

# *Medios de reacción no convencionales*



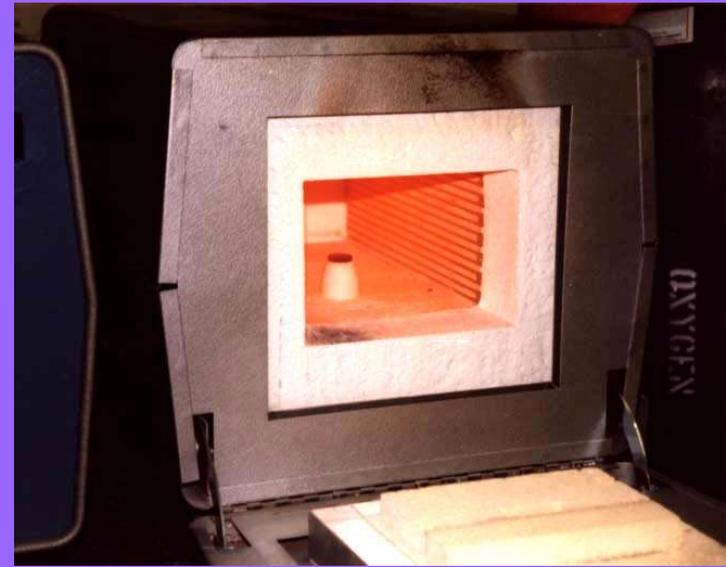
**Prof. Fernando Villafañe González**  
**Química Inorgánica**  
**Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid**  
**2024**

Las reacciones tradicionalmente se llevan a cabo:

- con disolventes líquidos (Química molecular)
- en estado sólido a altas temperaturas (Química del estado sólido)



Contaminantes, nocivos



Alto coste energético

Se buscan **nuevos medios de reacción**:

- no contaminantes
- seguros, inocuos
- mínimo gasto energético,...



## Los 12 Principios de la "Química verde":

1. Prevenir la formación de residuos
2. Máxima economía atómica (procesos sin subproductos)
3. Mínima toxicidad en los procesos sintéticos
4. Mínima toxicidad de los productos
5. Disolventes inocuos y seguros
6. Máxima eficacia energética (procesos a P y T ambiente)
7. Materias primas renovables
8. Mínimas etapas intermedias
9. Catalizadores lo más selectivos posible
10. Productos biodegradables
11. Procesos analíticos en tiempo real
12. Mínimo riesgo de accidentes.



# Green Chemistry

Cutting-edge research for a greener sustainable future

[rsc.li/greenchem](https://rsc.li/greenchem)

Volume 26  
Number 18  
21 September 2024  
Pages 9491-9926

UvA



ISSN 1463-9262

 ROYAL SOCIETY  
OF CHEMISTRY

PAPER  
Helen F. Sneddon *et al.*  
Development of a solvent sustainability guide for the paints  
and coatings industry

**25**  
YEARS  
ANNIVERSARY

## Nuevos medios de reacción:

### DISOLVENTES POCO HABITUALES

#### 1. Fluidos supercríticos (FSCs)



Fases de una mezcla SC.

#### 2. Líquidos iónicos (LIs)



LI catalíticamente activo.

### MÉTODOS DE ACTIVACIÓN ALTERNATIVOS

#### 3. Mecanoquímica (sin disolventes)

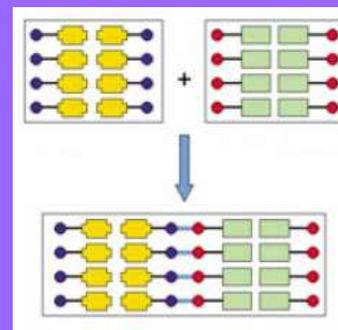


Diagrama de reacción entre dos sólidos moleculares.

#### 4. Microondas (MW)



Aparato diseñado para síntesis con MW.



#### 5. Sonoquímica

Publicidad de "La Mer", crema facial de lujo obtenida por sonoquímica

## Nuevos medios de reacción:

### DISOLVENTES POCO HABITUALES

#### 1. Fluidos supercríticos (FSCs)



Fases de una mezcla SC.

#### 2. Líquidos iónicos (LIs)



LI catalíticamente activo.

### MÉTODOS DE ACTIVACIÓN ALTERNATIVOS

#### 3. Mecanoquímica (sin disolventes)

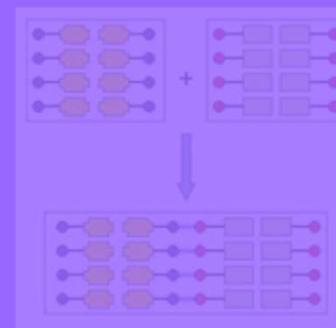


Diagrama de reacción entre dos sólidos moleculares.

#### 4. Microondas (MW)



Aparato diseñado para síntesis con MW.

#### 5. Sonoquímica

Publicidad de "La Mer", crema facial de lujo obtenida por sonoquímica

# 1. Reacciones en fluidos supercríticos

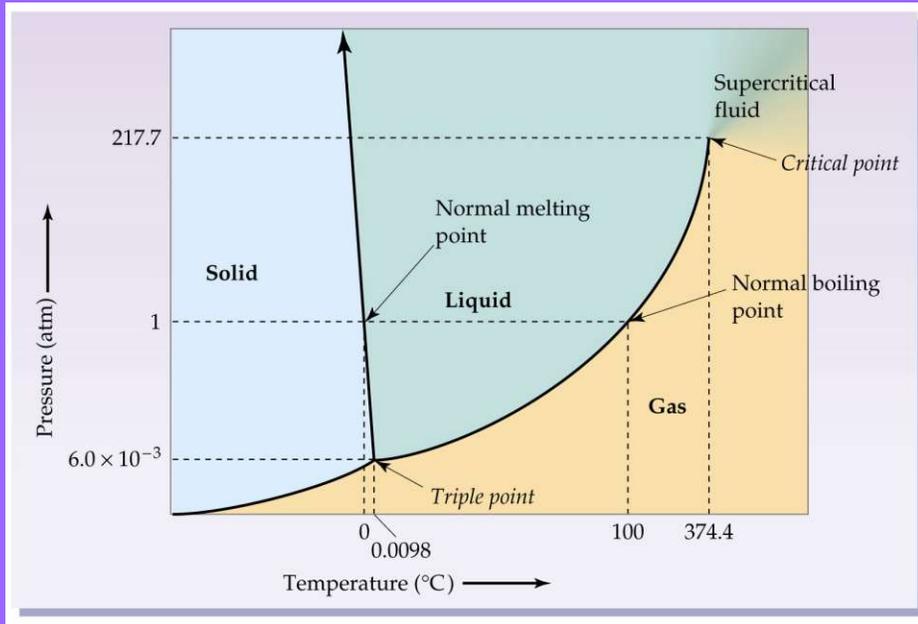


Diagrama de fases del H<sub>2</sub>O

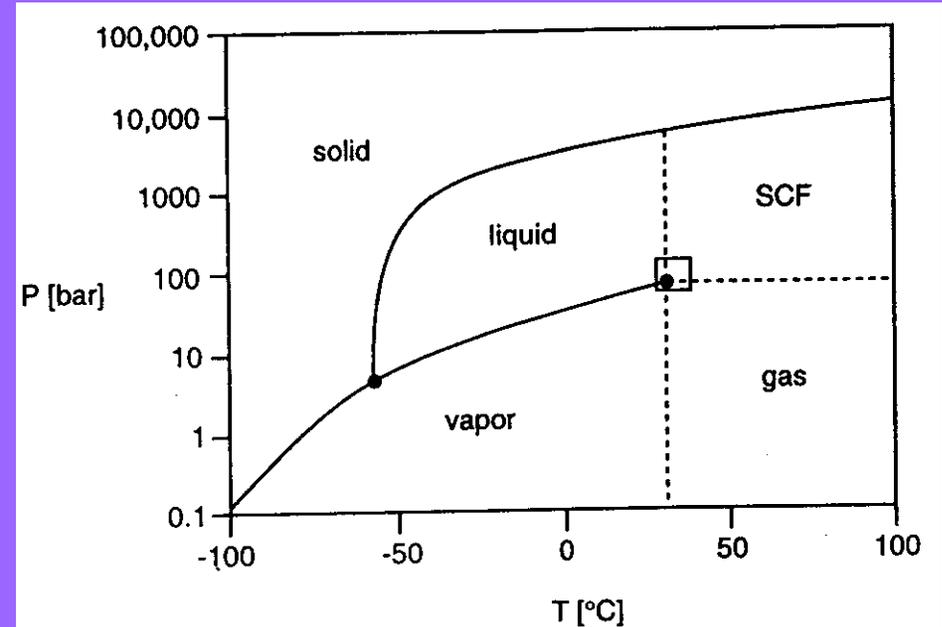


Diagrama de fases del CO<sub>2</sub>

FSC: el estado de un compuesto, mezcla o elemento que se encuentra por encima de su presión crítica ( $P_c$ ) y de su temperatura crítica ( $T_c$ ), y por debajo de la presión requerida para que condense a sólido

# 1. Reacciones en fluidos supercríticos



- a) El aumento de  $P$  y  $T$  de  $SF_6$  da lugar a la fase SC.
- b) La disminución de  $P$  y  $T$  conduce a la mezcla inicial de fases líquida y gas.

## 1. Reacciones en fluidos supercríticos

**Opalescencia:** Si las fluctuaciones de densidad son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la luz visible, la dispersión de la luz provoca la **aparición de turbidez o de coloración**.



Opalescencia del  $\text{CO}_2$  SC.

# 1. Reacciones en fluidos supercríticos

## *Propiedades físicas de los FSCs*

- varían mucho dependiendo de la presión y temperatura
- son intermedias entre las de los líquidos y las de los gases:

**Table 1.2-1** Comparison of the physical properties of gases, liquids and SCFs [22].

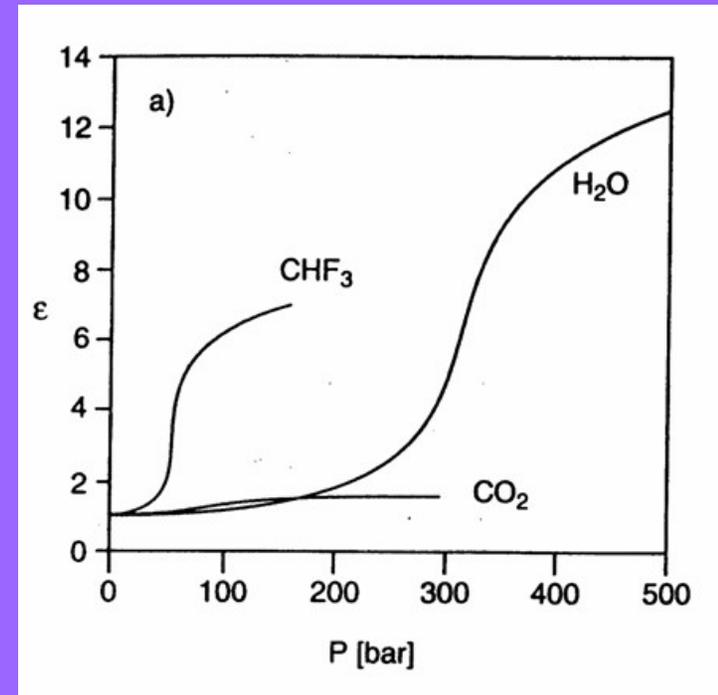
Property	Gas	SCF	Liquid
Density (g/mL)	$10^{-3}$	0.3	1
Viscosity (Pa s)	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$
Diffusivity ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	0.1	$10^{-3}$	$5 \times 10^{-6}$

# 1. Reacciones en fluidos supercríticos

## Propiedades físicas de los FSCs

Constante dieléctrica:

Constantes dieléctricas de  $\text{H}_2\text{O}$  (400 °C),  $\text{CO}_2$  (40 °C) y  $\text{CHF}_3$  (30 °C) en función de la presión.



$\text{CO}_2$  SC es un disolvente no polar y  $\text{CHF}_3$  SC es un disolvente polar.

Pero... el **Agua SC** se comporta como un líquido orgánico moderadamente polar:

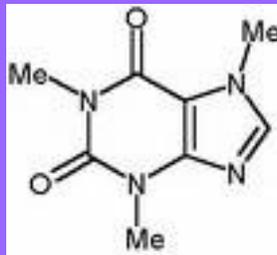
- muchos compuestos orgánicos son solubles,
- las especies inorgánicas son prácticamente insolubles.

# 1. Reacciones en fluidos supercríticos

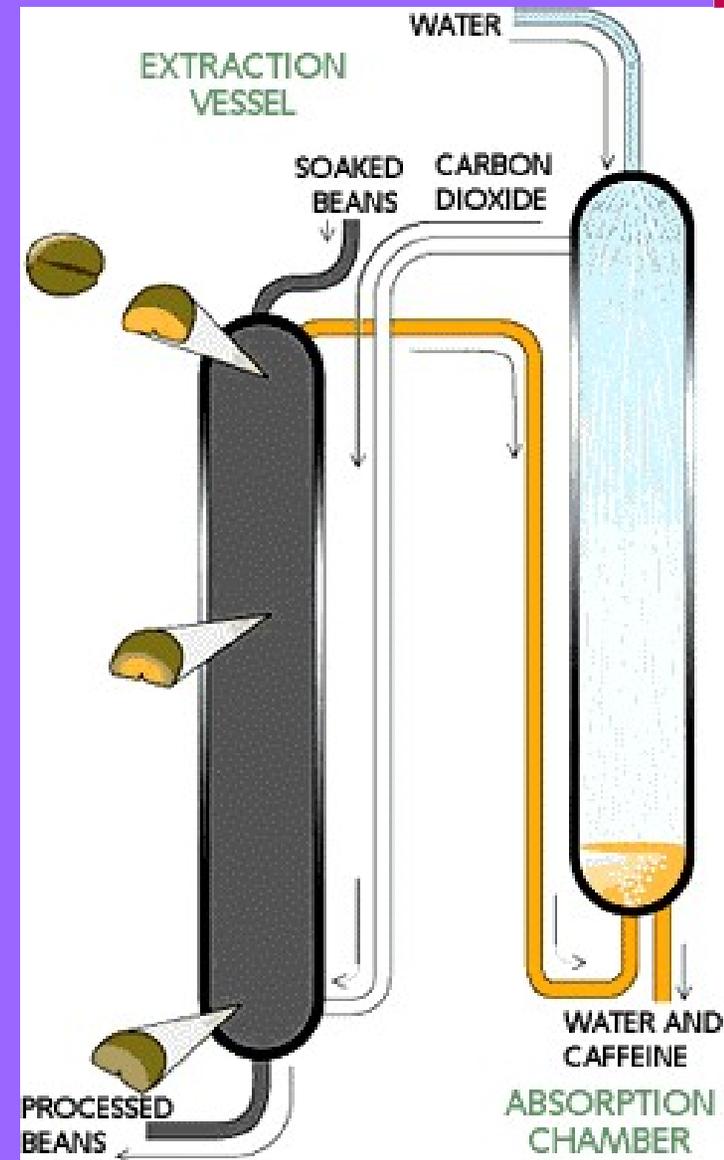
## Uso industrial de los FSCs

- En procesos de extracción y separación:

Ej.: el **café descafeinado** se obtiene utilizando  $\text{CO}_2$  SC (anteriormente se hacía con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).



cafeína



Esquema de la obtención de café descafeinado

# 1. Reacciones en fluidos supercríticos

## Uso industrial de los FSCs

- Procesos industriales a gran escala en condiciones SCs:

**Table 1.1-4** Some industrial processes involving reactions in or with SCFs.

Reaction	Process/product	SCF	Status
Oxidation	SCWO	H <sub>2</sub> O	Production
Polymerization	LDPE	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Production
Hydrogenation	Ammonia	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Production
Hydrogenation	Methanol	H <sub>2</sub> /CO/CO <sub>2</sub>	Production
Hydratation	Alcohols	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	Production
Transfer hydrogenation	Estradione	tetralin	Pilot plant
Hydrogenation	Various	CO <sub>2</sub>	Pilot plant
Nitration	Energetics	CO <sub>2</sub>	Pilot plant in preparation

# 1. Reacciones en fluidos supercríticos

## *Ventajas del uso de FSCs frente a disolventes convencionales*

- Es posible **ajustar las condiciones de reacción** variando la presión y temperatura: mejoran la fuerza disolvente y las propiedades de transporte.
- La optimización de las condiciones resulta en una mejora en la **cinética y selectividad de las reacciones**.
- La mayoría de SCFs son gases de bajo peso molecular con  $T_c$  relativamente bajas: permiten llevar a cabo **reacciones a temperaturas moderadas**.
- Es posible integrar en el mismo sistema la reacción y la separación de los productos: Se puede **eliminar el disolvente por completo** rebajando la presión una vez ha terminado la reacción.

# 1. Reacciones en fluidos supercríticos

## Ventajas del uso de FSCs

**Table 1.1-3** Advantages of using SCFs rather than liquids as reaction media.

Category	Advantage	Which SCFs <sup>a</sup>
Environment	do not contribute to smog	most
	do not damage ozone layer	most
	no acute ecotoxicity	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O
	no liquid wastes	CO <sub>2</sub> and other volatile SCFs
Health and safety	noncarcinogenic	most (but not C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )
	nontoxic	most (but not HCl, HBr, HI, en, NH <sub>3</sub> )
	nonflammable	CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> O, Xe, Kr, CHF <sub>3</sub>
Process	no solvent residues	CO <sub>2</sub> and other volatile SCFs
	facile separation of products	CO <sub>2</sub> and other volatile SCFs
	high diffusion rates	all
	low viscosity	all
	adjustable solvent power	all
	adjustable density	all
	inexpensive	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , Ar, hydrocarbons
Chemical	high miscibility with gases	all
	variable dielectric constant	the polar SCFs
	high compressibility	all
	local density augmentation	all
	high diffusion rates	all
	altered cage strength	all

<sup>a</sup> Of those which appear in Tables 1.1-1 and 1.1-2.

## 1. Reacciones en fluidos supercríticos

### *Ventajas del uso de FSCs frente a disolventes convencionales*

La expansión rápida de un FSC provoca que precipite todo el material disuelto en él.



*RESS = rapid expansion of supercritical solvent*

# 1. Reacciones en fluidos supercríticos

## *Aspectos prácticos del uso de FSCs*



Reactores de laboratorio utilizados en el "Leeds Cleaner Synthesis Group", School of Chemistry, University of Leeds ,UK

Los operadores no deben exponerse directamente al recipiente presurizado, deben protegerse con escudos de policarbonato resistente o materiales similares



# 1. Reacciones en fluidos supercríticos

## *Aspectos prácticos del uso de FSCs*

### Precauciones al trabajar con FSCs:

- **Corrosivos**:  $\text{H}_2\text{O}$  SC,  $\text{HCl}$  SC y otros ácidos.
- **Explosivos**:  $\text{HCCH}$  SC,  $\text{C}_2\text{F}_4$  SC.
- **Inflamables**: hidrocarburos SC y otros ( $\text{CH}_3\text{OH}$  SC,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  SC,  $\text{NH}_3$  SC).
- **Tóxicos**: etilendiamina SC,  $\text{NH}_3$  SC, FSCs ácidos ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  y  $\text{HI}$ ),  $\text{CHF}_3$  SC.

# 1. Reacciones en fluidos supercríticos

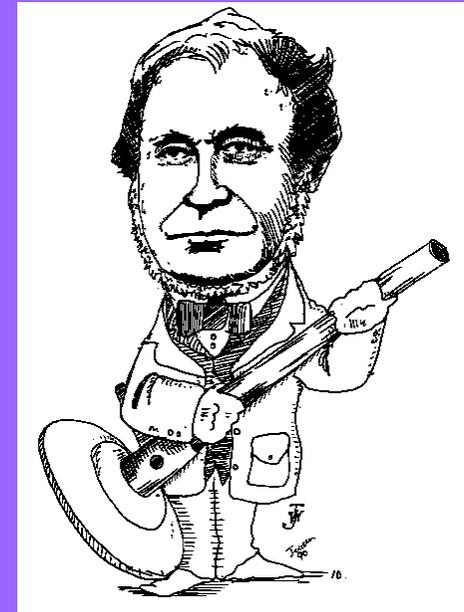
## *Síntesis de sólidos inorgánicos*

Agua SC: Punto crítico = 374 °C.

“**Reacción hidrotérmica**”: en agua por encima de 100 °C.

1830-1840: Las primeras reacciones hidrotérmicas fueron descritas por Bunsen.

Estudiaba el crecimiento de cristales de  $\text{BaCO}_3$  en agua.



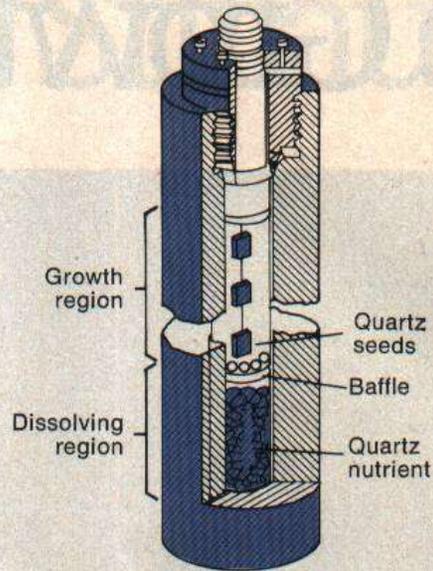
Robert Wilhem Bunsen  
(1811-1899)

Hoy se obtienen más de 500 Tm/año de monocristales de cuarzo.

# 1. Reacciones en fluidos supercríticos

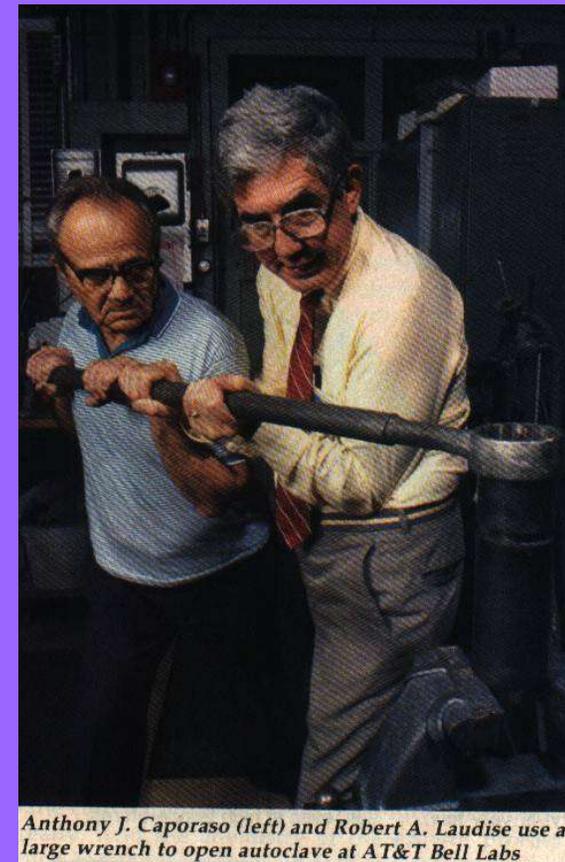
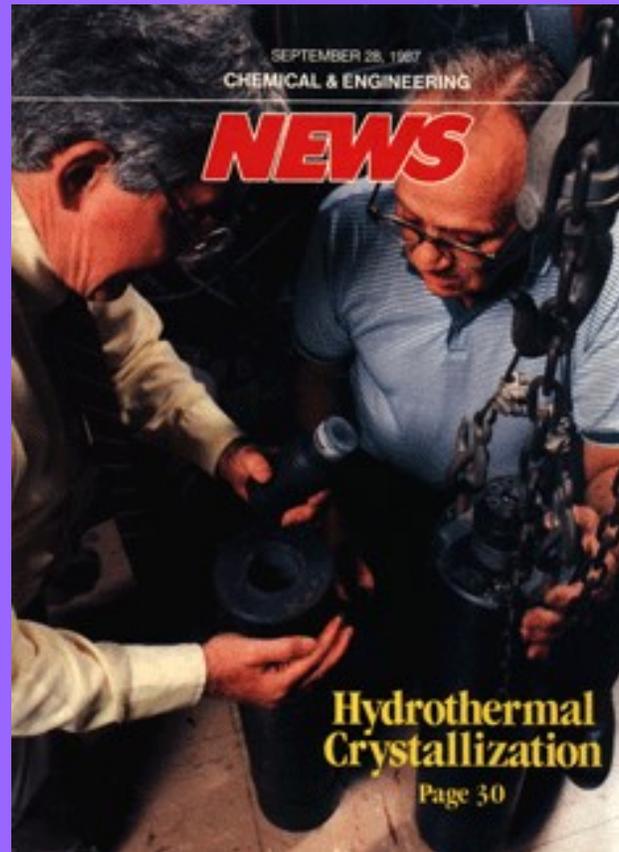
## Síntesis de sólidos inorgánicos

Quartz crystals grow in hydrothermal autoclave



Esquema de autoclave para el crecimiento de cristales sobre semillas cristalinas por gradiente de temperatura.

Se añade un 1 o 2 % de  
“mineralizador”  
Para facilitar la disolución:



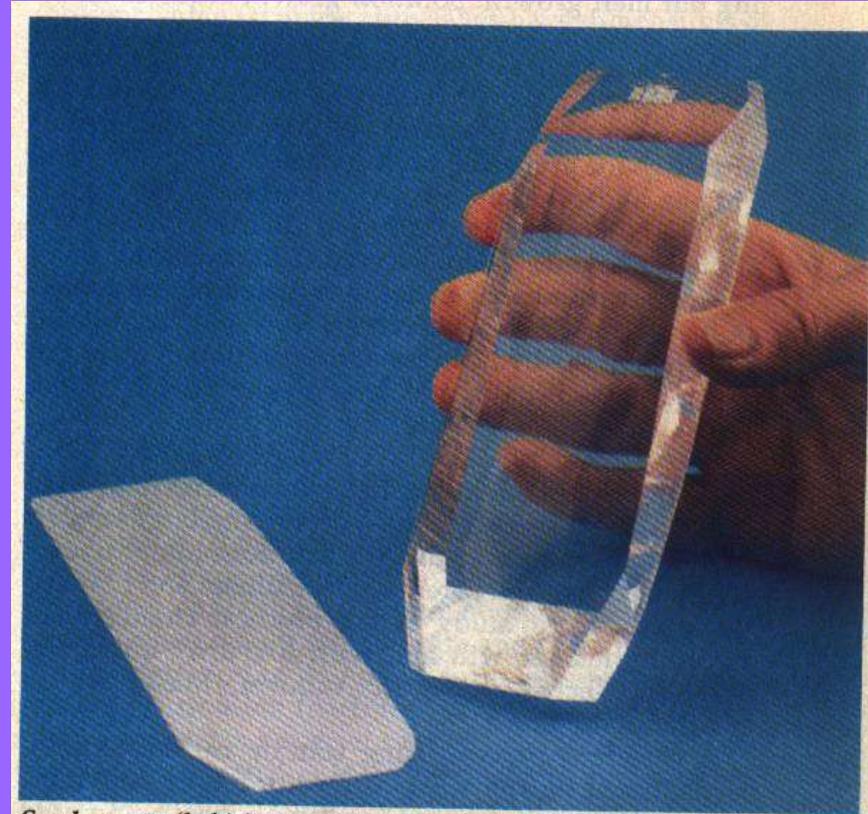
Anthony J. Caporaso (left) and Robert A. Laudise use a large wrench to open autoclave at AT&T Bell Labs

# 1. Reacciones en fluidos supercríticos

## *Síntesis de sólidos inorgánicos*



*A cluster of synthetic quartz crystals is harvested from a production autoclave at AT&T Network Systems plant*



*Seed quartz (left) is used to grow quartz crystal at AT&T Network Systems, North Andover, Mass.*

## Nuevos medios de reacción:

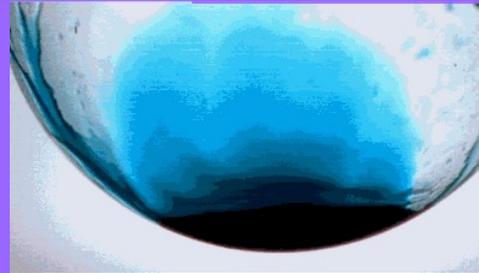
### DISOLVENTES POCO HABITUALES

#### 1. Fluidos supercríticos (FSCs)



Fases de una mezcla SC.

#### 2. Líquidos iónicos (LIs)



LI catalíticamente activo.

### MÉTODOS DE ACTIVACIÓN ALTERNATIVOS

#### 3. Mecanoquímica (sin disolventes)

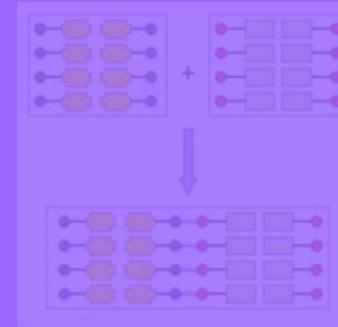


Diagrama de reacción entre dos sólidos moleculares.

#### 4. Microondas (MW)



Aparato diseñado para síntesis con MW.

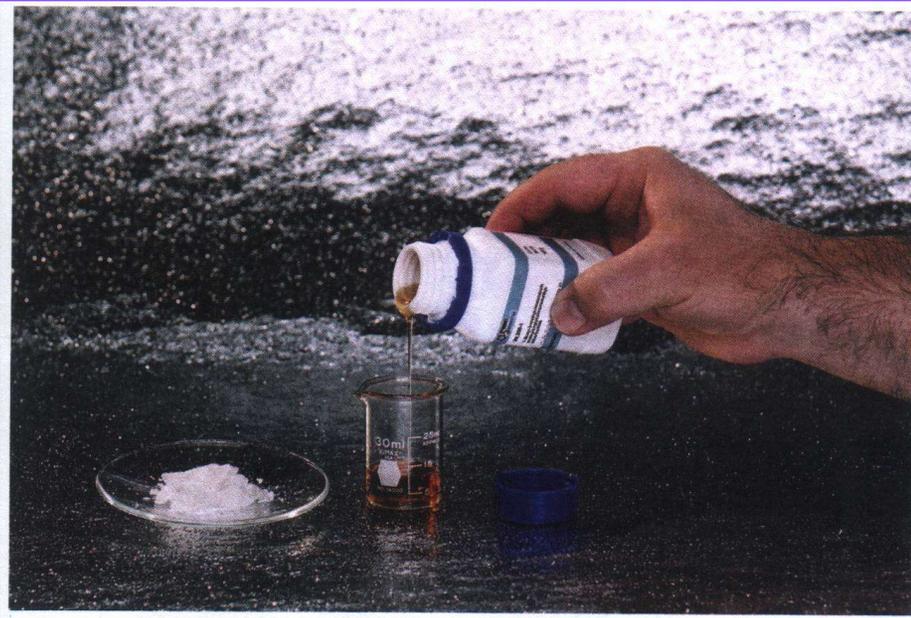
#### 5. Sonoquímica

Publicidad de "La Mer", crema facial de lujo obtenida por sonoquímica



## 2. Reacciones en líquidos iónicos

Un LI es un sal que es líquida a la temperatura ambiente, o al menos por debajo de 100 °C (límite arbitrario).



Los bajos puntos de fusión se deben a la dificultad de empaquetamiento de cationes y aniones.

La mayoría de los LIs están constituidos por un **catión orgánico** y un **anión poliatómico inorgánico**.

## 2. Reacciones en líquidos iónicos

### *Datos históricos*

- **1914**: El primer LI descrito fue el nitrato de trietilamonio:



Se aisló por destilación, ya que es líquido a la t.a.

Se describieron otros nitratos de alquilamonio líquidos a la t.a.

- **1960s**: John Yoke (Oregon State University):



- **1970s**: Jerry Atwood (Univ. de Alabama):



Forman compuestos de inclusión con algunas moléculas aromáticas:  
"clatratos líquidos".

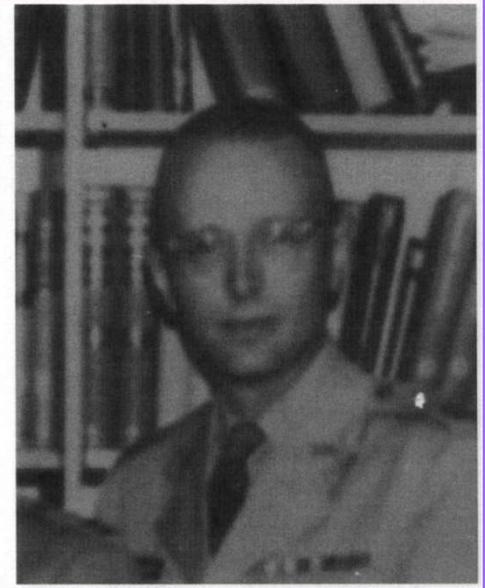
## 2. Reacciones en líquidos iónicos

### Datos históricos

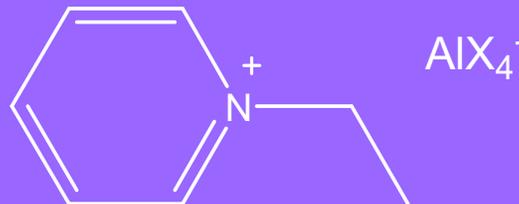
- **1963**: Lowell A. King (U.S. Air Force Academy) intentaba reemplazar el electrolito salino fundido de las pilas térmicas (LiCl/KCl).

Lo sustituyó por mezclas  $\text{NaCl}/\text{AlCl}_3$  (contienen  $[\text{AlCl}_4]^-$ ,  $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$  o  $[\text{Al}_3\text{Cl}_{10}]^-$ ).

**Figure 1.1:** Major (Dr.) Lowell A. King at the U.S. Air Force Academy in 1961. He was an early researcher in the development of low-temperature molten salts as battery electrolytes. At that time "low temperature" meant close to 100 °C, compared to many hundreds of degrees for conventional molten salts. His work led directly to the chloroaluminate ionic liquids.



- **1978**: Describieron las propiedades físicas y químicas de mezclas de  $\text{AlCl}_3$  y bromuros de 1-etilpiridinio:



## 2. Reacciones en líquidos iónicos

### Datos históricos

- **1982**: Charles Hussey y John S. Wilkes (U.S. Air Force Academy):

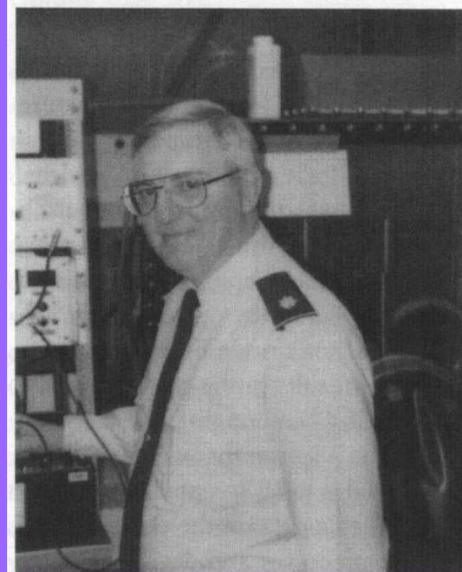


Mezclas de cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio con  $\text{AlCl}_3$  en diferentes proporciones.

Pero estas sales se hidrolizan fácilmente, por lo que debían prepararse y utilizarse en atmósferas inertes.



**Figure 1.2:** Captain (Dr.) John S. Wilkes at the U.S. Air Force Academy in 1979. This official photo was taken about when he started his research on ionic liquids, then called “room-temperature molten salts.”



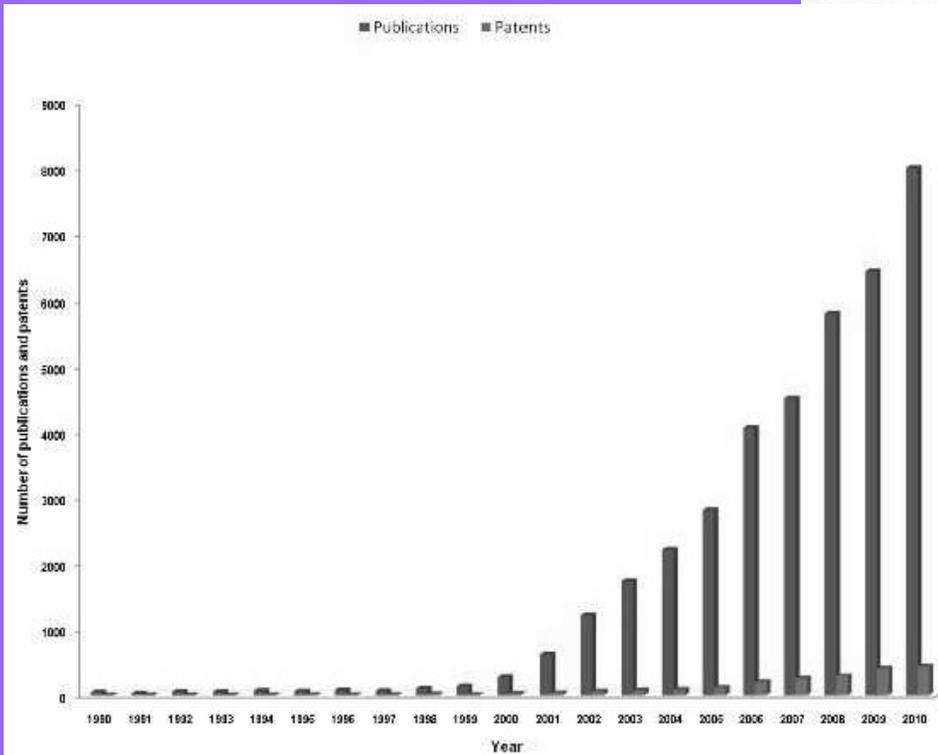
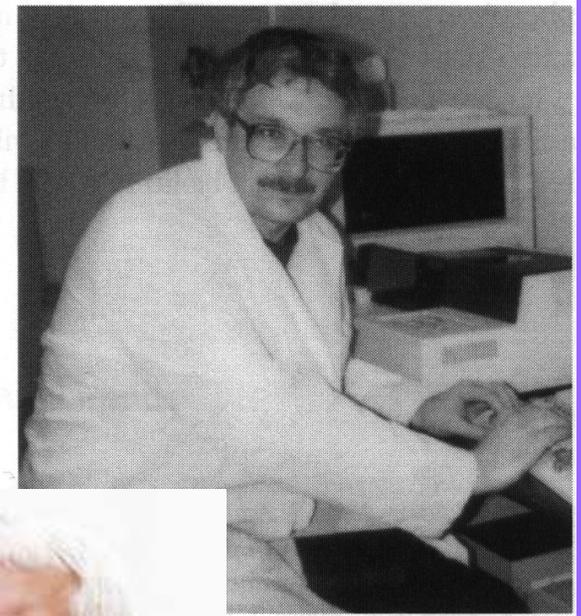
**Figure 1.3:** Prof. Charles Hussey of the University of Mississippi. The photo was taken in 1990 at the U.S. Air Force Academy while he was serving on an Air Force Reserve active duty assignment. Hussey and Wilkes collaborated in much of the early work on chloroaluminate ionic liquids.

## 2. Reacciones en líquidos iónicos

### Datos históricos

**-1990:** Michael Zaworotko (U.S. Air Force Academy) describió los primeros LIs estables frente a la hidrólisis con  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  o  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ .

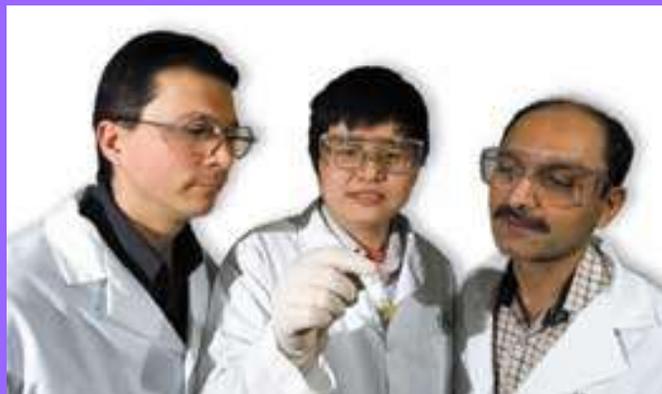
**Figure 1.4:** Dr. Michael Zaworotko from Saint Mary's University in Halifax, Nova Scotia. He was a visiting professor at the U.S. Air Force Academy in 1991, where he first prepared many of the water-stable ionic liquids popular today.



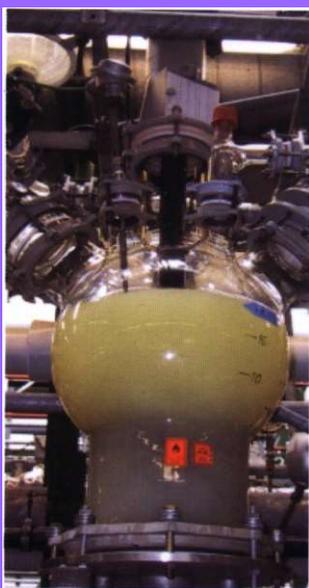
Artículos y patentes publicados sobre LIs

## 2. Reacciones en líquidos iónicos

- de sintetizarlos...



- a comprarlos:



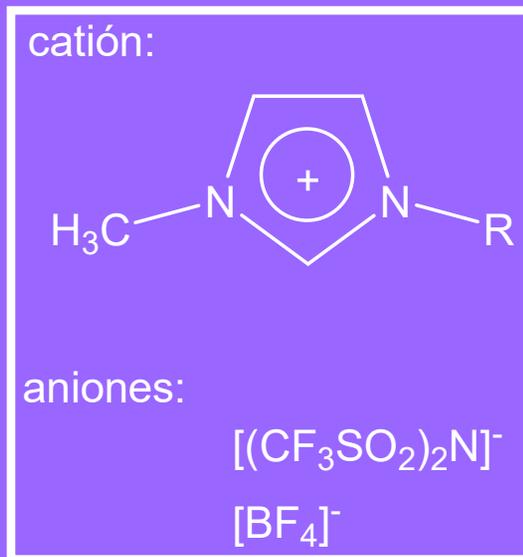
**Scheme 2.2-1:** Typical ions making up ionic liquids, ordered according to their rough price on an industrial scale.

Cheap	Expensive
<b>cations:</b>	
$[\text{HNR}_3]^+$ $[\text{HPR}_3]^+$	$[\text{NR}_4]^+$ $[\text{PR}_4]^+$ alkylmethylimidazolium- dialkylimidazolium- alkylpyridinium-
<b>anions:</b>	
$[\text{Cl}]^-$ $[\text{MeSO}_4]^-$ [acetate] $[\text{NO}_3]^-$	$[\text{AlCl}_4]^-$ $[\text{PF}_6]^-$ $[\text{BF}_4]^-$ $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ $[\text{SbF}_6]^-$

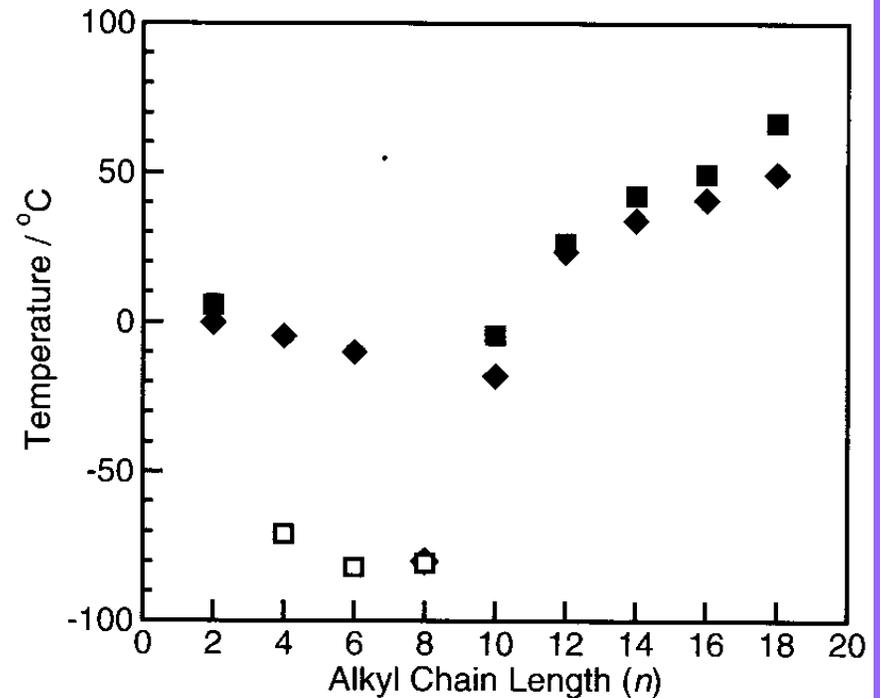
## 2. Reacciones en líquidos iónicos

### Propiedades físicas de los LIs

Puntos de fusión:



**Figure 3.1-4:** Changes in liquefaction points for 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and bis(triflyl)imide ionic liquids as a function of chain length, showing true melting points (solid fill) and glass transitions (open symbols).



Límite superior = descomposición térmica

La longitud de las cadenas afecta a

- los puntos de fusión
- la tendencia a formar vidrios o sólidos

## 2. Reacciones en líquidos iónicos

### Propiedades físicas de los LIs

#### Viscosidad

LIs (de 10 a 500 cP) > disolventes habituales  
(agua = 0,890; etilenglicol = 16,1 cP)

#### Densidad

LIs  $\approx$  disolventes habituales  
(1,12 g cm<sup>-3</sup> para [(n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>N][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]  
2,46 g cm<sup>-3</sup> para [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>S]Br/AlBr<sub>3</sub>)

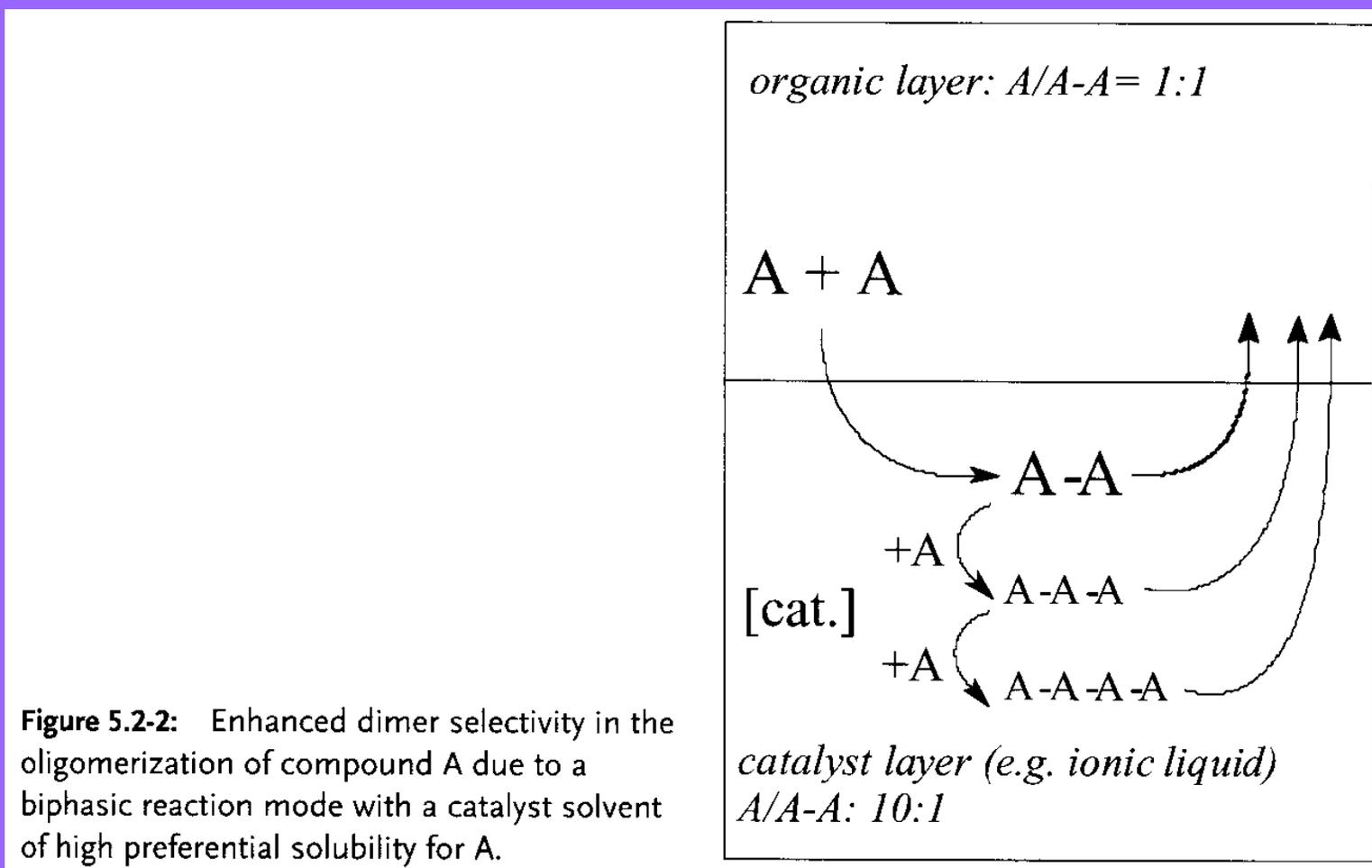
#### Polaridad

LIs  $\approx$  - alcoholes de cadenas cortas  
- otros disolventes polares apróticos (DMSO, DMF)

## 2. Reacciones en líquidos iónicos

### *Síntesis orgánica catalizada por complejos metálicos*

Un sistema bifásico líquido-LI permite separar el catalizador de los productos, simplemente por decantación:

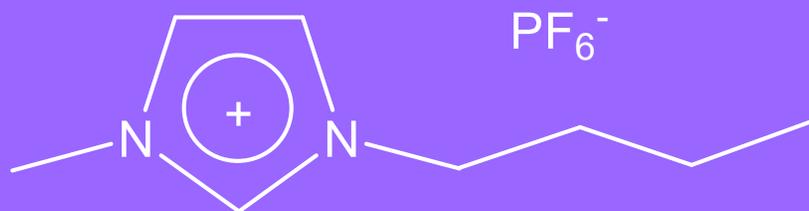


**Figure 5.2-2:** Enhanced dimer selectivity in the oligomerization of compound A due to a biphasic reaction mode with a catalyst solvent of high preferential solubility for A.

## 2. Reacciones en líquidos iónicos

### *Síntesis orgánica con LIs*

Algunos LIs estables en agua, como [BMIM][PF<sub>6</sub>], pueden formar disoluciones trifásicas con alcanos y agua.



- 1) La reacción se puede llevar a cabo en el LI
- 2) Los productos y subproductos se pueden separar por extracción con el disolvente apropiado.

**Ventaja:** El LI y el catalizador se pueden reciclar y reutilizar después de extraer el producto.

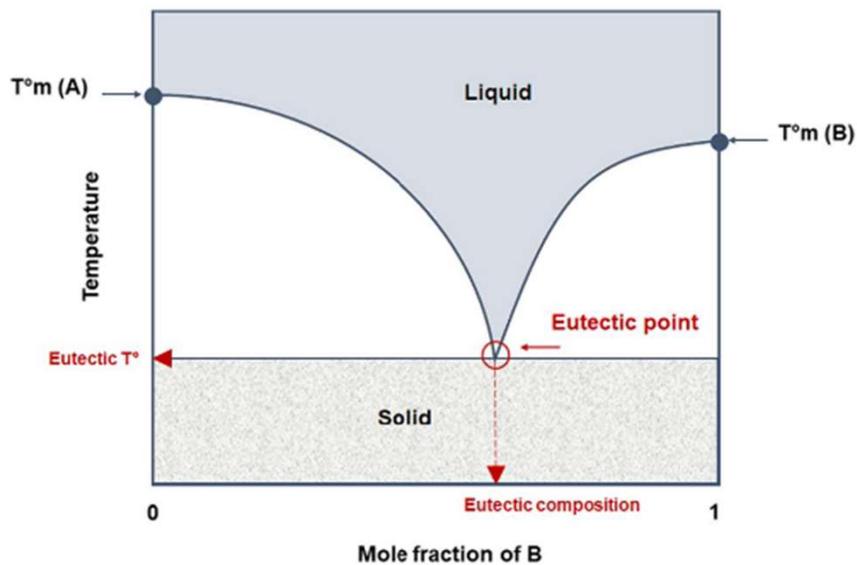


## 2. Reacciones en líquidos iónicos

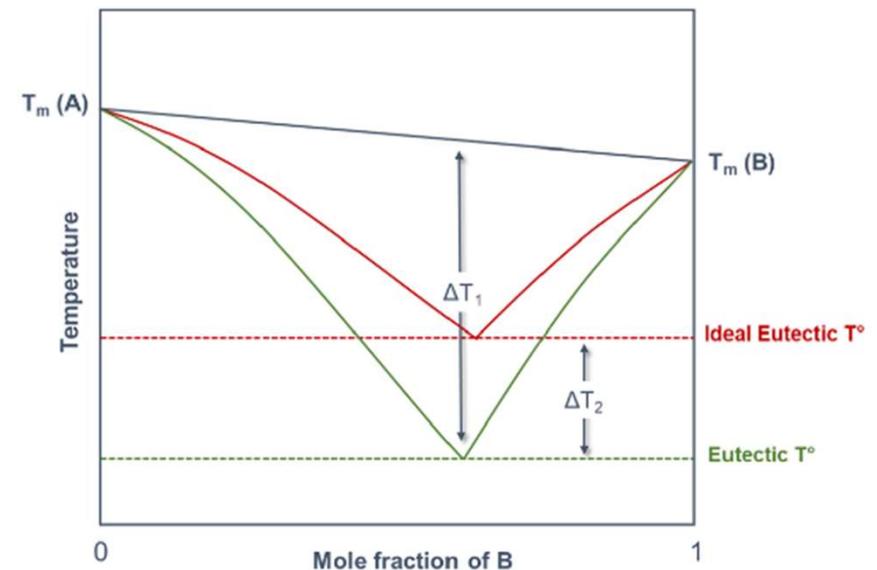
### Disolventes Eutécticos Profundos

Subclase de Líquidos Iónicos, consistente en mezclas de ácidos y bases que a una composición **eutéctica** presentan un punto de fusión anormalmente bajo. Las especies interactúan entre sí mediante enlaces de hidrógeno.

Sin embargo, son significativamente **menos tóxicos, más biodegradables y más baratos de preparar que los LIs.**



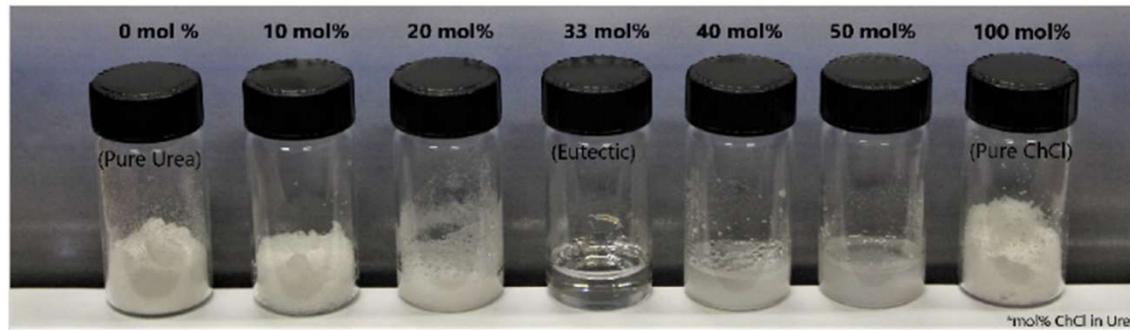
**Fig. 4** General solid–liquid phase diagram of a binary mixture.  $T_m(A)$  and  $T_m(B)$  represent the melting temperatures of compounds A and B, respectively. The eutectic point represents the composition and the minimum melting temperature at which the melting curves of both compounds meet



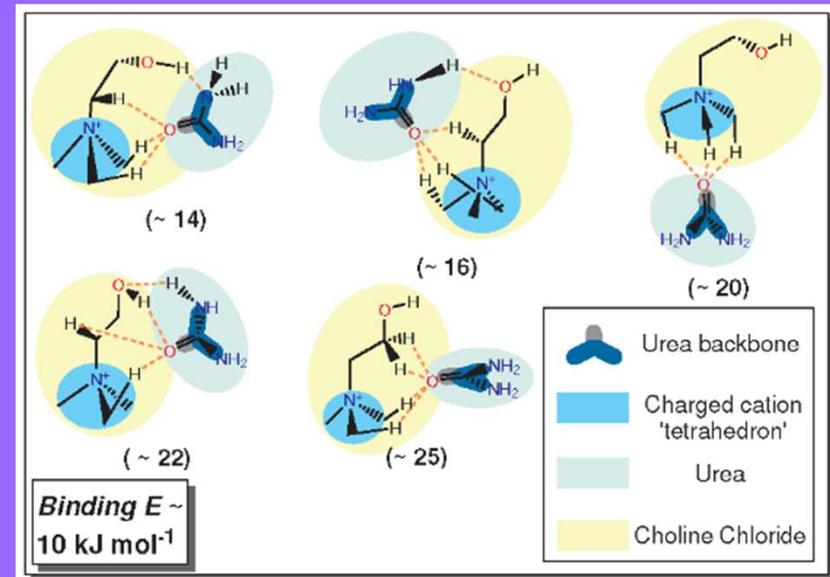
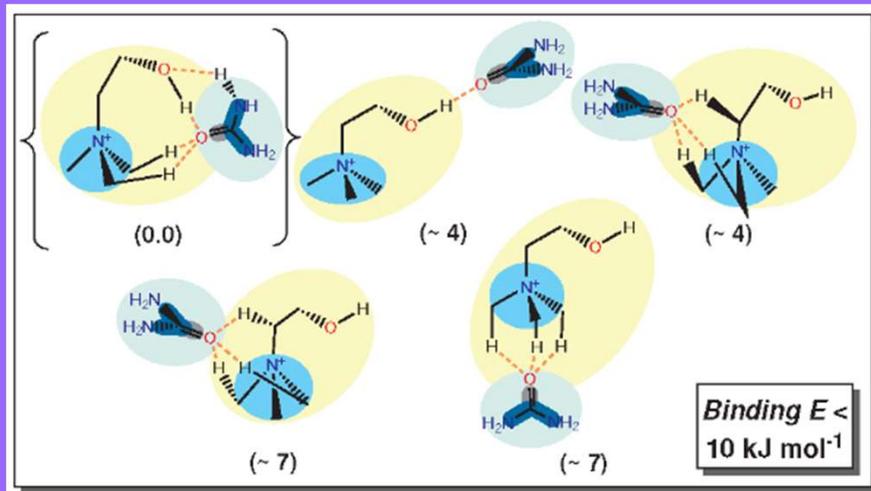
**Fig. 5** Solid–liquid phase diagram representing a simple ideal eutectic mixture (red line) and a deep eutectic mixture (green line).  $\Delta T$  stands for the considered freezing point depression (Adapted from Martins et al. 2019)

## 2. Reacciones en líquidos iónicos

### Disolventes Eutécticos Profundos



**Figure 1.** Choline chloride + urea mixtures at 303 K (mol % ChCl, left to right –0, 10, 20, 33 ( $\chi_{eut}$ ), 40, 50, 100). The lowest observed melting point for this binary mixture occurs at a 1:2 ratio and has a melting point of 12 °C, making it a liquid at room temperature. The ratio this occurs at is defined as the *eutectic composition* ( $\chi_{eut}$ ).



## Nuevos medios de reacción:

### DISOLVENTES POCO HABITUALES

#### 1. Fluidos supercríticos (FSCs)



Fases de una mezcla SC.

#### 2. Líquidos iónicos (LIs)



LI catalíticamente activo.

### MÉTODOS DE ACTIVACIÓN ALTERNATIVOS

#### 3. Mecanoquímica (sin disolventes)

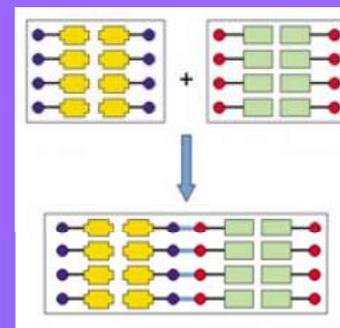


Diagrama de reacción entre dos sólidos moleculares.

#### 4. Microondas (MW)



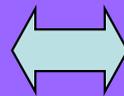
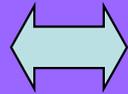
Aparato diseñado para síntesis con MW.

#### 5. Sonoquímica

Publicidad de "La Mer", crema facial de lujo obtenida por sonoquímica

### 3. Mecanoquímica (reacciones sin disolventes)

"No coopora nisi fluida" Aristóteles (S. IV a.C.)



### 3. Mecanoquímica (reacciones sin disolventes)

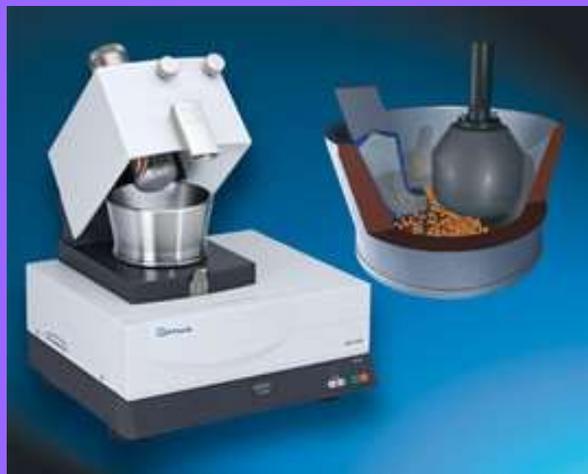


### 3. Mecanoquímica (reacciones sin disolventes)

#### *Aspectos prácticos*



Mortero



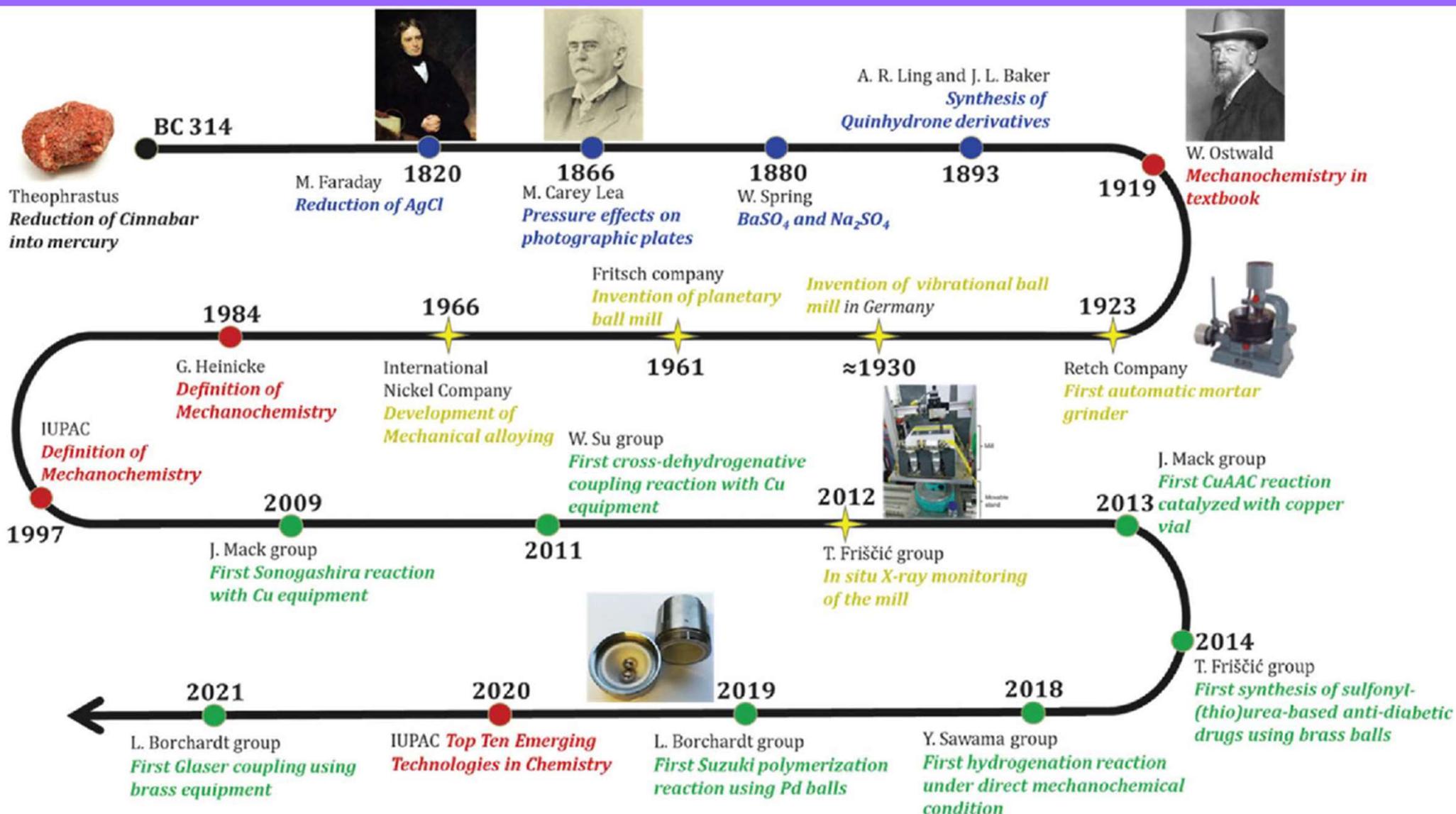
Molinillo de mortero



Molino de bolas

### 3. Mecanoquímica (reacciones sin disolventes)

#### Datos históricos



### 3. Mecanoquímica (reacciones sin disolventes)

#### Teoría

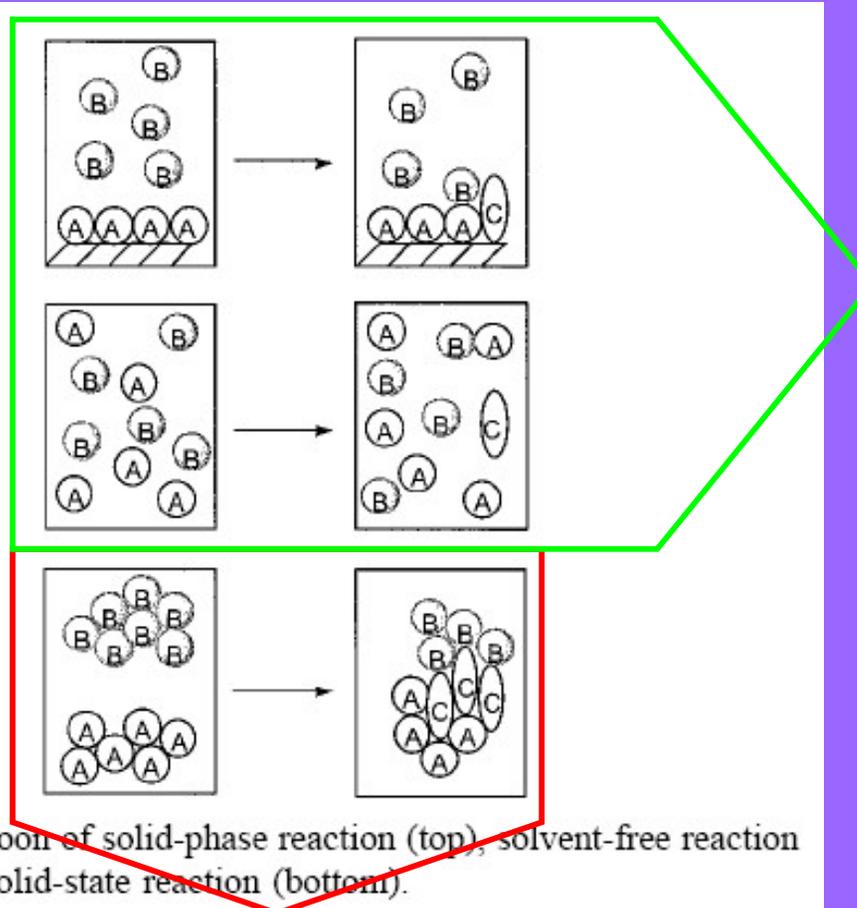


Figure 1. Cartoon of solid-phase reaction (top), solvent-free reaction (middle), and solid-state reaction (bottom).

#### Química molecular:

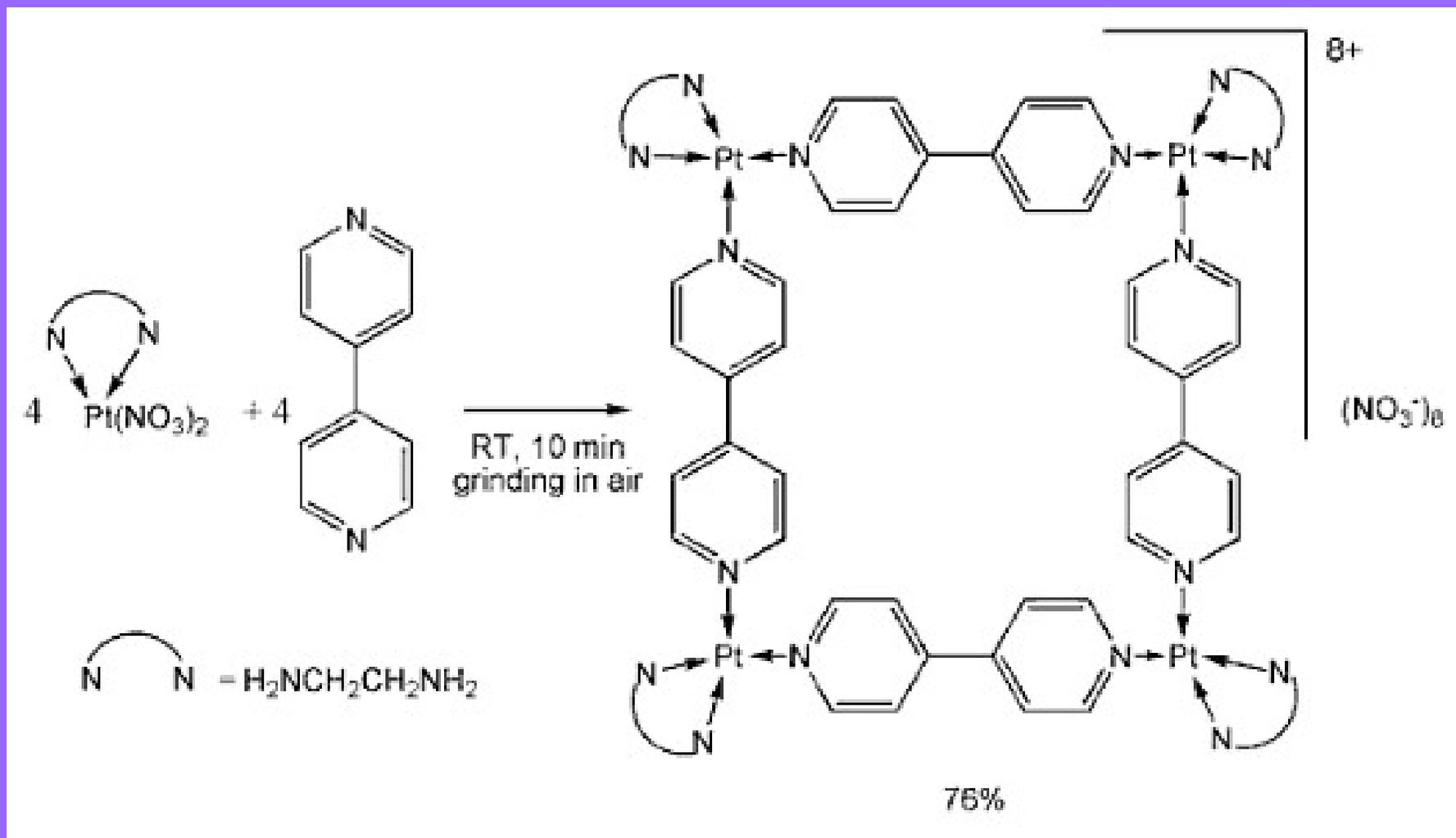
Cuando las partículas se ponen en contacto y se muelen juntas, la mezcla inicialmente seca da lugar a una "pasta flexible" y en ocasiones a un "líquido fluido".

Química del estado sólido

# 1. Mecanoquímica (reacciones sin disolventes)

Química macromolecular:

Reacciones de “autoensamblaje”:



En  $\text{H}_2\text{O}$ : 100 °C, 4 semanas

## Nuevos medios de reacción:

### DISOLVENTES POCO HABITUALES

1. Fluidos supercríticos (FSCs)



Fases de una mezcla SC.

2. Líquidos iónicos (LIs)



LI catalíticamente activo.

### MÉTODOS DE ACTIVACIÓN ALTERNATIVOS

3. Mecanoquímica (sin disolventes)

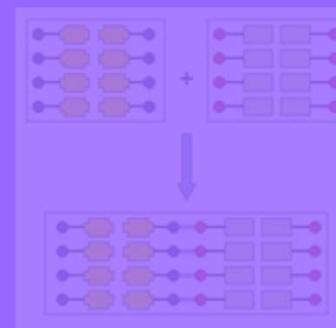


Diagrama de reacción entre dos sólidos moleculares.

4. Microondas (MW)



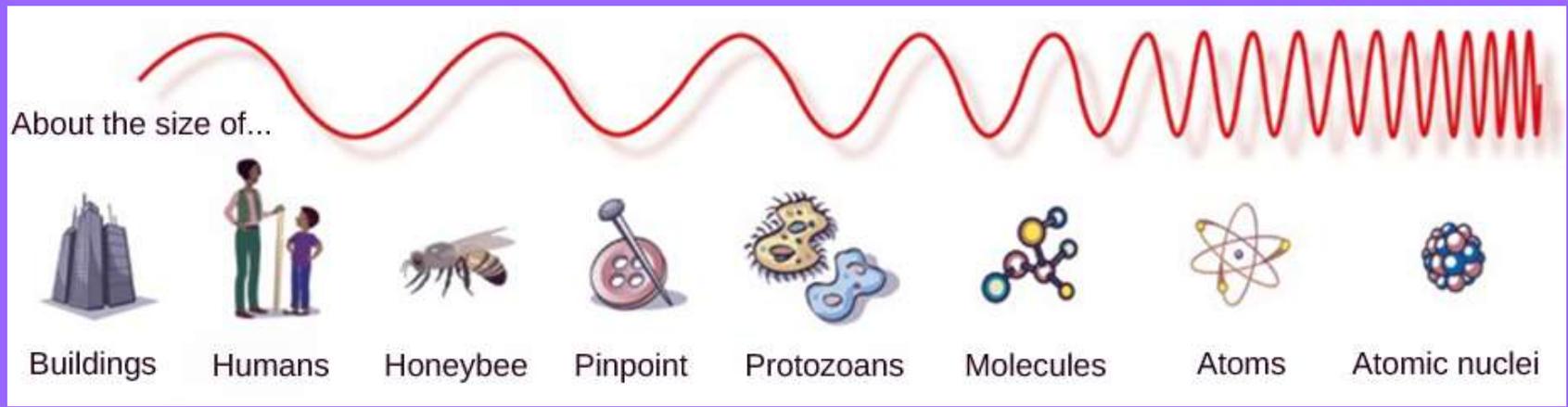
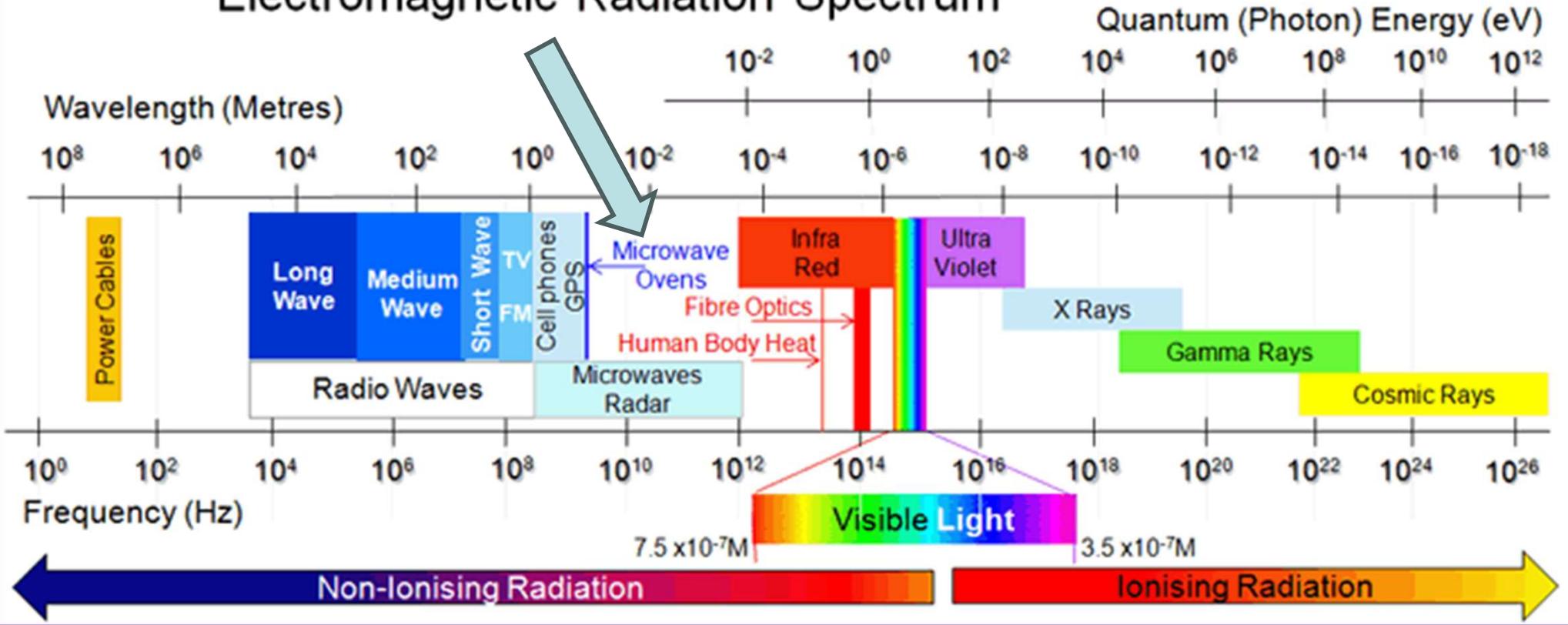
Aparato diseñado para síntesis con MW.

5. Sonoquímica

Publicidad de "La Mer", crema facial de lujo obtenida por sonoquímica

# 4. Reacciones con microondas

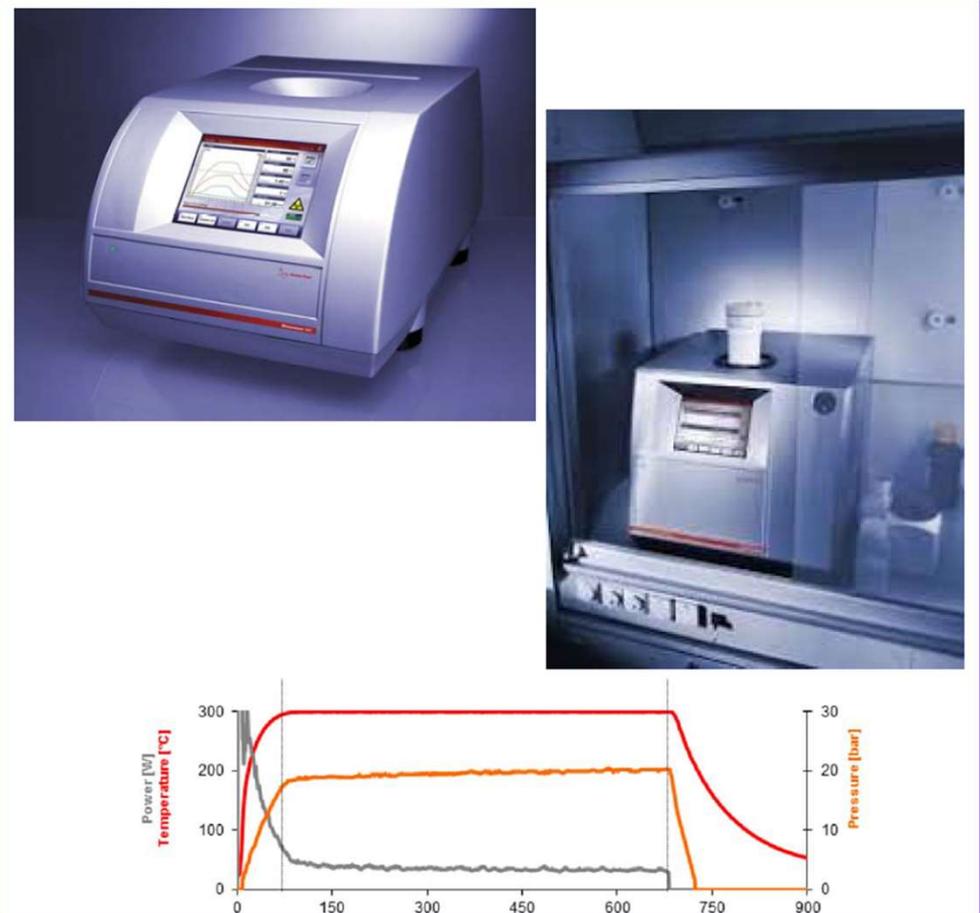
## Electromagnetic Radiation Spectrum



## 4. Reacciones con microondas

El microondas (MW) es una alternativa al calentamiento convencional:

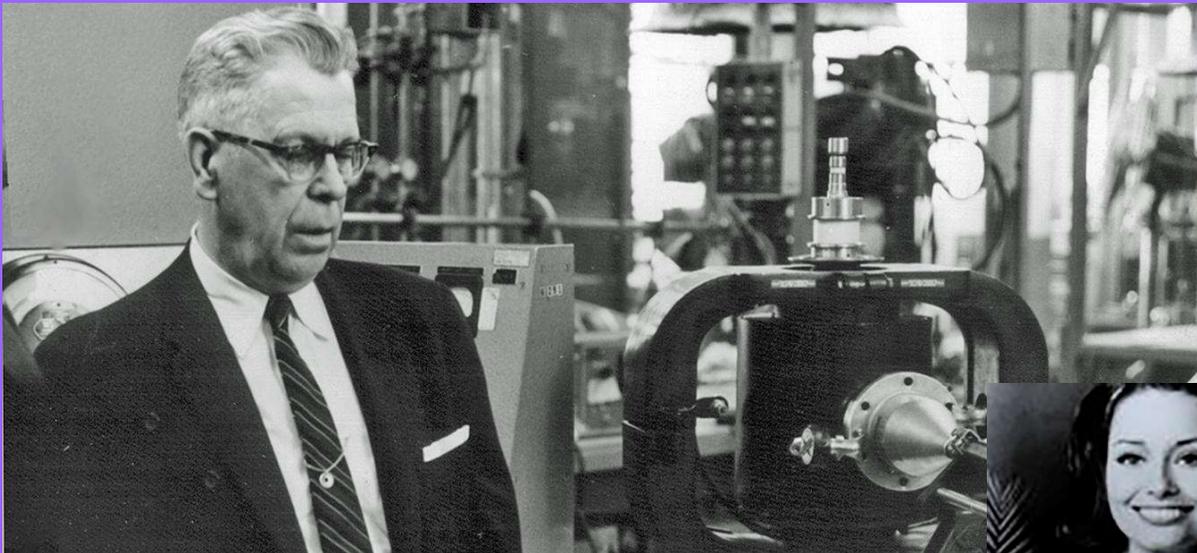
- Reacciones más rápidas
- Mejores rendimientos
- Procesos más limpios
- Transformaciones imposibles por métodos convencionales



## 4. Reacciones con microondas

### *Datos históricos*

- 1939-45: La 2ª Guerra Mundial estimula el desarrollo de la tecnología MW, cuando se diseña el “magnetron” para fijar las frecuencias de los RADARES.
- 1945: Percy LeBaron Spencer, de Raytheon Co. observa cómo se funde un caramelo en el bolsillo de su bata debido a la radiación MW.



- 1954: Raytheon Co comercializa en EEUU el primer horno de MW para cocina.

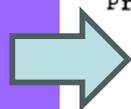


## 4. Reacciones con microondas

### Datos históricos

- 1950s: El MW se comienza a usar para diversos usos industriales (eliminar azufre del carbón, vulcanización del caucho, procesos de secado,...).
- 1986: Se describe la primera reacción química asistida por MW. Estos estudios se llevaban a cabo en aparatos domésticos de MW (problemas de seguridad, corrosión, control de temperaturas y presiones,...)
- 2000s: se comienzan a comercializar aparatos de MW diseñados para síntesis en el laboratorio, que solucionan esos problemas.

Tetrahedron Letters, Vol.27, No.3, pp 279-282, 1986 0040-4039/86 \$3.00 + .00  
Printed in Great Britain ©1986 Pergamon Press Ltd.



#### THE USE OF MICROWAVE OVENS FOR RAPID ORGANIC SYNTHESIS

Richard Gedye\*, Frank Smith\*, Kenneth Westaway\*, Humera Ali, Lorraine Baldisera,  
Lena Laberge and John Rousell.

Chemistry Department, Laurentian University, Sudbury, Ontario, Canada. P3E 2C6.

Four different types of organic reactions have been studied and seven different organic compounds have been prepared, under pressure in a microwave oven. Considerable rate increases have been observed.

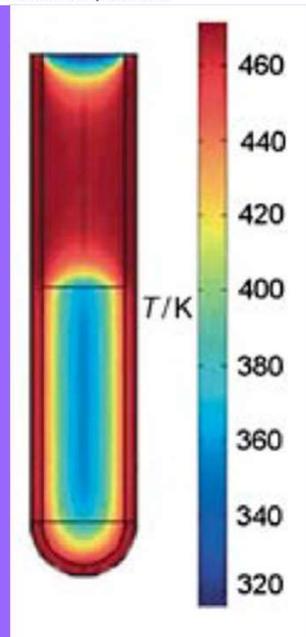
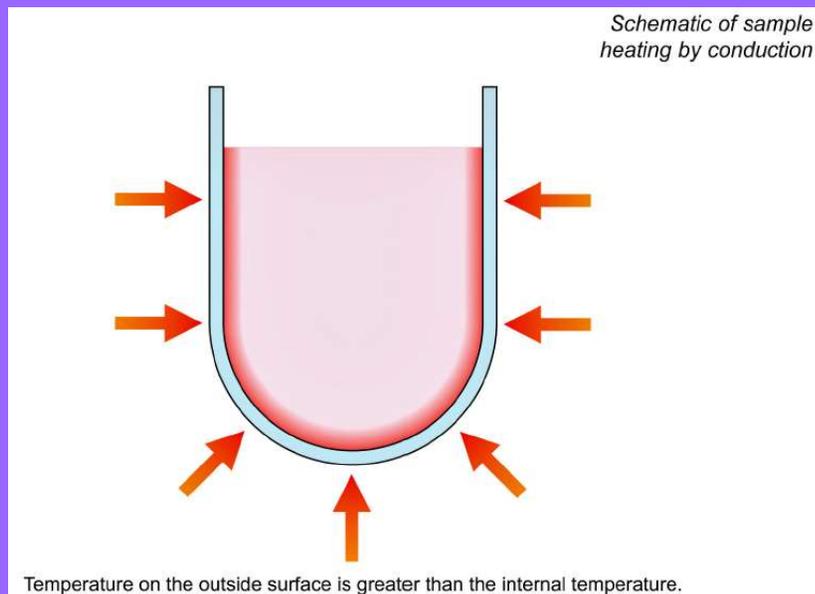
Microwave ovens have been used in chemical laboratories for moisture analysis<sup>1</sup> and wet ashing procedures of biological and geological materials<sup>2-7</sup> for a number of years. Very recently the rapid heating capability of the microwave oven has been exploited to heat mixtures of ore samples and acid in sealed vessels, leading to considerable savings in dissolution times<sup>8-10</sup>. The applications of microwave technology to the catalytic hydrogenation of alkenes<sup>11</sup>, the hydrocracking of bitumen from tar sands<sup>12</sup> and the degradation of polychlorinated hydrocarbons<sup>13</sup> are all currently under intensive investigation. However, there have not yet been any reports concerning the utilisation of microwave ovens in the routine chemical syntheses regularly undertaken in chemical research laboratories.

We report here the results of several experiments in which organic reactions have been carried out in sealed Teflon vessels heated by a microwave oven. The high temperatures and pressures so readily obtained in the reaction vessels have led to remarkable rate enhancements and dramatic savings in reaction times.

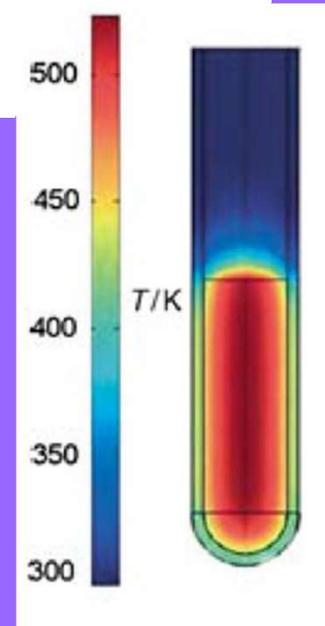
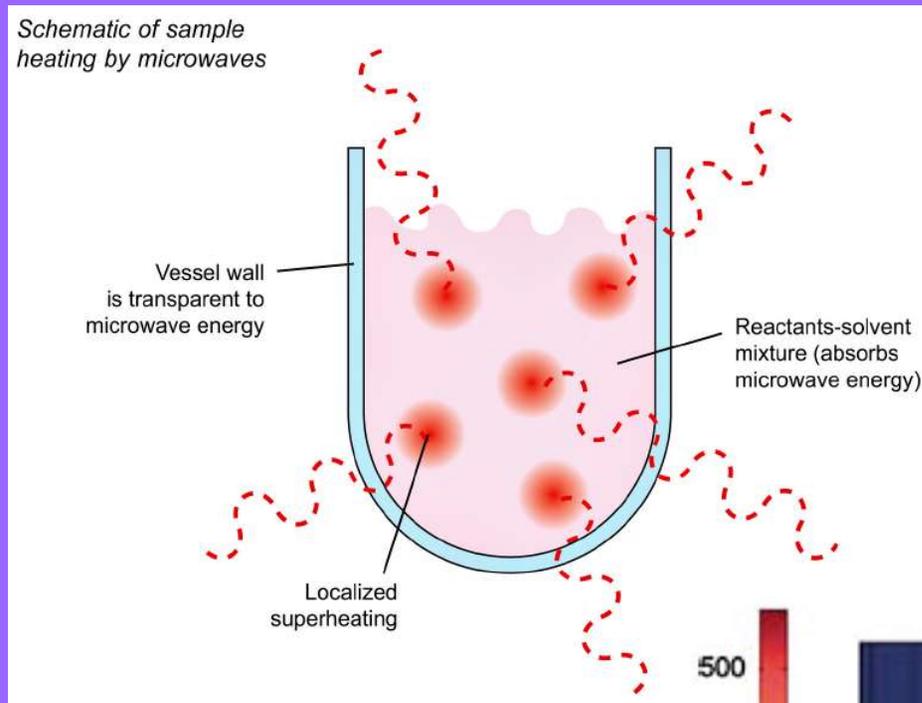
## 4. Reacciones con microondas

### Teoría

#### Conducción térmica tradicional



#### Transferencia de calor por MW

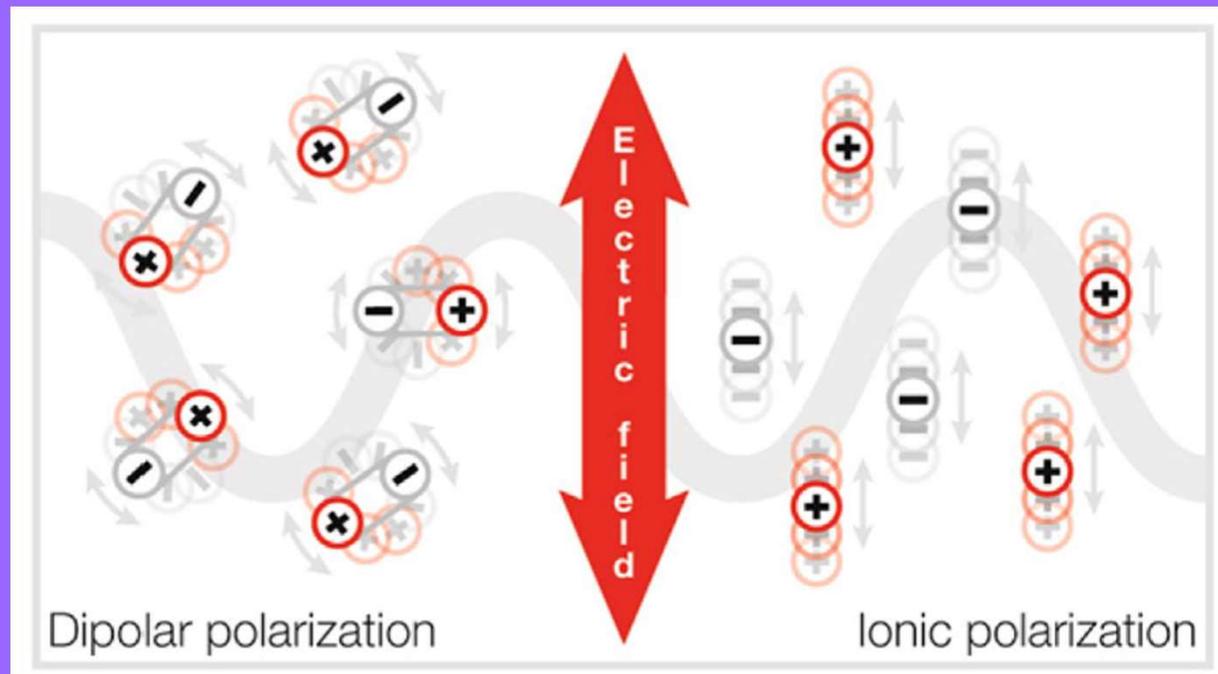


## 4. Reacciones con microondas

### Teoría

**Mecanismos** por los que se transfiere energía desde el MW a la muestra:

- Rotación dipolar:** el dipolo se intenta alinear con el campo eléctrico oscilante y la molécula rota. Este movimiento genera “fricción” y se produce calor. La eficiencia depende del momento dipolar de la especie química.
- Conducción iónica:** si en el medio hay iones, estos también oscilan por efecto del campo eléctrico. Se incrementa la frecuencia de colisiones entre ellos y con otras moléculas neutras.



## 4. Reacciones con microondas

### Teoría

¿Por qué la radiación MW acelera la reacción?

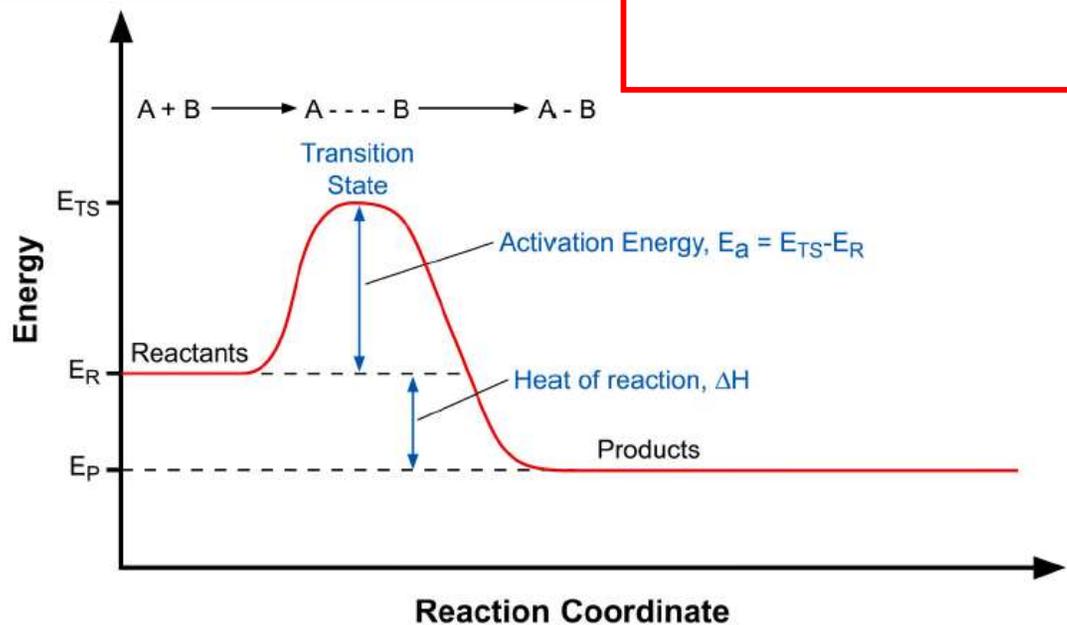
$$\text{reaction: } 0.03 \text{ g} \times \frac{\text{mol}}{300 \text{ g}} \times \frac{50000 \text{ cal}}{\text{mol}} = 5 \text{ cal}$$

product      molecular weight      activation energy

$$\text{radiation: } 300 \text{ W} = \frac{300 \text{ J}}{\text{sec}} \times \frac{0.239 \text{ cal}}{\text{J}} = 72 \text{ cal/sec}$$

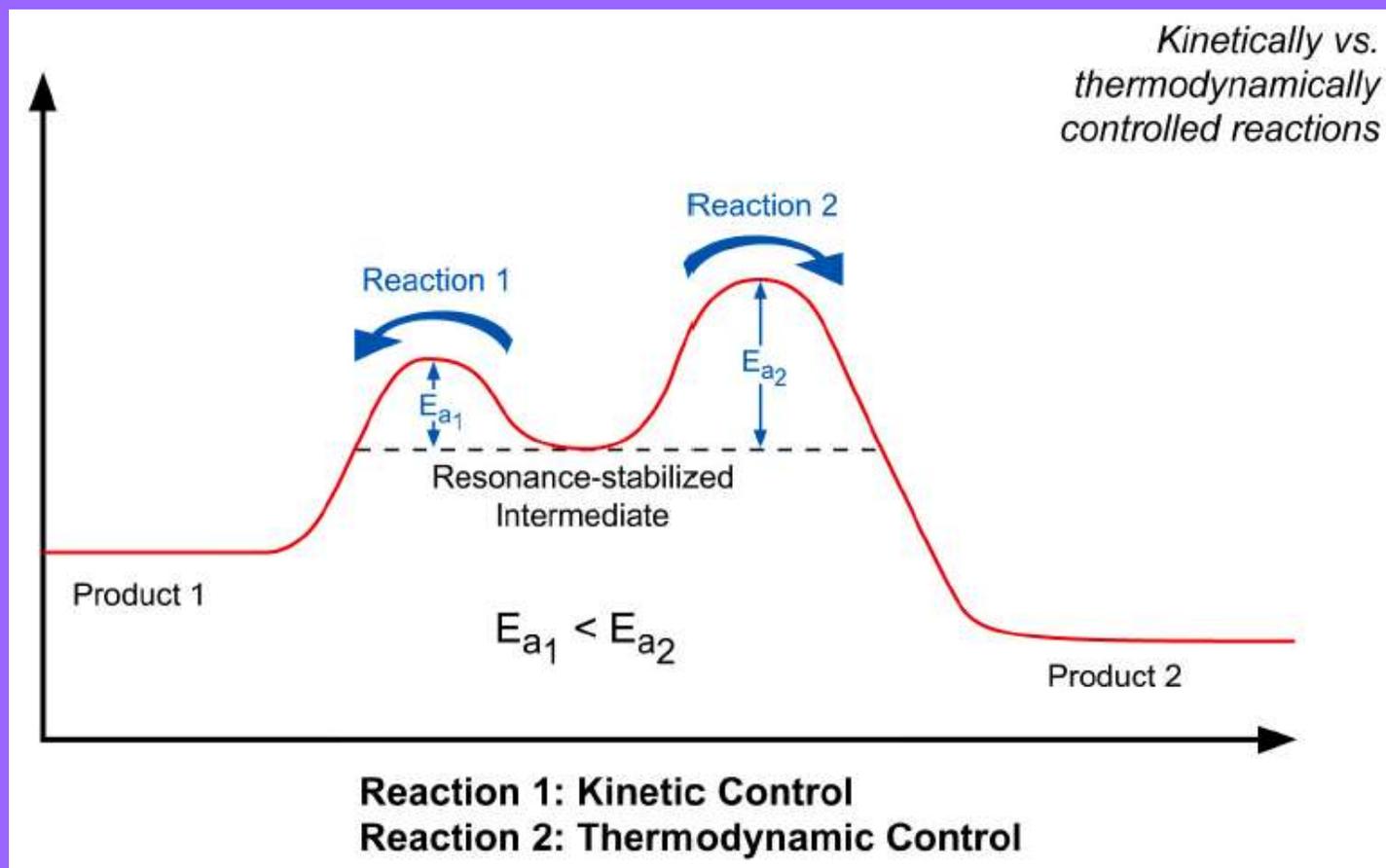
microwave energy

conversion factor



## 4. Reacciones con microondas

### Teoría Cinética vs. Termodinámica



En las reacciones con MW se produce una transferencia energética a los reactivos tan intensa que les permite sobrepasar fácilmente la energía de activación del proceso, lo que facilita la formación del producto termodinámico.

## 4. Reacciones con microondas

### *Aspectos prácticos*

#### 1. Presión y Temperatura

Los viales presurizados permiten el calentamiento a temperaturas superiores a los puntos de ebullición.

Ej.:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (b.p. = 40 °C)  
puede calentarse hasta 180 °C.

Tamaño pequeño.



## 4. Reacciones con microondas

### *Aspectos prácticos*

#### 2. Disolvente

##### a) Reacciones sin disolvente:

No se necesita disolvente si los reactivos son líquidos a la temperatura elegida.

##### b) Reacciones en disolución:

La polaridad del disolvente es un factor crucial:

- Se necesita un disolvente polar si alguno de los reactivos es poco polar o apolar.
- Los disolventes apolares generalmente no favorecen el calentamiento de la reacción ya que actúan como “sumideros de calor”.

## Nuevos medios de reacción:

### DISOLVENTES POCO HABITUALES

#### 1. Fluidos supercríticos (FSCs)



Fases de una mezcla SC.

#### 2. Líquidos iónicos (LIs)



LI catalíticamente activo.

### MÉTODOS DE ACTIVACIÓN ALTERNATIVOS

#### 3. Mecanoquímica (sin disolventes)

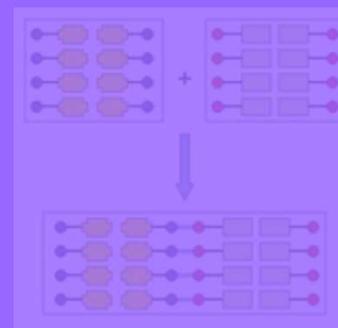


Diagrama de reacción entre dos sólidos moleculares.

#### 4. Microondas (MW)



Aparato diseñado para síntesis con MW.

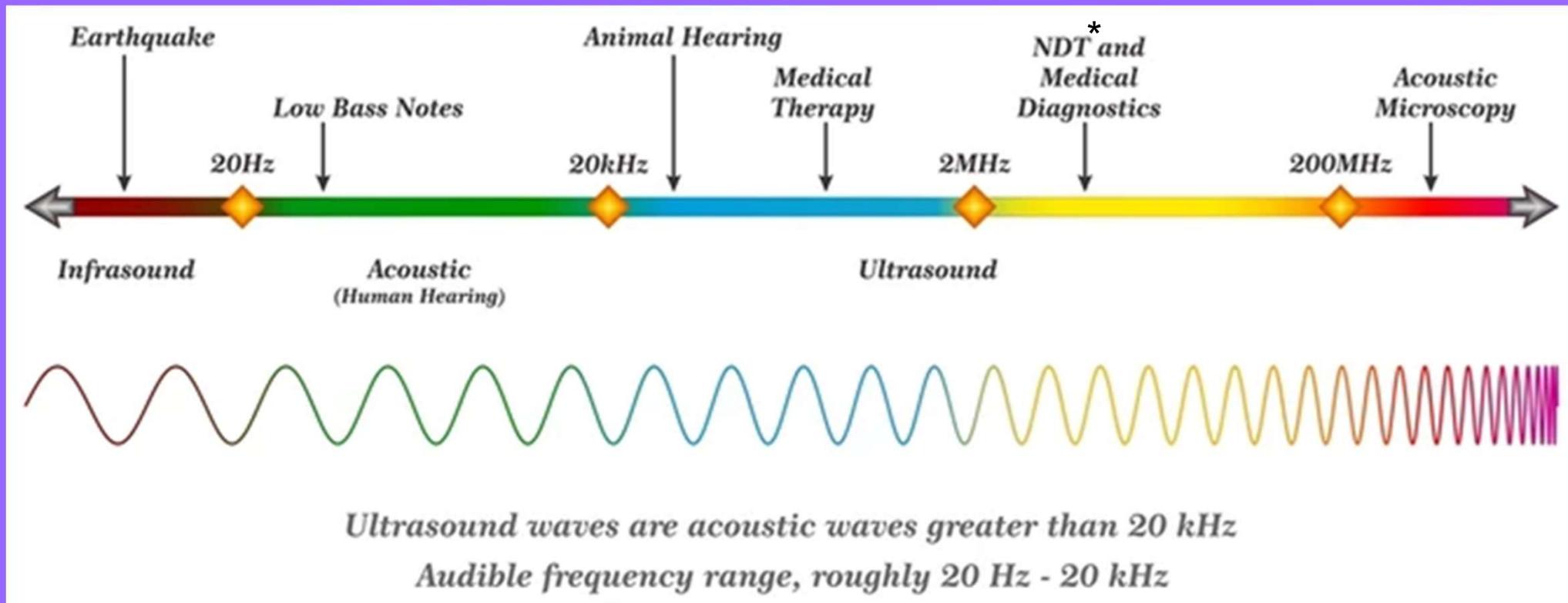


#### 5. Sonoquímica

Publicidad de "La Mer", crema facial de lujo obtenida por sonoquímica

## 5. Sonoquímica: activación por ultrasonidos

Los ultrasonidos son ondas sonoras con frecuencias mayores que el límite superior de la audición humana ( $> 20 \text{ kHz}$ ).



\* NonDestructive Testing

## 5. Sonoquímica: activación por ultrasonidos

Los ultrasonidos tienen muchas aplicaciones tecnológicas, como en:

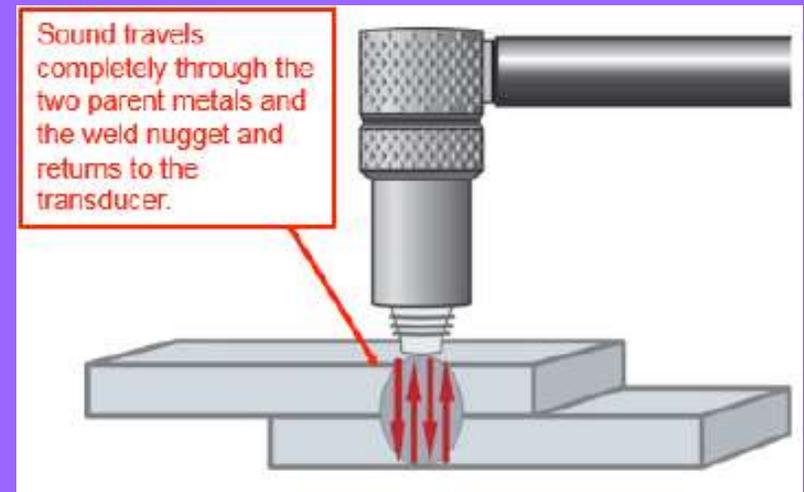
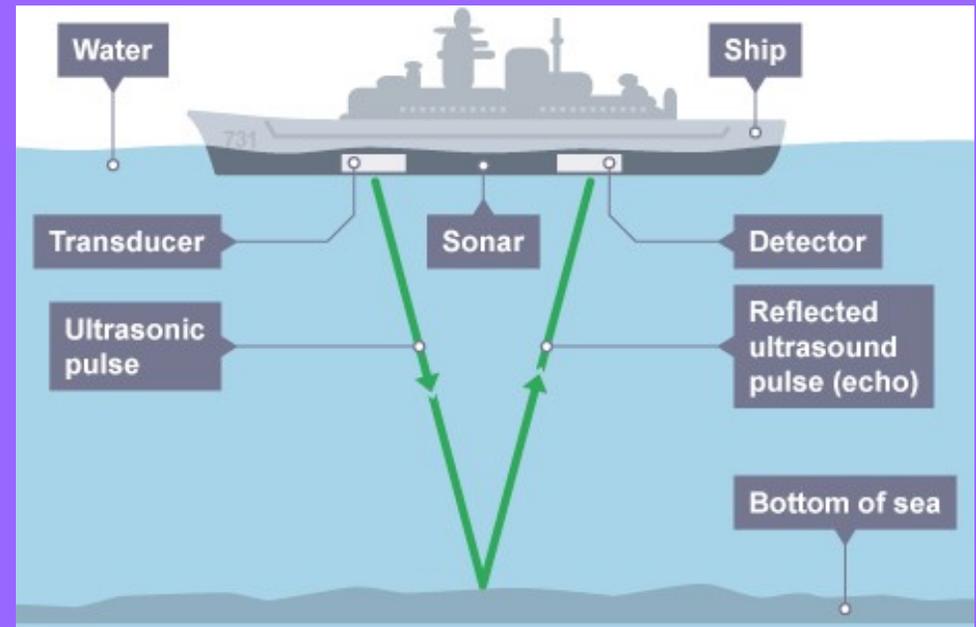
- **sónars** (medidores de alcance)

- medicina (**ecografías**)



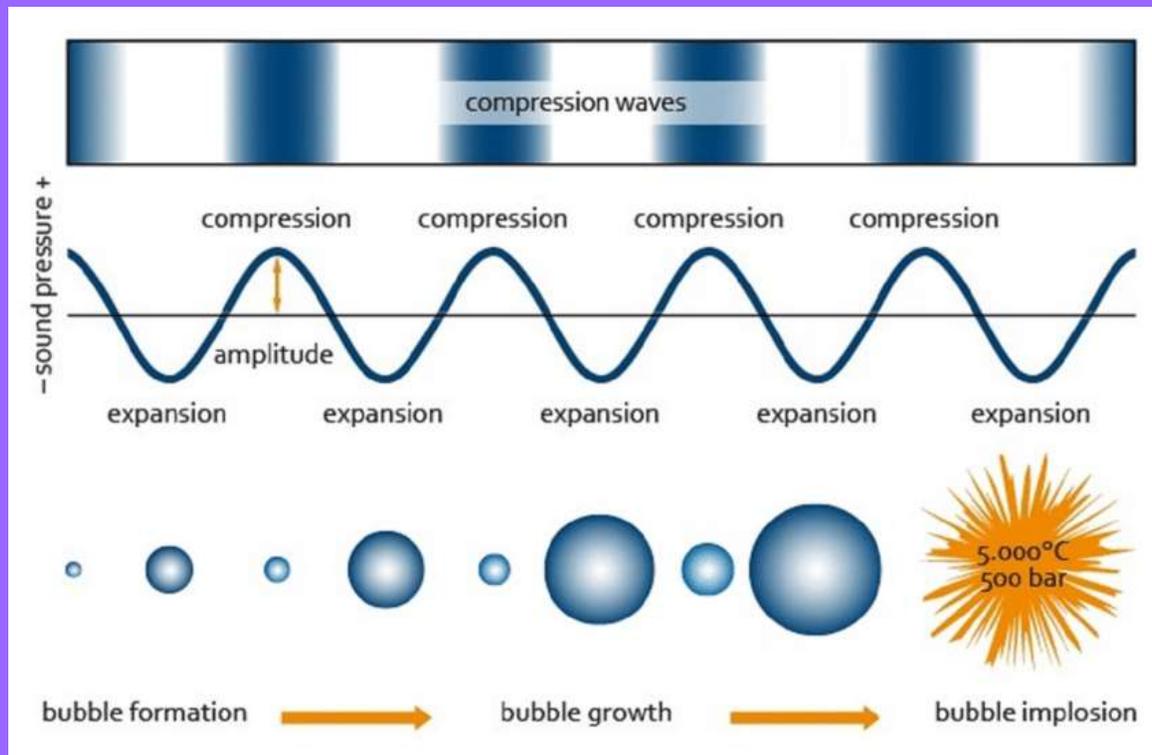
- **procesado de materiales** (humidificación, soldaduras, limpieza, etc)

- activación de reacciones (**sonoquímica**).



## 5. Sonoquímica: activación por ultrasonidos

**Sonoquímica:** Las longitudes de onda de propagación de los ultrasonidos no afectan a la vibración de las moléculas, pero provocan fenómenos de **cavitación** (formación, crecimiento e implosión o colapso de burbujas en un líquido).

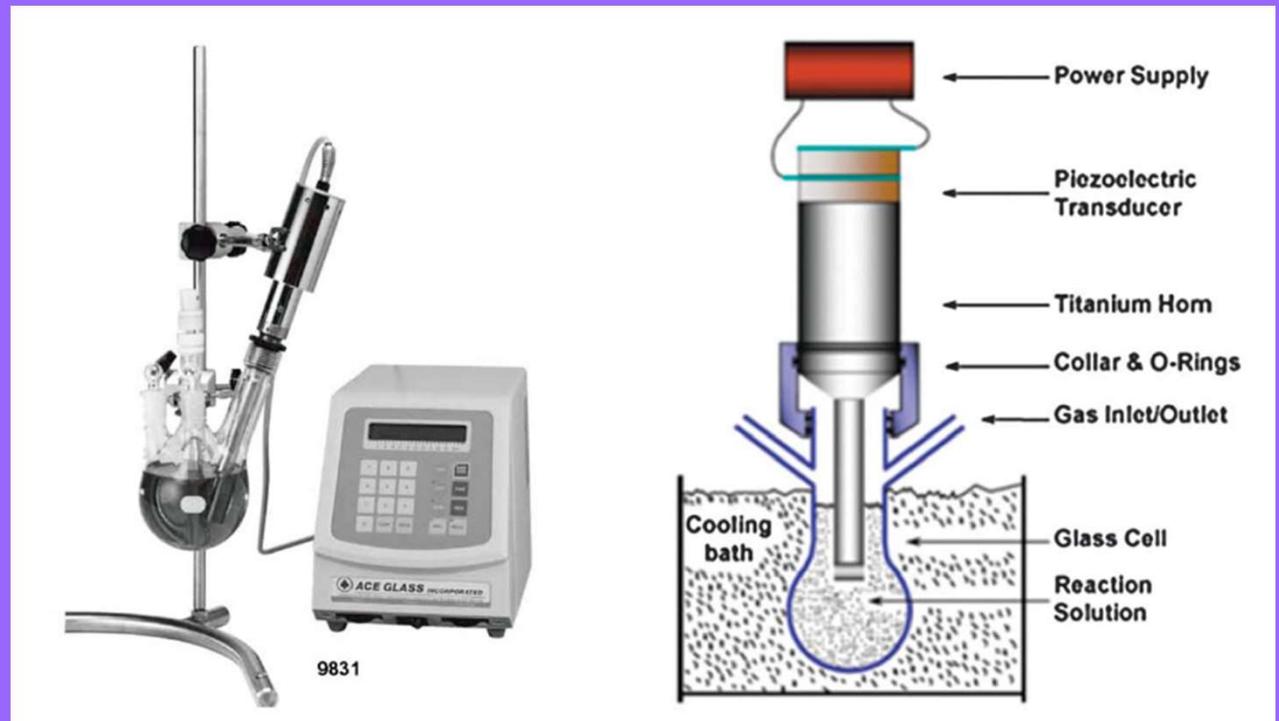


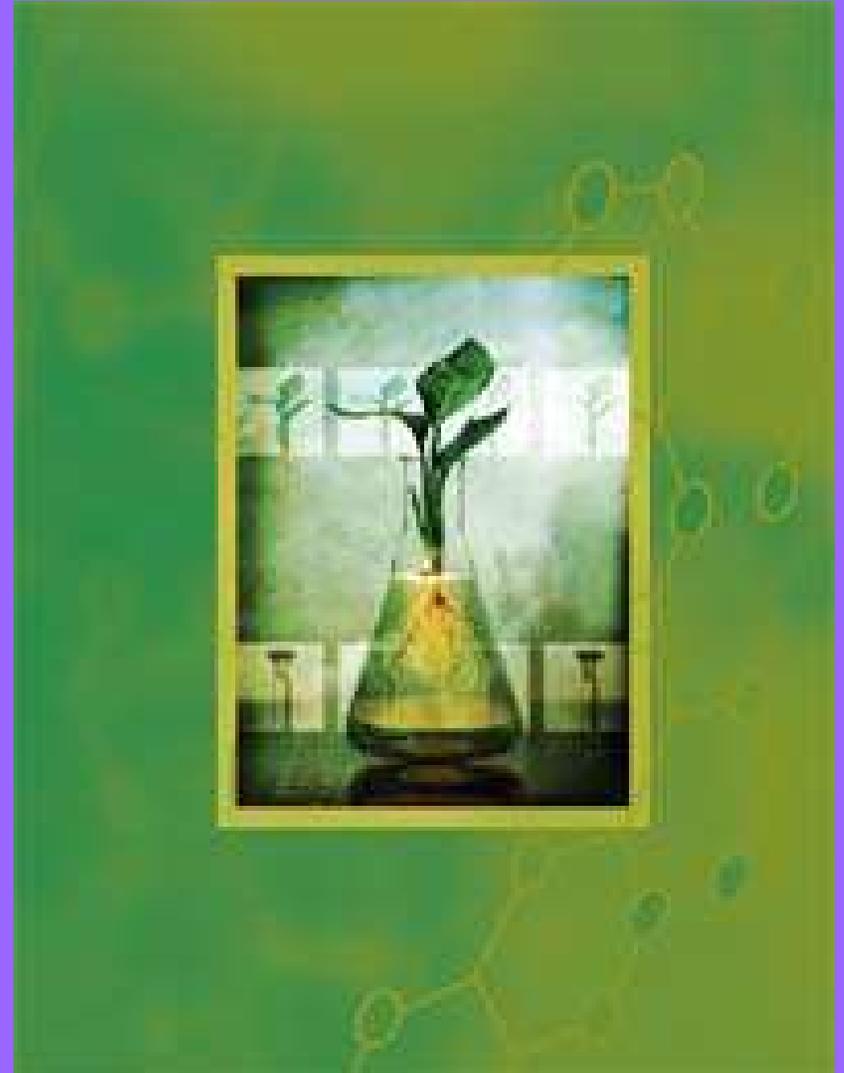
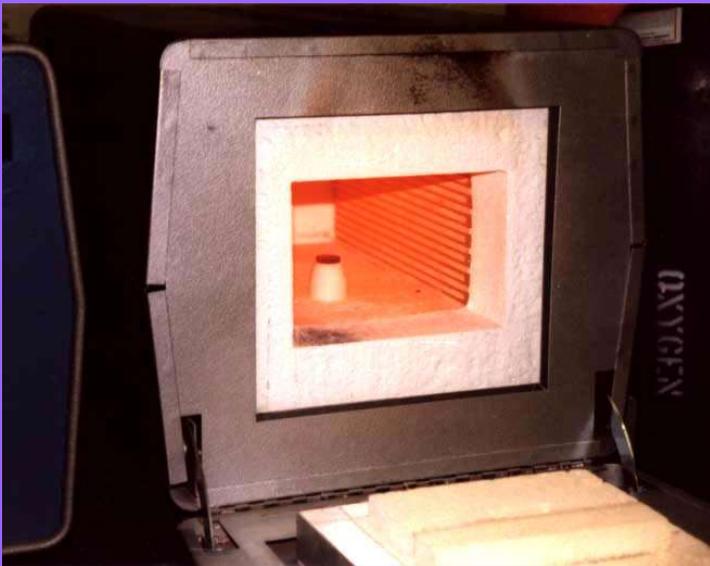
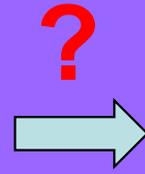
El colapso de las burbujas genera altas temperaturas (1500 - 5000 °C) y presiones locales (hasta 500 atm) en regiones microscópicas del líquido. Se aplica una gran cantidad de energía termal en un período de tiempo muy corto a las moléculas circundantes, activándolas.

## 5. Sonoquímica: activación por ultrasonidos

### Ventajas:

- Se generan especies de alta energía sin necesidad de pirolizar la muestra.
- Las condiciones de reacción son similares a las de un autoclave.
- Permite hacer reacciones a baja temperatura, preservando así especies sensibles térmicamente, lo que puede mejorar la selectividad de las reacciones.
- Las cinéticas normalmente se ven mejoradas, así como los rendimientos.
- El equipamiento no es excesivamente costoso.

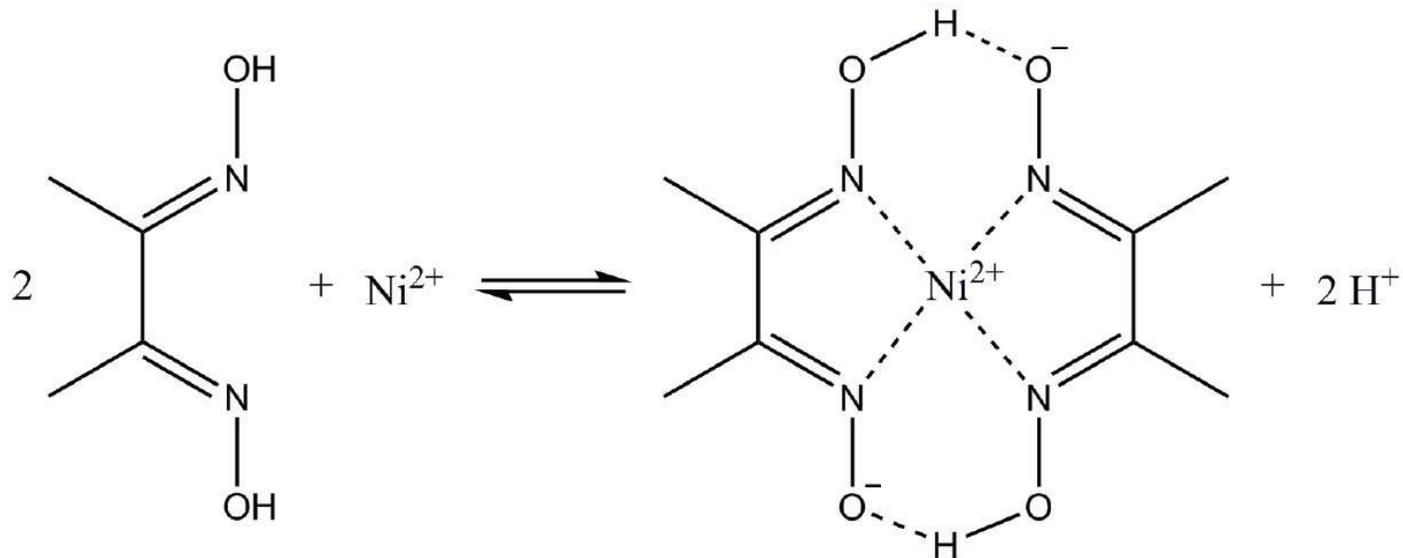




## PRÁCTICA DE LABORATORIO

### Síntesis de (dimetilgloximato)níquel(II)

- por la vía tradicional (H<sub>2</sub>O/EtOH, 75 °C, 30 min + filtrado y lavados)
- mecanoquímicamente (sin disolventes, temp. amb., 20 min)



Inicio > Miniolimpiada Química

## Miniolimpiada Química

# Miniolimpiada Química

[El Concurso](#)[Reglamento](#)[Temario](#)[Inscripción](#)[Medallero](#)[Repositorio exámenes](#)

La Miniolimpiada de Química es una iniciativa de la Asociación de Químicos de Castilla y León, en colaboración con la Consejería de Educación de Castilla y León, además de empresas e instituciones privadas y públicas interesadas en el avance la Ciencia en general y de la Química en particular.

Los objetivos del certamen son estimular la excelencia en el área de la ciencia entre los estudiantes de nuestra Comunidad y promover la relación entre estudiantes y profesores.

### Entidades colaboradoras



CASTILLA Y LEÓN



UNIVERSIDAD  
DE BURGOS



GEPRECON  
GRUPO EMPRESARIAL DE PROMOCIÓN  
E INVESTIGACIÓN



Junta de  
Castilla y León



UNIVERSIDAD  
DE SALAMANCA  
CENTRO DE INVESTIGACIONES Y ESTUDIOS



Universidad de Valladolid



universidad  
de león



GAQ  
GRUPO DE ASOCIACIONES DE QUÍMICA

