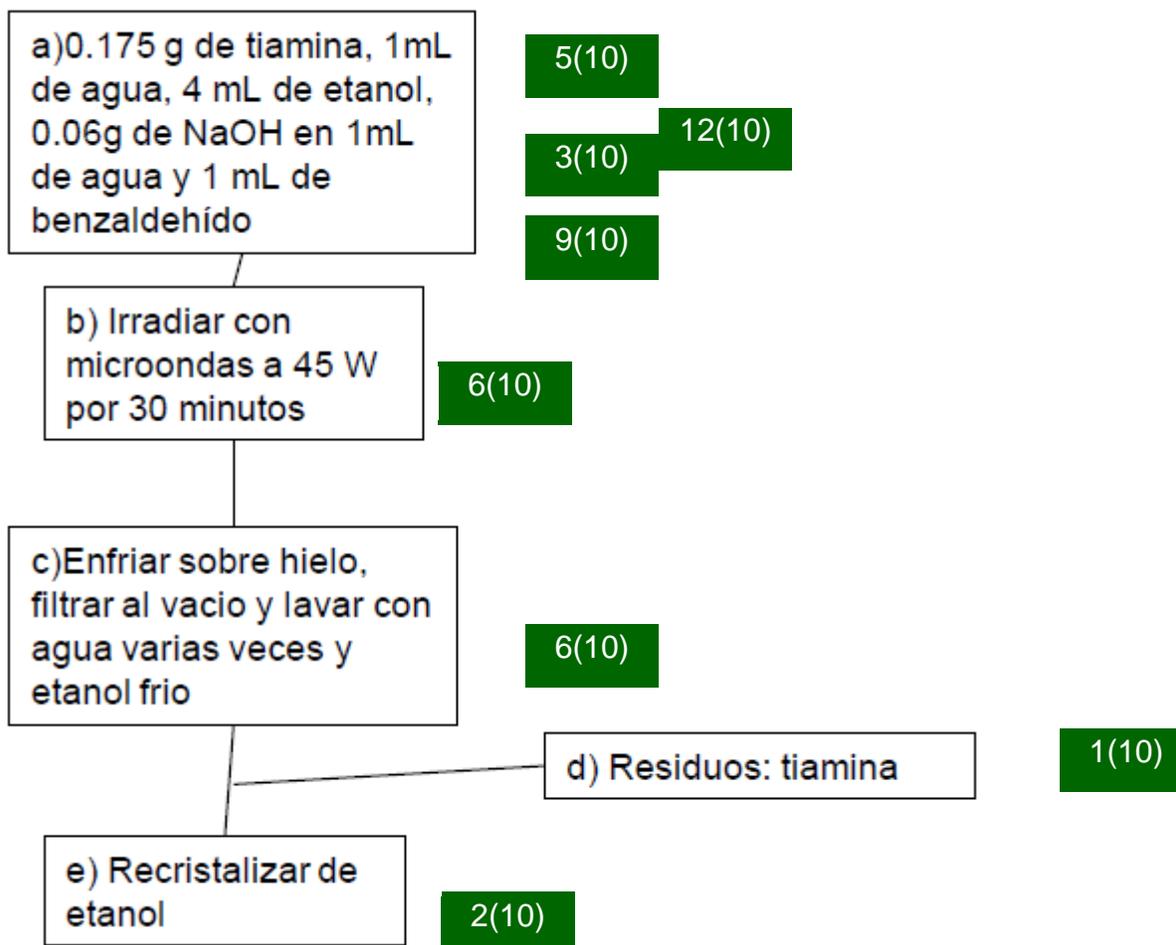
La calificación obtenida por el proceso es **(9)** lo que se puede considerar como gran acercamiento verde. En la tabla siguiente se puede observar el análisis de cada uno de los pasos.



Tabla 22.- Análisis de cada paso del procedimiento con tiamina y canastilla

Paso del proceso	Justificación de calificaciones
a)	En este caso tiene una muy buena calificación ya que la tiamina es una vitamina y los disolventes son agua y etanol
b)	El calentamiento con canastilla genera pérdidas energéticas, además de la complicación del control de temperatura
c)	Solamente se utiliza un baño de hielo y agua, el disolvente verde por excelencia
d)	Al no tener reactivos de alta toxicidad los residuos generados son amigables con el medio ambiente
e)	La economía atómica es buena ya que se necesita únicamente el benzaldehído y la tiamina como catalizador.

Método con tiamina y microondas

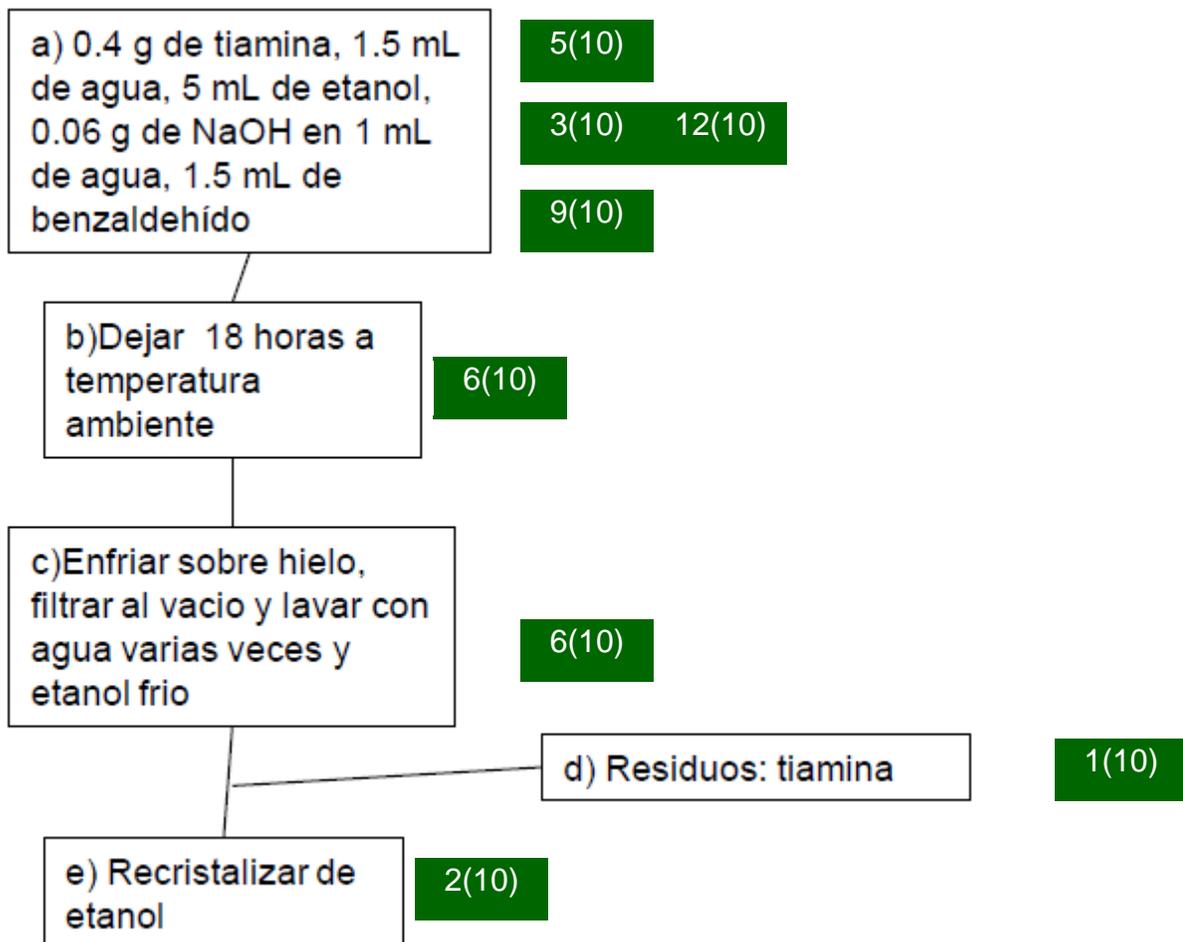




La calificación obtenida por el proceso es **(10)** lo que implica que el proceso es totalmente verde.

El análisis de cada paso del proceso solamente se diferencia del de tiamina con canastilla en el paso b), en el cual la irradiación con microondas ocasiona el aumento de un punto en la calificación general.

Método con tiamina a temperatura ambiente



La calificación obtenida por el proceso es **(10)** lo que significa totalmente verde.

Tanto en el caso de tiamina con microondas, como con tiamina a temperatura ambiente, se tienen procesos totalmente verdes, sin embargo, la decisión de que método utilizar radicará en lo que se busca hacer. Si se requiere



la benzoína en poco tiempo se realizará en microondas, si en cambio, el tiempo no es prioridad y se busca un mejor rendimiento, lo mejor será utilizar la tiamina a temperatura ambiente.



6 Conclusiones



En general se considera que se alcanzaron los objetivos propuestos para la modificación de metodologías hacia criterios de Química Verde, ya que, en todos los experimentos se sustituyó la fuente energética, además de que en la mayoría de los casos se eliminaron mínimo una sustancia tóxica.

En casos particulares podemos decir lo siguiente:

- En lo que respecta a la hidrólisis de la trimiristina, el mejor método es cuando se utiliza un sistema de microondas y una disolución de NaOH al 23 % m/m, pues se obtiene el mejor rendimiento en el menor tiempo, además de un proceso Químicamente más verde
- En el caso de la obtención de ácido adípico, existen dos posibilidades viables para su obtención. Si se requiere una mayor cantidad de producto sin importar el tiempo, se opta por la síntesis con calentamiento convencional, sin embargo, si el tiempo de reacción es una prioridad se debe optar por la aplicación de microondas, sin dejar de lado que éste proceso es el más cercano a un proceso verde
- En referencia a la obtención de benzoína se tienen dos métodos viables uno totalmente verde, tiamina a temperatura ambiente, y uno con gran acercamiento verde, tiamina con microondas. En dichos procedimientos se debe evaluar cual es el principal objetivo, ya que en el caso de la aplicación de microondas es considerablemente más rápido que la tiamina a temperatura ambiente, sin embargo, el rendimiento es mayor en este último
- Respecto a la reacción de Knoevenagel, el mejor método es en el cual se utiliza únicamente β -alanina con aplicación de microondas y sistema cerrado, pues, si bien es cierto que existe un método en el cual sólo se necesita una tercera parte de tiempo y se obtiene mayor rendimiento, también se utiliza una amina de una toxicidad considerable, lo cual lleva al proceso solamente a un ligero acercamiento verde mientras el primero tiene un gran acercamiento verde.



7 Bibliografía

1. Reyes-Sánchez, L. B. *Aporte de la química verde a la construcción de una ciencia socialmente responsable*; Educación química, 23(2), 222-229, 2012.
2. Morales Galicia, M. L. et al. *¿Qué tan verde es un experimento?*, Educación química, 22(3), 240-248, 2011.
3. Anastas, P. T.; Warner J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, 1998
4. Yarto, R. M. *La química verde en México*, Gaceta Ecológica, (72), 35-44, 2004.
5. Rivero, G. C. A. *Manual de Prácticas de Química Orgánica en el Contexto de la Química Verde y a Microescala*, Tesis Licenciatura, FES-Cuautitlán, UNAM, 2005.
6. http://www.ine.gob.mx/dgicurg/sqre/sustancias_amb.html
7. Crecente, C. J. *Síntesis orgánica asistida por microondas, obtención de enol carbamatos, tetrahidroisoquinolinas, benzoazepinas, tiazolinas, sulfuros de fosfoles, isoflavonas, arilcumarinas, cumarinocumarinas y núcleos de dendrímeros. Aplicaciones*, USC, 2009.
8. Anastas, P.; Eghbali, N. *Green Chemistry: Principles and Practice*, Chemical Society Reviews, (39), 301-312, 2010.
9. Sheldon, R. A. *Green solvents for sustainable organic synthesis: state of the art*, Green Chemistry, (7), 267-278, 2005.
10. León-Cedeño, F. *Implementación de algunas de las técnicas de la Química Verde (o Química Sustentable) en docencia*, Educación Química, aniversario, 44¹-44⁶, 2009.
11. Bourne, R. A.; Poliakoff, M. *Green chemistry: what is the way forward?*, Mendeleev Communications, (21), 235-238, 2911.
12. Lattes, A. *Green and sustainable chemistry*, Comptes Rendus Chimie, (14), 619-620, 2011.
13. Trost, B. M. *On Inventing Reactions for Atom Economy*, Acc. Chem. Res, (35), 695-705, 2002.



-
14. Constable, D. J. C.; et al. *Metrics to "green" chemistry-which are the best?*, Green Chemistry, (4), 521-527, 2002.
 15. Feher, L. *Energy Efficient Microwave Systems*, Springe, 2009.
 16. Prado-Gonjal, J.; Morán E. *Síntesis asistida por microondas de sólidos inorgánicos*, An Quim., 107 (2), 129-139, 2011.
 17. Surati, M. A.; et al. *A brief review: Microwave assisted organic reaction*, Arch. Appl. Sci.Res., 4(1), 645-661, 2012.
 18. Kuhnert, N. *Microwave-Assisted Reactions in Organic Synthesis-Are There Any Nonthermal Microwave Effects?*, Angew. Chem. Int. Ed., 41 (11), 1863-1866, 2002.
 19. Dariusz, Bogdal. *Microwave-assisted Organic Synthesis One Hundred Reaction Procedures*, Elsevier, 2005
 20. Metaxas, A. C.; Meredith, R. J. *Industrial Microwave Heating*, IET, 1983.
 21. Nüchter, M.; et al. *Microwave assisted synthesis- a critical technology overview*, The Royal Society of Chemistry, (6), 128-141, 2004.
 22. Polshettiwar, V.; Varma, R. S. *Microwave-Assisted Organic Synthesis and Transformations using Benign Reaction Media*, Accounts of Chemical Research, (5), 629-639, 2008
 23. Nomura, E.; et al. *Rapid base-catalized decarboxylation and amide forming reaction of substituted cinnamic acids via microwave heating*, Green Chemistry, (7), 863-866, 2005.
 24. Lidström, P.; et al. *Microwave assisted organic synthesis-a review*, Tetrahedron, (57), 9225-9283, 2001.
 25. Jiang, H.; *Clean Synthesis of adipic acid by direct oxidation of cyclohexene in the absence of phase transfer agents*, React Kinet, (2), 315-321, 2002.
 26. Bruice, P. *Química Orgánica*, Pearson. México. 2008
 27. Bailey. A. E.; *Aceites Industriales*, Reverté, 1984.
 28. Durst, H. D.; Gokel, G. W. *Química Orgánica Experimental*, Reverté, 2007