



dgapa

Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química

Teoría y experimentos de
Química Orgánica
con un enfoque de
Química Verde

José Gustavo Ávila Zárraga
Irma Cruz Gavilán García
Gema Susana Cano Díaz

ISBN: 978-607-02-6780-2

Primera Edición 2015 © D.R. UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Ciudad Universitaria, Delegación Coyocán, C.P. 04510, México, Distrito Federal.

Facultad de Química

Hecho en México

“Prohibida la reproducción total o parcial por cualquier medio, sin la autorización escrita del titular de los derechos patrimoniales”.

Esta edición y sus características son propiedad de la Universidad Nacional Autónoma de México

Diseño de portada: Vianey Islas Bastida · Diseño original y responsable editorial: José Gustavo Ávila Zárraga

**Esta obra se financió con recursos del Programa Editorial de la DGAPA,
mediante el número de proyecto PE204306.**

Prólogo

Esta obra está dividida en dos partes, la primera parte contiene los aspectos relevantes para la conceptualización y la necesidad del uso de la **Química Verde** en los procesos de transformación química a nivel académico (en los laboratorios de escolares) como en investigación y haciendo énfasis en la aplicación industrial, también se aborda los orígenes de la química verde a través de los antecedentes, un bosquejo histórico de las reuniones que han dado forma a los principios fundamentales y los temas abordados en las reuniones. La segunda parte de la obra está conformada por las bases metodológicas como son el balanceo de ecuaciones y el diseño fundamental de la síntesis orgánica (estrategias y tácticas), así como el desarrollo de cada uno de los principios de química verde como son : prevención, economía atómica, síntesis no-peligrosas, diseño seguro, solventes y auxiliares seguros, diseño de eficiencia energética, uso de materiales renovables, control de derivados o subproductos, catalizadores, diseño de substancias para un tiempo de vida media corto, prevención de contaminantes, química segura y prevención de accidentes. También se abordan los principios de **Ingeniería Verde** como: procesos inherentemente seguros y no peligrosos, minimizar la diversidad de materiales, prevención de tratamientos, material renovable y energía, diseño, Procesos simples o sencillos, uso eficiente: de masa, energía espacio y tiempo; encontrar lo necesario, facilidad para separar, redes para intercambio de masa local y energía, pruebas de ciclos de vida en diseño y sustentabilidad a través de ciclos de vida de productos. Cada uno de estos principios, son definidos ampliamente e ilustrados con ejemplos académicos e industriales.

**Esta obra es producto del proyecto financiado por la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA PAPIME)
No de Proyecto PE204306**

CONTENIDO

| | PÁGINA |
|---|--------|
| PROLOGO | I |
| <u>SECCIÓN DE TEORÍA</u> | |
| Capítulo I | 1 |
| <i>Antecedentes de la Química Verde</i> | |
| Capítulo II | |
| <i>Principios de la Química Verde</i> | 9 |
| Capítulo III | |
| <i>Balances de materia y energía</i> | 21 |
| Capítulo IV | |
| <i>Ejemplos experimentales de Química Verde</i> | 52 |
| Capítulo V | |
| <i>Ejemplos industriales de Química Verde</i> | 81 |

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Experimento I

Obtención de alquenos por deshidratación de alcoholes 90

Experimento II

Obtención de cloruro de ter-butilo 97

Experimento III

Reacción de Diels-Alder sin disolvente 103

Experimento IV

Reacción de Diels-Alder sin disolvente. Parte II. 110
Obtención del diácido y mono éster

Experimento V

Fotoisomerización del trans-2-dibenzoiletíleno 117

Bibliografía general 125

SECCIÓN DE TEORÍA

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES DE LA QUÍMICA VERDE

En los últimos años la química ha sido reconocida como la ciencia fundamental para hacer frente a los problemas ambientales. La Química Verde como disciplina emergente, ha sido señalada como una herramienta para alcanzar el desarrollo sustentable, que se define como “*el desarrollo que satisface las necesidades del presente, sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para satisfacer sus propias necesidades*”.

A través del enfoque multi-disciplinario del conocimiento científico, una disciplina puede producir beneficios en todos los ámbitos relativos al desarrollo sustentable: ambiente, economía y sociedad. Esta acción estratégica ha sido etiquetada como la filosofía "triple línea de base", lo que significa que una actividad productiva sólo puede ser económicamente sustentable, si se alcanza, el respeto al ambiente, el beneficio social y la ventaja competitiva en el mercado. Este es el desafío para el futuro de la industria química, lo que va estrechamente vinculado a satisfacer las necesidades de las personas, al cuidado del ambiente y el desarrollo de nuevas investigaciones.

La Química Verde es una disciplina reciente, o en un sentido más amplio, es una nueva forma de acercarse a la química de acuerdo al enfoque de la sustentabilidad, la cual se aplica usando principios bien definidos mediante la integración de los conocimientos de muchas disciplinas, tales como, la química, la biología, las ciencias sociales y la ingeniería. Las principales etapas de su concepción se resumen a continuación:

a) *Historia de su creación*

La sustentabilidad es un concepto que desde hace décadas ha llamado la atención a estudios de diferentes disciplinas, tales como la biología, sociología, antropología, geografía, urbanismo, arquitectura, entre otros, cada una de ellas tratando de establecer con mayor precisión su significado.

Su historia se inicia en la década de los setentas, cuando la defensa por el ambiente se convirtió en uno de los temas más importantes de las campañas y agendas políticas en distintos países. Fue precisamente en junio de 1972, durante la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente Humano celebrada en Estocolmo, Suecia, cuando creció la convicción de que se estaba atravesando por una crisis ambiental a nivel mundial.

A partir de esta conferencia, en donde se reunieron 103 estados miembro de las Naciones Unidas y más de 400 organizaciones gubernamentales, se reconoció que el ambiente es un elemento fundamental para el desarrollo humano. Con esta perspectiva se iniciaron programas y proyectos que trabajarían para construir nuevas alternativas con el objetivo de enfrentar los problemas ambientales y al mismo tiempo, mejorar el aprovechamiento de los recursos naturales para las generaciones presentes y futuras.

Años mas tarde, en 1987, la Comisión de Medio Ambiente de la ONU emitió un documento titulado “*Nuestro futuro común*”, también conocido con el nombre de Informe Brundland, por el apellido de la doctora que encabezó la investigación. En este texto, el desarrollo sustentable se define como “*aquel que satisface las necesidades actuales sin poner en peligro la capacidad de las generaciones futuras para satisfacer sus propias necesidades*”.

- ✓ A principios de la década de 1990 en los Estados Unidos, el interés por la Química Verde se inició con la aprobación de la Ley de Prevención de la Contaminación (Pollution Prevention Act), la primera ley ambiental enfocada en la prevención de la contaminación desde la fuente de generación, en lugar de sólo enfocarse al control de los contaminantes (control al final de tubo). Esto condujo a la Agencia de Protección Ambiental (Environmental Protection Agency, EPA) de los EE.UU. a establecer su Programa de Química Verde en 1991. Fue durante este periodo en el que el término "Química Verde" fue acuñado y definido por el doctor Paul T. Anastas, quien pertenecía a la EPA y en la actualidad es director del Instituto de Química Verde (Green Chemistry Institute, GCI). El Programa de Química Verde de la EPA otorga recursos para la investigación en este ámbito de la química, así como para una variedad de actividades educativas, conferencias y reuniones académicas, a través de asociaciones voluntarias, el sector académico, la industria, agencias del gobierno, y organizaciones no gubernamentales. Una de las más reconocidas iniciativas de la EPA es el “Green Chemistry Challenge Awards”, establecido en 1995 con el objetivo de proporcionar reconocimiento a las empresas e investigadores con los logros más destacados en Química Verde.
- ✓ En 1993, el Consorcio Nacional Interuniversitario "Química para el Medio Ambiente (INCA Consorcio; Italia) fue establecido por 5 universidades fundadoras. La misión de INCA es reunir, coordinar e integrar las actividades de investigación de sus miembros, las áreas de enfoque son la prevención de la contaminación a través de la investigación de reacciones y procesos más limpios, organizando su primera reunión académica en febrero de 1993 en Venecia denominada "Processi Chimici Innovativi Charles e dell'Ambiente".
- ✓ En agosto de 1996, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) aprobó la fundación de un Grupo de Trabajo sobre Química Verde en la Comisión de 111.2 de la División III. El objetivo de este subcomité es el desarrollo de

acciones dedicadas a la Química Verde y su beneficio hacia el futuro de la química y la sociedad en su conjunto. En septiembre de 1997, bajo el patrocinio IUPAC se celebró la 1^a Conferencia Internacional de Química Verde en Venecia.

- ✓ También en 1996, fue creado el Instituto de Química Verde (GCI), una organización sin fines de lucro, con la misión de promover la Química Verde mediante el acercamiento de la industria y el gobierno con universidades y laboratorios nacionales para desarrollar tecnologías limpias de producción sustentable. En 2001, el GCI formó una alianza con la Sociedad Americana de Química (American Chemical Society, ACS), con el fin de aumentar el papel de la sociedad para abordar temas ambientales. Las actividades del GCI incluyen el apoyo a la investigación, la educación y la difusión de la información.
- ✓ En 1998, a propuesta de la EPA, la Organización para la Cooperación Económica y el Desarrollo (OCDE), estableció un Comité Directivo para el Desarrollo de la Química Sustentable, estableciendo un programa denominado "Química Sustentable", destinado a la prevención de la contaminación y la mejora del desempeño industrial, donde EE.UU. y Japón fueron nombrados co-líderes en el campo de la investigación y el desarrollo, mientras que Italia fue nombrado líder de la Ley de Educación. En particular, el INCA fue elegido como el coordinador de las acciones educativas de la OCDE en el tema de Química Verde.
- ✓ La Comisión Europea reconoció a la sustentabilidad como un área prioritaria en la investigación, así mismo los principios y objetivos de la Química Verde se incluyeron en las reuniones de Programas Marco (4^a, 5^a y 6^a reunión) y además sería incluida en las siguientes.
- ✓ En julio de 2001, la IUPAC aprobó el establecimiento el Sub-Comité Interdivisional de Química Verde, con el objetivo principal de establecer y llevar a cabo programas en educación de la Química Verde. Desde su concepción la subcomisión ha organizado seminarios internacionales, simposios y conferencias, además de la preparación y difusión de numerosas publicaciones (Green Chemistry Series), en temas relacionados con el Química Verde/Sustentable dirigida específicamente a estudiantes universitarios.
- ✓ En diciembre de 2005, La Red Mediterránea de Química Verde (MEGREC) fue establecida para facilitar la colaboración en actividades educativas y de investigación entre la Unión Europea y los países árabes de la región del Mediterráneo. Una de las principales acciones de MEGREC es la creación de un curso universitario de Química Verde.
- ✓ También en 2005, el Grupo de Carnegie (en la reunión bianual de ministros del G8 para la Investigación), celebrada en Victoria, Canadá (junio 2-3, 2005) y en Nueva York (diciembre 2-3, 2005), fundó la red en investigación y formación en Química Verde/Sustentable, la Red Verde Internacional (IGN). El objetivo de la

IGN es proporcionar la coordinación y el patrocinio para la colaboración científica, la formación para las nuevas generaciones de químicos, y apoyo para la utilización sustentable de la química en los países en desarrollo. Además, ayuda a la producción industrial en las naciones del G8, fomenta el desarrollo de nuevas tecnologías competitivas, y aborda cuestiones como el cambio climático, la energía, y otras preocupaciones ambientales desde un punto de vista químico.

Desde su introducción en el comienzo del decenio de 1990, se ha producido un amplio reconocimiento de los beneficios de la Química Verde y las influencias de las sub-disciplinas de la química que abarcan los intereses y objetivos de la industria, la academia y el gobierno.

b) Acciones actuales

- ✓ Actualmente, en todo el mundo hay conferencias, programas de financiamiento para la investigación, premios nacionales, reconocimientos y programas educativos dedicados a la Química Verde. Así mismo, instituciones como el INCA, el Instituto de Química Verde (que tiene sedes en más de 20 países), la Red de Química Verde en el Reino Unido, y la Red Japonesa de Química Verde y Sustentable están trabajando para coordinar y difundir información en todo el mundo. En los últimos años, una serie de institutos de investigación y centros, además, han sido establecidos en los EE.UU., Italia, China, Japón, Australia, Suecia, Dinamarca, Reino Unido, Alemania, España y Taiwán.
- ✓ Algunas de las principales organizaciones no gubernamentales que participan actualmente en programas de Química Verde en el plano nacional o internacional, son las siguientes:
 - El Green Chemistry Institute (EE.UU.), que formaron una alianza con la American Chemical Society;
 - La Royal Society of Chemistry (Reino Unido);
 - El Centro de Química Verde en la Universidad de Monash (Australia);
 - El Consorcio Interuniversitario "La Chimica per l'Ambiente" (Química para el Ambiente, INCA), que agrupa a 33 universidades italianas.

La Química Verde en la literatura de química se ha ido ampliando a través de libros, revistas y editoriales en Internet. La literatura primaria está en constante expansión, quedando reconocidas mundialmente las oportunidades de la Química Verde para aplicaciones industriales y la investigación científica.

DEFINICIÓN DE QUÍMICA VERDE

Como se ha mencionado anteriormente, la adopción de una única y definitiva terminología de esta disciplina está aún por llegar. Cada uno de los dos términos ampliamente utilizados, "Química Verde" y "Química Sustentable", tiene sus propios partidarios y detractores. "Verde" es claramente evocativa, pero puede

asumir una connotación política no deseada, mientras que "Sustentable" puede ser parafraseado como "la química para un ambiente sustentable", que puede ser percibida como una descripción menos incisiva. En la gran mayoría de los países, el término "Química Verde" ha sido ampliamente adoptada debido a su definición clara y la imagen positiva asociada a ella, sin embargo, las naciones con movimientos políticos activos asociados a la "etiqueta verde", están preocupados acerca de la posible percepción del vínculo entre la política y la ciencia.

El Grupo de Trabajo de la IUPAC sobre Rutas sintéticas y procesos de Química Verde (2000), acordó adoptar el término "Química Verde" con la siguiente definición: "La Química Verde es la invención, diseño y aplicación de productos y procesos químicos que reduzcan o eliminan el uso y la generación de sustancias peligrosas".

En la OCDE, en su reunión celebrada en 1999, los representantes propusieron y aprobaron el concepto de "Química Sustentable", y lo definieron de la siguiente manera: "La Química Sustentable es el diseño, la fabricación y el uso eficiente, eficaz y seguro de productos y procesos químicos para el ambiente".

Otros términos que se han propuesto, como el de "Química para el Ambiente" y otros, pueden venir en el futuro, que lamentablemente da lugar a confusión. Algunos países han adoptado la doble terminología como "Química Verde y Sustentable". Del mismo modo, en 2003 la Comisión de Acción COST D29 de la Unión Europea (European Cooperation in the field of Scientific and Technical Research, COST), lo define como: "El diseño y su producción de productos para aplicaciones sustentables, mediante transformaciones moleculares con eficiencia energética, eliminación de residuos y el uso de materias primas renovables tanto como sea posible".

Es necesario poner de relieve que la "Química Verde y Sustentable" es una disciplina que apoya y refuerza los tres "pilares" de la sustentabilidad: respeto al ambiente, crecimiento económico y respeto a la sociedad. Por lo tanto, todas las definiciones anteriores son generalmente aceptadas, ya que todas ellas se refieren a los mismos conceptos y objetivos.

A continuación se resumen, los eventos académicos organizados desde los inicios de la Química Verde, destacando el foro, la sede y los temas abordados.

Tabla 1. CRONOLOGÍA DE CONGRESOS DE QUÍMICA VERDE

| Año | Congreso | Sede | Presidente |
|---|--|---|--|
| 1996 | Environmentally Benign Organic Synthesis | New England College Henniker, NH, Jul 21-26 | Paul T.Anastas |
| TEMAS: a) Environmentally Benign Organic Syntheses, b) Environmentally Favorable Catalysis, c) Biofeedstocks and Biotransformations, d) Supercritical Fluids, e) Computer-Assisted Design of Environmentally Favorable Syntheses | | | |
| 1997 | Environmentally Benign Organic Synthesis | The Queen's College Oxford, United Kingdom, Aug 17-22 | Stephen Devito |
| TEMAS: a) Environmentally Benign Organic Synthesis, b) New Developments in Environmentally Friendly Catalysis, c) Developments in Environmentally Favorable Process Chemistry, d) Green Chemistry and Biocatalytic Synthesis, e) Design and Development of Biodegradable Products, f) Clean Synthesis Using Microwaves, g) Atom Economy | | | |
| 1998 | Green Chemistry | Kimball Union Academy Meriden, NH, Aug 16-21 | William Tumas |
| TEMAS: a) Industrial Applications of Biocatalysis and Bioprocessing, b) Innovations in Heterogeneous Catalysis, c) Environmentally Benign Chemical Processing, d) Environmentally Benign Organic Synthesis, e) Environmentally Benign Solvents, f) Advances in Homogeneous Catalysis and Chiral Synthesis, g) Green Chemistry in Biocatalysis and Bioprocessing, h) Special Topics: Industrial Ecology and Global Climate Change | | | |
| 1999 | Green Chemistry | The Queen's College Oxford, United Kingdom, July 11-16 | Roger Sheldon James Clark |
| TEMAS: a) Innovations in Heterogeneous Catalysis, b) Renewable Raw Materials/Alternative Processing, c) Innovations in Homogeneous Catalysis, d) Novel Reaction Media, e) Cleaner Synthesis and Processing, f) Innovations in Biocatalysis, g) Catalyst Screening | | | |
| 2000 | Green Chemistry | Connecticut College New London, CT July 15-20 | Tracy C. Williamson Istvan T. Horvath |
| TEMAS: a) Catalysis (homogeneous, heterogeneous, and bio-based), b) Green Synthesis and Processing (including bio-based synthesis and processing), c) Green Solvents and Reaction Conditions, d) Safer Chemicals and Materials, e) Green Analytical Methods | | | |
| 2002 | Green Chemistry | The Queen's College Oxford, United Kingdom September 8-13 | James Bashkin Adrian Kybett |
| TEMAS: a) Synthesis of Carbon-Carbon Bonds with Metal Complexes, b) Catalysis (homogeneous, heterogeneous, and bio-based), c) Sponsored by Royal Society of Chemistry Journal Green Chemistry, d) Biphasic Recovery of Reusable Stable Catalysts, e) Green oxidations, f) Tandem and Consecutive Reactions in Synthesis-Their Contribution to Synthetic Economy | | | |

| Año | Congreso | Sede | Presidente |
|---|-----------------|--|---------------------------------------|
| 2004 | Green Chemistry | Roger Williams University Bristol, RI July 4-9 | John Warner Robin Rogers |
| TEMAS: | | | |
| a) Prevention, b) Atom Economy, c) Less Hazardous Synthesis, d) Safer Chemicals, e) Solvents and Auxiliaries, f) Energy, g) Renewable Feedstocks, h) Reduce Derivatives, i) Catalysis, j) Degradation, k) Analysis, l) Accident Prevention | | | |
| 2006 | Green Chemistry | Magdalen College Oxford, United Kingdom August 27- September 1 | Gary Sheldrake Romas Kazlauskas |
| TEMAS: | | | |
| a) Emerging Issues in Green Chemistry, b) Greener Process design, c) Photochemistry, d) Chemical Impact on the Environment, e) Greener Process in Ionic Liquids, f) Greener Process in Non-Traditional Solvents, g) Fine Chemicals From Sustainable Raw Materials, h) Design of Compounds for Lower Environmental Impact, i) New Reaction Discovery, j) Metal and Byproduct Recovery, k) Designing Greener Processes, l) New Opportunities in Green Chemistry | | | |
| 2008 | Green Chemistry | Bates College Lewiston, ME August 3-8 | James E. Hutchison Janet L. Scott |
| TEMAS: | | | |
| a) Design of greener chemicals and nanoparticles, b) Bio-Basel and Bio-Inspired Products, c) Using technology in greener routes to complex molecular targets, d) Catalysis for activation of small molecules and in organic synthesis, e) Additive processing of fluids for high performance materials, f) Green chemistry advances in organic chemistry, g) Measuring green chemistry, h) Future fuels, i) Bio-based processing and catalysis. | | | |
| 2010 | Green Chemistry | Davidson College Davidson, NC July 25-30 | |
| TEMAS: | | | |
| a) Climate Change - How Can Green Chemistry Help?, b) The Energy Challenge, c) Challenges for Sustainable Biomass Conversion to Fuels, d) Development of New Catalytic Routes to Environmentally Benign Polymeric Materials, e) New Strategies to Metal-free Catalysis and Greenhouse Gas Capture and Utilization, f) The Development of Green Chemistry for the Synthesis of Pharmaceuticals, g) Nanotechnology and Its Applications in Pharmaceuticals Synthesis and Energy, h) Photochemistry as a green synthetic method: An old dream or an appealing alternative, i) Process Intensification via High-Temperature/Pressure Flow Chemistry, j) Eco-design to green and sustainable chemistry at L'Oreal. | | | |
| 2012 | Green Chemistry | Renaissance Tuscany Il Ciocco Lucca (Barga), Italy July 22-27, 2012 | Karen I. Goldberg and Steve Howdle |
| TEMAS: | | | |
| a) CO ₂ Utilization, b) Polymers, Materials and More, c) Designing Greener Approaches to Organic Synthesis, d) Bio-inspired and Biorenewables, e) Green Solvents and Processing, f) Greening the Chemical Industry, g) Moving Toward a Sustainable Future, h) Catalysis, i) Light and Energy. | | | |

| Año | Congreso | Sede | Presidente |
|------|-----------------|---|-----------------------------------|
| 2014 | Green Chemistry | The Chinese University of Hong Kong Hong Kong, China July 27 - August 1, 2014 | Kenneth Seddon and Mark A. Harmer |

TEMAS:

a) Green Chemistry - Setting the Scene b) Oil and Gas Industry c) Biomass Processing d) Polymer Industry e) Comestibles f) Pharma g) Education and Communication h) Green Energy i) Global Green Challenges

CAPÍTULO II

PRINCIPIOS DE LA QUÍMICA VERDE

La Química Verde ha sido definida claramente en el capítulo I, y mientras que ésta también considera lo descrito en el juramento hipocrático del Químico, el cual prescribe; “*En primer lugar, no hacer daño*”, la verdadera definición se enfoca en la investigación y sus logros.

A continuación se enlistan los doce principios de la Química Verde, enfatizando el objetivo de cada uno de ellos bajo esta filosofía.

1. Prevenir la generación de residuos: Diseño de síntesis química para prevenir los residuos, es mejor prevenir la generación que tratarlos después de que se forman.

En los procesos de producción, siempre ha previsto y se espera que sean normales, los costos relacionados con la producción y utilización de productos químicos. Ciertamente, se debe considerar los costos de las materias primas e insumos que son parte intrínseca del producto, sin embargo, una carga importante que se ha sumado en los últimos 20 años es el costo del tratamiento y la eliminación de residuos. Esto es una realidad en general, ya sea para los grandes fabricantes de productos químicos o un pequeño laboratorio académico.

Es asombroso pensar que en muchas empresas químicas, los gastos en investigación y desarrollo son iguales a los gastos en cuidado ambiental y seguridad. Por otra parte, las universidades enfrentan el reto del costo de manejo y tratamiento de residuos generados en los laboratorios de docencia y de investigación, ya sea mediante la reducción del número de experimentos o la escala de los mismos.

Los costos de gestión de residuos peligrosos, ya sea a través de la manipulación y tratamiento, han aumentando considerablemente, como resultado de las exigencias normativas, por lo que la única manera de evitar estos costos se deriva de evitar la generación mediante la Química Verde.

En prácticamente todos los aspectos de la sociedad, ha sido reconocido durante mucho tiempo que la prevención de un problema es mejor que tratar de resolverlo una vez que se ha creado. Un proverbio que se remonta a cientos de años dice; *Una onza de prevención vale una libra de cura*, una analogía similar es el de la medicina preventiva, que es ampliamente reconocido como preferible a tener que curar la enfermedad.

2. Eficiencia atómica: Métodos de síntesis diseñados para aprovechar al máximo la incorporación de todos los materiales utilizados en los procesos.

A lo largo de los últimos 25 años, los textos sobre Química Orgánica Experimental han omitido la identificación de los residuos generados como resultado de las transformaciones sintéticas que proponen.

La forma clásica para la evaluación de la eficacia y la eficiencia de una síntesis es mediante el cálculo del rendimiento, sin embargo, éste también ignora totalmente la generación de residuos, los cuales son una parte intrínseca de la síntesis.

Muy a menudo una ruta sintética, o incluso un solo paso de la síntesis, puede alcanzar rendimientos del 100%, pero los residuos que se generan son mucho mayor en masa y en volumen a la del producto deseado.

Esto es así porque el cálculo se basa en moles de materia prima vs moles de producto. Si un mol de materia prima produce un mol de producto deseado, el rendimiento es de 100% y la síntesis se considera perfectamente eficiente para este cálculo. Una misma transformación, sin embargo, podría producir uno o más moles de residuos por cada mol de producto. Cada mol de residuo pueden ser muchas veces la masa molecular del producto deseado.

Un ejemplo clásico se ilustra con en el rendimiento de la reacción de Wittig, la cual resulta con una masa molar del producto final significativamente menor que la masa molar de los residuos, aunque la reacción proceda con un 100% de rendimiento. Es debido a esta discrepancia que el concepto de economía atómica se utiliza.

La economía atómica es una evaluación que considera a todos los reactivos que participan en una reacción, para medir el grado en que cada uno de ellos se ha incorporado al producto final, de tal manera que si todos los reactivos se han incorporado en el producto completo, se dice que hay un rendimiento atómico de 100%.

3. Reducir los residuos, diseñar procesos que minimicen la generación de residuos siempre que sea posible.

La base fundamental de la Química Verde es la minimización o eliminación de los riesgos en todos los aspectos del diseño de un proceso químico.

A diferencia de tantos intentos en el pasado para proteger el medio ambiente a través de controles regulatorios contra los procesos y productos químicos, el enfoque de la Química Verde en realidad abarca la química como la solución y no el problema.

La Química Verde reconoce que es a través de los conocimientos y habilidades poseídos por los químicos, que los avances tecnológicos son seguros para la salud humana y el ambiente.

Hay una necesidad intrínseca en el diseño de los procesos químicos a considerar de los riesgos para el ambiente. Sólo hay dos maneras de reducir al mínimo el riesgo; ya sea reducir al mínimo la exposición (mediante el uso de ropa de protección y controles de ingeniería) o minimizar el peligro (por ejemplo, seleccionar sustancias de baja toxicidad, inflamabilidad, etc.).

La razón pragmática para reducir el riesgo son los costos, es prácticamente imposible controlar la exposición sin aumentar los mecanismos de control, ya se trate de equipo de protección o de los controles de ingeniería, etc., los cuales pueden fallar de modo que el riesgo se incrementa proporcionalmente. Otro aspecto a considerar son las características intrínsecas de peligrosidad de las materias primas las cuales no se pueden eliminar, sólo mediante el cambio de materiales.

Existen otras respuestas a la pregunta, "¿Por qué habríamos de considerar el riesgo?". Desde un punto de vista ético, la respuesta es, "porque podemos". Los químicos tienen el conocimiento y las habilidades necesarias para reducir al mínimo los peligros que enfrenta la población, el ambiente, y los usuarios de los productos químicos en general.

Asociado a ese conocimiento, existe una responsabilidad para garantizar que no se hace daño siempre que sea posible. Esto no significa limitar el desarrollo del conocimiento, a fin de evitar posibles daños, más bien significa utilizar los conocimientos de los químicos para aplicar innovaciones en los procesos que sean seguras para la salud humana y el ambiente.

Una respuesta igualmente válida a la pregunta es, "porque debemos". Debemos, pues, si se mira desde el punto de vista ambiental, económico, legal, social y moral. Es evidente, que en la actualidad el papel de los químicos se ha convertido en una dicotomía, siendo considerados como los innovadores y los contaminadores. Ninguna de estas circunstancias es aceptable.

4. Diseñar sustancias seguras, las sustancias químicas deben ser diseñadas para garantizar la eficacia de una función específica, pero deben ser de baja toxicidad.

Esta área de la Química Verde a menudo se denomina simplemente "el diseño de productos químicos más seguros". A través del conocimiento de la estructura molecular, los químicos pueden determinar, obviamente, las características del compuesto.

Ciertamente, en el campo de la química se han desarrollado amplios métodos para evaluar las propiedades de los productos químicos. Estos productos pueden ser tan diversos como tintas, pinturas, adhesivos, o los productos farmacéuticos, con propiedades tan variadas como el color, la resistencia a la tracción, entrecruzamiento potencial, resistencia térmica, inhibición microbiana, actividad antitumoral, etc.

Al mismo tiempo, los químicos, toxicólogos y farmacéuticos han ido desarrollando herramientas, basado en el conocimiento de las estructuras de las moléculas, para determinar su capacidad toxicológica (tales como, la carcinogenicidad, mutagenicidad, neurotoxicidad y toxicidad reproductiva y de desarrollo).

Establecer el equilibrio entre maximizar el rendimiento y la función de las sustancias químicas, garantizando al mismo tiempo que la toxicidad y el riesgo están en el nivel más bajo posible, es el objetivo de diseñar Química Verde.

5. Disolventes seguros, uso de disolventes de baja toxicidad.

En la fabricación, procesamiento y uso de sustancias químicas, hay materiales auxiliares utilizados en cada paso. Se entiende como material auxiliar aquel que ayuda a la separación, purificación y manipulación de un producto, pero no es una parte misma de la molécula en sí. El uso de estos materiales se ha diseñado para superar obstáculos concretos en la síntesis o producción de una molécula o producto químico. Muchos materiales auxiliares han llegado a tal uso generalizado, que rara vez hay una evaluación en cuanto a si son o no necesarios. Este es el caso de los disolventes en muchos casos, así como agentes de separación para muchas operaciones. A menudo, estos auxiliares pueden tener propiedades que presentan un riesgo para la salud humana y el ambiente.

En el caso de los disolventes que se utilizan normalmente, hay una gran preocupación relacionadas con ellos. Disolventes halogenados, como el cloruro de metileno, cloroformo, percloroetileno y tetracloruro de carbono han sido identificados como carcinógenos humanos sospechosos. A través de un mecanismo diferente, el benceno y otros hidrocarburos aromáticos también han sido implicados en la causalidad o la promoción de cáncer en los seres humanos y algunas especies animales. Todos estos materiales se utilizan ampliamente y son de gran ayuda debido a sus excelentes propiedades de solvencia en una amplia gama de aplicaciones. Esos beneficios, sin embargo, son contrastados contra los riesgos mencionados para la salud.

Preocupaciones acerca del uso de los disolventes se extienden más allá de las implicaciones directas para la salud de seres humanos y de los ecosistemas. Tal vez el caso mas conocido de las implicaciones ambientales de los disolventes es la del agotamiento del ozono estratosférico. Los clorofluorocarbonos (CFC) fueron ampliamente utilizados durante el siglo XX, no hay duda de su probada eficacia en sus usos, desde sus aplicaciones como disolvente, propelente, agente espumante para moldeado de plástico y su uso en refrigeración. También es cierto que los CFC tienen una muy baja toxicidad directa para los seres humanos y la vida silvestre, así mismo poseen bajo potencial de accidentes, porque no son inflamables ni explosivos. Sin embargo, el efecto de los CFC va directamente al agotamiento de la capa de ozono.

Compuestos orgánicos volátiles (COV), que representan una amplia gama de hidrocarburos y sus derivados, se han utilizado como disolventes en un gran número de aplicaciones. Esta clase de productos químicos han sido implicados en la generación de ozono atmosférico, conocido comúnmente como smog. De manera indirecta, a través de este contaminante, muchas personas han presentado problemas respiratorios.

También existen preocupaciones por el uso de sustancias auxiliares requeridas en los procesos principalmente como medio de separación. La mayoría de estas preocupaciones no están centradas en clases o tipos específicos de sustancias, como fue el caso de los disolventes, es decir son más genéricos. Los materiales utilizados para lograr o facilitar la separación de los productos de derivados, subproductos, impurezas, etc. pueden ser variados, así como costosos. Además, los métodos de separación también pueden requerir una gran cantidad de energía, ya sea a través de procedimientos mecánicos o por tratamiento térmico. Finalmente, cuando la separación se ha logrado, estos materiales pasan a formar parte de la corriente de residuos que deben ser tratados.

6. Energía eficiente, optimización del uso de fuentes de energía.

Se sabe que la generación y el consumo de energía han sido durante mucho tiempo los causantes de un importante efecto ambiental. El sector de la industria química y de la transformación desempeñar un papel importante en la captación y la conversión de las materias primas en energía, así como la conversión de las actuales fuentes de energía en una forma que sea utilizable para la sociedad.

Con frecuencia, se ha producido una prevalencia para hacer frente a las reacciones que requieren una entrada de energía de forma similar a otras. Si el material de inicio y los reactivos se disuelven bien en un disolvente en particular, la mezcla de reacción solamente se tiende a calentar a reflujo durante el tiempo asignado o hasta que la reacción sea completa. A menudo existe una falta de análisis de los requerimientos de calentamiento, si es que aplican, por lo general, se deja al ingeniero de proceso evaluar los requerimientos térmicos o de energía para hacer que el proceso sea eficiente.

En los casos en que una reacción está siendo llevada hasta su producto termodinámico, a menudo es el caso en que se utiliza energía térmica. Esta se utiliza para suministrar la energía de activación requerida para llevar la reacción a su finalización. Una de las grandes ventajas de los catalizadores es que al reducir la energía de activación necesaria para realizar un determinado tipo de reacción, se reduce la cantidad de energía térmica necesaria para la transformación.

En algunos casos, las reacciones son tan exotérmicas que es necesario controlar la reacción, en ocasiones de forma extensiva, por medio de enfriamiento. Esta forma de control térmico de la velocidad de la reacción es a menudo necesaria para estudiar reacciones que son excepcionalmente rápidas

y que se desarrollan en microsegundos. Además, en la industria química, se requiere en ocasiones reducir la velocidad de las reacciones mediante el proceso de refrigeración a fin de evitar una reacción incontrolada que podría generar graves accidentes químicos. En cualquier caso, hay costos tanto ambientales como monetarios relacionados con la refrigeración, así como con la calefacción.

Uno de los procesos de la industria química que son más intensos energéticamente es el de separación y purificación. Si la purificación / separación se lleva a cabo a través de la destilación, recristalización, o la ultrafiltración, la energía va a ser gastada para garantizar la separación de los productos de las impurezas. Mediante el diseño de procesos que minimicen la necesidad de este tipo de operaciones de separación, los químicos pueden garantizar que no se requiera de una gran cantidad de energía, ya sea térmica, eléctrica, o de otras formas, para obtener el producto.

El uso de energía de microondas es una técnica que está siendo utilizada para efectuar transformaciones químicas rápidamente y, a menudo, en estado sólido, lo cual clásicamente se ha realizado en solución. En muchos casos, las técnicas de microondas han mostrado distintas ventajas en reacciones que no requieren calentamiento prolongado. Además, en las reacciones realizadas en estado sólido también se elimina la necesidad de un calentamiento adicional para todos los disolventes auxiliares requeridos cuando la química se lleva a cabo en solución.

Ciertos tipos de transformaciones (cicloadiciones, reacciones pericíclicas) han sido estudiadas por su capacidad de ser catalizadas por el uso de la energía ultrasónica en un sonicador. Mediante el uso de esta técnica, las condiciones del entorno local de las especies que están reaccionando cambian lo suficiente para desarrollar una transformación química. Esta, como cualquier otra forma de energía, debe ser evaluada para cada reacción para ver si es más eficiente en la obtención de los productos sintéticos.

La optimización de la reacción debe significar la reducción al mínimo de las necesidades de energía

Los químicos se han esforzado por "optimizar" una reacción o una ruta sintética completa después de demostrar que ésta funciona. Este uso del término optimización es un eufemismo tratar de aumentar el rendimiento o el porcentaje de conversión de una reacción desde las materias primas hasta el producto. Lo que a menudo no es considerado en el sistema de síntesis es la necesidad de energía del tipo mencionado anteriormente. Esta tarea se deja con frecuencia al ingeniero de proceso para equilibrar las necesidades energéticas.

Sin embargo, al igual que en el caso de las sustancias peligrosas y residuos peligrosos utilizados y generados por un sistema de reacción, el químico que diseña la reacción tiene el mayor efecto en las necesidades de energía para un determinado proceso de fabricación o síntesis. Si bien estos requerimientos pueden ser ajustados y optimizados, es sólo a través del diseño del sistema de

reacción que las necesidades de energía inherente pueden ser cambiadas fundamentalmente. Por lo tanto, siempre que sea posible, los químicos deben incluir las necesidades energéticas de todas las etapas de un proceso de síntesis en su proceso de evaluación, y debe tratar de minimizarlas.

7. Materias primas renovables, siempre que sea técnica y económicamente factible.

Se ha generado un enfoque significativo de la comunidad científica, industrial y ambientalista sobre el uso de recursos renovables. La diferencia entre un recurso renovable y uno no renovable es simplemente el "tiempo". El agotamiento de los recursos es generalmente asociado a los combustibles fósiles. Otro de los verdaderos recursos no renovables que tenemos es el Sol y la energía solar, pero que de nuevo está sujeta al criterio de tiempo. Dado que el Sol tendrá una duración de millones de años, es a menudo citado como un insumo infinito de energía, aunque, a diferencia de los combustibles fósiles, una vez que se agota nunca se repone.

Materias primas renovables son más a menudo asociados con materiales forestales. El término, sin embargo, puede ser igualmente aplicado a sustancias que son fácilmente regeneradas dentro de los plazos que sean accesibles a la vida humana.

Existen sustancias como el dióxido de carbono que pueden ser generadas a partir de fuentes, tanto naturales como antropogénicas, el CO₂ puede ser contemplado como un recurso renovable. El mismo argumento se puede aplicar al gas metano, ya que hay una variedad de fuentes naturales, incluyendo materia vegetal y animal en descomposición.

La preocupación más evidente por la excesiva utilización de los recursos no renovables o limitados, es el hecho de que, por definición, son finitos, es decir se agotan. Esto es inevitable, por lo tanto, no se considera sostenible, ya sea desde el punto de vista ambiental o económico. Una definición aceptada de la sustentabilidad es la capacidad de mantener el desarrollo de la calidad de vida sin comprometer la capacidad de nuestros descendientes a disfrutar de lo mismo. Por lo tanto, si nuestra generación ha consumido los recursos petrolíferos en la medida en que ya no se garantiza la disponibilidad de éste para las futuras generaciones, esto violaría los objetivos de sustentabilidad.

8. Reducción de pasos intermedios, evitar innecesaria derivatización (bloqueo de grupo, protección/desprotección) siempre que sea posible.

Tal como el arte, la ciencia de la síntesis química, especialmente la química orgánica, se ha vuelto más compleja y los problemas que intenta resolver son un reto a lograr, se han desarrollado métodos para atravesar los obstáculos. Si el obstáculo es lograr estereo-control, efectuar una reacción en presencia de un grupo funcional lábil, o algún otro problema, el enfoque que se ha

desarrollado a menudo requiere la generación de un derivado para llevar a cabo una transformación.

Una de las técnicas más comúnmente utilizadas es el bloqueo o la protección de grupos, se utilizan para proteger una fracción sensible de las moléculas que pueden poner en peligro su funcionalidad si se deja sin protección. Un ejemplo típico de este tipo de transformación sería la protección de un alcohol para hacer el éter bencílico, con el fin de llevar a cabo una oxidación en otra parte de una molécula sin afectar el alcohol. Después de que la oxidación se ha completado, el alcohol puede ser fácilmente regenerado a través de ruptura del éter bencílico. Derivatizaciones de este tipo son particularmente comunes en la síntesis de productos farmacéuticos, plaguicidas, y algunos colorantes, polímeros y tintas.

Es común que ciertas sustancias deben ser formuladas o mezcladas con otras sustancias con el fin de desarrollar sus propiedades. Propiedades tales como viscosidad, presión de vapor, solubilidad en agua, capacidad de dispersión y polarización, las cuales a menudo deben ser modificadas temporalmente para permitir su procesamiento. Estas modificaciones pueden ser tan simples, como formar el derivado de la sal para facilitar la reacción. Una vez más, cuando el requisito funcional se completa, como con la protección de grupos, el compuesto puede ser fácilmente regenerado. Sin embargo, hay que considerar que este proceso requiere del uso de materiales auxiliares que posteriormente se convierten en residuos.

Cuando se trata de desarrollar una ruta sintética, el químico se esfuerza en cada reacción para alcanzar alta selectividad. Cuando hay varios sitios reactivos en una molécula, a menudo es aconsejable la reacción directa al sitio deseado. Esto puede ser logrado por una primera derivatización del sitio de una manera que hará que sea más atractiva para la especie reactiva lo que propiciará un buen grupo saliente. Por ejemplo, es común el uso de derivados halogenados para llevar a cabo reacciones de sustitución nucleofílica. El halógeno hace que el sitio sea más atractivo, haciéndolo más electropositivo, el halógeno mismo sirve como un buen grupo saliente.

9. Uso de catalizadores, es preferible el uso estequiométrico de sustancias químicas.

Hay pocas reacciones donde el reactivo A y el reactivo B forman un producto C, en el cual todos los átomos contenidos dentro de A y B se incorporan a C, sin necesidad de otros reactivos. En esos raros casos, las reacciones estequiométricas son benignas ambientalmente desde el criterio de uso de materiales. Sin embargo, es muy frecuente el caso de reacciones estequiométricas que:

1. Uno de los materiales de partida, A o B, es un reactivo limitante y por lo tanto hay material residual que no reaccionó, incluso en una reacción con un 100% de rendimiento;

2. Una o ambas de las materias primas son sólo parte necesaria para el producto final y por lo que el balance de las moléculas pasa a formar parte de los residuos, o
3. Más reactivos son necesarios para llevar a cabo la reacción, los cuales deberán ser parte del flujo de residuos.

Es por estas razones que la catálisis, en su caso, ofrece algunas ventajas con respecto a reacciones estequiométricas típicas. El papel de los catalizadores, es facilitar una transformación, sin que éste se consuma como parte de la reacción y sin incorporarse en el producto final. Esta transformación puede llevarse a cabo en diferentes formas, incluyendo:

La catálisis selectiva, que ha logrado garantizar que el grado en el que la reacción tiene lugar, está controlado (por ejemplo, monoaddición vs múltiples adiciones), el sitio de la reacción está controlado (por ejemplo, C-metilación vs O-metilación), y se controla la estereoquímica (por ejemplo, enantiómeros R vs S). Con los avances en la selectividad catalítica, hay beneficios para la Química Verde. Este es el caso, porque la transformación de materias primas a productos es mayor y la generación de residuos es mínima.

Además de las ventajas en el uso de materiales y la generación de residuos, la catálisis ha logrado avances significativos en el ámbito del consumo de energía. Al reducir la energía de activación de una ruta sintética, los sistemas catalíticos no sólo logran el control, además de hacerlo a temperaturas más bajas que las necesarias para efectuar la reacción. En gran escala el balance de energía de los procesos químicos, es el factor decisivo desde el punto de vista ambiental y económico en la evaluación de impacto.

En la comparación los procesos catalíticos frente a los estequiométricos, la principal ventaja es que, mientras que un reactivo estequiométrico generará un mol de producto por cada mol de reactivo utilizado, un catalizador llevará a cabo a miles, si no millones, de las transformaciones antes de que este agotado.

10. Productos de fácil degradación, diseñar materiales que no persistan en el ambiente.

Una de las principales preocupaciones con respecto a los productos químicos en el ambiente, es su persistencia y su bioacumulación. Esto significa simplemente, que una vez que han sido descartados los productos químicos permanecen en la misma forma en el ambiente o son tomados por las especies vegetales y animales, acumulándose en sus sistemas, provocando efectos directos o indirectos debido a su toxicidad.

Dado que los productos químicos fueron diseñados probablemente sin tomar en cuenta los efectos a la salud humana y el ambiente, una vez utilizados y al ser eliminados, los problemas de su persistencia más allá de su vida útil han sido heredados a lo largo del tiempo.

Los plásticos son una clase de compuestos comunes que históricamente han sido aclamados por su durabilidad y larga vida. El resultado, sin embargo, ha sido el encontrar plásticos en los rellenos sanitarios, los océanos, y otros medios acuáticos, causando problemas ambientales, a menudo como resultado de sus atributos físicos en contraposición a sus características químicas. La ingestión de plásticos que se reporta en las aves marinas se ha convertido en un problema, por lo que actualmente se están haciendo grandes esfuerzos para desplazar a los plásticos que no se descomponen en el ambiente.

En el caso de los plaguicidas organohalogenados, tienden a bioacumularse en muchas especies vegetales y animales, a menudo en el tejido adiposo, la grasa o células. Esto causa daños tanto a la especie en sí misma, o, en caso de que las especies se consuma, se ve afectada la cadena alimenticia. El DDT fue uno de los primeros materiales de este tipo que demostraron efectos perjudiciales en este sentido.

Es bien sabido, que cuando un producto químico que se está diseñando, lo primero que se hace es una evaluación de las propiedades que la sustancia debe poseer. Al abordar el problema de la persistencia, las consideraciones que debe abordar la Química Verde son la función primordial de la sustancia. Si necesita un recipiente de plástico para servir como una bolsa de basura por ejemplo, tiene que poseer ciertas propiedades, y, además de las propiedades, debe ser diseñado de forma que no permanezca intacto en su estado físico en el ambiente después de que su vida útil ha terminado.

En el diseño de un producto químico para considerar la biodegradabilidad, se debe evaluar en qué sustancias el producto se va a descomponer (degradar). En el diseño es importante considerar las características y grupos funcionales en la estructura molecular del producto químico para facilitar su degradación. La funcionalidad, la cual es susceptible a la hidrólisis, fotólisis, escisión u otras, han sido utilizadas con éxito para garantizar que los productos son biodegradables.

Es igualmente importante, sin embargo, reconocer que los mismos productos de degradación pueden tener toxicidad u otros riesgos que deben evaluarse. Es evidente que, si un producto está destinado a descomponerse en sustancias que representan un mayor riesgo para la salud humana y el ambiente, el objetivo de la Química Verde no se ha logrado.

11. Monitoreo continuo para prevención, usar metodologías analíticas que permitan el monitoreo continuo de los procesos.

Los químicos analíticos han caracterizado y detectado los problemas ambientales desde el inicio del movimiento ambiental. Un área de atención dentro de la comunidad científica es desarrollar métodos y tecnologías que permitan la prevención y minimización de la generación de sustancias peligrosas en los procesos químicos.

El proceso de monitoreo continuo en el que se basa la Química Verde es el de que "no se puede controlar lo que no se puede medir". Con el fin de introducir cambios en los procesos durante su operación, es necesario que se tengan sensores precisos y confiables, monitores, basado en técnicas analíticas para evaluar los niveles de riesgo que están presentes en el proceso en tiempo real.

Cuando las sustancias peligrosas se detectan, aún en las más pequeñas trazas, cabe la posibilidad de modificar los parámetros del proceso para reducir o eliminar la formación de estas sustancias. Si los sensores están articulados directamente con los controles del proceso, la reducción al mínimo del este peligro puede ser automatizado.

Otro ejemplo del uso de la química analítica es el proceso en el seguimiento de la evolución de las reacciones para determinar su finalización. En muchos casos, los procesos químicos requieren la continua adición de reactivo hasta que la reacción sea completa, el seguimiento del proceso permitirá la determinación de la finalización, sin la necesidad de adicionar un exceso de reactivos, que sólo se traduciría en una corriente de residuos.

12. Procesos seguros, seleccionar métodos seguros el potencial de ocurrencia de accidentes químicos.

La importancia de la prevención de accidentes en la industria química no es exagerada. Ha habido importantes accidentes en este sector que han dado lugar a la movilización de la opinión pública para controlar el uso de productos químicos. Los accidentes en Bhopal, India, y el de Seveso, Italia, y otros, dieron lugar a la pérdida de cientos de vidas humanas. Las características de peligrosidad de las sustancias tales como la toxicidad, explosividad, inflamabilidad y todos deben tomarse en cuenta en el diseño de los productos químicos y procesos. Uno de los más importantes de los objetivos de la Química Verde es, incluir toda la gama de riesgos de las sustancias y procesos químicos, considerando también la contaminación y ecotoxicidad. El diseño de un proceso debe lograr el equilibrio entre la prevención de accidentes y el control de la contaminación.

Cuando se analizan los accidentes industriales se observa que sustancias de baja presión de vapor, tales como líquidos volátiles o gases son los que están asociados con la mayoría de los accidentes químicos. Otros compuestos frecuentemente asociado a los accidentes incluyen sustancias halogenadas, por su toxicidad y persistencia.

Después de haber analizado el objetivo de cada uno de los doce principios de la Química Verde, a continuación se enlistan los doce principios de la Ingeniería Verde, los cuales se han creado para complementar el diseño de productos y procesos sustentables.

Los doce principios de la Ingeniería Verde* son:

1. Garantizar en el diseño que los insumos y productos son intrínsecamente no peligrosos.
2. Es mejor prevenir la generación de residuos que tratarlos.
3. Realizar operaciones de separación y purificación con el mínimo consumo de energía y materiales.
4. Diseñar productos, procesos, y sistemas maximizando masa, energía, tiempo y eficiencia.
5. Diseño de sistemas de alimentación y descarga con mínimo consumo de energía.
6. En el diseño de productos conservar la complejidad.
7. En el diseño el objetivo es la durabilidad no la inmortalidad.
8. En el diseño de productos cumplir con las necesidades, minimizar el exceso.
9. Diseño de sistemas multicomponentes.
10. Diseño de sistemas que considere la integración y la interconexión con la energía disponible.
11. Diseño de productos que permita un uso después de su vida útil.
12. En el diseño de procesos considerar el uso de energía renovable.

* Anastas, PT, y Zimmerman, JB, "Peer Reviewed: Design Through the 12 Principles of Green Engineering", *Environ. Sci. Technol.*, 37 (5) 94A-101A, 2003.

CAPÍTULO III

BALANCES DE MATERIA Y ENERGÍA

Antes de iniciar con el balance de materia y energía es importante analizar una serie de aspectos tácticos y estratégicos para el diseño de Química Verde.

TÁCTICAS Y ESTRATEGIAS DIRIGIDAS HACIA LA QUÍMICA VERDE

En primer lugar definiremos los aspectos tácticos y estratégicos de manera formal y posteriormente los ilustraremos con algunos ejemplos.

En el sentido literal la táctica se define como táctico, (Del gr. τακτικός, der. de τάσσειν, poner en orden). f. Arte que enseña a poner en orden las cosas.

Para enfrentar un problema de síntesis es necesario considerar la táctica, es decir, el orden racional del análisis molecular y las posibilidades de construcción así como las metodologías, material y materias primas disponibles, para ello necesitamos los siguientes elementos fundamentales:

- a) Análisis de la molécula objetivo (conectividad, estereoquímica y reactividad)
- b) Desconexiones de un grupo funcional
- c) Desconexión de dos grupos funcionales
- d) Desconexiones ilógicas
- e) Posibles reacciones concertadas
- f) Posibles reacciones en etapas
- g) Detección de la reactividad de heteroátomos
- h) Control químico y estereoquímico
- i) Interconversión de grupos funcionales
- j) Protecciones y desprotecciones

Un segundo elemento fundamental para la construcción sistemática de una molécula es la estrategia de acuerdo a raíz (Del Lat. estrategia, y éste del gr. στρατηγία). Arte de dirigir las operaciones militares, traza para dirigir un asunto y también como un proceso regulable, conjunto de las reglas que aseguran una decisión óptima en cada momento.

En la estrategia de la construcción molecular consideraremos el diseño general de la síntesis, es decir, fundamentalmente la selección de las rutas o caminos más eficientes (síntesis cortas, consumo mínimo de energía, eliminación de catalizadores, altos rendimientos, etc.) en este sentido tenemos dos posibilidades establecidas formalmente: la primera la cual considera que los caminos lineales conducen a síntesis consecutivas y la segunda que considera las síntesis convergentes.

Las síntesis consecutivas (lineales).

Si deseamos construir una molécula (M^*) utilizando como estrategia un camino lineal podemos plantearlo de las siguientes maneras.



Si suponemos para fines de planeación, que en el mejor de los casos, en que cada uno de los pasos es del 95%, el rendimiento total sería de $0.95^4 = 0.8145$ (81.41%). Ahora si elegimos un camino lineal alterno en el cual involucre mayor número de pasos como es el caso siguiente:



También consideraremos un rendimiento del 95 % para cada una de las etapas obtendremos un rendimiento calculado de $0.95^6 = 0.73509$ (73.5%). Es claro que en este tipo de síntesis conforme aumentamos el número de etapas disminuirá el rendimiento total.

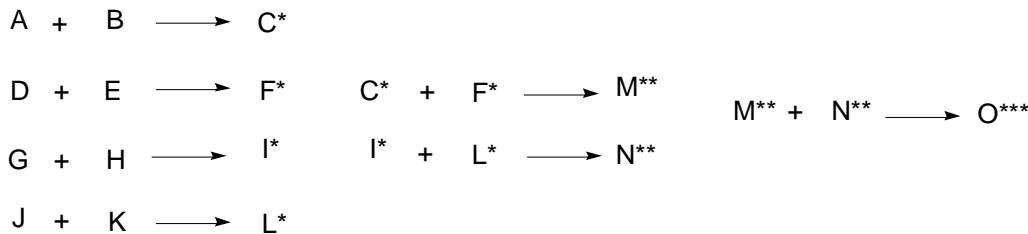
En una síntesis convergente podemos utilizar varias síntesis consecutivas de tal manera que se logren obtener intermediarios avanzados de tal manera que en una etapa final se unan y así lograr alta convergencia. Como a continuación se ilustra.



Si ahora calculamos el rendimiento para la obtención de cada uno de los intermediarios (C^* y F^*) y se considera un rendimiento del 95 % para cada etapa se obtendría un rendimiento de $0.95^2 = 0.9025$ (90.25%) para cada uno de los intermediarios (C^* y F^*). Finalmente si efectuamos la ultima reacción de unión entre C^* y F^* (0.9025 de C^*) (0.9025 de F^*) = 0.8145 (81.45%) para la obtención de M^* .

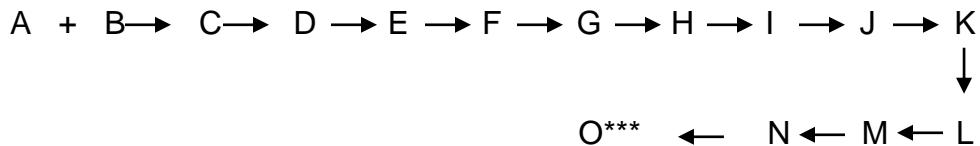
Si comparamos el número de etapas en este proceso convergente (5 pasos) y el de síntesis consecutivas (6 pasos) se observa una etapa menos y además un rendimiento superior.

En el siguiente esquema se ilustra una secuencia de alta convergencia



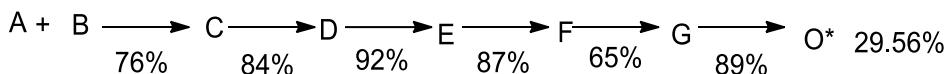
En la cual se observan 7 etapas para lograr la obtención del producto final O^{***} . Si consideramos un rendimiento de 95 % para cada paso el rendimiento final será de $0.95^7 = 0.6983$ (69.83%).

Si utilizáramos una estrategia consecutiva serían 13 pasos



Y como consecuencia de este número de pasos obtendríamos una rendimiento de $0.95^{13} = 0.5133$ (51.33%), además de prácticamente duplicar el número de etapas y como consecuencia de ello se incrementara el tiempo, gasto de reactivos, energía, etc.

Estos rendimientos se calcularon considerando casos ideales en los cuales se obtendría un rendimiento de 95% para cada etapa. Sin embargo, hay que señalar que este no es el caso práctico. Así para el rendimiento de una secuencia es necesario multiplicar el rendimiento de cada una de las etapas.



BALANCES DE MATERIA Y ENERGÍA

Los balances de materia y energía son herramientas clave para tratar de entender el comportamiento de los sistemas ambientales. Hay muchos métodos que contabilizan el flujo de materia y energía dentro de estos sistemas. El balance de masa y energía son una herramienta para la modelación de la producción, transporte y el destino de los contaminantes en el ambiente.

Ley de la Conservación de la Materia

La ley de la conservación de la materia establece que **la materia no se crea ni se destruye, sólo se transforma**. Esto significa que en una reacción química el número de átomos que participan en una reacción (reactantes) es igual al número de átomos que salen en las moléculas o especies químicas de los productos.

Ley de la Conservación de la Energía

La ley de la conservación de la energía afirma que **la energía no puede crearse ni destruirse, sólo se puede cambiar de una forma a otra** (por ejemplo, cuando la energía eléctrica se transforma en energía calorífica en un calefactor).

Ley de la Conservación de la Materia y Energía

La cantidad total de materia y energía del universo, no aumenta ni disminuye, no obstante la materia y la energía pueden transformarse entre sí. (Lavoisier - Mayer). El intercambio entre masa y energía no es un asunto en las aplicaciones ambientales, por lo que generalmente se toman por separado los balances de materia y energía.

BALANCES DE MATERIA

El balance de materia es una herramienta fundamental para la elaboración de modelos:

- Cualitativos
- Cuantitativos
- De análisis matemático

Visto desde el punto de vista “contable” es una definición de entradas y salidas, pero también de lo que pasa (transformación) al interior del “proceso”.

Para los procesos ambientales la ecuación podría escribirse de la siguiente manera:

$$\text{Acumulación} = \text{Entradas} - \text{Salidas}$$

Donde la acumulación, entradas y salidas se refieren a las cantidades de masa que fluyen dentro del sistema o se acumulan. El sistema puede ser por ejemplo, un río, una reacción, etc.

En la mayor parte de los sistemas de interés, ocurren transformaciones dentro de éstos: por la formación de productos o la destrucción de compuestos, y entonces el balance de materia podría escribirse de la siguiente forma:

$$\text{Acumulación} = \text{Entradas} - \text{Salidas} \pm \text{Transformación}$$

Al hablar de transformación, ésta ocurre mediante una reacción química, por lo que el balance de ecuaciones químicas es parte fundamental en el estudio de los sistemas ambientales.

Balnce de ecuaciones químicas

Una reacción química es la manifestación de un cambio en la materia mediante un fenómeno químico. A su expresión matemática se le da el nombre de ecuación química, en la cual, se expresan en la primera parte la suma de los reactivos y en la segunda la suma de los productos de la reacción.



Balancear una ecuación química significa igualar el número y tipo de átomos, iones o moléculas reactantes con los productos, con la finalidad de cumplir la ley de conservación de la masa.

Para conseguir esta igualdad se utiliza el coeficiente estequiométrico, que corresponde al número que se coloca delante de las fórmulas para indicar la cantidad de elementos o compuestos que intervienen en la reacción química. Es importante señalar que no deben confundirse con los subíndices que se colocan en elementos de las fórmulas químicas, ya que estos indican el número de átomos que conforman la sustancia. Si se modifica el coeficiente estequiométrico, cambia la cantidad de la sustancia, pero si se modifican los subíndices, se originan sustancias diferentes.

Para balancear una ecuación química, se debe considerar lo siguiente:

- Conocer los reactivos y productos.
- Los subíndices indican la cantidad del átomo indicado en la molécula.
- Los coeficientes afectan a toda la sustancia que preceden.
- El hidrógeno y el oxígeno se equilibran al final, porque generalmente forman agua (sustancia de relleno).

MÉTODOS PARA BALANCEAR ECUACIONES

Existen diferentes métodos que se utilizan, de acuerdo al tipo de reacción, las cuales pueden ocurrir:

- Sin cambio de estados de oxidación en ningún elemento reaccionante:
 - Ensayo y error o tanteo.
 - Coeficientes indeterminados o algebraicos.
 - Por matrices

- Con cambio de valencia de algún elemento reaccionante:
 - REDOX
 - Ion electrón o semirreacción: en medio ácido y básico.
 - Para ecuaciones orgánicas

1. Balanceo por tanteo

Este método implica el probar distintos coeficientes dentro de la reacción hasta lograr la sumatoria de los elementos de los reactivos igual a la sumatoria de estos mismos en los productos.

Para aplicar este método se siguen los siguientes pasos:

1. Seleccionar un compuesto que contenga el átomo de un elemento que se repita en la mayoría de los compuestos que intervienen en la reacción.
2. Anteponer un coeficiente tal que logre igualar el número de átomos del elemento tanto en reactivos como en productos.
3. Se recomienda que el coeficiente sea pequeño, recordando que éste afecta a toda la molécula considerando los subíndices.
4. Repetir el procedimiento anterior con los átomos de los elementos hasta que la ecuación esté balanceada. Durante el balanceo se pueden ensayar varios coeficientes, pero los subíndices de las fórmulas no pueden ser alterados.

Si tomamos el siguiente ejemplo:



Si seleccionamos el hidrógeno de la molécula del agua en los reactivos, observamos que existen dos átomos, para lo cual sólo es necesario agregar como coeficiente el número 2 al HNO_3 producto de la reacción quedando balanceados los átomos de hidrógeno.



Ahora, si tomamos el átomo de nitrógeno de la molécula de N_2O_5 se observa que queda equilibrado, pues tenemos dos nitrógenos en el primer miembro (N_2O_5) y dos en el segundo miembro (2HNO_3).

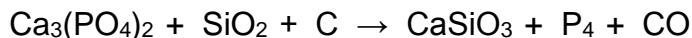
Haciendo el balance total de átomos de oxígeno, sumamos seis en los reactivos y en los productos; uno en el agua (H_2O) y 5 oxígenos en el anhídrido nítrico (N_2O_5) nos dan un total de seis oxígenos, igual que (2HNO_3).

2. Balance por Coeficientes indeterminados o algebraico.

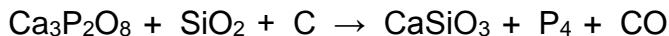
Este método está basado en la aplicación del álgebra para balancear las reacciones químicas.

El número de pasos a seguir pueden variar, dependiendo del grado de complejidad de tal ecuación. Los pasos a seguir son los siguientes:

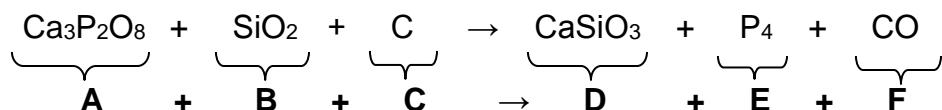
1. Escribir la ecuación de forma correcta.



2. Si la ecuación tiene paréntesis, eliminarlos.



3. Asignar de forma arbitraria una letra a cada fórmula, generalmente se usan las primeras letras del alfabeto (mayúsculas, es decir, A, B, C, D, etc.).



4. Se plantea una ecuación por cada uno de los elementos presentes en la ecuación, se realiza poniendo tantas veces la literal como cantidad del elemento en cuestión. La flecha de reacción se cambia por el signo =.

| Elemento | Ecuación | No. de la ecuación |
|----------|--|--------------------|
| Ca | $3\text{A} = \text{D}$ | 1 |
| P | $2\text{A} = 4\text{E}$ | 2 |
| O | $8\text{A} + 2\text{B} = 3\text{D} + \text{F}$ | 3 |
| Si | $\text{B} = \text{D}$ | 4 |
| C | $\text{C} = \text{F}$ | 5 |

5. Asignar un valor a la letra que aparezca en la mayoría de las ecuaciones.

$$\mathbf{A = 2}$$

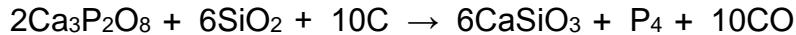
6. Sustituir ese valor, en las otras ecuaciones iniciando por la más sencilla. Con este proceso se determinan los valores de las otras letras.

| No. de ecuación | Sustitución de valores |
|-----------------|---|
| 1 | $3(2) = \text{D}$ D=6 |
| 2 | $2(2) = 4\text{E}$ $4 = 4\text{E}$ E=1 |
| 3 | $8(2) + 2(6) = 3(6) + \text{F};$ $16 + 12 = 18 + \text{F}$ $16 + 12 - 18 = \text{F}$ F=10 |

| | |
|---|--------------------------------|
| 4 | B = (6) B=6 |
| 5 | C = (10) C=10 |

$$A=2, B=6, C=10, D=6, E=1, F=10$$

7. Se toman los valores obtenidos y se sustituyen en la reacción química.



8. Si es posible, simplificar los valores.

9. Si se eliminaron paréntesis, volver a restituir.



10. Verificar si los resultados coincidieron con la ecuación obtenida.

| Elemento | Reactivos | Productos |
|----------|-----------|-----------|
| Ca | 6 | 6 |
| P | 4 | 4 |
| O | 28 | 28 |
| Si | 6 | 6 |
| C | 10 | 10 |

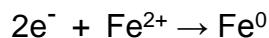
3. Balanceo de ecuaciones por el método de Redox (Oxidoreducción)

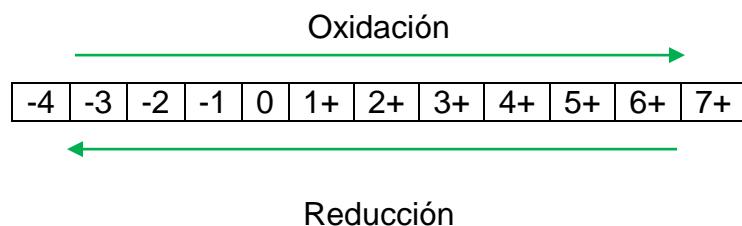
Antes de analizar este método de balanceo de reacciones químicas es importante puntualizar algunas definiciones:

Oxidación: Es un cambio químico, en el cual un átomo o grupo de átomos pierde electrones, observándose el aumento algebraico en su estado de oxidación.



Reducción: Cambio químico, en el cual un átomo o grupo de átomos gana electrones, observándose la disminución en su estado de oxidación.





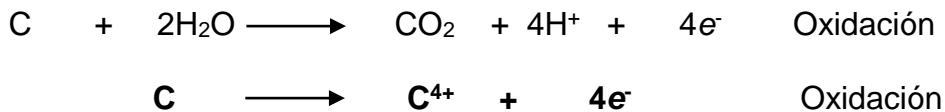
Agente Oxidante: Es la sustancia que se reduce (gana electrones) provocando la oxidación.

Ejemplo:



Agente Reductor: Es la sustancia que se oxida (pierde electrones) provocando la reducción.

Ejemplo:



En algunas reacciones una sustancia puede actuar como oxidante y como reductor simultáneamente (reacciones de dismutación).

Tomando estos conceptos en cuenta, podemos realizar el balanceo de ecuaciones por el método REDOX

Los dos métodos más comunes para el balanceo de reacciones redox son:

- *Método del cambio del número de oxidación*
- *Método del ion – electrón*

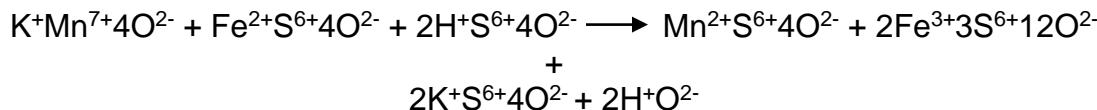
3.1. Balanceo de reacciones redox por el método del cambio del número de oxidación

Como su nombre lo indica, este método de balanceo se basa en los cambios de los números de oxidación de las especies que reaccionan. A continuación se describen los pasos de este método de balanceo.

Balancear por el método del cambio del número de oxidación la reacción química siguiente:



1. Cálculo de los números de oxidación.



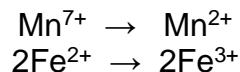
2. Identificación de los elementos que cambian su estado de oxidación.

Se identifican los elementos que cambian su estado de oxidación o carga y se escriben como semirreacciones de oxidación y de reducción (no importa el orden de escritura de las semirreacciones)



3. Balance de masa.

Debe haber el mismo número de especies químicas en ambos lados de la flecha de reacción (reactivos y productos). En el caso del manganeso, no es necesario efectuar el balance de masa pues hay un número igual de átomos en ambos miembros de la semirreacción. Sin embargo, en el caso del hierro, hay un coeficiente de 2 en la especie de Fe^{3+} que también debe aparecer del mismo modo en la especie de Fe^{2+} .

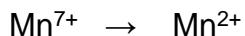


4. Balance de carga

Debe haber igual número de cargas en ambos lados de la de reacción. Lo único que puede utilizarse para el balance de carga son los electrones que se pierden o se ganan en el proceso redox.

¡Atención! El balance de carga siempre debe hacerse después del balance de masa, nunca antes.

El planteamiento de una desigualdad matemática puede servir para realizar el balance de carga. Al mismo tiempo se pueden identificar los procesos de oxidación y de reducción, dependiendo del lado de donde se agreguen los electrones.



La desigualdad se plantea utilizando los números de oxidación de las especies que cambian en el proceso redox. En el caso del manganeso el procedimiento es:

$$\begin{aligned} 7^+ &> 2^+ \\ 5e^- + 7^+ &= 2^+ \\ 2^+ &= 2^+ \end{aligned}$$

$5e^- + Mn^{7+} \rightarrow Mn^{2+}$ (El número de oxidación del Mn disminuye de 7+ a 2+. Por tanto, es la semirreacción de reducción.)

Para el hierro el procedimiento es:

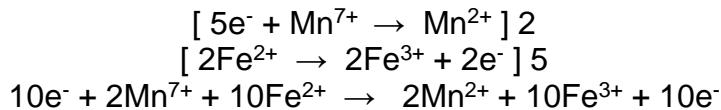
$$\begin{aligned} 2Fe^{2+} &\rightarrow 2Fe^{3+} \\ 4^+ &< 6^+ \\ 4^+ &= 6^+ + 2e^- \\ 4^+ &= 4^+ \end{aligned}$$

$2Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+} + 2e^-$ (Hay pérdida de electrones y el número de oxidación del Fe aumenta de 2+ a 3+. Por tanto, es la semirreacción de oxidación).

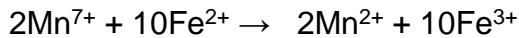
Con lo anterior quedan balanceadas las semirreacciones redox por masa y carga.

5. Balance de los electrones intercambiados (perdidos y ganados) en las semirreacciones redox balanceadas.

El número de electrones que se intercambian en las semirreacciones redox debe ser el mismo. Este se obtiene al multiplicar de manera cruzada los electrones perdidos y ganados. Se simplifica la ecuación.



El proceso redox total queda como sigue:



6. Introducción de los coeficientes obtenidos, en el proceso redox, en la reacción global.
 - a. Los coeficientes que se obtienen hasta este paso corresponden únicamente a las especies químicas que intervinieron en el proceso redox y se colocan como coeficientes de los compuestos correspondientes en la reacción completa:



- b. Ajuste de los coeficientes de las especies que no cambiaron en el proceso redox. En esta reacción, no cambiaron su estado de oxidación el H⁺, S⁶⁺ K⁺ y O²⁻ de modo que debe haber igual número de estas especies en ambos miembros de la ecuación para que ésta quede balanceada.



En este paso la reacción ya quedó balanceada pues ya se cumple con la ley de la conservación de la masa.

| Elemento | Reactivos | Productos |
|----------|-----------|-----------|
| K | 2 | 2 |
| Mn | 2 | 2 |
| O | 80 | 80 |
| Fe | 10 | 10 |
| S | 18 | 18 |
| H | 16 | 16 |

3.2. Balanceo de reacciones redox por el método del ion – electrón

En este método, cada etapa se plantea por una reacción parcial o semirreacción formada por las sustancias que se oxidan o se reducen. Cada una de ellas se balancea de dos maneras: Balance de masa (nº de átomos) y balance de carga (nº de electrones) utilizando para ello, coeficientes. La suma algebraica del número de electrones en las semirreacciones es cero y la suma de las masas equivale a la ecuación total.

1. Se suman algebraicamente las dos semirreacciones, eliminándose por cancelación, los términos que representan electrones y en algunos casos molécula o iones.
2. Se introducen los coeficientes en la ecuación balanceada y luego se ajustan por tanto los coeficientes de las especies que no han variado su estado de oxidación
3. Se considera que no se ionizan: Los elementos en estado libre (átomos o moléculas) y los óxidos y sustancias covalentes.

Se presentan dos casos de balanceo por el método del ion electrón: En medio ácido y en medio básico:

3.2.1 Reacciones que ocurren en medio ácido

Se debe tener en cuenta además de las reglas generales, las siguientes:

El balance de masa en las semirreacciones se ejecuta de la siguiente manera: añadiendo, donde hay defecto de oxígeno, el mismo número de moléculas de agua; y, en el otro miembro de la ecuación se colocan iones H^+ o protones en un número igual al de átomos de hidrógeno existentes en las moles de agua añadidas.

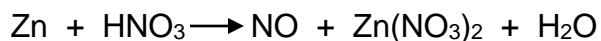
Cuando el H_2O_2 actúa como oxidante forma agua:



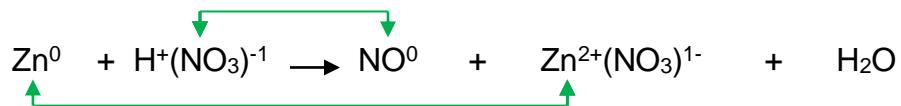
Cuando el H_2O_2 actúa como reductor libera oxígeno:



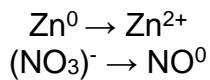
Balancear:



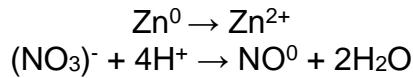
Escribimos los números de oxidación, e identificamos los cambios:



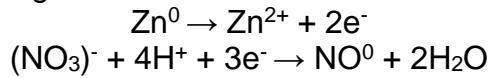
Planteamos las semirreacciones:



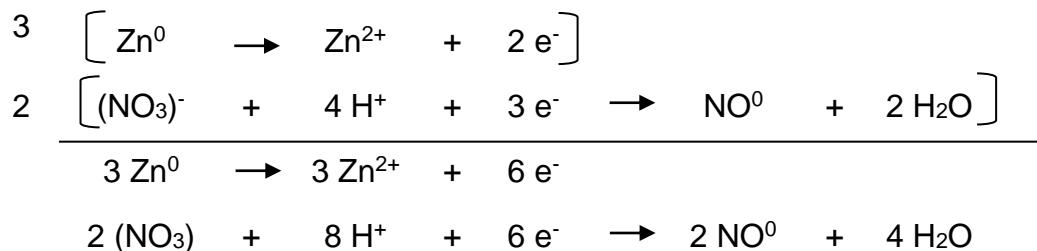
Realizamos el balance de masa:



Ahora balanceamos la carga:



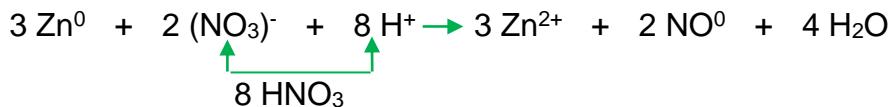
Igualamos el número de electrones:



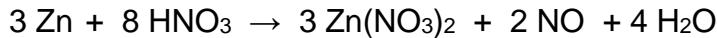
Sumamos algebraicamente:



Introducimos los coeficientes encontrados y ajustamos:



Balanceamos los elementos que no han variado (en este caso no es necesario):



Verificar:

El zinc se ha oxidado y es el reductor.

El ácido nítrico se ha reducido y es el oxidante.

| Elemento | Reactivos | Productos |
|----------|-----------|-----------|
| Zn | 3 | 3 |
| H | 8 | 8 |
| N | 8 | 8 |
| O | 24 | 24 |

3.2.2 Reacciones que ocurren en medio básico

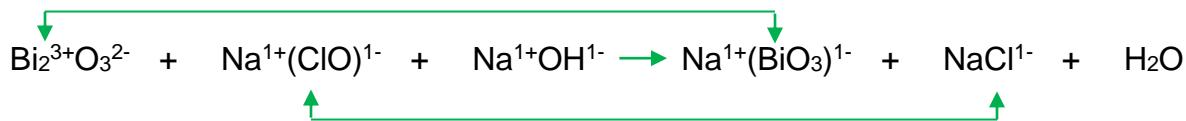
También se debe tener en cuenta las reglas generales, además de las siguientes:

Para igualar la masa: Donde hay mayor número de oxígeno se añade igual número de agua (moles); en el otro miembro se coloca el doble de la cantidad de iones (OH^-) en relación con el número de moles de agua. Ejemplo:

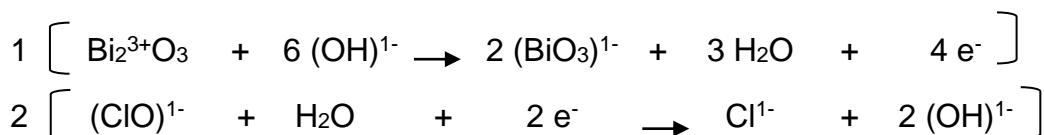
Balancear:



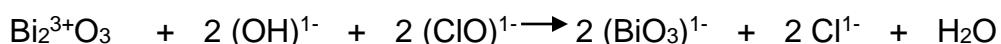
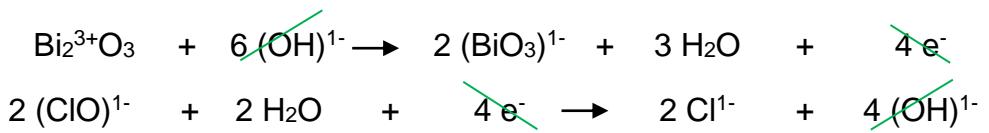
1. Escribir los estados de oxidación e identificar los cambios sufridos:



2. Plantear las semireacciones respectivas y balanceamos tanto la masa como las cargas:



3. Igualar y sumar:



4. Introducir coeficientes:



5. Si es necesario complementar con balance por tanteo (en este caso no aplica).



El Bi_2O_3 se ha oxidado y es el reductor.

El NaClO se ha reducido y es el oxidante.

| Elemento | Reactivos | Productos |
|----------|-----------|-----------|
| Bi | 2 | 2 |
| O | 7 | 7 |
| Na | 4 | 4 |
| Cl | 2 | 2 |
| H | 2 | 2 |

Balancear:

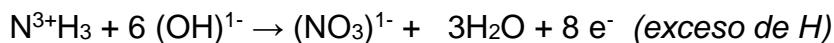


1. Escribir los estados de oxidación e identificar los cambios:

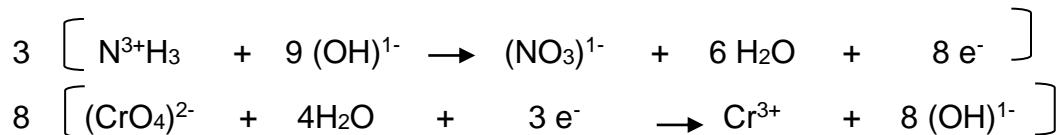


Nota: Los hidrógenos se balancean con la adición de OH^- y H_2O en cada una de las semireacciones; por lo tanto no se considera el cambio en su estado de oxidación

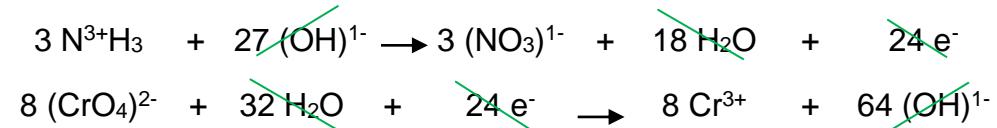
2. Escribir las semireacciones respectivas y balancear tanto la masa como las cargas:



Si después de haber ajustado el número de oxígenos, resulta un exceso de hidrógeno, se aumentará un número equivalente de grupos (OH) al exceso y en el otro miembro se escribirán igual número de moles de agua. Este exceso puede existir en el mismo miembro de los (OH) y se sumará; pero si está presente en el otro miembro se restará. Si existiese un exceso de H y O en el mismo miembro, puede escribir un (OH) en el otro miembro, por cada pareja de H y O en exceso, así:



3. Igualar y luego sumar:



4. Colocar los coeficientes respectivos en la ecuación y notar que el NaCl no tiene coeficiente conocido:



5. Balancear por tanteo (consideramos el número de Cl = 24):



| Elemento | Reactivos | Productos |
|----------|-----------|-----------|
| N | 3 | 3 |
| H | 37 | 37 |
| Na | 40 | 40 |
| Cr | 8 | 8 |
| O | 46 | 46 |
| Cl | 24 | 24 |

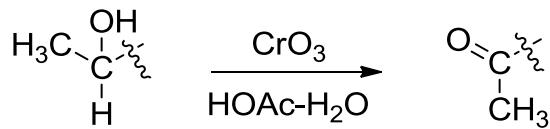
3.3. Oxido-reducción (redox) para ecuaciones orgánicas.

Para balancear las ecuaciones orgánicas sólo hay un método práctico: el de las **semirreacciones**. Existen por lo menos tres variantes de este método que hayan sido utilizadas, en las cuales [O], [OH] o e⁻ son, respectivamente, los componentes imaginarios de las semirreacciones. Tan artificial es uno como los otros y sin embargo todos dan resultado. Expondremos el método que emplea [H].

En primer lugar es necesario escribir la semirreacción tanto del compuesto que se oxida (a) como del que se reduce (b). Despues se recorren los siguientes pasos para ajustar cada semirreacción:

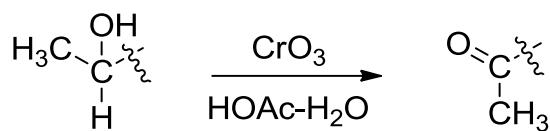
1. Ajustar las cargas utilizando H⁺ si la solución es acida u OH⁻ si es básica.
2. Ajustar el oxígeno con H₂O.
3. Ajustar el hidrógeno con [H].
4. Luego se suman las semirreacciones de la manera habitual.

Ejemplo:

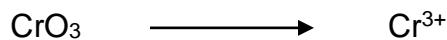


El trióxido de cromo tienen cromo en un estado de oxidación + 6 y el producto es el ion crómico (+ 3). La disolución es acida. Las semirreacciones (sin ajustar) son las siguientes:

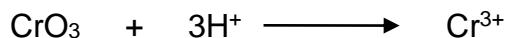
a)



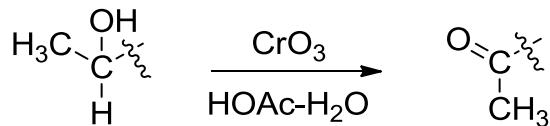
b)



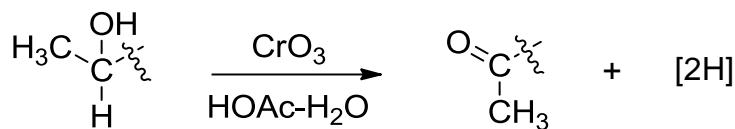
Utilizándolas en ese orden, ajustaremos primero las cargas; se ve que la primera semirreacción está ya ajustada. Ajustando la segunda con respecto a la carga por adición de protones:



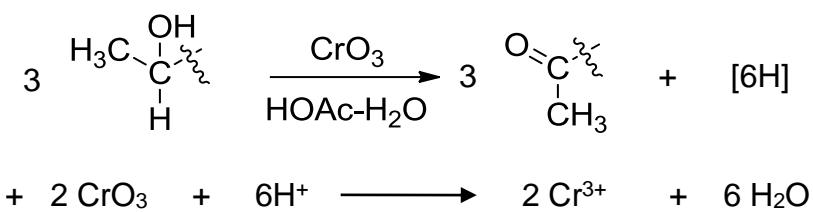
Ajustando los oxígenos:



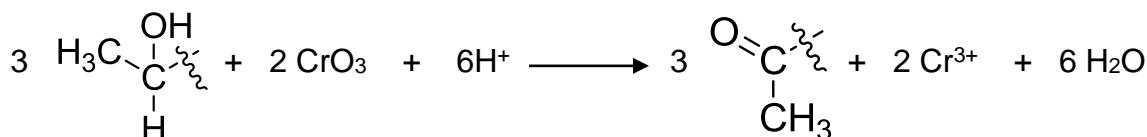
Finalmente ajustaremos los hidrógenos añadiendo [H] según se indica:



Tenemos ahora dos semirreacciones ajustadas. Debemos multiplicarlas y sumarlas de tal manera que se simplifiquen los [H] artificiales; para ello se debe multiplicar la primera por 3 y la segunda por 2:



y sumando:



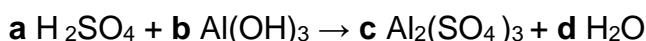
Finalmente se debe comprobar que ambos lados de la ecuación contienen el mismo número de carbonos.

| Elemento | Reactivos | Productos |
|----------|-----------|-----------|
| Cr | 2 | 2 |
| O | 9 | 9 |
| H | 30 | 30 |
| C | 9 | 9 |
| cargas | 6+ | 6+ |

4. Balanceo de ecuaciones por matrices

Es un método sistemático para balancear ecuaciones químicas, consiste en establecer una ecuación que describa el número de átomos de cada tipo presente en la reacción.

- Atendiendo a lo que se ha dicho con anterioridad, para balancear la ecuación hay que encontrar valores enteros no negativos, que denominaremos **a**, **b**, **c**, **d** tales que el número de átomos de cada uno de los elementos del primer miembro de la ecuación química sea igual al número de átomos en el segundo miembro.



- Construir una ecuación por cada uno de los elementos en la reacción. Por ejemplo, para el caso del hidrógeno, se forma la ecuación

$$2\mathbf{a} + 3\mathbf{b} = 2\mathbf{d}.$$

Esto es porque en el ácido sulfúrico hay 2 H por lo tanto, a se multiplica por 2. En el Al(OH)₃ hay 3 H por eso queda 3b; en el Al₂(SO₄)₃ no hay H por lo tanto sería 0 y en el caso de agua sería 2d porque tiene 2H.

3. Usando este mismo razonamiento las otras ecuaciones para los otros elementos nos quedarían de la siguiente manera:

| Elemento | Ecuación | No. de la ecuación |
|----------|---------------------|--------------------|
| H | $2a + 3b = 2d$ | I |
| S | $a = 3c$ | II |
| O | $4a + 3b = 12c + d$ | III |
| Al | $b = 2c$ | IV |

Las cuales nos forman el sistema de 4 ecuaciones lineales con 4 incógnitas:

- I. $2a + 3b - 2d = 0$
- II. $a - 3c = 0$
- III. $4a + 3b - 12c - d = 0$
- IV. $b - 2c = 0$

4. Resolver el Sistema de Ecuaciones Lineales homogéneo:

$$\left(\begin{array}{cccc} 1 & 0 & -3 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 0 \\ 2 & 3 & 0 & -2 \\ 4 & 3 & -12 & -1 \end{array} \right) \quad \left(\begin{array}{cccc} 1 & 0 & -3 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 0 \\ 0 & 3 & 6 & -2 \\ 0 & 3 & 0 & -1 \end{array} \right)$$

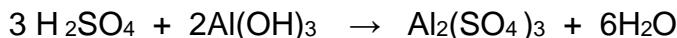
$$\left(\begin{array}{cccc} 1 & 0 & -3 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 12 & -2 \\ 0 & 0 & 6 & -1 \end{array} \right) \quad \left(\begin{array}{cccc} 1 & 0 & -3 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1/6 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right)$$

5. El sistema tiene entonces infinitas soluciones, d es una variable libre, en consecuencia la solución general del sistema es:

$$c = \frac{1}{6}d ; \quad b = \frac{1}{3}d ; \quad a = 3c$$

6. Los valores de la variable libre deben ser múltiplos positivos de 6, para que los valores de c, b, a sean a su vez enteros positivos. El menor valor que puede tomar d es 6, lo cual nos lleva a que c=1, b=2, a=3, con lo cual tenemos una solución particular del sistema.

7. Sustituir los valores se obtiene, la ecuación química original nos queda;

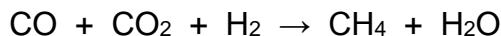


Retomando la idea original del balanceo, vemos que a cada lado de la reacción tenemos:

| Elemento | Reactivos | Productos |
|----------|-----------|-----------|
| H | 12 | 12 |
| S | 3 | 3 |
| Al | 2 | 2 |
| O | 18 | 18 |

En todos los casos, el método algebraico es suficiente para estudiar ecuaciones de balanceo único, es decir, ecuaciones que sólo pueden tener un conjunto de coeficientes estequiométricos (desestimando, lógicamente, los que sean múltiplos de dicho conjunto). Estas ecuaciones tienen, en general, el mismo número de elementos “E” que de compuestos “C”, o difieren en una unidad, es decir, E = C o C = E + 1. Cuando C > E + 1, es muy probable que el balanceo no sea único, es decir, existan infinitos conjuntos (no múltiplos entre sí) de coeficientes estequiométricos que permitan balancear la ecuación.

Balancear:



La matriz que se obtiene a partir de los subíndices es:

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 2 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 2 & 4 & 2 \end{pmatrix}$$

La primera fila corresponde a los subíndices del carbono, la segunda a los del oxígeno, y la tercera a los del hidrógeno. No es necesario indicar qué compuestos son reactivos y cuáles productos, se podría hacer mediante números negativos para éstos y positivos para aquéllos.

Una vez establecida la matriz de subíndices, el siguiente paso consiste en transformarla en su hermética normal, lo cual se hace habitualmente mediante el método de Gauss-Jordan. Se trata de operar combinando filas entre sí,

sumándolas o restándolas a otras o a múltiplos de ellas, para obtener una diagonal principal con valores de unidad:

$$\left(\begin{array}{ccccc} 1 & 0 & 0 & 2 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & 1 \end{array} \right)$$

A continuación, se añaden tantas filas de ceros como haga falta para convertirla en una matriz cuadrada; en este ejemplo serán dos filas. Y finalmente, le restamos la matriz unidad, lógicamente de las mismas dimensiones; aquí será, una matriz unidad de 5 X 5. Y el resultado es:

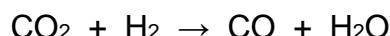
$$\left(\begin{array}{ccccc} 0 & 0 & 0 & 2 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{array} \right)$$

Las columnas no nulas se encuentran siempre a la derecha, y corresponden a coeficientes estequiométricos de ecuaciones balanceadas, leyéndolos de arriba abajo. Los signos permiten atribuir a cada compuesto su “comportamiento” como reactivo o como producto.

Las columnas no nulas corresponden a ecuaciones elementales cuyas combinaciones lineales permiten obtener balanceada la ecuación linealmente propuesta, y que tendrá así infinitos conjuntos de coeficientes estequiométricos posibles para su balanceo. Definitivamente,



y



En el caso de las ecuaciones de balanceo único, sólo la última columna de la matriz anterior es no nula. Si todas las columnas fueran nulas, la ecuación sería de imposible balanceo porque le faltaría algún compuesto.

BALANCE DE ENERGÍA

El estudio de las reacciones químicas desde un punto de vista energético mejora la descripción de los procesos químicos. La entalpía o contenido energético cambia al pasar de los reactivos a los productos y, junto con la entropía o grado de desorden, determina el que una reacción se produzca o no espontáneamente. La variación de entalpía en una reacción química no depende del camino seguido por la reacción, sino sólo de los estados inicial y final.

Las reacciones químicas son procesos de transformación o cambio de unas sustancias en otras. En ciertas ocasiones, el interés de este tipo de procesos se centra en la obtención de nuevos productos útiles para la medicina o para la industria; en otras, se persigue la obtención de energía; tal es el caso, por ejemplo, de la combustión de la gasolina o del carbón. En general, las reacciones químicas llevan consigo cambios materiales y también cambios energéticos.

El estudio de los procesos químicos requiere, por tanto, algo más que cálculos sobre cuánta cantidad de productos se forma a partir de una cantidad dada de reactivos. La determinación de la cantidad de energía puesta en juego en una reacción o la explicación de su carácter espontáneo constituyen algunas de las cuestiones o aspectos energéticos de las reacciones químicas.

ENERGIA Y PROCESOS QUIMICOS

Conceptos fundamentales

Toda reacción química lleva asociada una variación observable de energía que puede manifestarse en forma luminosa, eléctrica, mecánica o calorífica, siendo esta última, con mucho, la más frecuente. Para estudiar un proceso químico desde un punto de vista energético, se suele considerar separadamente el conjunto de sustancias en transformación, denominado genéricamente *sistema*, del resto, que recibe el nombre de *medio* o *entorno*. De acuerdo con lo anterior, las reacciones químicas implican una transferencia de energía que en unas ocasiones se lleva a cabo del sistema al medio y en otras en sentido inverso. Si la reacción lleva consigo un desprendimiento de calor del sistema al medio, se denomina *exotérmica*. Por el contrario, si el proceso químico implica la absorción de una cierta cantidad de calor del medio por parte del sistema, se denomina *endotérmica*.

Todas las reacciones de combustión son exotérmicas; así, la reacción de combustión del hidrógeno libera gran cantidad de calor:



Por el contrario, la reacción de descomposición del carbonato de calcio es endotérmica pues requiere la aportación al sistema de una cierta cantidad de energía calorífica del medio:



La cantidad de calor desprendido o absorbido en una reacción química, referida a las cantidades de sustancias, en número de moles, que figuran en la correspondiente ecuación química ajustada, se denomina *calor de reacción*. Se expresa en kilocalorías (kcal) o en kilojulios (kJ) y suele situarse en el segundo miembro de la ecuación; en el caso de que se trate de una reacción endotérmica irá precedido de un signo menos.

Los calores de reacción dependen de las condiciones de presión, temperatura y estado físico (sólido, líquido o gaseoso) del sistema; por ello, cuando se pretendan hacer cálculos de energía deben especificarse en la ecuación química dichas condiciones.

Así la reacción de formación del agua se escribirá en forma completa como:



Dado que las diferentes sustancias son gaseosas, se ha hecho explícita la presión. En ocasiones, se sobreentiende que los calores de reacción están referidos a unas condiciones estándar de presión y temperatura, por lo general 1 atmósfera y 298 K, señalándose únicamente el estado físico. La ecuación química resultante de añadir toda esta información recibe el nombre de *ecuación termoquímica*.

El contenido energético de las sustancias químicas

Si en los procesos químicos se producen cesiones o absorciones de energía del sistema al medio, cabe pensar que tanto los reactivos como los productos almacenan una determinada cantidad de energía, siendo la diferencia entre ambas la que entra en juego en la reacción química. A tal cantidad de energía almacenada por cada una de las sustancias se le denomina *contenido energético* o *entalpía* y se representa mediante la letra H.

De acuerdo con esto, en las reacciones endotérmicas el contenido energético de los productos es superior al de los reactivos; el sistema ha pasado de un estado inicial menos energético a otro final más energético, y para ello ha sido preciso la absorción de la correspondiente cantidad de energía del medio. En las reacciones exotérmicas sucede, por el contrario, que el contenido energético de los productos es inferior al de los reactivos, de modo que el estado final del sistema es menos energético que el estado inicial; el sistema ha perdido energía cediéndosela al medio. En aquellas reacciones en las cuales las condiciones de presión y

temperatura se mantienen constantes, la diferencia ΔH de contenido energético del sistema entre los estados final e inicial, o lo que es lo mismo, la energía puesta en juego en el proceso, coincide con el calor de reacción que aparece de forma explícita en la ecuación termoquímica. En las reacciones endotérmicas la variación de entalpía es positiva, $\Delta H > 0$, mientras que en las exotérmicas es negativa, $\Delta H < 0$.

Cabe preguntarse cuál es, finalmente, la razón por la que en las reacciones químicas se producen estos cambios de energía. La respuesta se encuentra en la propia naturaleza de los procesos químicos. Una reacción química implica una ruptura de enlaces y una posterior recomposición de los átomos resultantes en moléculas diferentes, formadas por nuevos enlaces.

No todos los enlaces son igual de fuertes, es decir, la energía necesaria para romperlos (energía de enlace) es, en general, diferente, de ahí que toda reorganización implique una variación del contenido energético del sistema. Si los enlaces de los productos son, en conjunto, más débiles que los de los reactivos, podrá haber producción de energía y la reacción será exotérmica. Si por el contrario, los enlaces de los productos son más fuertes que los de los reactivos, habrá sido necesario un aporte de energía y la reacción será entonces endotérmica.

LA ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES

El principio de mínima energía

Como en toda la naturaleza, también en las reacciones químicas opera el principio de mínima energía según el cual los sistemas materiales tienden a evolucionar en el sentido en el que disminuye su energía potencial. Una bola rueda por un plano inclinado hasta encontrar la posición más baja, que es la de menor energía; un muelle comprimido se expande para conseguir una condición de mínima deformación y, por tanto, de mínima energía acumulada, y una reacción química evoluciona hacia estados de menor contenido energético.

Sucede, en ocasiones, que siendo el contenido energético de los productos inferior al de los reactivos, el sistema en cuestión no evoluciona espontáneamente como cabría esperar según el principio de mínima energía. En una parte de los casos, esto es debido a que se precisa una cierta cantidad de energía, por lo general pequeña, para poner en marcha la reacción, de la misma manera que es preciso dar un impulso inicial a un bloque de madera para que descienda por un plano inclinado. Esta dosis de energía inicial se denomina *energía de activación* y se emplea en la ruptura de los primeros enlaces, que suministrará energía propia suficiente como para mantener la reacción por sí misma.

El principio de máximo desorden

De acuerdo con el principio de mínima energía, considerado aisladamente, ninguna reacción endotérmica podría ser espontánea, pues en este tipo de reacciones la energía del sistema aumenta. Sin embargo, existen en la naturaleza reacciones y procesos que, siendo endotérmicos, se producen espontáneamente. Ello indica que, junto con la energía, otro factor debe condicionar el carácter espontáneo de una reacción química. Ese factor adicional es el *grado de desorden*, también denominado *entropía* (*S*).

La entropía depende de factores tales como el número de partículas en juego o el estado físico de las sustancias. Así el estado gaseoso es más desordenado que el líquido o que el sólido y corresponde, por lo tanto, a una mayor entropía.

Junto con la tendencia a alcanzar el estado de mínima energía, los sistemas químicos tienden de forma natural a alcanzar el estado de máximo desorden y son ambos factores los que controlan conjuntamente el carácter espontáneo de las reacciones químicas.

Un balance entre energía y desorden

El hecho observado de que la espontaneidad de las reacciones químicas dependa no sólo de la energía sino también del desorden, puede explicarse a partir de la siguiente ecuación entre magnitudes físicas:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

dónde *H* es el contenido energético o entalpía, *T* es la temperatura absoluta, *S* es la entropía y *G* la llamada *energía libre de Gibbs*. Esta magnitud *G* a la que contribuyen tanto la entalpía como la entropía, es la que determina el carácter espontáneo de una reacción química. En todos los procesos espontáneos la energía libre del sistema disminuye, es decir, el valor final de *G* es menor que el inicial y, por tanto, $\Delta G < 0$. De acuerdo con la anterior ecuación, tal disminución ($\Delta G < 0$) podrá ser debida a una disminución del contenido energético *H* ($\Delta H < 0$), a un aumento del desorden ($\Delta S > 0$) o a ambos.

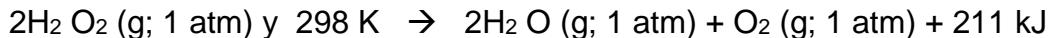
El resultado final de ese balance entre energía y desorden es entonces el responsable de la espontaneidad de la reacción. Si $T \Delta S$ es mayor que ΔH aunque el proceso sea endotérmico ($\Delta H > 0$) será espontáneo ($\Delta G < 0$). Tal es el caso de la reacción:



que no es espontánea a 258 K y sí lo es a 358 K, porque, a esa temperatura, el término de desorden $T \Delta S$ predomina sobre el de energía ΔH , con lo que ΔG

resulta negativo. Este ejemplo muestra la importancia que tiene el factor temperatura a la hora de establecer si una reacción química es o no espontánea.

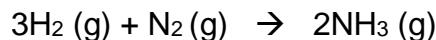
Toda reacción exotérmica ($\Delta H < 0$) en la que tenga lugar un aumento de entropía ($\Delta S > 0$) es espontánea ($\Delta G < 0$). La reacción de descomposición del agua oxigenada constituye un ejemplo:



En este proceso aumenta el número de partículas (a igualdad de estado gaseoso de reactivos y productos) por lo que aumenta el desorden; pero además, desprende calor ($\Delta H < 0$). Ambas circunstancias contribuyen a que la energía libre disminuya y así, el proceso tiene lugar espontáneamente.

APLICACIÓN

La reacción de síntesis del amoníaco:



Viene acompañada, en las condiciones de 298 K de temperatura y una atmósfera de presión, por los siguientes cambios en las variables termodinámicas H y S:

$$\begin{aligned}\Delta H &= -22,1 \text{ kcal} \\ \Delta S &= -47,4 \cdot 10^{-3} \text{ kcal/K}\end{aligned}$$

Dado que ΔH es negativa hay una pérdida de contenido energético por parte del sistema, o lo que es lo mismo, la reacción es exotérmica.

Por su parte la entropía disminuye como corresponde a una disminución en el número de moléculas que pasa de ser cuatro para los reactivos a dos para el producto.

Para averiguar si a la temperatura considerada la reacción evoluciona espontáneamente será preciso determinar ΔG y particularmente su signo:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -22,1 - [298 - (-47,4) \cdot 10^{-3}] = -8,0 \text{ kcal}$$

La ΔG resulta negativa, por tanto la reacción es espontánea. Un aumento de temperatura no favorece la reacción; en efecto, al aumentar la temperatura el segundo término se hace más positivo y por tanto ΔG resulta menos negativo.

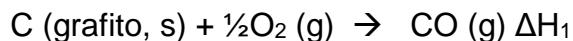
LA LEY DE HESS

Calor de formación y calor de reacción

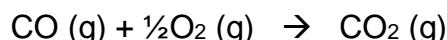
El *calor de formación* ΔH_f de una sustancia química representa la energía liberada o consumida durante la formación de dicha sustancia, en condiciones normales, a partir de los elementos que la constituyen. Si en tales condiciones se consideran nulos los contenidos energéticos H de los elementos, el calor de formación ΔH_f de un compuesto coincide con su contenido energético o entalpía. Si se compara la definición de calor de formación con la de calor de reacción se observa que el calor de formación es un tipo particular de calor de reacción (el correspondiente a reacciones de formación o de síntesis de un compuesto).

La determinación de calores de reacción puede efectuarse de un modo experimental si la reacción correspondiente se lleva a cabo de forma aislada y controlada en el interior de un calorímetro. Sin embargo, en ocasiones, esto no es posible porque tienen lugar varias reacciones simultáneamente, y no una sola. En tales casos es posible determinarlos de una forma indirecta, recurriendo a una propiedad de la entalpía; el hecho de que H sea una *función de estado*, esto es, que dependa exclusivamente de los estados inicial y final del sistema, permite calcular calores de reacción a partir del conocimiento de procesos intermedios.

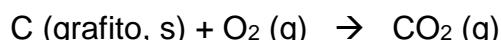
El calor de formación ΔH_1 del monóxido de carbono, CO:



no puede determinarse directamente porque en las condiciones en que se produce, parte del CO se transforma en CO_2 . Sin embargo, sí que es posible medir directamente, con la ayuda del calorímetro, los calores de reacción de los siguientes procesos:

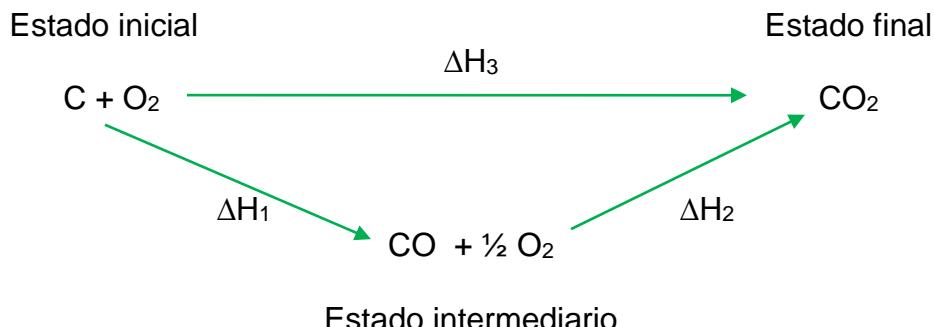


$$\Delta H_2 = - 282,6 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_3 = - 392,9 \text{ kJ/mol}$$

El conjunto de estas tres reacciones puede escribirse en la forma:



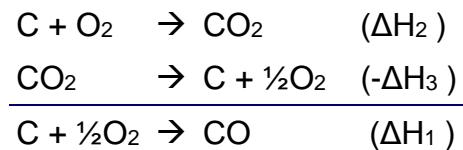
Dado que el efecto térmico de una reacción no depende del camino, sino sólo de los estados inicial y final, se podrá escribir:

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

y por tanto:

$$\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2 = -392,9 + 282,6 = -110,3 \text{ kJ/mol}$$

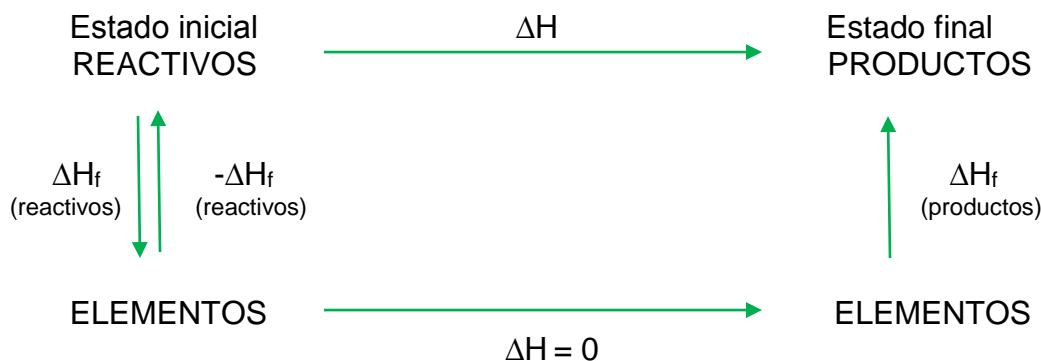
Dicho de otro modo cuando una reacción, $C + \frac{1}{2}.O_2 \rightarrow CO$, escribirse como la suma algebraica (suma con signos) de otras reacciones:



Su calor de reacción es la suma algebraica de los calores de tales reacciones ($\Delta H_1 = \Delta H_2 - \Delta H_3$), o en otros términos: el calor de la reacción de un determinado proceso químico es siempre el mismo, cualquiera que sea el camino seguido por la reacción, o sus etapas intermedias.

El contenido de este enunciado recibe el nombre de *Ley de Hess*. De acuerdo con esa misma ley, los calores de reacción pueden calcularse a partir de los calores de formación de reactivos y productos.

El siguiente diagrama representa los procesos de formación y reacción de reactivos y productos, y sus relaciones en términos energéticos:



Aplicando la ley de Hess a los dos diferentes caminos que conectan reactivos y productos e igualando ambos términos resulta:

$$\Delta H = -\Delta H_f(\text{reactivos}) + 0 + \Delta H_f(\text{productos})$$

Es decir:

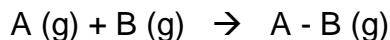
$$\Delta H = \Delta H_f(\text{productos}) - \Delta H_f(\text{reactivos})$$

Por tanto, el calor de reacción de un proceso químico resulta ser igual a la diferencia entre los calores de formación de los productos y los calores de formación de los reactivos:

$$\Delta H = (\text{suma calores de formación de productos}) - (\text{suma calores de formación de reactivos})$$

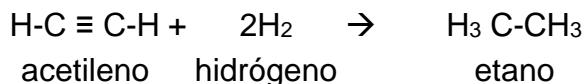
CALOR DE REACCIÓN Y ENERGÍA DE ENLACE

La energía de enlace es la cantidad de energía que se libera en la formación de un enlace entre átomos cuando reaccionan en estado gaseoso. Constituye una medida de la fuerza del enlace covalente; así, por ejemplo, a un enlace sencillo carbono-carbono le corresponde una energía de enlace de -83,1 kcal/mol; a uno doble -147 kcal/mol y a uno triple -194 kcal/mol. Desde el punto de vista de la termoquímica, se puede interpretar como la variación de entalpía H correspondiente a una reacción del tipo:



Efectuada en condiciones de 1 atmósfera de presión y 298 K de temperatura, siendo A y B los átomos considerados. La energía de enlace $\Delta H(A - B)$ es siempre negativa, pues en la unión disminuye el contenido energético del sistema, haciéndose más estable.

La aplicación de la ley de Hess permite determinar el calor de reacción a partir de las energías de enlace y viceversa. Como ejemplo de la primera posibilidad puede considerarse el cálculo del calor de reacción del proceso:



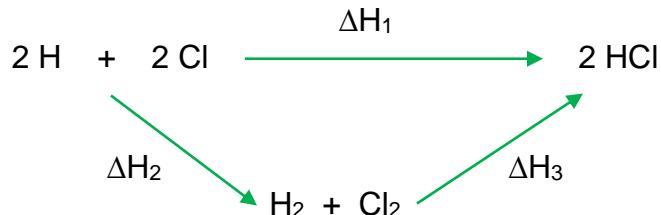
En el cual se rompen dos enlaces H — H y un enlace C ≡ C y aparecen un enlace C —C y cuatro enlaces H —C nuevos. El balance global de estas operaciones parciales en términos de variación del contenido energético será:

$$\Delta H_f = \Delta H(C - C) + 4\Delta H(C - H) - [\Delta H(C \equiv C) + 2\Delta H(H - H)]$$

A partir de las energías de enlace correspondientes, supuestas conocidas, se calcula entonces el calor de reacción.

Como ejemplo de la segunda posibilidad, se presenta el cálculo de la energía de enlace H —Cl a partir del calor de formación ΔH_f del HCl y de las energías de los enlaces H —H y Cl — Cl (supuestas conocidas).

La formación del HCl puede efectuarse por los siguientes caminos:



De acuerdo con la ley de Hess:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

En donde,

$$\Delta H_1 = 2 \Delta H (H - Cl)$$

$$\Delta H_2 = \Delta H(H - H) + \Delta H(Cl - Cl)$$

$$\Delta H_3 = 2 \Delta H_f$$

Por tanto:

$$\Delta H(\text{H-Cl}) = \frac{1}{2} [\Delta H(\text{H-H}) + \Delta H(\text{Cl-Cl}) + 2 \Delta H_f]$$

CAPÍTULO IV

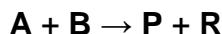
EJEMPLOS EXPERIMENTALES DE QUÍMICA VERDE

1. PREVENIR LA GENERACIÓN DE RESIDUOS

Si se deja de generar un residuo peligroso, la infraestructura requerida para manejarlo, almacenarlo, tratarlo y darle una disposición final adecuada, no será necesaria.

Basado en esta primicia, antes de llevar a cabo una transformación química, siempre se debe planear y analizar si la ruta seleccionada es la más eficiente o la más segura y de igual manera, si ésta genera la menor cantidad de residuos o si existe alguna alternativa que sea mejor en este sentido.

Reacción de tipo:



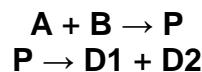
Donde **A** y **B** son materia prima, **P** es el producto deseado **R** es un residuo. Debemos analizar la reacción de modo que:

- Encontremos una alternativa donde **A** al reaccionar con **B** evite la generación de **R**
- Encontremos una alternativa donde **A** al reaccionar con **B** produzca un residuo **R** que pueda ser útil como subproducto en otra reacción, es decir **R** no es un residuo.

Ejemplo: La desinfección del agua por cloración

El cloro ejerce un poder oxidante sobre los microorganismos patógenos y por lo tanto mueren, pero simultáneamente al encontrarse materia orgánica disuelta en el agua, existe la formación de halocompuestos de alta toxicidad. Una alternativa podría ser utilizar otro tipo de oxidante, como lo es el ozono, que evite la formación de compuestos clorados pero que igualmente destruye los microorganismos.

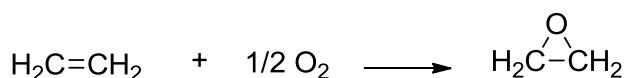
Reacción de tipo:



Donde **A** y **B** son materia prima, **P** es el producto deseado, **D₁** y **D₂** son productos en descomposición de **P**, debemos:

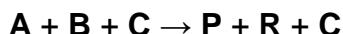
- Optimizar parámetros tales como la temperatura y/o presión para favorecer la reacción primaria e impedir la secundaria.
- Encontrar un catalizador selectivo que acelere sólo la reacción primaria pero no la secundaria, y entonces **P** puede ser separado mucho antes que se descomponga.
- Encontrar a un sustituto de **P** que sea más estable.

Ejemplo: La producción del óxido de etileno, un precursor en la producción del etilenglicol (un anticongelante).



Inhibidores, como un compuesto orgánico halogenado (el cual es un problema también) puede ser añadido para hacer más lenta la descomposición del óxido de etileno y así evitarnos la generación de productos no deseados.

Reacción de tipo:



Donde **A** y **B** son materia prima, **C** es un catalizador con características peligrosas, **P** es el producto deseado y **R** es un residuo o subproducto, debemos:

- Encontrar un catalizador que no provoque riesgos.
- Encontrar otra ruta alternativa para producir **P** que no genere el residuo **R**.

Ejemplo: La producción de el analgésico ibuprofeno (uno de los antiinflamatorios más populares) por la alquilación de Friedel-Craft catalizada por tricloroaluminio (AlCl_3).

El tricloroaluminio está lejos de ser un perfecto catalizador y decae significativamente durante el proceso (4 kg of catalizador son requeridos para producir 5kg de producto) generando emisiones a la atmósfera de ácido clorhídrico (HCl). Usando ácido fluorhídrico (HF) como substituto del AlCl_3 , éste catalizador no decae y puede ser fácilmente separado del producto y reciclado otra vez en el proceso de producción.

Como podemos observar hay muchos ejemplos dependiendo del tipo de reacción que se lleve a cabo, como lo vemos en los casos anteriores, donde se ha tratado de dar una idea de hacia a donde enfocar esfuerzos para la no generación de residuos y con ello evitar el tratamiento y disposición de estos.

2. EFICIENCIA ATÓMICA

Como se mencionó antes, una gran cantidad de métodos de laboratorio de las universidades y en la industria sólo se centran en obtener los productos deseados y como una consecuencia desafortunada existen un gran número de procesos sintéticos en los cuales se predispone para la obtención de subproductos y residuos, los cuales en la mayoría de las veces son peligrosos.

Existen diferentes características para realizar una síntesis orgánica ambientalmente amigable dentro de las que destacan la estequiometría, eficiencia y selectividad entre otras. En cuanto a la estequiometría, necesariamente debemos realizar un balance adecuado de energía y de materias primas, productos y subproductos formados en el proceso, para ello es necesario utilizar los métodos de balance convencionales como son: tanteo, algebraico, oxido-reducción y matricial. En las reacciones eficientes lo que nos interesa es obtener altos rendimiento a bajo costo en materia y energía. En cuanto a la selectividad debemos realizar un análisis estratégico y táctico adecuado para así lograr un diseño con un control químico teniendo así las transformaciones deseadas ya sean: químico, regio y estereo controladas y en consecuencia de esto obtendremos el producto deseado y una disminución de los subproductos y en el mejor de los casos una eliminación de residuos. En esta parte hablaremos de la forma en la cual podemos racionalizar cuantitativamente la formación de productos y subproductos es decir de la economía atómica la cual es un importante concepto de la filosofía de Química Verde.

Barry Trost desarrolló el concepto de Economía Atómica, quedando definida de la siguiente manera:

La Economía Atómica, describe la conversión eficiente de un proceso químico en términos de todos los átomos involucrados en el proceso de transformación. En un proceso químico ideal la cantidad de material inicial o reactivos es igual a la cantidad de todos los productos generados (considere la estequiometría y el balance de la ecuación) y no deben existir átomos desechados (subproductos o residuos).

La economía atómica puede escribirse como:

$$\% \text{ Economía Atómica} = \left(\frac{\text{Masa Molar de productos deseados}}{\text{Masa Molar de todos los productos}} \right) 100$$

La economía atómica puede ser pobre aun cuando el rendimiento químico es 100%, considere una reacción de Cannizzaro. Una reacción de Diels-Alder es un ejemplo potencial de una reacción de muy alta eficiencia atómica. De otra manera si el producto deseado tiene un enantiómero la reacción necesita ser suficientemente estereoselectiva aun cuando la economía atómica sea de 100%.

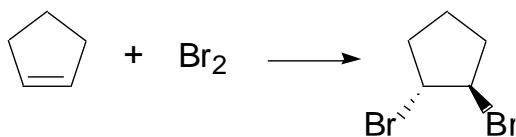
La economía atómica también puede ser ajustada si un grupo es recuperado, por ejemplo en los grupos auxiliares de Evans. Sin embargo, si este puede ser evitado, que es lo más deseable, tal proceso de recuperación nunca será del 100%.

La economía atómica puede ser mejorada o perfeccionada con base a una cuidadosa selección de materias primas o reactivos y un sistema catalítico. Es decir la economía atómica es tan solo un camino para evaluar los procesos químicos, además de considerar otros criterios que pueden incluir consumo de energía, liberación de contaminantes, y/o precio.

A continuación presentamos una clasificación fundamental de reacciones orgánicas, las cuales por su naturaleza son ejemplo de alta o baja economía atómica.

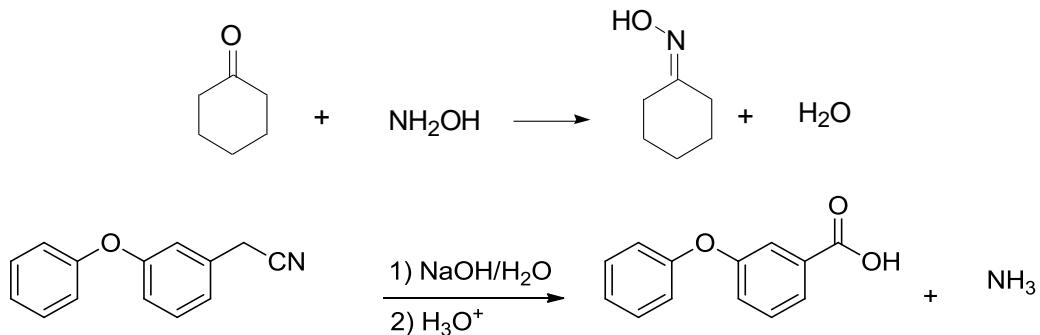
Reacción de adición: Todas las diferentes moléculas se unen para formar una nueva sustancia.

Economía atómica de la reacción: El 100% de los átomos de los reactivos están en el producto final.



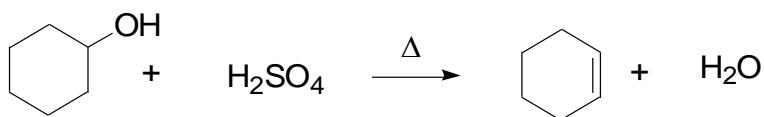
Reacción condensación: Dos moléculas se unen con la producción de una pequeña molécula como agua, amoniaco o alcohol.

Economía atómica de la reacción: Siempre son producidas un poco menos del 100% las cuales son usualmente residuos.



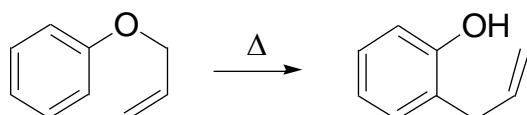
Reacción de eliminación: Un grupo de átomos es removido de una molécula usualmente dejando un enlace doble o triple.

Economía atómica de la reacción: Generalmente pobre porque siempre es formado un producto adicional o subproducto.



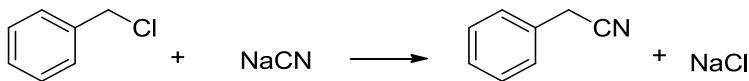
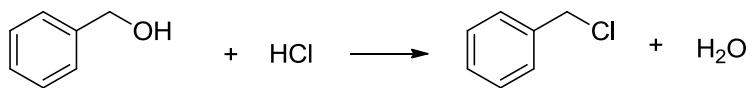
Reacción de transposición: Los átomos sufren una transposición para crear una sustancia diferente con la misma fórmula molecular.

Economía atómica de la reacción: El 100% de los átomos están presentes en el producto como en el reactivo.



Reacción de sustitución: Un átomo o grupo de átomos sobre una molécula es remplazado por un átomo de grupo diferente

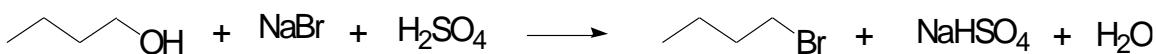
Economía atómica de la reacción: Siempre es menor al 100% el grupo remplazado crea un subproducto, este puede variar considerablemente. La sustitución puede ser regularmente buena a muy pobre.



A continuación aplicaremos el cálculo del % de economía atómica en diferentes tipos de reacciones:

a) Economía atómica en reacciones de sustitución

Consideremos la reacción común de los cursos experimentales que consiste en la transformación de un alcohol para la formación de un haluro de alquilo, en medio ácido.



| | | | | |
|-------------------------|--------|--------|--------|------------------------------------|
| MM (g/mol) | 74.12 | 102.91 | 98.08 | 137.03 |
| Masa (g) | 0.80 | 1.33 | 2.0 | 1.48 (100%); 1.2 (experimental) |
| Moles teóricos | 0.0108 | 0.0108 | 0.0108 | |
| Moles utilizados | 0.0108 | 0.0129 | 0.0200 | 0.0108 |

En el balance anterior mostramos las masas molares (MM), así como las masas utilizadas de cada uno de los reactivos involucrados, las moles teóricas necesarias y las moles utilizadas en la transformación. Despues de efectuar el experimento se obtienen 1.2 g, con este dato podemos calcular el rendimiento.

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{\text{Rendimiento experimental}}{\text{Rendimiento teórico}} \times 100$$

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{1.2 \text{ g}}{1.48 \text{ g}} \times 100$$

$$\% \text{ Rendimiento} = 81\%$$

Como se observa en éste cálculo no se consideran los excesos de materias primas, así como los subproductos generados en la reacción. Es decir no estamos cuantificando cuántos átomos de cada una de las materias primas están involucrados en la transformación y como consecuencia no podemos decir con certeza qué porcentaje de las materias primas ha reaccionado y cuánto de ellas se ha desperdiciado o desechado como subproductos.

Así que para realizaremos una cuantificación que involucre cada una de las sustancias participantes en la reacción, tanto materias primas como producto y subproductos, aplicaremos el concepto de Economía Atómica.

Economía Atómica

| Fórmula de reactivos | Masa Molar (MM) de reactivos g/mol | Átomos utilizados | Masa Molar de átomos utilizados g/mol | Átomos no utilizados | Masa Molar de átomos no utilizados g/mol |
|----------------------------------|---|--------------------------|--|-----------------------------|---|
| C ₄ H ₉ OH | 74 | 4C, 9H | 57 | HO | 17 |
| NaBr | 103 | Br | 80 | Na | 23 |
| H ₂ SO ₄ | 98 | 1H | 1 | 1H, 4O, S | 97 |
| Total | | | | | |
| 4C, 12H, 5O Br, Na, S | 275 | 4C, 10H, Br | 138 | 2H, 5O, Na, S | 137 |

Teniendo estos datos ahora podemos calcular el porcentaje de Economía Atómica y esto se logra con la siguiente relación:

$$\% \text{ de Economía Atómica} = \frac{\text{MM de átomos utilizados}}{\text{MM de reactivos}} \times 100$$

$$\% \text{ de Economía Atómica} = \frac{138 \text{ g/mol}}{225 \text{ g/mol}} \times 100$$

$$\% \text{ de Economía Atómica} = 50.18\%$$

El porcentaje de Economía Atómica nos muestra que en el mejor de los casos si la reacción es buena (100%), sólo la mitad de la masa de los reactivos será incorporada dentro del producto deseado mientras que el resto será desechado en subproductos no deseados.

Si la reacción se efectuara de acuerdo a las cantidades molares teóricas que se indican la Economía Atómica sería aun menor. Es decir si consideramos las cantidades estequiométricas de cada reactivo consumido (1:1:1) como se indica en los coeficientes de la ecuación química. Pero observemos que las cantidades molares de los reactivos utilizadas en el experimento son diferentes 0.0108: 0.0129: 0.0200 = 1:1.11:1.85, éstos valores nos sugieren utilizar un concepto que sea congruente con la parte experimental la que se llama Economía Atómica Experimental la cual está basada en las cantidades utilizadas en el experimento.

Economía Atómica Experimental

Basada en la cantidad utilizada de reactivos.

| Fórmula de reactivos | Masa Molar de reactivos (MM)(moles*) | Átomos utilizados | Masa Molar de átomos utilizados (MM)(moles*) | Átomos no utilizados | Masa Molar de átomos no utilizados (MM)(moles*) |
|---|--------------------------------------|-------------------|---|----------------------|---|
| C ₄ H ₉ OH | (74)(0.018) =0.80 | 4C, 9H | (57)(0.0108) =0.62 | HO | (17)(0.0108) =0.18 |
| NaBr | (103)(0.0129) =1.33 | Br | (79.9)(0.0129) =1.03 (79.9)(0.0108) =0.86 0.17 exceso | Na | (23)(0.0129) =0.30 exceso 0.17 subtotal 0.47 |
| H ₂ SO ₄ | (98)(0.02) = 1.96 | 1H | (1)(0.02) = 0.02 | 1H, 4O, S | (97)(0.02) =1.94 |
| Total 4C,12H, 5O, Br, Na, S | 4.13 | 4C, 10H, Br | 1.50 | 2H,5O, Na, S | 2.59 |

*Moles utilizadas

El porcentaje experimental de Economía Atómica es la masa esperada de los reactivos que son utilizados en el producto deseado (que es la misma que se utiliza en el rendimiento teórico dividido por la masa total de todos los reactivos usados en el experimento).

$$\% \text{ de Economía Atómica Exp.} = \frac{\text{masa de reactivos utilizados en el producto}}{\text{masa total de los reactivos}} \times 100$$

$$\% \text{ de Economía Atómica Experimental} = \frac{\text{Rendimiento teórico}}{\text{masa total de reactivos}} \times 100$$

$$\% \text{ de Economía Atómica Experimental} = \frac{1.50 \text{ g}}{4.13 \text{ g}} \times 100$$

$$\% \text{ de Economía Atómica Experimental} = 36.32\%$$

Este valor representa el máximo porcentaje de masa de los reactivos que puede ser incorporada dentro del producto deseado. Con estos valores podemos considerar los reactivos candidatos que conducen a una economía atómica pobre.

Además de considerar el porcentaje de rendimiento y economía atómica experimental separadamente un mejor indicador de la **Eficiencia de la Reacción (ER)** es considerar una combinación de los dos. Se trata de reunir los términos de Porcentaje de Rendimiento (%RE) por Economía Atómica Experimental (EAE). Esto es calculado como sigue

$$\mathbf{ER} = \frac{\text{Rendimiento experimental}}{\text{Rendimiento teórico}} \times \frac{\text{masa de los reactivos utilizados en el producto}}{\text{masa total de todos los reactivos}} \times 100$$

$$\mathbf{ER} = (\% \text{RE})(\text{EAE}) = \frac{\text{Rendimiento experimental}}{\text{Rendimiento teórico}} \times \frac{\text{Rendimiento teórico}}{\text{masa total de todos los reactivos}} \times 100$$

$$\mathbf{ER} = \frac{\text{Rendimiento experimental}}{\text{masa total de todos los reactivos}} \times 100$$

$$\mathbf{ER} = \frac{1.20 \text{ g}}{4.13 \text{ g}} \times 100$$

$$\mathbf{ER} = 29\%$$

Si el 29% de la masa de los reactivos se encuentra en el producto deseado, entonces la diferencia de 71%, son subproductos lo que muestra que la reacción es de una Economía Atómica pobre.

b) Economía Atómica en Reacciones de Eliminación



| | | | | | |
|-------------------------|--------|--------|------------------------------------|----|-------|
| MM (g/mol) | 100.16 | 98.081 | 82.15 | 18 | 98.08 |
| Masa (g) | 9.48 | 0.90 | 7.77 (100%); 2.4 (experimental) | | |
| Moles teóricos | 0.094 | 0.094 | 0.094 | | |
| Moles utilizados | 0.094 | 0.0091 | | | |

Economía Atómica

| Fórmula de reactivos | Masa Molar (MM) de reactivos g/mol | Átomos utilizados | Masa Molar de átomos utilizados g/mol | Átomos no utilizados | Masa Molar de átomos no utilizados g/mol |
|----------------------------------|------------------------------------|-------------------|---------------------------------------|----------------------|--|
| C ₆ H ₁₂ O | 100.15 | 6C, 10H | 82.15 | 2H, O | 18 |
| H ₂ SO ₄ | 98 | | 0.0 | 2H, 4O, S | 98 |
| Total 6C, 14H, 5O, S | 198.15 | 6C, 10H | 82.15 | 4H, 5O, S | 116 |

$$\% \text{ de Economía Atómica} = \frac{\text{MM de átomos utilizados}}{\text{MM de reactivos}} \times 100$$

$$\% \text{ de Economía Atómica} = \frac{82.15 \text{ g/mol}}{198.15 \text{ g/mol}} \times 100$$

$$\% \text{ de Economía Atómica} = 41.46\%$$

Economía Atómica Experimental

| Fórmula de reactivos | Masa Molar de reactivos (MM)(moles*) | Átomos utilizados | Masa Molar de átomos utilizados (MM)(moles*) | Átomos no utilizados | Masa Molar de átomos no utilizados (MM)(moles*) |
|----------------------------------|--------------------------------------|-------------------|---|----------------------|--|
| C ₆ H ₁₂ O | (100.15)(0.094) =9.48 | 6C, 10H | (82.15)(0.094) =7.7 | 2H, O | (18)(0.094) =1.7 |
| H ₂ SO ₄ | (98)(0.0091) = 0.9 | | 0.00 | 2H, 4O, S | (98)(0.009) =0.9 catalizador |
| Total 6C,14H, 5º, S | 10.38 | 6C, 10H | 7.7 | 4H,5O, S | 2.6 |

*Moles utilizadas

$$\% \text{ de Economía Atómica Exp.} = \frac{\text{masa de reactivos utilizados en el producto}}{\text{masa total de los reactivos}} \times 100$$

$$\% \text{ de Economía Atómica Experimental} = \frac{\text{Rendimiento teórico}}{\text{masa total de reactivos}} \times 100$$

$$\% \text{ de Economía Atómica Experimental} = \frac{7.7 \text{ g}}{10.38 \text{ g}} \times 100$$

$$\% \text{ de Economía Atómica Experimental} = 74\%$$

$$\text{ER} = \frac{\text{Rendimiento experimental}}{\text{masa total de todos los reactivos}} \times 100$$

$$\text{ER} = \frac{2.4 \text{ g}}{10.38 \text{ g}} \times 100$$

$$\text{ER} = 23\%$$

Como podemos observar, este último valor obtenido de la masa obtenida experimentalmente del producto deseado dividida entre la masa total de todos los reactivos, nos proporciona un dato más congruente que nos hace reflexionar y surge una duda, si esta es una medida de la eficiencia real de nuestra reacción entonces el rendimiento es pobre y el porcentaje restante de átomos involucrados 77 % se encuentran en los desechos de la reacción, los cuales por las características químicas del ácido sulfúrico y las condiciones de la reacción, éste se descompone en otras substancias tóxicas (SO_3) y estamos obligados a tratar los residuos de la reacción. Entonces se confirma que ésta reacción no es amigable con el ambiente.

Para mejorar esta situación, la alternativa es cambiar el catalizador y utilizar ácido fosfórico (H_3PO_4), con esta modificación realizaremos los cálculos de Economía Atómica.



| | | | | | |
|-------------------------|--------|-------|------------------------------------|----|-------|
| MM (g/mol) | 100.16 | 98.00 | 82.15 | 18 | 98.00 |
| Masa (g) | 9.48 | 0.71 | 7.77 (100%); 4.0 (experimental) | | |
| Moles teóricos | 0.094 | 0.094 | 0.094 | | |
| Moles utilizados | 0.094 | 0.007 | | | |

Economía Atómica

| Fórmula de reactivos | Masa Molar (MM) de reactivos g/mol | Átomos utilizados | Masa Molar de átomos utilizados g/mol | Átomos no utilizados | Masa Molar de átomos no utilizados g/mol |
|-----------------------------------|------------------------------------|-------------------|---------------------------------------|----------------------|--|
| $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ | 100.15 | 6C, 10H | 82.15 | 2H, O | 18 |
| H_3PO_4 | 98 | | 0.0 | 3H, 4O, P | 98 |
| Total 6C, 15H, 5O, P | 198.15 | 6C, 10H | 82.15 | 5H, 5O, P | 116 |

$$\% \text{ de Economía Atómica} = \frac{82.15 \text{ g/mol}}{198.15 \text{ g/mol}} \times 100$$

% de Economía Atómica = 41.46%

Como se observa claramente, el cálculo directo de la economía atómica nos proporciona el mismo valor utilizando ácido sulfúrico o ácido fosfórico, por lo que necesitamos obtener el valor experimental para conocer el rendimiento real de la eficiencia de la reacción.

Economía Atómica Experimental

| Fórmula de reactivos | Masa Molar de reactivos (MM)(moles*) | Átomos utilizados | Masa Molar de átomos utilizados (MM)(moles*) | Átomos no utilizados | Masa Molar de átomos no utilizados (MM)(moles*) |
|----------------------------------|--------------------------------------|-------------------|---|----------------------|--|
| C ₆ H ₁₂ O | (100.15)(0.094) =9.48 | 6C, 10H | (82.17)(0.094) =7.7 | 2H, O | (18)(0.094) =1.7 |
| H ₃ PO ₄ | (98)(0.007) = 0.71 | | 0.00 | 3H, 4O, P | (98)(0.007) =0.71 catalizador |
| Total | | 6C, 15H,5O, P | 10.19 | 6C, 10H | 7.7 |
| | | | | | 5H,5O, P |
| | | | | | 2.41 |

*Moles utilizadas

$$\% \text{ de Economía Atómica Experimental} = \frac{7.7 \text{ g}}{10.19 \text{ g}} \times 100$$

$$\% \text{ de Economía Atómica Experimental} = 76\%$$

$$\text{ER} = \frac{\text{Rendimiento experimental}}{\text{masa total de todos los reactivos}} \times 100$$

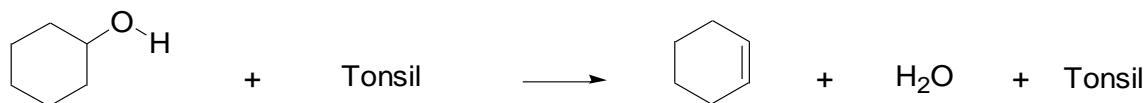
$$\text{ER} = \frac{4.0 \text{ g}}{10.19 \text{ g}} \times 100$$

$$\text{ER} = 39\%$$

El cambio de ácido sí modificó substancialmente la eficiencia de la reacción y mejor aún, el ácido fosfórico en las condiciones de reacción no se descompone es decir, es un reactivo más amigable con el ambiente ya que su tratamiento involucra sólo una neutralización.

Ahora surge la pregunta ¿podemos mejorar este método?, no sólo para hacer más eficiente la reacción de deshidratación, sino también utilizar un catalizador que no se descomponga y que no requiera un tratamiento posterior a su uso.

Después de explorar esta situación nos dimos a la tarea de cambiar el catalizador, de un ácido fuerte a un catalizador con propiedades ácidas, la alternativa fue Tonsil, a continuación mostramos los resultados.



| | | | | | |
|-------------------------|--------|--------|------------------------------------|----|--------|
| MM (g/mol) | 100.16 | 393.36 | 82.15 | 18 | 393.36 |
| Masa (g) | 9.48 | 0.71 | 7.77 (100%); 6.4 (experimental) | | |
| Moles teóricos | 0.094 | 0.094 | 0.094 | | |
| Moles utilizados | 0.094 | 0.0012 | | | |

Economía Atómica

| Fórmula de reactivos | Masa Molar (MM) de reactivos g/mol | Átomos utilizados | Masa Molar de átomos utilizados g/mol | Átomos no utilizados | Masa Molar de átomos no utilizados g/mol |
|---------------------------------------|------------------------------------|-------------------|---------------------------------------|----------------------|--|
| C ₆ H ₁₂ O | 100.15 | 6C, 10H | 82.15 | 2H, O | 18 |
| Tonsil SSP | 393.36 | | 0.0 | Tonsil SSP | 393.36 |
| Total 6C, 12H, O, Tonsil SSP | 493.51 | 6C, 10H | 82.15 | 2H, O Tonsil SSP | 511.51 |

Tonsil SSP Masa Molar promedio 393.36

$$\% \text{ de Economía Atómica} = \frac{82.15 \text{ g/mol}}{493.36 \text{ g/mol}} \times 100$$

$$\% \text{ de Economía Atómica} = 16.65\%$$

Economía Atómica Experimental

| Fórmula de reactivos | Masa Molar de reactivos (MM)(moles*) | Átomos utilizados | Masa Molar de átomos utilizados (MM)(moles*) | Átomos no utilizados | Masa Molar de átomos no utilizados (MM)(moles*) |
|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------|---|----------------------|--|
| C ₆ H ₁₂ O | (100.15)(0.094) =9.48 | 6C, 10H | (82.17)(0.094) =7.7 | 2H, O | (18)(0.094) =1.7 |
| Tonsil SSP | (393.36)(0.0012) = 0.5 | | 0.00 | Tonsil SSP | (393.63)(0.0012) =0.5 catalizador |
| Total 6C,12H, O,Tonsil SSP | 9.98 | 6C, 10H | 7.7 | 2H, O, Tonsil SSP | 2.2 |

*Moles utilizadas

$$\% \text{ de Economía Atómica Experimental} = \frac{7.7 \text{ g}}{9.98 \text{ g}} \times 100$$

$$\% \text{ de Economía Atómica Experimental} = 77.2\%$$

$$ER = \frac{\text{Rendimiento experimental}}{\text{masa total de todos los reactivos}} \times 100$$

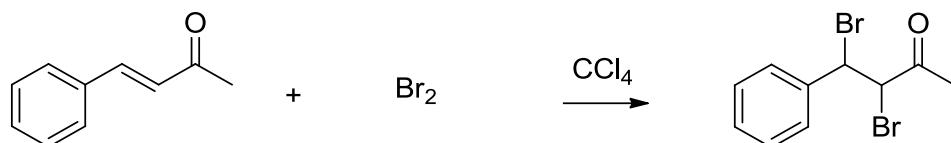
$$\text{ER} = \frac{6.40 \text{ g}}{9.98 \text{ g}} \times 100$$

$$\text{ER} = 64.2\%$$

Este último procedimiento de la deshidratación resulta ser el mejor, no sólo porque que el catalizador es no tóxico y no requiere ningún tratamiento para su desecho, sino que es el que presenta mayor eficiencia real.

Es decir, esta alternativa es la más amigable con el ambiente de los tres métodos desarrollados experimentalmente, así que podemos asegurar de acuerdo a los resultados que la deshidratación de alcoholes con Tonsil es efectivamente un proceso de química verde.

c) Economía Atómica en Reacciones de Adición



| | | | |
|--------------------------|-------|-------|-------------------------------------|
| MM (g/mol) | 146.0 | 159.8 | 305.8 |
| Masa (g) | 100.0 | 109.5 | 209.5 (100%); 120 (experimental) |
| Moles teóricos: | 0.68 | 0.68 | 0.68 |
| Moles utilizados: | 0.68 | 0.68 | |

Economía Atómica

| Fórmula de reactivos | Masa Molar (MM) de reactivos g/mol | Átomos utilizados | Masa Molar de átomos utilizados g/mol | Átomos no utilizados | Masa Molar de átomos no utilizados g/mol |
|-----------------------------------|------------------------------------|---------------------|---------------------------------------|----------------------|--|
| C ₁₀ H ₁₀ O | 146.100 | 10C, 10H, O | 146.00 | | 0.00 |
| Br ₂ | 159.8 | 2Br | 159.8 | | 0.00 |
| Total 10C, 10H, O, 2Br | 305.8 | 10C, 10H, O, 2Br | 305.8 | | 0.00 |

$$\% \text{ de Economía Atómica} = \frac{305.8 \text{ g/mol}}{305.8 \text{ g/mol}} \times 100$$

$$\% \text{ de Economía Atómica} = 100\%$$

De acuerdo a este cálculo, parecería que el valor de 100% muestra que es una reacción excelente, sin embargo sólo nos referimos a los datos teóricos. Así que continuemos con los cálculos que incluyen los datos experimentales.

Economía Atómica Experimental

| Fórmula de reactivos | Masa Molar de reactivos (MM)(moles*) | Átomos utilizados | Masa Molar de átomos utilizados (MM)(moles*) | Átomos no utilizados | Masa Molar de átomos no utilizados (MM)(moles*) |
|------------------------------------|--------------------------------------|---------------------|---|----------------------|--|
| C ₁₀ H ₁₀ O | (146)(0.68) =100 | 10C, 10H, O | (146)(0.68) =100 | | 0.00 |
| Br ₂ | (159.8)(0.68) =109.5 | 2Br | (159.8)(0.68) =109.5 | | 0.00 |
| Total 10C,10H, O, 2Br | 209.5 | 10C, 10H, O, 2Br | 209.5 | | 0.00 |

*Moles utilizadas

$$\% \text{ de Economía Atómica Experimental} = \frac{209.5 \text{ g}}{209.5 \text{ g}} \times 100$$

$$\% \text{ de Economía Atómica Experimental} = 100\%$$

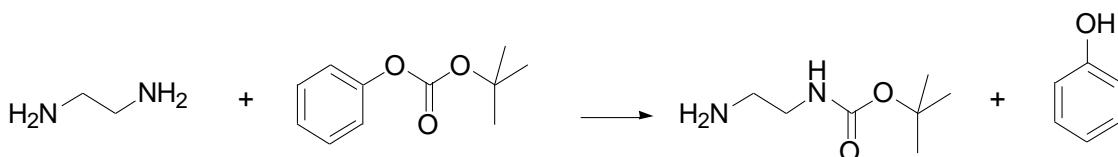
$$\text{ER} = \frac{\text{Rendimiento experimental}}{\text{masa total de todos los reactivos}} \times 100$$

$$\text{ER} = \frac{120 \text{ g}}{209.5 \text{ g}} \times 100$$

$$\text{ER} = 57\%$$

Organic Syntheses, Coll. Vol. 3, p.105 (1955); Vol. 27, p.5 (1947).

d) Economía Atómica en Reacciones de Condensación



| | | | | |
|-------------------------|------|-------|--------------------------------------|------|
| MM (g/m) | 60.0 | 194.0 | 160.0 | 94.0 |
| Masa (g) | 20.0 | 64.62 | 53.2 (100%); 27 (experimental) | |
| Moles teóricos | 0.33 | 0.33 | 0.33 | 0.33 |
| Moles utilizados | 0.33 | 0.33 | | |

Organic Syntheses, Vol. 84, p.209 (2007).

Economía Atómica

| Fórmula de reactivos | Masa Molar (MM) de reactivos g/mol | Átomos utilizados | Masa Molar de átomos utilizados g/mol | Átomos no utilizados | Masa Molar de átomos no utilizados g/mol |
|--|------------------------------------|------------------------|---------------------------------------|----------------------|--|
| C ₂ H ₈ N ₂ | 60.0 | 2C, 7H, 2N | 59.0 | H | 1.00 |
| C ₁₁ H ₁₄ O ₃ | 194.0 | 5C, 9H, 2O | 101.0 | 6C, 5H, O | 93.0 |
| Total 13C, 22H, 2N, 3O | 254.0 | 7C, 16H, 2N, 7C, 2O | 160.0 | 6C, 6H, O | 94.0 |

$$\% \text{ de Economía Atómica} = \frac{160.0 \text{ g/mol}}{254 \text{ g/mol}} \times 100$$

$$\% \text{ de Economía Atómica} = 63\%$$

Economía Atómica Experimental

| Fórmula de reactivos | Masa Molar de reactivos (MM)(moles*) | Átomos utilizados | Masa Molar de átomos utilizados (MM)(moles*) | Átomos no utilizados | Masa Molar de átomos no utilizados (MM)(moles*) |
|--|--------------------------------------|---------------------------|---|----------------------|--|
| C ₂ H ₈ N ₂ | (60)(0.33) =20.0 | 2C, 7H, 2N | (59)(0.33) =19.66 | H | (1.0)(0.33) =0.33 |
| C ₁₁ H ₁₄ O ₃ | (194)(0.33) = 64.62 | 5C, 9H, 2O | (101)(0.33) =33.33 | 6C, 5H, O | (93)(0.33) =30.69 |
| Total 13C,22H, 2N, 2O | 84.62 | 7C, 16H, 2N, 7C, 2O | 53.0 | 6C, 6H, O | 31.02 |

*Moles utilizadas

$$\% \text{ de Economía Atómica Experimental} = \frac{53.2 \text{ g}}{84.62 \text{ g}} \times 100$$

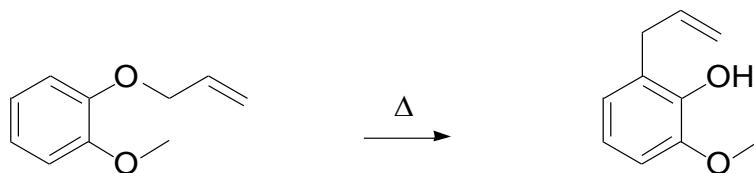
$$\% \text{ de Economía Atómica Experimental} = 63\%$$

$$\text{ER} = \frac{\text{Rendimiento experimental}}{\text{masa total de todos los reactivos}} \times 100$$

$$\text{ER} = \frac{27 \text{ g}}{84.62 \text{ g}} \times 100$$

$$\text{ER} = 32\%$$

e) Economía Atómica en Reacciones de Transposición



| | | |
|-------------------------|-------|---------------------------------|
| MM (g/mol) | 164.0 | 164.0 |
| Masa (g) | 70.0 | 70 (100%); 56 (experimental) |
| Moles teóricos | 0.42 | 0.42 |
| Moles utilizados | 0.42 | |

Organic Syntheses, Coll. Vol. 3, p.418 (1955); Vol. 25, p.49 (1945).

Economía Atómica

| Fórmula de reactivos | Masa Molar (MM) de reactivos g/mol | Átomos utilizados | Masa Molar de átomos utilizados g/mol | Átomos no utilizados | Masa Molar de átomos no utilizados g/mol |
|--|------------------------------------|-------------------|---------------------------------------|----------------------|--|
| C ₁₀ H ₁₂ O ₂ | 164.0 | 10C, 12H, 2O | 164.0 | | 0.0 |
| Total 10C, 12H, 2O | 164.0 | 10C, 12H, 2O | 164.0 | | 0.0 |

$$\% \text{ de Economía Atómica} = \frac{164.0 \text{ g/mol}}{164.0 \text{ g/mol}} \times 100$$

$$\% \text{ de Economía Atómica} = 100\%$$

Economía Atómica Experimental

| Fórmula de reactivos | Masa Molar de reactivos (MM)(moles*) | Átomos utilizados | Masa Molar de átomos utilizados (MM)(moles*) | Átomos no utilizados | Masa Molar de átomos no utilizados (MM)(moles*) |
|--|--------------------------------------|-------------------|---|----------------------|--|
| C ₁₀ H ₁₂ O ₂ | (164)(0.42)=70 | 10C, 12H, 2O | (164)(0.42)=70 | | 0.0 |
| Total 10C, 12H, 2O | 70.0 | 10C, 12H, 2O | 70.0 | | 0.0 |

*Moles utilizadas

$$\% \text{ de Economía Atómica Experimental} = \frac{70 \text{ g}}{70 \text{ g}} \times 100$$

$$\% \text{ de Economía Atómica Experimental} = 100\%$$

$$\mathbf{ER} = \frac{\text{Rendimiento experimental}}{\text{masa total de todos los reactivos}} \times 100$$

$$\mathbf{ER} = \frac{56 \text{ g}}{70 \text{ g}} \times 100$$

$$\mathbf{ER} = 80\%$$

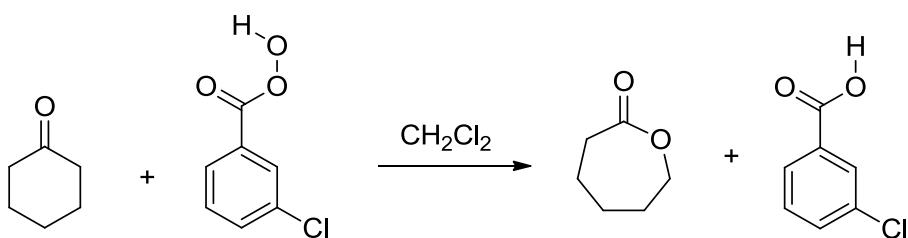
3. REDUCIR LOS RESIDUOS

Cualquier práctica o método sintético debe ser diseñado para usar y generar substancias que posean poca o ninguna toxicidad en la salud humana y el medio ambiente.

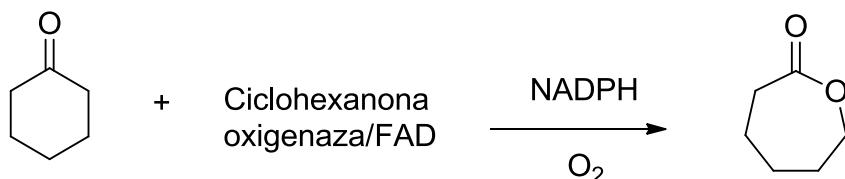
a) Formación de lactonas.

El método tradicional utiliza como reactivo un peroxiácido generalmente el ácido meta-cloroperoxibenzólico en diclorometano, ambos productos tóxicos, después de la reacción se genera como subproducto el ácido metaclorobenzólico el cual requiere de un tratamiento para su eliminación.

Una alternativa para efectuar la misma oxidación es substituir el agente oxidante típico (peroxiácido) por una ciclohexanooxigenaza en presencia de oxígeno. Estas condiciones generan como productos secundarios productos que pueden desecharse sin tratamiento especial.



Desecho ácido requiere de un tratamiento



Catalizadores y productos secundarios de uso biológico.

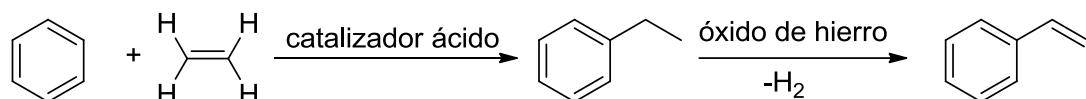
b) Obtención de estireno

El estireno es un importante monómero con una demanda global de 25 millones de toneladas métricas por año.

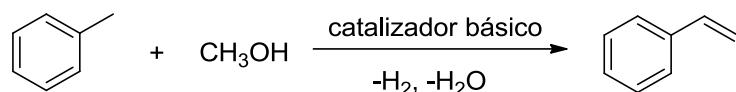
El método tradicional utiliza como materias primas benceno y etileno utilizando un catalizador ácido para obtener un etilbenceno el que posteriormente se deshidrógena con un catalizador para obtener el estireno. Este proceso tiene como inconveniente el uso de una substancia tóxica como el benceno y de una gran demanda energética y una ruta más larga.

Un método más eficiente es el que utiliza como materias primas tolueno, metanol y un catalizador básico en una sola etapa, efectuándose la formación del enlace C-C, deshidrogenación y deshidratación en una sola etapa

Ruta Tradicional



Ruta Verde



4. DISEÑAR SUSTANCIAS SEGURAS

Siempre que sea posible, las metodologías de síntesis deberán diseñarse para utilizar y generar sustancias que tengan poca o ninguna toxicidad para la salud humana y el medio ambiente.

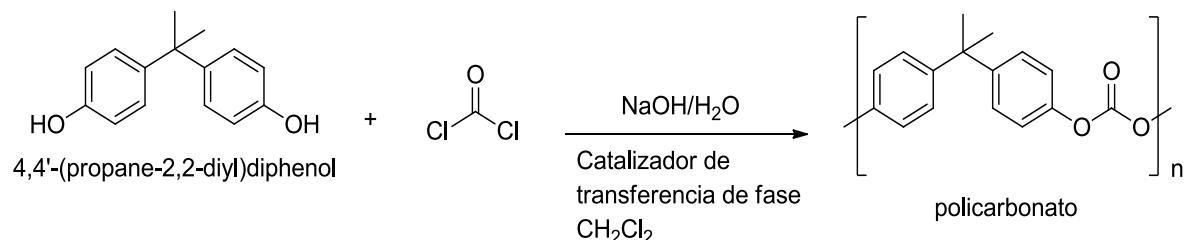
Los productos químicos deben ser diseñados para afectar la función deseada y reducir al mínimo su toxicidad. La toxicidad y la ecotoxicidad son propiedades del producto. Los nuevos productos pueden ser diseñados de forma que sean más seguros y muy eficaces para la aplicación para la cual fueron creados.

Este principio debe influir en el diseño de nuevas síntesis teniendo como resultado nuevos productos.

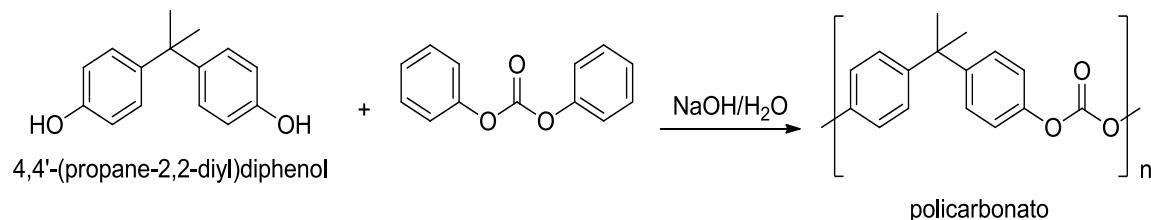
A continuación se ejemplifican algunas reacciones que aplican dicho principio.

a) La síntesis de policarbonato.

Esta síntesis originalmente se llevaba a cabo en presencia de fosgено.



- El fosgeno es tóxico, corrosivo (clasificado como arma de destrucción masiva).
- Requiere gran cantidad de CH_2Cl_2
- El polímero es contaminado con impurezas Cloradas

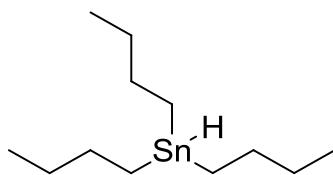


En esta nueva síntesis, el fosgeno es substituido por el difenilcarbonato, se elimina el uso del CH_2Cl_2 , y la calidad de polímero es mayor. Cabe resaltar que las dos reacciones parten de la misma materia prima.

b) Obtención de un desincrustante sin toxicidad crónica.

Es de todos conocido el gran problema que enfrenta la industria de transporte marino con respecto al crecimiento de las plantas y de animales en los cascos de los buques, el costo por el aumento de combustible debido a este problema asciende aproximadamente a \$ 3 millones de dólares al año.

La solución que se encontró era la utilización de un desincrustante como el tributilestaño que se utiliza como aditivo para la pintura de buques y así con ello evitar el crecimiento de organismos marinos en los buques.



Esto trae consigo compuestos orgánicos de estaño que son orgánicos persistentes con una toxicidad muy alta para algunos organismos marinos.

La solución real la encontró Rohm & Haas desarrollando Sea-Nine™, un desincrustante, que demuestra alta toxicidad aguda pero ninguna toxicidad crónica. Este descubrimiento les hizo ganadores en 1996 del Designing Greener Chemicals Award (Jacobson A.H, 2000).

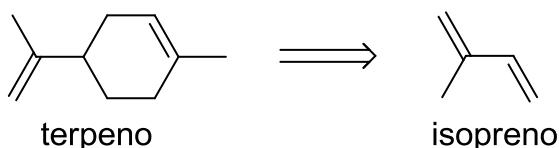


5. DISOLVENTES SEGUROS

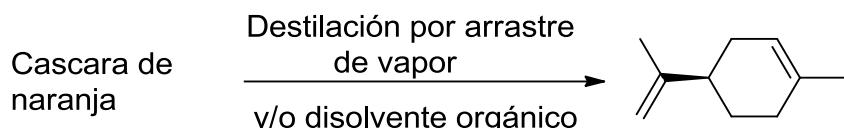
El uso de sustancias auxiliares (por ejemplo, disolventes, agentes de separación, etc.) deberían ser innecesarios siempre que sea posible e inocuos cuando se usen. Reducción del volumen de disolvente o eliminación completa del disolvente es a menudo posible. En los casos en que el solvente es necesario, los reemplazos menos peligrosos deben ser empleados. Las etapas de purificación que también generan grandes cantidades de residuos de disolventes y otros (por ejemplo, cromatografía). Evitar purificaciones cuando sea posible y reducir al mínimo el uso de sustancias auxiliares cuando se necesiten. Todos estos conceptos se ven ejemplificados en los siguientes experimentos:

a) Obtención de aceites esenciales con CO₂

Los aceites esenciales son compuestos orgánicos que son extraídos de fuentes naturales y utilizados en muchos productos tales como saborizantes, perfumes y productos de limpieza. Muchos de estos aceites se clasifican como terpenos y terpenoides (derivados oxigenados de terpenos). Los terpenos se definen por las estructuras, como se muestra en la figura que incorporan varias unidades de isopreno (C_5H_8). Estos compuestos pueden ser cíclicos o acíclicos y ser saturados o insaturados. También pueden contener diversos grupos funcionales.



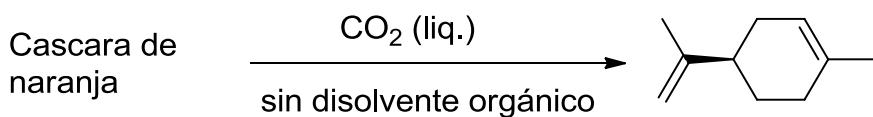
El terpeno D-limoneno, es el principal componente del aceite de naranja, que se encuentra en la parte exterior coloreada, de las cáscaras de naranja y en otros cítricos. Industrialmente, aceites esenciales, tales como el D-limoneno son aislados por diferentes métodos tales como



Tradicionalmente, los aceites esenciales se han extraído a través del uso de la destilación por arrastre de vapor o por extracción con disolventes orgánicos. Durante las últimas dos décadas, grandes avances se han hecho en la tecnología que utiliza dióxido de carbono supercrítico o líquido en lugar de disolventes orgánicos.

El CO₂ es útil como una alternativa de disolvente verde, ya que proporciona ventajas al medio ambiente y a la seguridad, debido a que no es inflamable, no es tóxico, fácilmente disponible y ambientalmente seguro. Aunque el CO₂ es un gas de efecto invernadero, cuando se utiliza como un disolvente es capturado de la atmósfera, no se genera, dando lugar a ningún daño al medio ambiente. Las propiedades de solubilidad, de baja toxicidad, y de fácil eliminación del CO₂ han hecho que la tecnología de CO₂ esté bien establecida para la extracción de diversos productos alimenticios, incluidos los aceites esenciales y el lúpulo, y para descafeinar el café y té.

Así pues la reacción propuesta por McKenzie, L. C, 2004 es:

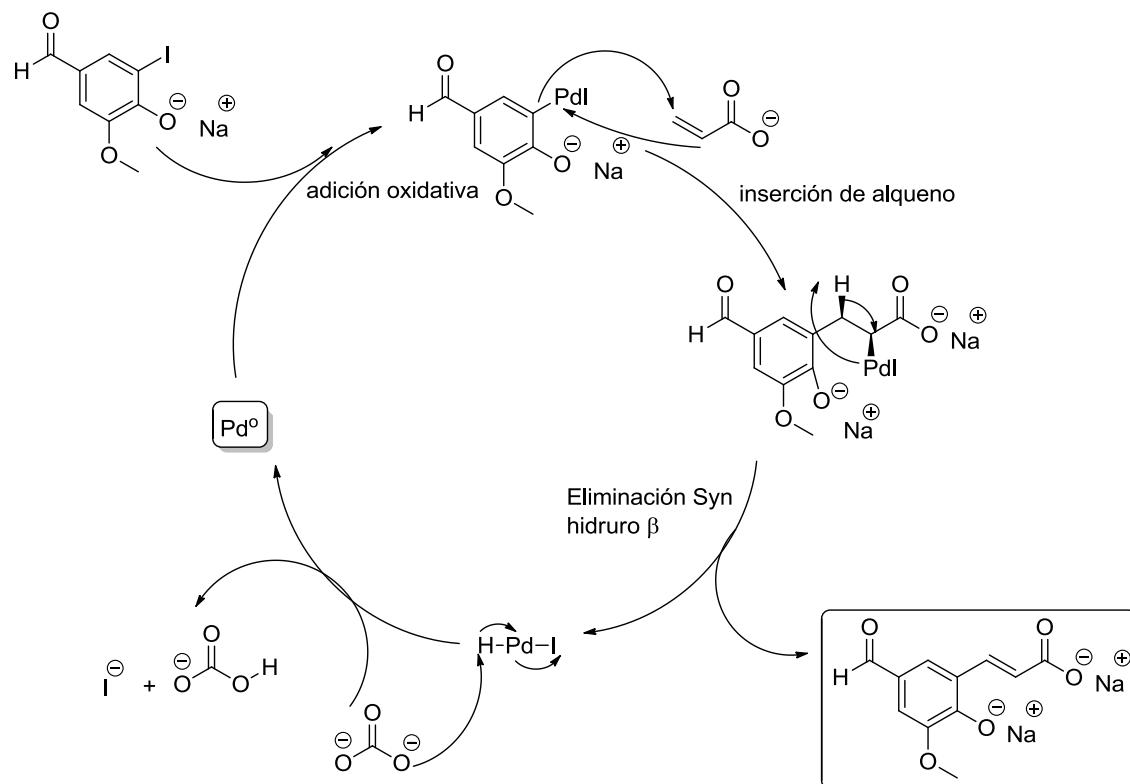


b) Síntesis de Heck en agua.

Como se ha descrito este principio se enfoca en el uso de disolventes inocuos o la eliminación de ellos, en este caso se lleva a cabo la reacción de Heck (una reacción ampliamente conocida en Química Orgánica) con el uso de agua como disolvente y esto es debido a que el agua es el disolvente más abundante en la naturaleza y por lo tanto el más económico, no es tóxico y es seguro.

En la Reacción de Heck para la obtención del (E)-4-ácido acetilcinámico a partir del ácido 4-iodoacetofenona y ácido acrílico bajo la catálisis por Pd (0), tradicionalmente en la reacción de Heck se utilizan disolventes orgánicos tales como el acetonitrilo, N-metil-2-pirrolidona y la base trietilamina, en este ejemplo éstos son sustituidos por el agua y el carbonato de sodio, respectivamente.

Este enfoque presenta los fundamentos de la química verde a los estudiantes.



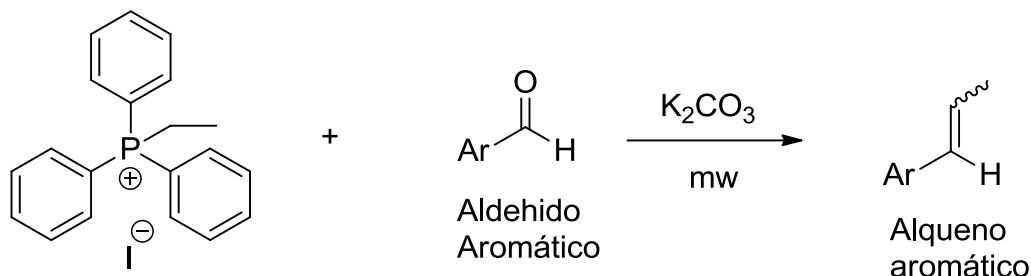
6. ENERGÍA EFICIENTE

Los requerimientos de energía de los procesos químicos deben ser reconocidos por sus impactos ambientales y económicos y deben ser minimizados. Si es posible, las síntesis y los métodos de purificación deben estar diseñados a la temperatura y presión ambiente, de manera que se reduzcan al mínimo los costos de energía asociados con los extremos de temperatura y presión.

a) Reacción de Wittig de un aldehído aromático por microondas.

El horno de microondas en la síntesis orgánica se está convirtiendo en una práctica común de laboratorio. Las ventajas de utilizarlo en la síntesis orgánica incluyen acortar el tiempo de reacción y reducir los costos de energía más limpia.

Este experimento explora la reacción de Wittig mucho más verde que no requiere de una atmósfera inerte, una base fuerte (es decir, de butilo de litio) o incluso de un disolvente. Además de estas ventajas, este experimento también utiliza un horno de microondas domésticos comunes y manufacturas de vidrio estándar.



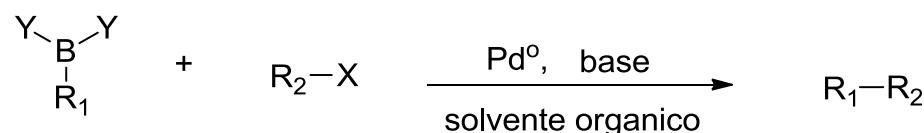
Combinando carbonato de potasio (0,10 mol) y ioduro de etiltrifenilfosfonio (0,016 mol) en un mortero molerlos hasta obtener un polvo fino y transferirlos a un matraz Erlenmeyer de 250 mL. Añadir el aldehído seleccionado (0,016 mol) a la mezcla de polvo y mezclar bien. Cubrir el matraz con un vidrio de reloj y colóquelo en el microondas junto con un vaso de precipitado de 1 L de hielo (para garantizar que la mezcla de reacción no se sobrecaliente). Encender el microondas a máxima potencia por 2 minutos. La mezcla se purifica por cromatografía de columna utilizando hexano o una mezcla de hexano / acetato de etilo como eluyente.

b) Síntesis del 4-fenilfenol (4-hidroxibifenilo) por una reacción de Suzuki. (Aktoudianakis, 2008)

La reacción de Suzuki acuosa que se describe a continuación destaca la preparación de un antiinflamatorio no esteroideo bajo condiciones “verdes”.

Son comunes las reacciones de acoplamiento cruzado donde se utiliza el paladio como catalizador, que a menudo se realizan con disolventes peligrosos y grandes cantidades de aditivos corrosivos. En este caso se utiliza el carbonato de potasio favorable al medio ambiente como una base en agua para generar el producto.

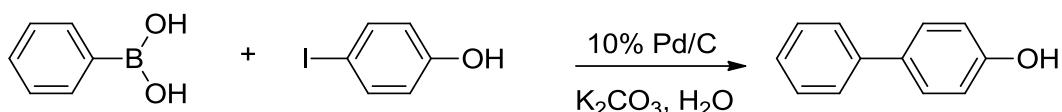
La reacción de Suzuki es muy popular, el enfoque suave para la generación de un enlace de carbono-carbono. Esta estrategia implica generalmente la reacción de un ácido bórico o un éster con un arilo o haluro de vinilo en presencia de paladio como catalizador.



Y = -OH, -OR X = Cl, Br, I

R₁, R₂ = arilo, vinilo

Combina el ácido fenilborico con 4-yodofenol en la presencia de 10% de paladio sobre carbono y carbonato obtenemos el 4-fenilfenol, un producto biarilo del tipo que en la actualidad se comercializan como antiinflamatorios no esteroideos como lo son el ácido acetilsalicílico (aspirina) y el ibuprofeno.



Este método elimina el uso de disolventes orgánicos en la síntesis y emplea un alcohol o mezcla de agua para la purificación. Una característica adicional es el tiempo de reacción de 30 minutos que conduce a menor consumo de energía en comparación con los protocolos tradicionales de la reacción de Suzuki.

7. MATERIAS PRIMAS RENOVABLES

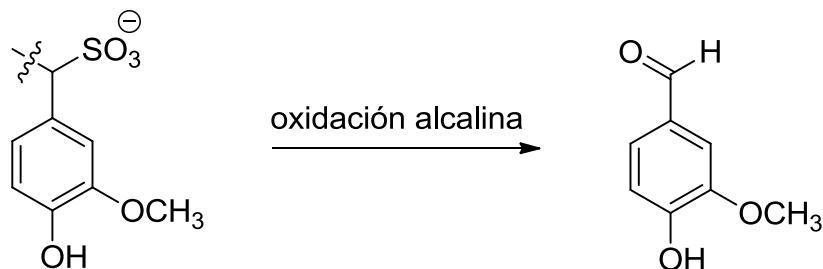
Siempre que sea posible, las transformaciones químicas deben ser diseñados para utilizar materias primas que sean renovables. Ejemplos de materias primas renovables son productos agrícolas o los residuos de otros procesos. Ejemplos de materias primas que no son renovables incluyen materias primas que son extraídos o generados a partir de combustibles fósiles (petróleo, gas natural o carbón).

a) Obtención vainilla a partir de la lignina.

A partir de 2001, la demanda anual de vainillina fue de 12, 000 toneladas, pero sólo 1,800 toneladas provienen de la vainillina natural.

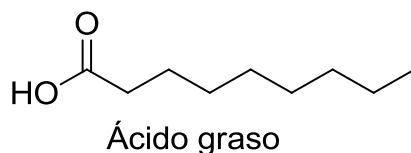
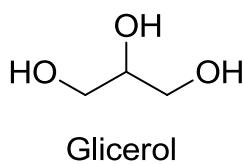
La vainilla sintética también se puede producir a partir de no renovables provenientes de la industria petroquímica (eugenol o guayacol), este proceso tradicional, produce más de 160 toneladas de residuos de sosa cáustica por cada tonelada de la vainillina fabricada.

También puede producirse a partir de soluciones con un contenido de ácidos lignosulfónicos y sus sales, por ejemplo, a partir del licor de sulfito gastado, por oxidación al aire de mezcla con el sustrato de hidróxido de sodio o hidróxido de calcio y carbonato de sodio (oxidación alcalina).

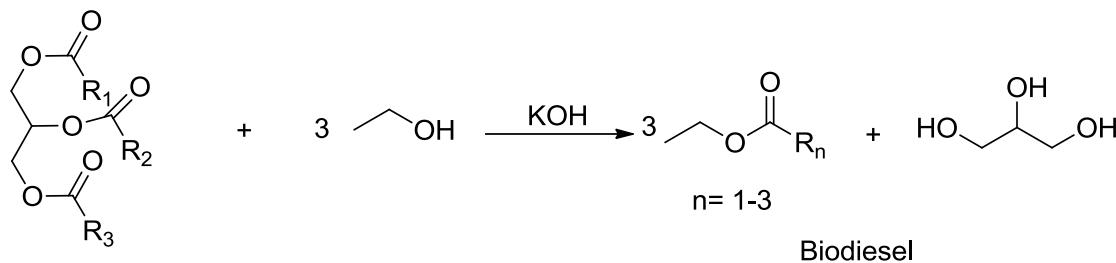


b) La obtención de biodiésel a partir de ácidos grasos presentes en los aceites vegetales de plantas naturales.

Los aceites vegetales presentes en las plantas están compuestos de los llamados triglicéridos, que se componen de tres ácidos grasos que están ligados a una molécula de glicerol por un enlace éster. Los ácidos grasos son largas cadenas rectas de átomos de carbono con átomos de hidrógeno (hidrocarburos) con un grupo de ácido carboxílico (COOH) en un extremo y un grupo metilo (CH_3) en el otro extremo. Las largas cadenas se combinan con la molécula de glicerol para formar triglicéridos (aceite).



Con el fin de producir biodiesel de las moléculas de triglicéridos éstos pueden convertirse en una forma más sencilla a través de lo que se llama una reacción de transesterificación. Esta reacción se convierte un tipo de grupo éster a otro.



R_1, R_2, R_3 = alquilo lineal
triacilglicéridos

El esquema de reacción anterior muestra que el uso de un alcohol, como el etanol y un catalizador (hidróxido de potasio, KOH) pueden convertir al aceite vegetal en biodiesel y glicerol como subproducto de la reacción.

Se puede observar también que la materia prima son tres ácidos grasos colgando del glicerol y 3 moléculas de etanol para producir 3 moléculas de biodiesel.

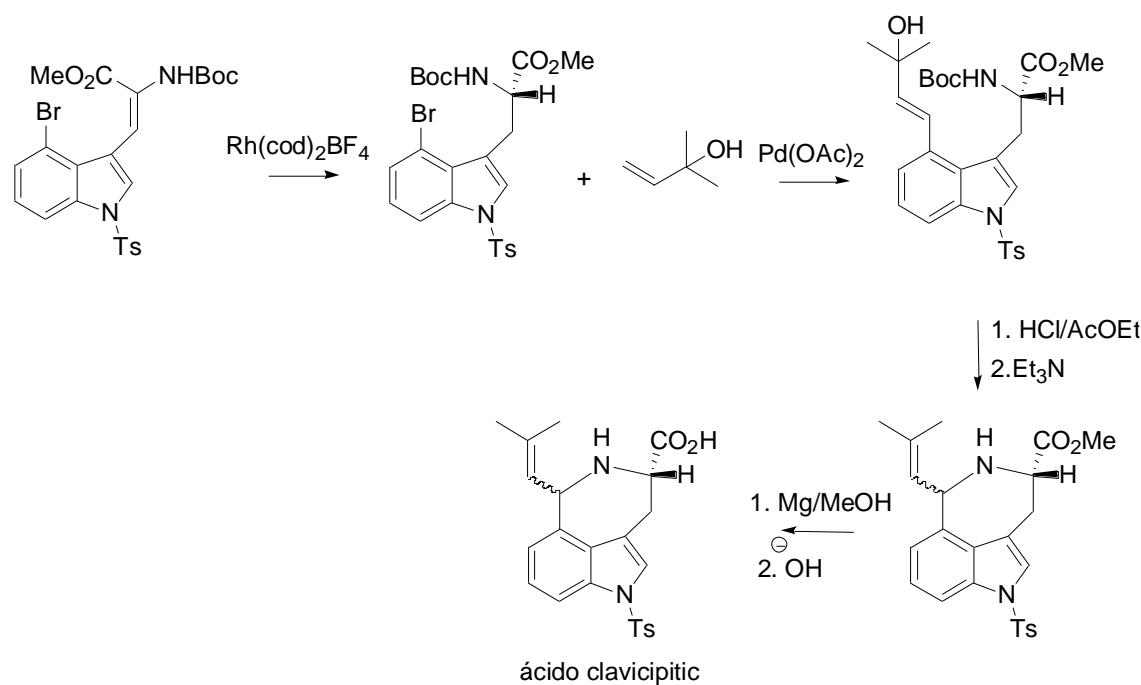
Hay que tener en cuenta que diferentes tipos de aceites vegetales pueden producir combustibles con propiedades diferentes.

8. REDUCCIÓN DE PASOS INTERMEDIOS

a) Protección de grupos funcionales reactivos tales como hidroxilo, amino, o grupos carboxilo

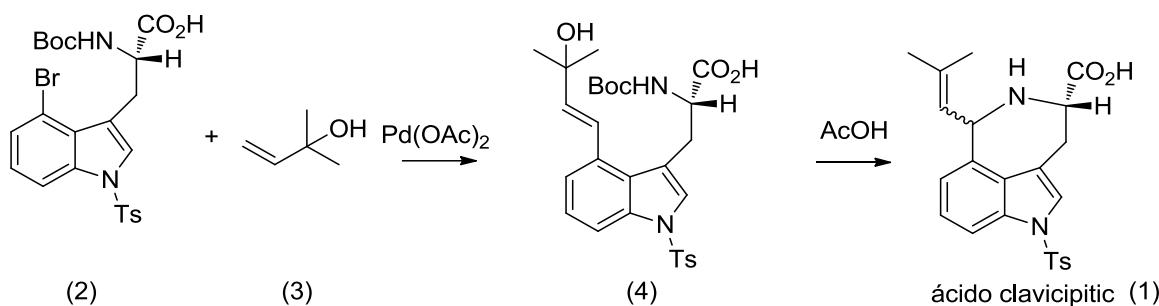
Es esencial para las reacciones orgánicas un orden para suprimir las reacciones colaterales y así realizar el manejo fácil en solventes orgánicos. Pero un grupo protector causa algunos serios problemas; por ejemplo aumento en el número de pasos de la reacción (protección y desprotección) o la dificultad de la desprotección de un compuesto complejo.

Esquema 1



De ahí, que si la metodología para la síntesis sin grupos protectores podría ser establecida contribuirá enormemente a la Química Orgánica. Se presenta aquí la síntesis de un solo paso de ácido clavicipítico sin utilizar grupos protectores del aminoácido libre, 4-bromotriptófano.

La vinilación catalizada por paladio (reacción tipo Heck) de 4-bromotriptófano (2) ópticamente activo con el alcohol 3,3-dimetilalílico (3) en la presencia de acetato de paladio, K₂CO₃, (KHCO₃ o NaOH) y un ligante soluble en agua, TPPTS en solución acuosa a 130 °C por 6 horas se forma la sal de potasio del derivado (4) en buenos rendimientos (91%). La ciclización de (4) para formar el ácido clavicipítico (1) procede suavemente cuando se calienta, ácido acético al 50% (50 °C, 3h), formando el ácido en rendimiento de 61% sin racemización.

Esquema 2

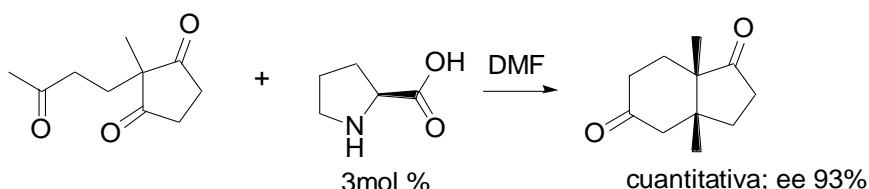
Yokohama, Y.; Hikawa, H.; Murakami, Y. Organic Synthesis without Protecting Group. Total Synthesis of Optically Active Clavicipitic Acid in Aqueous Media, Simposium on the Chemistry of Natural Products. p 325-330

b) Síntesis de Glicodendrímeros sin uso de grupos protectores

Algunos glicodendrímeros pueden actuar como poderosos inhibidores de interacciones carbohidratos-proteínas estos fueron obtenidos por un procedimiento que no requiere grupos protectores. Varios sacáridos funcionalizados con CNCS fueron acoplados con oligoaminas en solución acuosa. Este método versátil es generalmente aplicado a la síntesis de puentes tioureas glicodendrímeros.

9. USO DE CATALIZADORES ORGÁNICOS**a) Reacciones enantioselectiva organocatalítica**

La primera reacción enantioselectiva organocatalítica se describió utilizando prolina ópticamente activa como catalizador en la síntesis de un intermediario avanzado para la construcción de esteroides. Después de transcurrida la reacción se recupera el 96% de catalizador ópticamente activo.

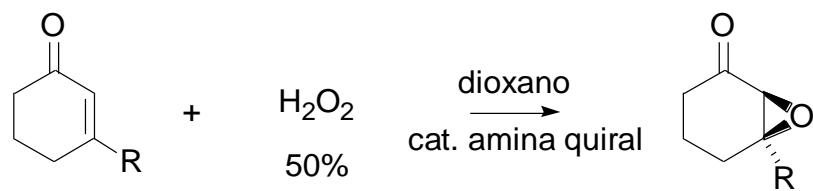


Z. G. Hajos, D. R. Parrish, Asymmetric Synthesis of Bicyclic Intermediates of Natural Product Chemistry, J. Org. Chem. 1974, 39, 1615-1621.

b) Formación de epóxidos

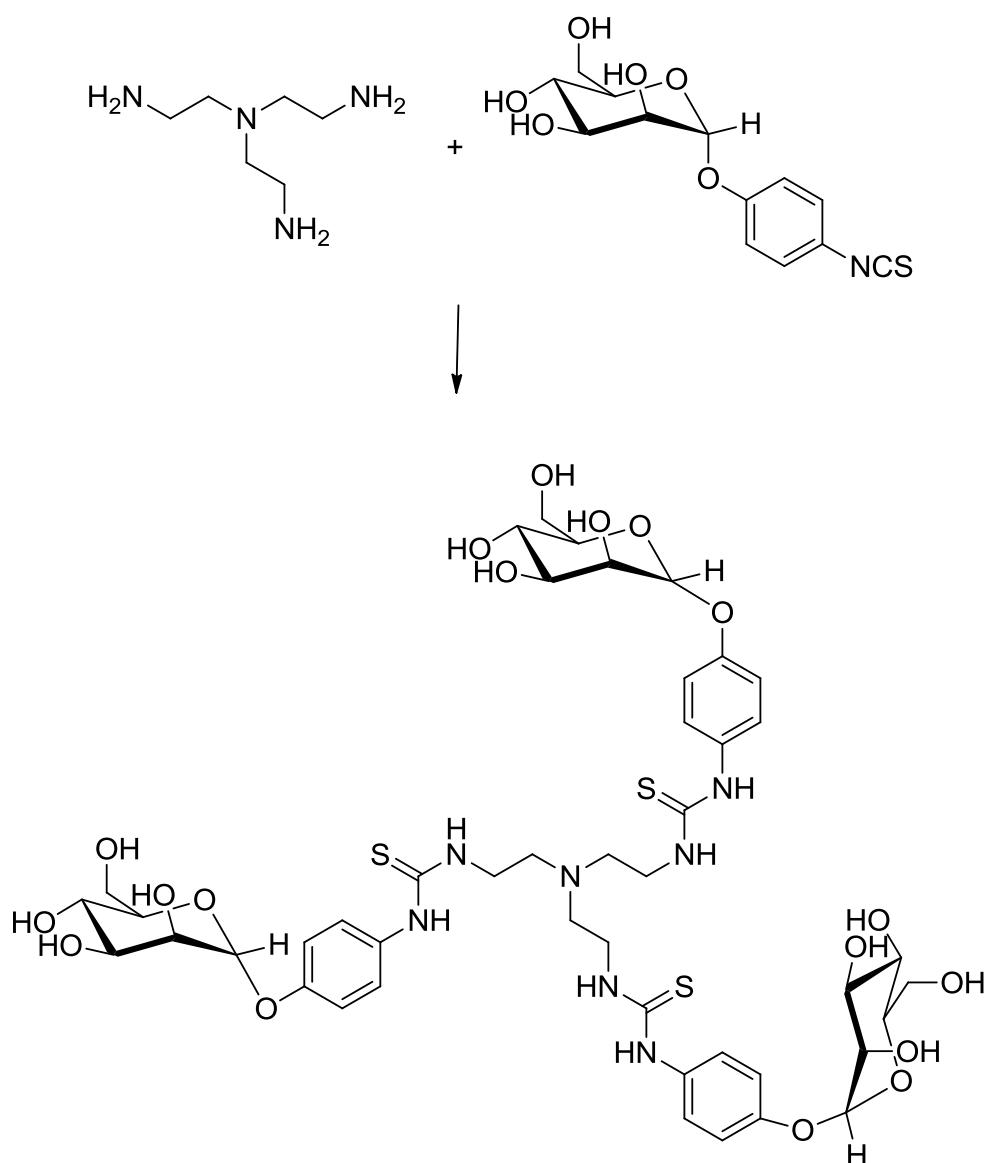
Una de las transformaciones muy útiles en síntesis orgánica es formar epóxido un método es efectuar la transformación de la enona con peróxido de hidrógeno y una base generalmente hidróxido de sodio. En este ejemplo se efectúa la epoxidación asimétrica catalítica de enonas cíclicas. Utilizando como

catalizador básico una sal de amina quiral llevándose a cabo la formación del epóxido con alta enantioselectividad. Además, destaca que las cantidades de catalizador son 0.1 equivalentes, un catalizador muy eficiente.



R= alquilo y benzilo

X. Wang, C. M. Reisinger, B. List, *Catalytic Asymmetric Epoxidation of Cyclic Enones*, J. Am. Chem. Soc., **2008**, 130, 6070-6071.



Kieburg C.; Lindhorst T.K. Source, *Glycodendrimer Synthesis Without Using Protecting Groups*, Tetrahedron Letters, 38 (22), 3885-3888, 1997.

10. PRODUCTOS DE FÁCIL DEGRADACIÓN

a) Plástico biodegradable

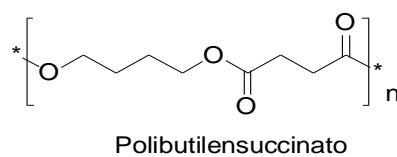
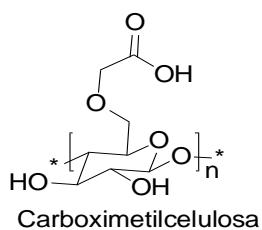
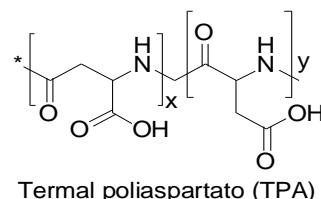
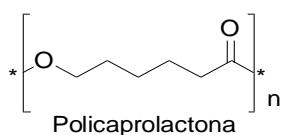
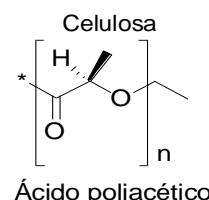
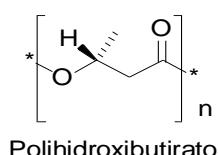
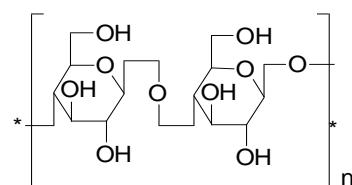
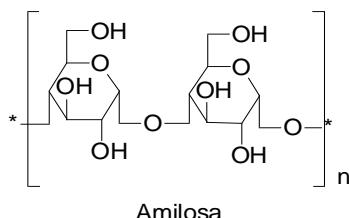
Un plástico biodegradable resulta de la degradación de la acción natural de microorganismos tales como bacterias, hongos y algas (ASTM D 6400-99), para obtener CO₂, agua, compuestos inorgánicos y biomasa a una rapidez consistente con otros materiales compostable y no deja residuos tóxicos ni visibles o distinguibles.

Polímeros de origen natural

- a) Polisacáridos: Almidón, Celulosa
- b) Proteínas: Gelatina, Caseína, ceda, lana
- c) Poliésteres: Polihidroxialcanoatos
- d) Otros: Lignina, Shelac, goma natural

Polímeros sintéticos.

- a) Polialquilen ésteres
- b) Ácido poliacético y copolímeros
- c) Poliamidas esteres
- d) Polivinil alcohol
- e) Polianhídridos.



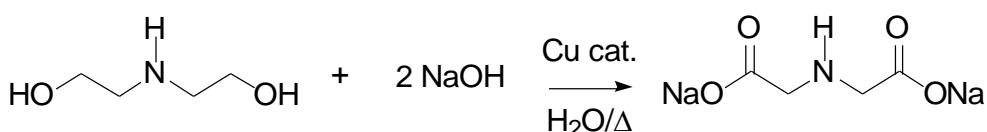
Gross, R. A.; Kalra, B., *Biodegradable polymers for the Environment*, Science , 2002,(297), no. 5582, pp. 803 – 807 DOI: 10.1126/science.297.5582.803

CAPÍTULO V

EJEMPLOS INDUSTRIALES DE QUÍMICA VERDE

A continuación de muestran ejemplo claros a nivel industrial en los cuales se han llegado a optimizar los procesos y haciendo uso de los principios de la química verde, donde se han llegado a disminuir la generación de residuos e inclusive a no generarlos.

1. Deshidrogenación catalítica de dietanolamina.



Desarrollado por: Monsanto Company

- Principios de la química verde que cumple:
 - 1) Prevenir la generación de residuos
 - 2) Eficiencia atómica
 - 3) Reducir los residuos
 - 4) Diseñar sustancias seguras
 - 9) Uso de catalizadores
- Reactivos remplazados:
 - Formaldehído
 - Cianuro de sodio
 - Amonio
- Nuevos reactivos usados:
 - Cobre Raney
- Residuos eliminados:
 - Ácido clorhídrico, medio de disolución
 - Cianuro libre, subproducto
 - Iminodiacetonitrilo, intermediario
- Nuevo subproducto para comercializar:
 - Hidrógeno,

Resumen del proceso:

Iminodiacetato disódico (DSIDA) es una sustancia clave en la producción de un herbicida no selectivo (Roundup) ambientalmente. Tradicionalmente, Monsanto y otras empresas han fabricado DSIDA usando un proceso bien conocido que requieren de amoníaco, formaldehído, cianuro de hidrógeno y ácido clorhídrico.

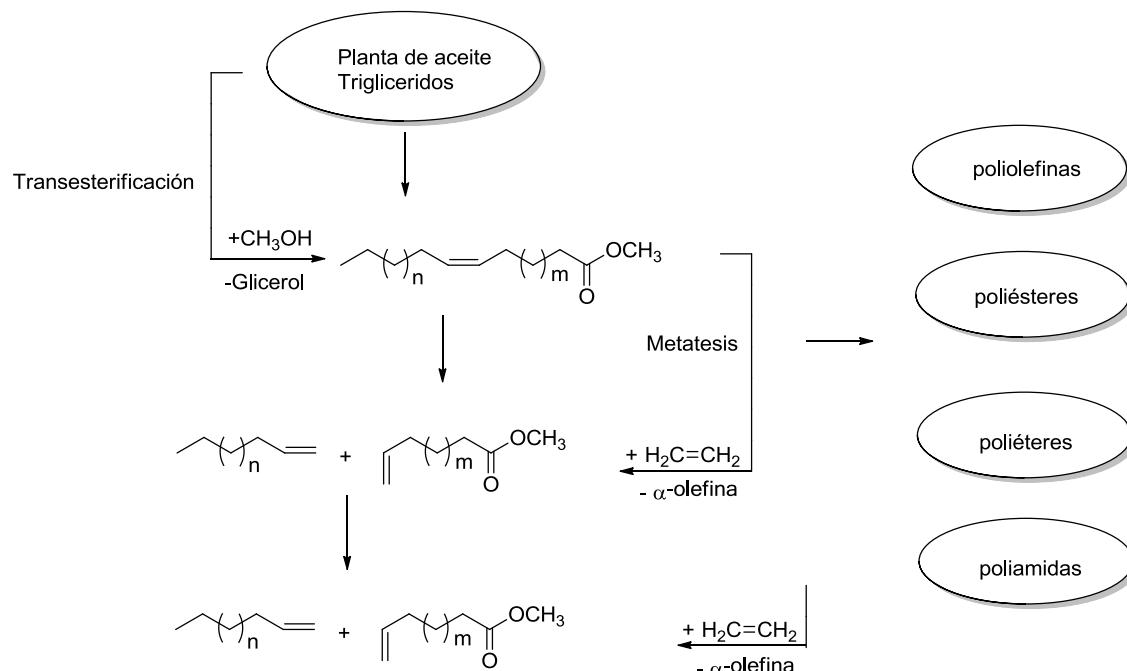
El cianuro de hidrógeno es de particular preocupación debido a su toxicidad y su uso requiere un manejo especial para minimizar el riesgo para los trabajadores, la comunidad y el medio ambiente. Por otra parte, el proceso es exotérmico e implica la generación de productos intermedios potencialmente inestables, debiendo tener cuidado de evitar la posibilidad de una reacción descontrolada. El proceso global también genera hasta un kilogramo de residuos por cada siete kilogramos de producto. Gran parte de estos residuos, contiene restos de cianuro y formaldehido que deben ser tratados para su eliminación segura.

En la búsqueda de alternativas ambientalmente seguras, Monsanto desarrolló un proceso de producción del DSIDA alternativo, que se basa en la deshidrogenación de dietanolamina usando cobre como catalizador. Las materias primas tienen baja volatilidad y son menos tóxicos que los usados en los procesos previos, se evita el uso de cianuro y el formaldehido, por lo que es más seguro de operar, tiene menos pasos de proceso y en general mayor rendimiento.

Además, la nueva ruta "cero residuos" para el DSIDA produce una corriente de productos de alta calidad que, después de la separación del catalizador, no requiere de purificación.

Esta tecnología fue galardonada con el Challenge Award en los EE.UU. en 1996.

2. Obtención biocatalítica de Poli-hidroxialcanoato (PHA).



Desarrollado por: Metabolix, Inc.

- Principios de la química verde que cumple:

- 1) Prevenir la generación de residuos
- 2) Eficiencia atómica
- 4) Diseñar sustancias seguras
- 7) Materias primas renovables
- 9) Uso de catalizadores
- 10) Productos de fácil degradación

- Reactivos remplazados:

- Polímeros a base de hidrocarburos
- Poliestireno
- Tereftalato polibutadieno (PBT)
- Polipropileno (PP)
- Polietileno de baja densidad (LDPE)

- Nuevos reactivos usados:

- Celulosa hidrolizada
- PHA polimerasa
- Biocatalizador
- Aceite vegetal
- Azúcar de caña
- Dextrosa de maíz

- Residuos eliminados:

- CO₂

- Nuevo subproducto para comercializar:

- Monómero 3-hidroxibutirato (3HB)
- Polihidroxibutirato (PHB)
- Co-HX co-monómero
- Polihidroxialcanoato (PHA)

Resumen del proceso:

El polihidroxialcanoato (PHA), es un polímero de origen biológico, su proceso de obtención se basa en un proceso bio-catalítico que utiliza materias primas renovables, como el almidón de maíz, caña de azúcar, celulosa hidrolizada y aceites vegetales. El PHA proporciona una alternativa ambiental para eliminar los plásticos de origen petroquímico con una amplia variedad de aplicaciones.

Metabolix utilizó la biotecnología para introducir la enzima-catalizadora por una vía hacia los microbios, que luego producen PHA, creando biocatalizadores vivos. El rendimiento de estos microbios biotecnológicos ha sido plenamente validados por los equipos comerciales, demostrando la producción fiable de una amplia gama de co-polímeros de PHA de alto rendimiento y reproducibilidad.

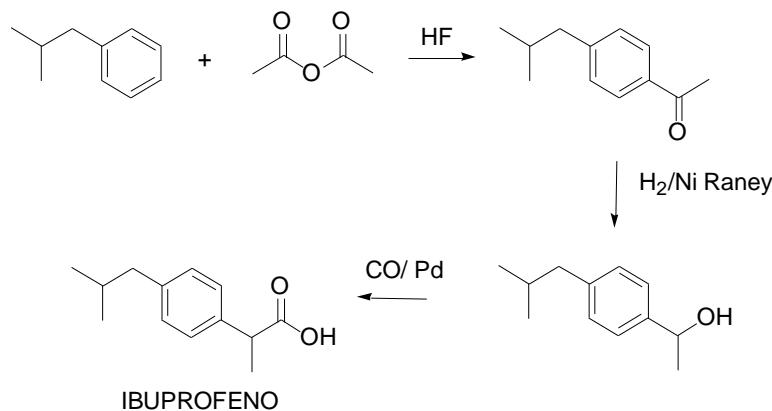
La expresión habitual de genes exógenos de cromosómicamente integrado que codifican las enzimas utilizadas en la ruta vía metabólica no nativo es un viaje en la aplicación de la biotecnología.

Este nuevo polímero natural (PHA) es muy versátil, tienen una amplia gama de propiedades físicas y alternativas prácticas para sustituir los plásticos sintéticos. Los PHA cubre una amplia gama desde rígido a muy elástico, tienen muy buenas propiedades de barrera, y son resistentes al agua caliente y grasas. Metabolix ha desarrollado formulaciones de PHA adecuadas para procesamiento en los equipos existentes y lo ha demostrado en el moldeado por inyección, termoformado, film soplado, extrusión y fusión como de película, hoja, y el revestimiento de papel.

Los polímeros naturales PHA tienen una serie de beneficios ambientales, incluyendo una menor dependencia de combustibles fósiles, que se traducen en menos emisiones de gases de efecto invernadero. Además, debido a la biodegradación natural de los PHA se reduce la carga de los residuos de plástico en los sistemas municipales de disposición final.

Esta tecnología fue galardonada con el Challenge Award en los EE.UU. en 2005.

3. Obtención ibuprofeno.



Desarrollado por: BHC Company

Desarrollado por: BHC Company.

- Principios de la química verde que cumple:

- 1) Prevenir la generación de residuos
- 2) Eficiencia atómica
- 3) Diseñar sustancias seguras
- 5) Disolventes seguros
- 9) Uso de catalizadores

- Reactivos remplazados:
 - Tricloruro de aluminio
- Nuevos reactivos usados:
 - Fluoruro de hidrógeno anhidro
- Residuos eliminados:
 - Ácido clorhídrico
- Nuevo subproducto para comercializar:
 - Ácido acético

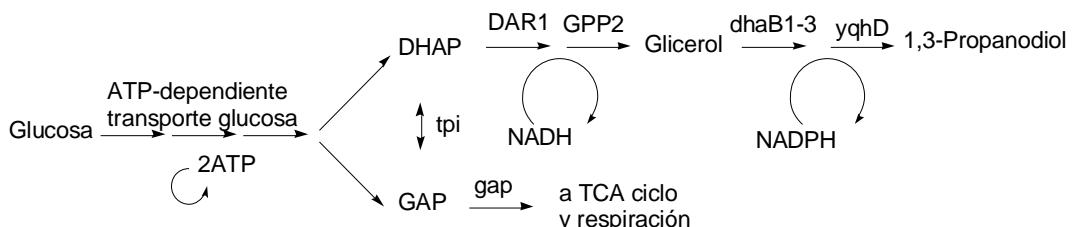
Resumen del proceso:

La nueva tecnología consiste en sólo tres pasos catalíticos, con aproximadamente el 80 por ciento de eficiencia atómica (casi el 99 % incluyendo la recuperación de ácido acético como subproductos) y sustituye a la tecnología de 6 pasos estequiométricos con menos del 40 % de economía atómica. El uso de fluoruro de hidrógeno anhidro como catalizador y disolvente a la vez, ofrece ventajas importantes en la selectividad de la reacción y la reducción de residuos. Como tal, esta química es un modelo de fuentes reducción. Prácticamente todos los materiales de partida son convertidos a producto o subproducto que son totalmente recuperados y reciclados en el proceso. La generación de residuos es nula.

El proceso ofrece una solución al problema frecuente encontrado en la síntesis de productos farmacéuticos a granel, tales como evitar las grandes cantidades de disolventes y residuos asociados con estequiometría tradicional del uso de productos auxiliares. Los grandes volúmenes de residuos acuosos (sales), son eliminados. El fluoruro de hidrógeno anhidro catalizador/disolvente se recupera y se recicla con más de 99,9 por ciento de eficiencia. Ningún otro disolvente es necesario en el proceso, simplificando la recuperación del producto y minimizando las emisiones fugitivas.

Esta tecnología fue galardonada con el Challenge Award en los EE.UU. en 1997.

4. Obtención microbiana de 1,3-propanodiol.



Desarrollado por: DuPont

- Principios de la química verde que cumple:
 - 2) Eficiencia atómica
 - 3) Reducir los residuos
 - 4) Diseñar sustancias seguras
 - 7) Materias primas renovables
- Reactivos remplazados:
 - Óxido de etileno
 - Éter etílico
 - Rodio
 - Cobalto
 - Níquel
 - Acroleína
- Nuevos reactivos usados:
 - Enzimas microbianas
 - D-glucosa
- Residuos eliminados:
 - Gases invernadero
- Nuevo subproducto para comercializar:
 - Glicerol
 - Dihidroxiacetonafosfato (DHAP)
 - Glicerol-3-fosfato

Resumen del proceso:

En este proceso se realiza la combinación de ingeniería metabólica con la ciencia de los polímeros, los investigadores están introduciendo un proceso microbiano en un negocio que, históricamente, se ha basado exclusivamente en la química tradicional a partir de materias primas provenientes de la petroquímica. Este logro, que comprende la producción bio-catalítica de 1,3-propanodiol a partir de recursos renovables, ofrece ventajas tanto económicas como ambientales.

La clave de los nuevos procesos biológicos es un microorganismo diseñado que incorpore varias reacciones enzimáticas, obtenidos de bacterias y levaduras de forma natural, en una línea industrial de células huésped. Por primera vez, un microorganismo diseñado se utiliza para convertir un recurso renovable en un producto químico a un gran volumen.

La eficiencia catalítica de los microorganismos diseñados permite la sustitución de derivados del petróleo, reduciendo la cantidad de energía necesaria en los diferentes pasos de fabricación y mejora la seguridad del proceso, además de ser menos costoso.

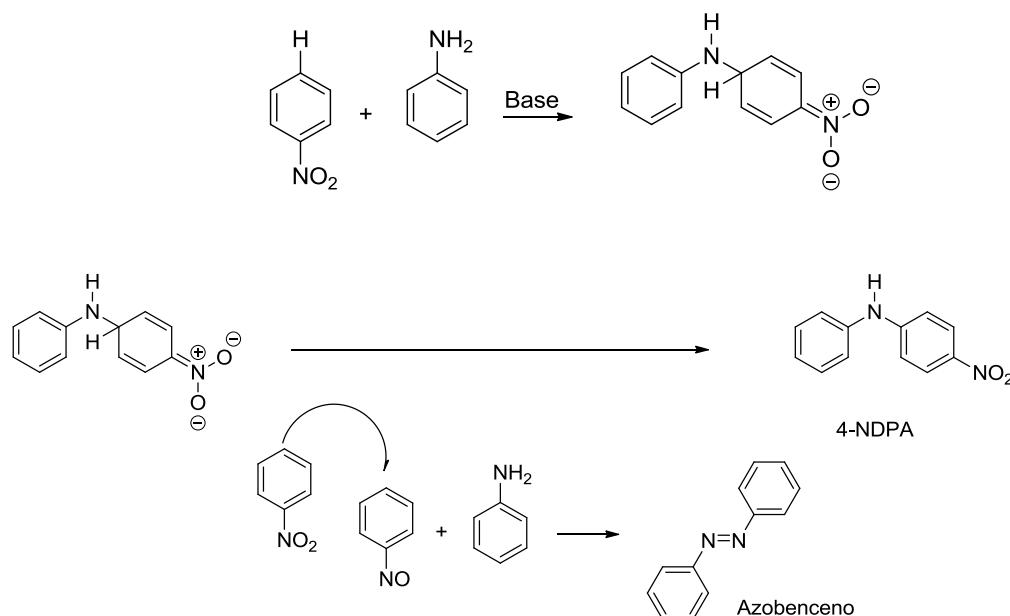
La inserción de rutas bio-sintéticas de varios microorganismos en una línea industrial de células huésped, permite la conversión directa de la glucosa al 1,3-propanodiol, una ruta no disponible en un único microorganismo.

Los genes de una cepa de levadura con la capacidad de convertir la glucosa, derivados de almidón de maíz, a glicerol que se insertaron en el huésped. Los genes de una bacteria con la capacidad de transformar el glicerol a 1,3-propanodiol también se incorporaron. Además, las reacciones presentes de manera natural en el huésped fueron alterados para optimizar la formación de producto. Las modificaciones maximizan la capacidad del organismo para convertir la glucosa a 1,3-propanodiol, mientras minimiza su capacidad para producir biomasa y subproductos no deseados.

Esta tecnología fue galardonada con el Challenge Award en los EE.UU. en 2003.

Todos estos procesos son ejemplos a nivel industrial los cuales se han llegado a optimizar aplicando los principios de la química verde, que de forma clara ilustran los beneficios obtenidos tanto en el impacto al ambiente como en el desarrollo tecnológico, de esta forma los alumnos pueden comparar la ruta tradicional contra la alternativa limpia, comprobando que la Química Verde no es sólo una filosofía sino es algo que se ha llevado a la realidad por grandes empresas.

5. Obtención de 4-aminodifenilamina: un nuevo proceso que utiliza la sustitución nucleofílica aromática.



Desarrollado por Flexsys America L.P.

- Principios de la química verde que cumple:
 - 5) Prevenir la generación de residuos
 - 6) Eficiencia atómica
 - 7) Reducir los residuos
 - 8) Diseñar sustancias seguras
 - 9) Disolventes seguros
- Reactivos remplazados:
 - Benceno
- Nuevos reactivos usados:
 - Agua
 - Metanol
 - Etanol
 - Benzamida
 - Anilina
 - Nitrobenceno
 - Oxígeno
- Residuos eliminados:
 - Agua residual
 - Residuos inorgánicos
 - Residuos orgánicos
- Nuevo subproducto para comercializar:
 - 4-nitrobenzanilida
 - Nitrosobenceno
 - 4-nitrosodifenilamina (4-NODPA)
 - Azobenceno

Resumen del proceso:

Debido a que el uso del cloro en síntesis químicas a gran escala está siendo objeto de un intenso escrutinio, Solutia, Inc. (anteriormente Monsanto Chemical Company), uno de los fabricantes a nivel mundial de compuestos aromáticos clorados, enfocó sus esfuerzos en investigación para estudiar rutas sintéticas que no requieren el uso de cloro, pero que a su vez fueran reacciones atómicamente eficiente con la eliminación de los residuos en la fuente, siendo esto último el objetivo de Monsanto. Teniendo en cuenta estas nuevas necesidades, se comenzaron a explorar nuevas rutas para una variedad de aminas aromáticas que no generara como productos intermedios derivados halogenados.

De particular interés fue la ruta sintética del 4-aminodifenilamina (4-ADPA), un material clave para la familia de antidegradantes plásticos. El volumen mundial de antidegradantes basado en 4-ADPA y materiales relacionados es aproximadamente 300 millones de lbs/año, de los cuales Flexsys es el mayor productor (Flexsys, es una empresa conjunta de Monsanto y Akzo Nobel).

Una reducción extraordinaria de los desechos orgánicos procedentes de la reacción industrial, la nueva reacción reduce los residuos orgánicos en un 74% y elimina el 99% del residuo inorgánico, que eran residuos difíciles de manejar, además de costosos de tratar.

Además de la eliminación del uso del cloro, el proceso requería del almacenamiento y la manipulación de grandes cantidades de gas cloro, un producto químico peligroso y difícil de manejar. Y la eliminación del uso del xileno, que es un disolvente necesario en la química tradicional.

Por otra parte, Flexsys encontró una solución a este problema en una clase de reacciones conocidas como la sustitución nucleofílica aromática (SNA). A través de una serie de experimentos diseñados para estudiar el mecanismo de las reacciones SNA, Flexsys desarrolló de un nuevo proceso para 4-ADPA que utiliza el acoplamiento directo de la anilina y nitrobenceno.

El desarrollo de la nueva ruta del 4-ADPA y la elucidación del mecanismo de la reacción entre la anilina y el nitrobenceno ha sido reconocido en toda la comunidad científica como un gran avance en el área de la química la sustitución nucleofílica aromática.

Este nuevo proceso para la producción de 4-ADPA ha logrado el objetivo de los esfuerzos de química verde, la eliminación de los residuos en la fuente a través del desarrollo de procesos químicos innovadores y seguros para el ambiente.

Esta tecnología fue galardonada con el Challenge Award en los EE.UU. en 1998.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

OBTENCIÓN DE ALQUENOS POR DESHIDRATACIÓN DE ALCOHOLES

Objetivos

- Obtención de alquenos por deshidratación catalítica de alcoholes (primarios, secundarios y terciarios).
- Comprender la influencia de factores experimentales que modifican una reacción reversible.
- Aplicar algunas técnicas de trabajo de laboratorio en la preparación de sustancias.

Material

Cantidad

| | |
|---------------------------------------|---|
| Colector | 1 |
| Columna Vigreaux | 1 |
| Embudo de separación con tapón | 1 |
| Matraz Erlenmeyer de 50 mL | 2 |
| Matraz de bola de 50 mL | 1 |
| T de destilación | 1 |
| Vaso de precipitados de 250 mL | 1 |
| Probeta graduada de 25 mL | 1 |
| Pipeta graduada de 5 mL | 1 |
| Refrigerante con mangueras | 1 |
| Termómetro de -10 a 400 °C | 1 |
| Pinza de tres dedos con nuez | 2 |
| Porta termómetro | 2 |
| Vidrio de reloj | 1 |
| Parrilla de agitación y calentamiento | 1 |

Reactivos

Cantidad

Calidad

| | | |
|--|--------|------|
| Alcohol (ciclohexanol, n-heptanol, n-octanol, 2-metilciclohexanol ó 1-metilciclohexanol) | 5 mL | Q.P. |
| Tonsil SSP | 0.25 g | Q.P |
| Bicarbonato de sodio | 2.0 g | Q.P |
| Bromo | 0.1 g | Q.P |
| Sulfato de sodio anhidro | 2.0 g | Q.P |
| Cloruro de sodio | 2.0 g | Q.P. |
| Tetracloruro de carbono | 20 mL | Q.P. |
| Permanganato de potasio | 0.1 g | Q.P. |

Información

La deshidratación de alcoholes es un caso de eliminación monomolecular E₁. Es importante observar que el paso lento de la reacción es la formación del carbocatión secundario; para que esto ocurra debe protonar previamente el grupo -OH para que ahora el grupo saliente sea la molécula de agua que es estable.

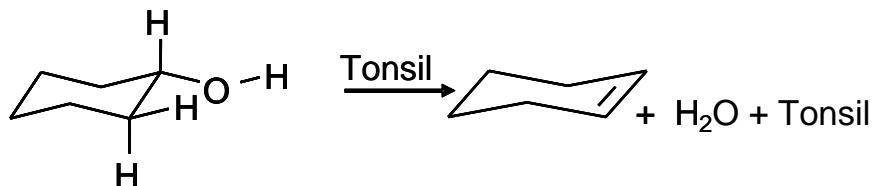
El alcohol en presencia de un ácido efectúa una reacción ácido-base entre uno de los pares electrónicos en orbitales sp³ del oxígeno del alcohol y el ácido de la arcilla ácida (Tonsil), dando lugar a la formación del alcohol protonado. La formación del este intermediario trae como consecuencia un aumento en la polarización del enlace C-OH₂⁺ hasta romperse generando así el carbocatión secundario, el cual puede sufrir 2 tipos de reacción: el ataque nucleófilico o la eliminación.

En el caso de la eliminación de uno de los hidrógenos α al carbocatión, aunque existen cuatro hidrógenos α vecinos al carbocatión, se facilitara la eliminación de uno de los hidrógenos axiales, ya que habrá una interpenetración orbital más efectiva entre los orbitales que forman el enlace σ_{C-H} y el orbital p vacío. Debido a que se encuentran quasi-coplanares, mientras que el hidrógeno ecuatorial se encuentra quasi-ortogonal, impidiendo una interpenetración orbital.

La pérdida de uno de los hidrógenos axiales tiene como consecuencia la formación de un enlace doble, teniendo así el alqueno correspondiente.

El catalizador que se usa en este caso es Tonsil que es una arcilla activada donde numerosos sitios ácidos fueron formados debido a la remoción de iones metálicos y la formación de grupos silanol y ácido silícico amorfo, esto le da las siguientes propiedades al tonsil: alta capacidad de adsorción, propiedades ácidas, propiedades catalíticas, capacidad de intercambio iónico, distribución de tamaño de partícula.

Reacciones



Procedimiento

1. Preparar soluciones:

- a) Preparar 20 mL de solución de bromo.
 - Disolver 0.1 g de bromo en 20 ml de tetracloruro de carbono
- b) Preparar la solución de permanganato de potasio.
 - Disolver 0.1 g de permanganato de potasio en 50 mL de agua y acidificar la solución para obtener un pH entre 2 ó 3

2. Montar el equipo:

- a) Monte un equipo de reflujo directo. (Fig.1)
- b) En el matraz de bola de 50 mL coloque 0.2 g de tonsil y agregue 4.8 mL de alcohol.
- c) Agregue cuerpos de ebullición y adapte al equipo de reflujo directo.
- d) Caliente el sistema con una parrilla con agitación durante 90 min.



Fig.1 Equipo de reflujo

- e) Monte un equipo de destilación fraccionada. (Fig. 2)
- f) Caliente moderadamente con la parrilla de agitación y reciba el destilado en un matraz Erlenmeyer de 50 mL, (reciba todo lo que destile entre 60 y 80 °C) (temperatura de destilación 1), enfriando en baño de hielo.
- g) Suspenda el calentamiento cuando quede un pequeño residuo en el matraz de bola, o bien, cuando empiecen a aparecer vapores blancos.



Fig. 2 Equipo de destilación fraccionada

3. Pruebas de insaturación:

Realice al producto final las siguientes pruebas de instauración:

Reacción con Br_2/CCl_4

En un tubo de ensayo coloque 1 mL de solución de bromo en tetracloruro de carbono, agregue 1 mL de alqueno y agite. Observe e intérprete los resultados.

Reacción con $KMnO_4$

En un tubo de ensayo coloque 1 mL de solución de permanganato de potasio (acidulada a pH 2), agregue 1 mL de alqueno y agite. Observe e intérprete los resultados.

Resultados

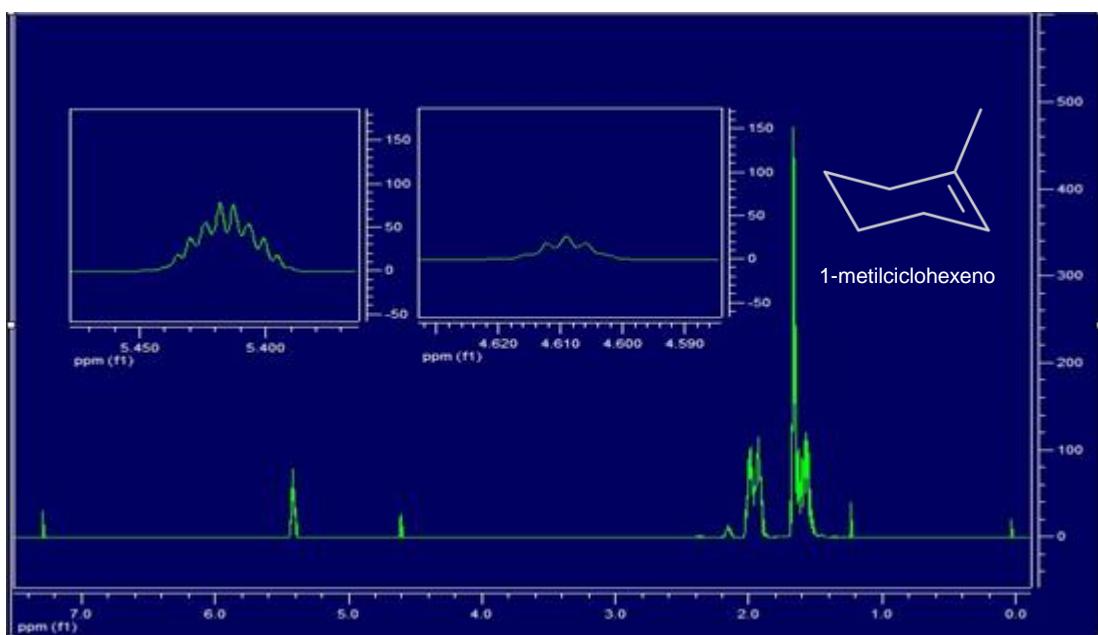
Anote sus resultados en la siguiente tabla:

| Temperatura de destilación (1) (°C) | Volumen alqueno (mL) | Rendimiento de la reacción % |
|-------------------------------------|----------------------|------------------------------|
| | | |
| | | |

Antecedentes

- Deshidratación de alcoholes
- Pruebas de insaturación
- Obtención de alquenos

Identificación del Producto



Identificación: RMN ¹H (CDCl₃) se observa la señal que corresponde a los hidrógenos del doble enlace en 5.42 ppm.

Bibliografía

1. Ávila Zárraga , J. G.; García, C.; Gavilan, I.; León.; Méndez, J.M.; Pérez, G.; Rodriguez, M.A.; Salazar, G.; Sánchez, A.A.; Santos.E.; Soto, M. Química Orgánica. Experimentos con un enfoque ecológico Facultad de Química UNAM México, 2009
2. Pavia, D.L., Lampman
Introduction to Organic Laboratory Techniques
Brooks/Cole Laboratory Series for Organic Chemistry
4ta. Ed.,
EU,2006.
3. Brewster, R.Q.
Curso práctico de química orgánica
2^a. Ed., Alambra.
Madrid, España, 1979.
4. Vogel, A.I.,
Text Book of Practical Organic Chemistry
5ta. ed., Longman
Londres, Inglaterra, 1989

Escriba el mecanismo de reacción:

Economía atómica

| Fórmula de reactivos | Masa Molar (MM) de reactivos g/mol | Átomos utilizados | Masa Molar de átomos utilizados g/mol | Átomos no utilizados | Masa Molar de átomos no utilizados g/mol |
|----------------------|------------------------------------|-------------------|---------------------------------------|----------------------|--|
| | | | | | |

Balances

| Elemento | No. de átomos de los reactivos | No. de átomos de los productos |
|----------|--------------------------------|--------------------------------|
| | | |

ΔH : _____

Enliste los principios de Química Verde que se aplicaron en el experimento:

Describa el Diagrama Ecológico:

OBTENCIÓN DEL CLORURO DE ter-BUTILO

Objetivos

- Conocer la preparación de un haluro de alquilo terciario a partir del alcohol correspondiente, mediante una reacción de sustitución nucleófílica.

| Material | Cantidad |
|---------------------------------------|-----------------|
| Columna Vigreaux | 1 |
| Embudo de separación con tapón | 1 |
| Matraz Erlenmeyer de 50 mL | 2 |
| Matraz de bola de 50 mL | 1 |
| T de destilación | 1 |
| Vaso de precipitados de 250 mL | 1 |
| Probeta graduada de 25 mL | 1 |
| Pipeta graduada de 5 mL | 1 |
| Refrigerante con mangueras | 1 |
| Termómetro de -10 a 400 °C | 1 |
| Pinza de tres dedos con nuez | 2 |
| Porta termómetro | 2 |
| Parrilla de agitación y calentamiento | 1 |

| Reactivos | Cantidad | Calidad |
|--------------------------|-----------------|----------------|
| ter-butanol | 12 mL | Q.P. |
| Ácido clorhídrico | 25 mL | Q.P |
| Cloruro de calcio | 4 g | Q.P |
| Sulfato de sodio anhidro | 2g | Q.P |

Información

La conversión de alcoholes en cloruros de alquilo se puede efectuar por varios procedimientos. Con alcoholes primarios y secundarios se usan frecuentemente cloruro de tionilo y cloruros de fósforo; también se pueden obtener calentando el alcohol con ácido clorhídrico concentrado y cloruro de zinc anhídrido.

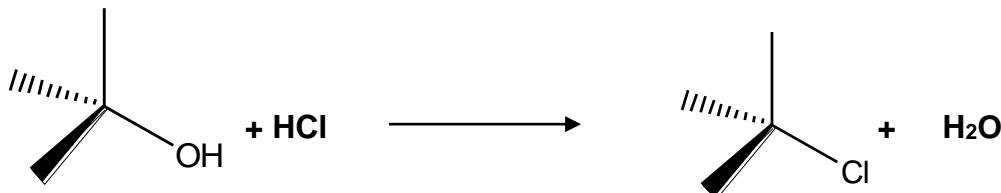
Los alcoholes terciarios se convierten al cloruro de alquilo con ácido clorhídrico solo y en algunos casos sin calentamiento.

El mejor método para producir haluros de alquilo es la síntesis a partir de alcoholes. El método más sencillo (aunque generalmente el menos útil) para la conversión de un alcohol en un haluro de alquilo consiste en el tratamiento del alcohol con HCl, HBr o HI:



El método funciona bien cuando es aplicado a alcoholes terciarios, $\text{R}_3\text{C-OH}$. Los alcoholes secundarios y primarios también reaccionan pero a velocidades menores y a temperaturas de reacción considerablemente altas. La reacción de HX con un alcohol terciario es tan rápida que a menudo se efectúa simplemente burbujeando el HX gaseoso puro en una solución fría de alcohol en éter. La reacción suele realizarse en unos cuantos minutos.

Reacción



Procedimiento

1. Montar el equipo:

- Monte un equipo de destilación fraccionada. (Fig. 3)
- En el matraz de bola de 50 mL coloque 12 mL de ter-butanol y 4 g de cloruro de calcio.
- Agregue gota a gota y agitando 25 mL de HCl.
- Terminar de montar el equipo de destilación.
- Caliente moderadamente con la parrilla de agitación y reciba el destilado en un matraz Erlenmeyer de 50 mL, (reciba todo lo que destile después de 40°C), enfriando en baño de hielo.
- Suspenda el calentamiento cuando quede un pequeño residuo en el matraz de bola, o bien, cuando la temperatura se haya elevado.
- Seque el destilado con sulfato de sodio anhidro.
- Mida el pH.
- Mida el volumen de destilado.

Lección de Química Verde.

Esta reacción es de química verde ya que se optimizó el proceso reduciendo la cantidad de ácido a utilizar así como se disminuyó los residuos. Se elimina el paso de la separación de fases ya que se está favoreciendo la producción del cloruro de ter-butilo al desplazar el equilibrio destilando el producto en el mismo momento en que se forma.



Fig. 3 Equipo de destilación fraccionada

Resultados

Anote sus resultados en la siguiente tabla:

| Temperatura de destilación (°C) | pH del destilado (°C) | Volumen del producto (mL) | Rendimiento de la reacción % |
|---------------------------------|-----------------------|---------------------------|------------------------------|
| | | | |

Antecedentes

- Obtención de haluros de alquilo
- Estudio de las reacciones de equilibrio
- Propiedades físicas, químicas y toxicidad de los reactivos y productos

Bibliografía

1. Ávila Zárraga , J. G.; García, C.; Gavilan, I.; León.; Méndez, J.M.; Pérez, G.; Rodriguez, M.A.; Salazar, G.; Sánchez, A.A.; Santos.E.; Soto, M.
Química Orgánica. Experimentos con un enfoque ecológico
Facultad de Química
UNAM
México, 2009
2. Morrison R.T. y Boyd R.N.
Química Orgánica.
5ta Edición
Addison Wesley Logman.
México, 1998
3. Moore A.J. y Dalrymple D.L.
Experimental Methods in Organic Chemistry.
3rd ed.
W.B. Saunders Company.
E.U., 1982

Escriba el mecanismo de reacción:

Economía atómica

| Fórmula de reactivos | Masa Molar (MM) de reactivos g/mol | Átomos utilizados | Masa Molar de átomos utilizados g/mol | Átomos no utilizados | Masa Molar de átomos no utilizados g/mol |
|----------------------|------------------------------------|-------------------|---------------------------------------|----------------------|--|
| | | | | | |

Balances

| Elemento | No. de átomos de los reactivos | No. de átomos de los productos |
|----------|--------------------------------|--------------------------------|
| | | |

ΔH : _____

Enliste los principios de Química Verde que se aplicaron en el experimento:

Describa el Diagrama Ecológico:

REACCIÓN DE DIELS-ALDER SIN DISOLVENTE.

Objetivos

- Efectuar una reacción de Diels-Alder sin disolvente (Reacción verde) y agua como reactivo y disolvente en la hidrólisis del aducto (Disolvente verde)

Material

Cantidad

| | |
|--|---|
| Matraz bola de 25 mL con boca esmerilada 14/30 | 1 |
| Columna Vigreaux 14/30 | 1 |
| Refrigerante 14/30 | 1 |
| T de destilación 14/30 | 1 |
| Portatermómetro 14/30 | 1 |
| Termómetro de -10 a 400 °C | 1 |
| Colector 14/30 | 1 |
| Canastilla de calentamiento | 1 |
| Reóstato | 1 |
| Matraz Erlenmeyer de 25 mL | 1 |
| Soporte Universal | 1 |
| Pinza de tres dedos | 2 |
| Embudo Buchner | 1 |
| Kitazato | 1 |
| Papel filtro | 1 |
| Espátula | 1 |
| Barra magnética | 1 |
| Agitador de vidrio | 1 |
| Tubo de ensayo | 3 |

Reactivos

Cantidad

Calidad

| | | |
|---|-------|------|
| Diciclopentadieno | 10 mL | Q.P. |
| Anhídrido maléico | 0.5 g | Q.P |
| Agua | 5 mL | Q.P |
| Solución de Br ₂ en CCl ₄ | 2 mL | Q.P |
| Solución de KMnO ₄ en agua | 2 mL | Q.P |

Información

En química orgánica se utiliza como una poderosa herramienta sintética las reacciones pericíclicas, son reacciones concertadas en las que el estado de transición tiene una geometría cíclica. Las cuales se clasifican de la siguiente manera:

- a) Reacciones electrocíclicas
- b) Cicloadiciones
- c) Reacciones sigmatrópicas
- d) Reacciones quelotrópicas

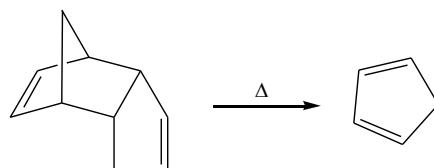
Una de las reacciones más importantes es la reacción de cicloadición Diels-Alder la cual muestra las siguientes características estereoquímicas y electrónicas.

La cicloadición Diels-Alder es una reacción concertada entre un dieno en conformación s-cis y un dienófilo -alqueno-. Los productos de Diels - Alder son derivados del ciclohexeno. Además es una reacción estereoespecífica, conserva la estereoquímica del dieno y del dienófilo y sigue la regla endo. Las substancias participantes dienos y dienófilos deben mantener las siguientes características electrónicas: Los dienos ricos en electrones (con sustituyentes que ceden densidad electrónica) reaccionan rápidamente con dienófilos pobres en electrones (con sustituyentes que disminuyen la densidad electrónica).

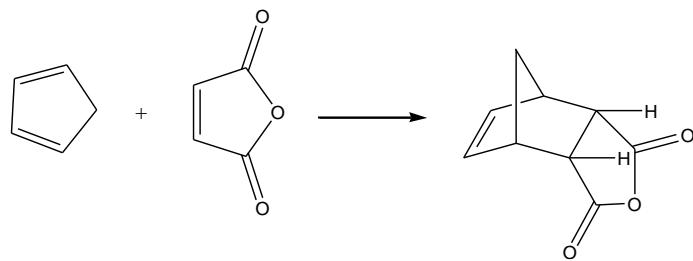
Mostraremos en el siguiente experimento como se puede efectuar una reacción de cicloadición sin disolvente (método verde) y posteriormente utilizar un disolvente verde el cual puede ser usado no sólo porque es más benigno (amigable) en el ambiente sino también puede ser usado como reactivo en la reacción.

Reacciones

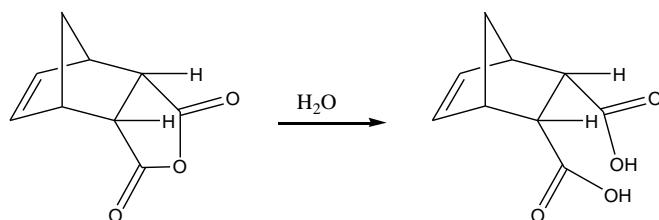
- A) Reacción de Desdimerización (Retro Diels-Alder) obtención de ciclopentadieno



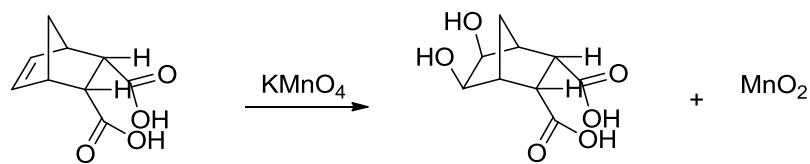
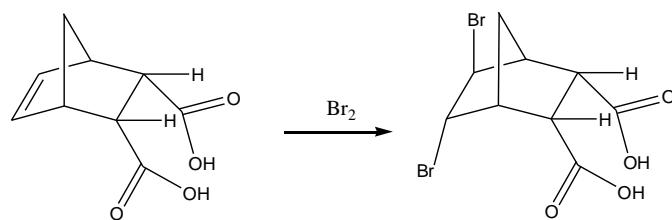
B) Reacción de Diels-Alder



C) Reacción de Hidrólisis



D) Reacciones de Identificación



Procedimiento

a) Obtención de Ciclopentadieno

En un sistema de destilación fraccionada con agitación constante se calientan 10 mL de diciclopentadieno, calentando suavemente de tal manera que se efectúe la desdimerización. Deberá colectar la fracción de 39-41 °C en un baño de hielo.

b) Reacción de Diels-Alder

En un matraz bola se colocan 0.5 g, de anhídrido maléico previamente pulverizado se enfriá en un baño de hielo agua y en seguida se adicionan 0.5 mL de ciclopentadieno recién obtenido, gota a gota, la reacción es inmediata y exotérmica, terminada la adición se mezcla con la varilla de vidrio durante unos 5 minutos hasta obtener polvo. El cual corresponde al aducto. Se determina el punto de fusión.

b) Hidrólisis del aducto

Se adicionan 5 mL de agua al matraz que contiene el aducto, se prepara un sistema de reflujo y se calienta a la temperatura de ebullición durante 10 minutos se enfriá en un baño de hielo y se filtra el sólido. Se determina el punto de fusión.

e) Pruebas de identificación del enlace doble

En dos tubos de ensayo se coloca una cantidad pequeña del aducto hidrolizado 10-15 mg del aducto en cada tubo y se disuelve con la mínima cantidad de gotas de acetato de etilo. Posteriormente se adiciona la solución de bromo en CCl_4 a uno de los tubos y la solución de KMnO_4 al segundo tubo.

Lección de Química Verde.

Esta reacción es de química verde ya que no utiliza disolvente en la formación del aducto, para la reacción de hidrólisis se utiliza un disolvente verde y el producto no requiere purificación adicional. Además, es una reacción de alta economía atómica.

Nota

El estudiante puede desarrollar el experimento en 3 horas. El producto es un sólido blanco.

Resultados

Anote sus resultados en la siguiente tabla:

| Punto de fusión del aducto (°C) | Punto de fusión del diácido (°C) | Masa del diácido (g) | Rendimiento de la reacción % |
|---------------------------------------|--|-------------------------|------------------------------------|
| | | | |

Antecedentes

- Reacciones pericíclicas.
- Reacciones concertadas, iónicas y por radicales.
- Reacciones de Diels-Alder.
- Estereoquímica de los aductos de Diels-Alder.
- Mecanismo de reacción.

Bibliografía

1. <http://greenchem.oregon.edu>
2. Seyhan, Ege
Química Orgánica
Ed. Reverte,
2000
3. Carey, Francis,
Química Orgánica,
Ed. Mc Graw Hill,
6ta. Edición
2006.

Escriba el mecanismo de reacción:

Economía atómica

| Fórmula de reactivos | Masa Molar (MM) de reactivos g/mol | Átomos utilizados | Masa Molar de átomos utilizados g/mol | Átomos no utilizados | Masa Molar de átomos no utilizados g/mol |
|----------------------|------------------------------------|-------------------|---------------------------------------|----------------------|--|
| | | | | | |

Balances

| Elemento | No. de átomos de los reactivos | No. de átomos de los productos |
|----------|--------------------------------|--------------------------------|
| | | |

ΔH : _____

Enliste los principios de Química Verde que se aplicaron en el experimento:

Describa el Diagrama Ecológico:

REACCIÓN DE DIELS-ALDER SIN DISOLVENTE. PARTE II. OBTENCIÓN DEL DIÁCIDO Y MONO ÉSTER

Objetivos

- Efectuar una reacción de Diels-Alder sin disolvente (Reacción verde) y agua como reactivo y disolvente en la hidrólisis del aducto (Disolvente verde) y etanol como reactivo y disolvente en la formación del mono éster.

| Material | Cantidad |
|--|-----------------|
| Matraz bola de 25 mL con boca esmerilada 14/30 | 1 |
| Columna Vigreux 14/30 | 1 |
| Refrigerante 14/30 | 1 |
| T de destilación 14/30 | 1 |
| Portatermómetro 14/30 | 1 |
| Termómetro de -10 a 400 °C | 1 |
| Colector 14/30 | 1 |
| Canastilla de calentamiento | 1 |
| Reóstato | 1 |
| Matraz Erlenmeyer 25 mL | 1 |
| Soporte Universal | 1 |
| Pinza de tres dedos | 2 |
| Embudo Buchner | 1 |
| Kitazato | 1 |
| Papel filtro | 1 |
| Espátula | 1 |
| Barra magnética | 1 |
| Agitador de vidrio | 1 |
| Tubo de ensayo | 3 |

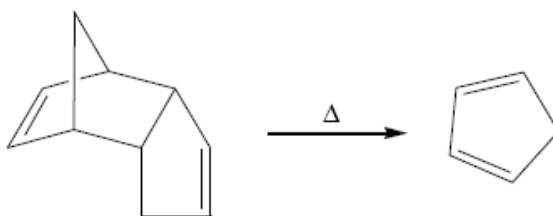
| Reactivos | Cantidad | Calidad |
|---|-----------------|----------------|
| Diciclopentadieno | 10 mL | Q.P. |
| Anhídrido maléico | 0.5 g | Q.P |
| Agua | 3 mL | Q.P |
| Solución de Br ₂ en CCl ₄ | 1 mL | Q.P |
| Solución de KMnO ₄ en agua | 1 mL | Q.P |
| Etanol absoluto | 6 mL | Q.P. |

Información

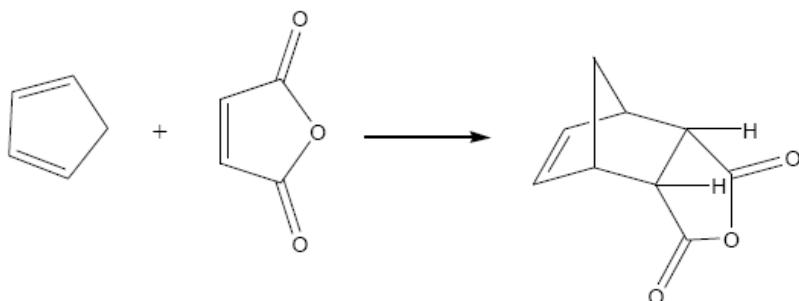
Mostraremos en el siguiente experimento como se puede efectuar una reacción de cicloadición sin disolvente (método verde) y posteriormente utilizar un disolvente verde el cual puede ser usado no solo porque es más benigno (amigable) en el ambiente sino también puede ser usado como reactivo en la reacción.

Reacciones

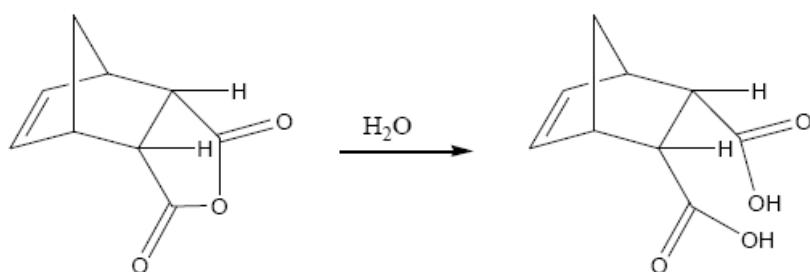
- A) Reacción de Desdimerización (Retro Diels-Alder) obtención de ciclopentadieno



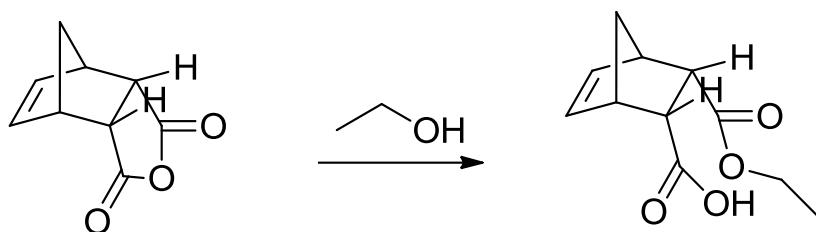
- B) Reacción de Diels-Alder



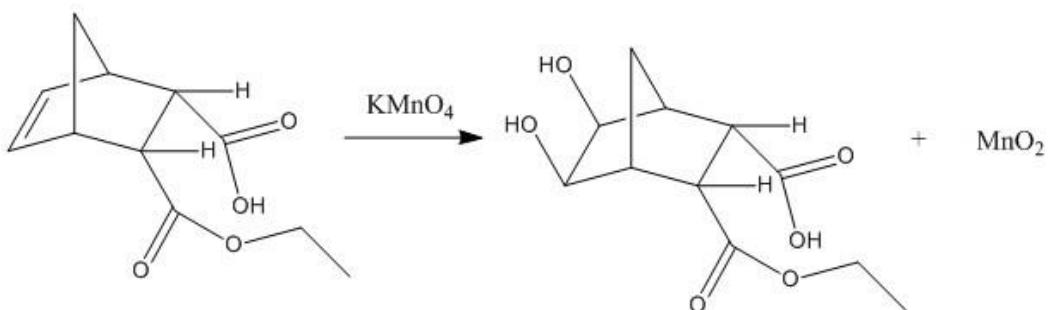
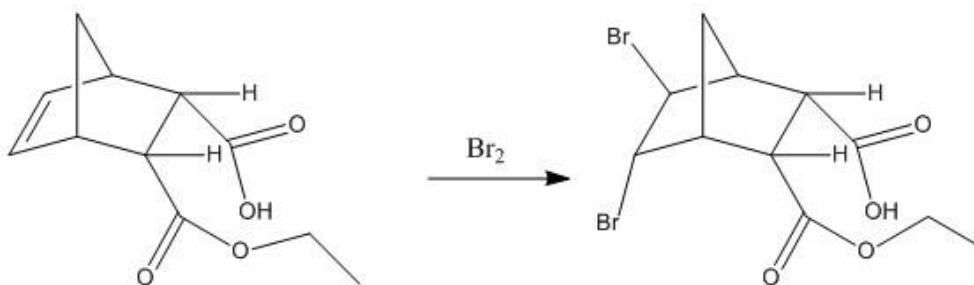
- C) Reacción de Hidrólisis



D) Formación de mono éster



E) Reacciones de Identificación

**Procedimiento****a) Obtención de Ciclopentadieno**

En un sistema de destilación fraccionada con agitación constante se destilan 10 mL de diciclopentadieno calentando suavemente de tal manera que se efectúe la desdimerización. Deberá colectar la fracción de 39-41 °C en un baño de hielo.

b) Reacción de Diels-Alder

En un matraz bola se colocan 0.5 g, de anhídrido maléico previamente pulverizado se enfriá en un baño de hielo agua y en seguida se adicionan 0.5 mL de ciclopentadieno recién obtenido, gota a gota, la reacción es inmediata y exotérmica, terminada la adición se mezcla con la varilla de vidrio durante unos 5 minutos hasta obtener polvo. El cual corresponde al aducto. Se determina el punto de fusión.

c) Hidrólisis del aducto

Se adicionan 3 mL de agua al matraz que contiene la mitad del aducto se monta un sistema de reflujo y se calienta a la temperatura de ebullición durante 10 minutos se enfriá en un baño de hielo y se filtra el sólido. Se determina el punto de fusión.

d) Obtención del mono éster.

Se pesa la mitad del aducto de Diels-Alder obtenido, se coloca en un matraz bola de 10 a 25 mL, posteriormente se adicionan de 2 a 3 mL de etanol absoluto. Se agita a ebullición por 5 minutos observando una solución, transcurrido el tiempo se enfriá en un baño de hielo y se obtiene un sólido cristalino el cual se filtra al vacío en un matraz kitazato, se lavan los cristales con etanol frío aproximadamente 3 mL y se determina el punto de fusión.

e) Pruebas de identificación del enlace doble

En dos tubos de ensayo se coloca una cantidad pequeña del aducto hidrolizado 10-15 mg del aducto en cada tubo y se disuelve con la mínima cantidad de gotas de acetato de etilo. Posteriormente se adiciona la solución de bromo en CCl_4 a uno de los tubos y la solución de KMnO_4 al segundo tubo.

Lección de Química Verde.

Estas reacciones son de química verde ya que no utilizan disolventes en la formación del aducto, para la reacción de hidrólisis se utiliza un disolvente verde y el producto no requiere purificación adicional. Además es una reacción de alta economía atómica. Así también para la formación del mono éster.

Nota

El estudiante puede desarrollar el experimento en 3 horas. Los productos son sólidos blancos.

Resultados

Anote sus resultados en la siguiente tabla:

| Punto de fusión del aducto (°C) | Punto de fusión del diácido (°C) | Punto de fusión del mono éster (°C) | Masa del mono éster (g) | Masa del diácido (g) | Rendimiento de la reacción % |
|---------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|----------------------|------------------------------|
| | | | | | |

Antecedentes

- Reacciones pericíclicas.
- Reacciones concertadas, iónicas y por radicales.
- Reacciones de Diels-Alder.
- Estereoquímica de los aductos de Diels-Alder
- Mecanismo de reacción.
- Hidrólisis de anhídridos.
- Formación de esteres.

Bibliografía

1. Seyhan, Ege
Química Orgánica
Ed. Reverte,
2000
2. Carey, Francis,
Química Orgánica,
Ed. Mc Graw Hill,
6ta Edición
2006

Escriba el mecanismo de reacción:

Economía atómica

| Fórmula de reactivos | Masa Molar (MM) de reactivos g/mol | Átomos utilizados | Masa Molar de átomos utilizados g/mol | Átomos no utilizados | Masa Molar de átomos no utilizados g/mol |
|----------------------|------------------------------------|-------------------|---------------------------------------|----------------------|--|
| | | | | | |

Balances

| Elemento | No. de átomos de los reactivos | No. de átomos de los productos |
|----------|--------------------------------|--------------------------------|
| | | |

ΔH : _____

Enliste los principios de Química Verde que se aplicaron en el experimento:

Describa el Diagrama Ecológico:

FOTOISOMERIZACIÓN DEL *trans*-2-DIBENZOILETILENO

Objetivos

- Llevar a cabo la isomerización fotoquímica del *trans*-2-dibenzoiletíleno en fase sólida para la obtención del *cis*-2-dibenzoiletíleno.
- Aplicar algunas técnicas de trabajo de laboratorio en la preparación de sustancias.

Material

Cantidad

| | |
|--|---|
| Placa de vidrio de 10X10 cm | 2 |
| Matraz Erlenmeyer de 25 mL | 2 |
| Vaso de precipitados de. 25 mL | 1 |
| Placas para cromatografía (portaobjetos) | 1 |
| Pipeta graduada de 10 mL | 1 |
| Embudo Buchner | 1 |
| Kitazato | 1 |
| Papel filtro | 1 |
| Espátula | 1 |
| Barra magnética | 1 |
| Agitador de vidrio | 1 |
| Tubo de ensayo | 2 |
| Parrilla de agitación y calentamiento | 1 |
| Lámpara de luz ultravioleta | 1 |
| Propipeta | 1 |
| Balanza analítica | 1 |
| Embudo de filtración rápida | 1 |
| Manguera para vacío | 1 |
| Charola de peltre | 1 |
| Frasco de elución | 1 |
| Capilar | 2 |

Reactivos

Cantidad

Calidad

| | | |
|----------------------------------|-------|------|
| <i>trans</i> -2-dibenzoiletíleno | 0.1 g | Q.P. |
| Etanol absoluto | 10 mL | Q.P |
| Hexano | 1 mL | Q.P |
| Acetato de etilo | 5 mL | Q.P |

Información

La isomería es la propiedad de algunos compuestos químicos que poseen igual fórmula molecular, es decir, igual cantidad relativa de átomos en la molécula y poseer diferentes estructuras moleculares que les confieren propiedades químicas diferentes.

Existen diversos tipos de isomería:

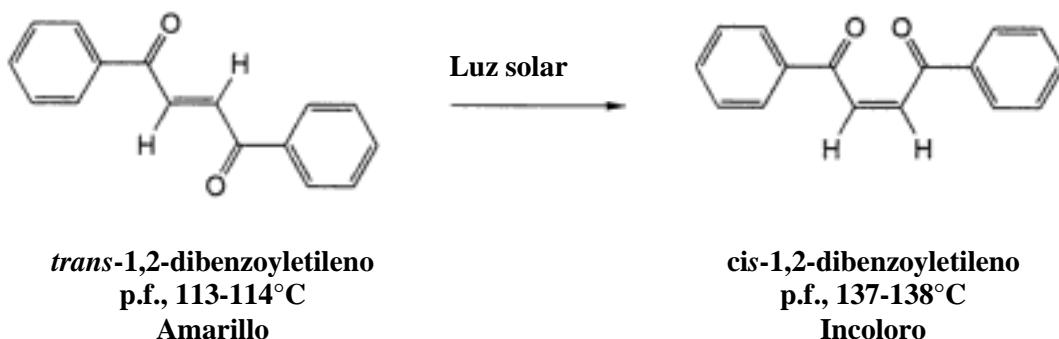
- Isomería plana de cadena
- Isomería plana de estructura
- Isomería funcional
- Isomería geométrica
- Isomería óptica

La isomería es un tema de alta importancia en la industria química debido a las diferentes capacidades y formas de reaccionar que poseen los isómeros de una sustancia, lo cual puede producir reacciones químicas secundarias no deseadas en un proceso determinado.

La fotoisomerización es un comportamiento molecular en el que el cambio estructural entre isómeros es causado por fotoexcitación. Existen ambas reacciones de fotoisomerización, la reversible e irreversible. Sin embargo, la palabra "fotoisomerización" suele indicar un proceso reversible.

La fotoisomerización puede clasificarse en dos clases: *trans* (E) y la *cis* (Z) conversión y el anillo abierto y la transición de anillo cerrado. Esta clase de compuestos tiene un enlace doble y rotación o inversión alrededor del enlace doble que ofrece la isomerización.

Reacción



Procedimiento

1. Recristalización del *trans*-2-dibenzoiletíleno:

- a) Colocar en un matraz Erlenmeyer de 25 mL 0.1 g de *trans*-2-dibenzoiletíleno y 10 mL de etanol absoluto.
- b) Calentar la mezcla casi a ebullición con agitación constante con ayuda de una parrilla de agitación y calentamiento.
- c) Cuando el sólido esté completamente disuelto, retirar el matraz de la parrilla y agregar carbón activado (una punta de espátula pequeña).
- d) Despues de 10 minutos filtrar por gravedad la mezcla caliente con la ayuda de un embudo y papel filtro. (Fig. 4)
- e) Colectar el filtrado en otro matraz Erlenmeyer de 25 mL
- f) Si se formaran cristales durante el filtrado, volver a calentar la mezcla para disolverlos y volver a filtrar.
- g) Con la ayuda de un baño de hielo enfriar el filtrado hasta obtener los cristales amarillos decolorados del *trans*-2-dibenzoiletíleno.
- h) Una vez formados los cristales, filtre al vacío con la ayuda de un embudo buchner, papel filtro y un matraz kitazato.



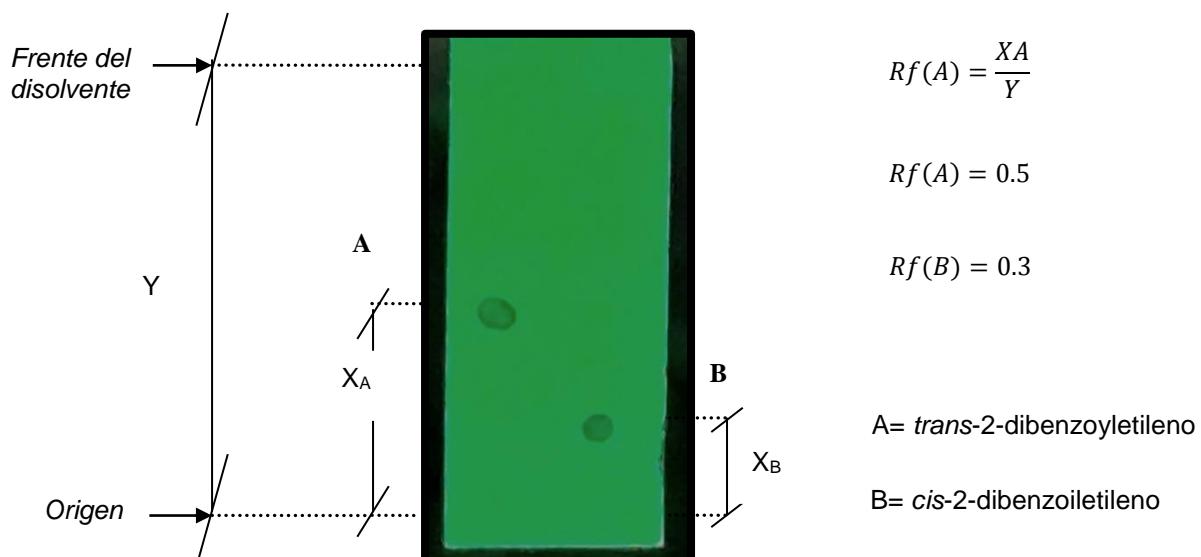
Fig. 4 Filtración por gravedad

2. Obtención del *cis*-2-dibenzoiletíleno:

- a) Esparza los cristales obtenidos sobre una placa de vidrio de 10 X 10 cm con la ayuda de una espátula. (Fig. 5) Ponga especial atención en que los cristales se encuentren sobre la placa bien esparcidos y evite acumulaciones de cristales.
- b) Cubra la placa con otra placa de vidrio de la misma dimensión y selle las placas por los extremos con la ayuda de maskingtape.
- c) Exponga a la luz solar las placas por 24 horas.
- d) Transcurrido el tiempo aleje los cristales de la luz solar, y raspe las placas con la intención de recuperar la mayor cantidad de cristales formados.

**Fig. 5 Preparación de las placas****3. Análisis del producto**

- Determine el punto de fusión de los cristales obtenidos y registre el resultado en la tabla correspondiente.
- Disuelva una pequeña cantidad de los cristales en 1 mL de acetato de etilo.
- Disuelva una pequeña cantidad del producto original en 1 mL de acetato de etilo.
- Prepare una cromatoplaca y aplique en ella las dos muestras preparadas en el punto anterior.
- Eluya la chromatoplaca con hexano-acetato de etilo 1:9.
- Una vez que se ha eluido cada placa, sacar de la cámara de elución y dejar evaporar el eluyente para posteriormente revelar con luz ultravioleta. (Fig. 6)
- Anote sus observaciones.
-

**Fig. 6 Placa de CCF revelada en UV**

Resultados

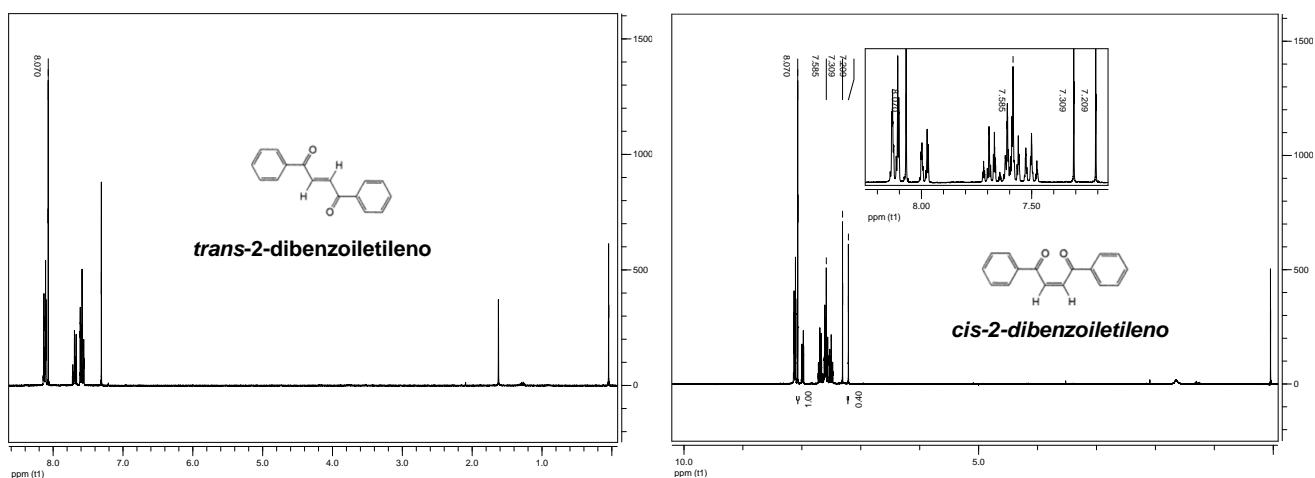
Anote sus resultados en la siguiente tabla:

| Punto de fusión del <i>trans</i> -2-dibenzoiletíleno (°C) | Punto de fusión del <i>cis</i> -2-dibenzoiletíleno (°C) | Masa del <i>cis</i> -2-dibenzoiletíleno (g) | Rendimiento de la reacción % |
|---|---|---|------------------------------|
| | | | |

Antecedentes

- Isomería geométrica
- Fotoisomerización

Identificación del Producto



Identificación: RMN ¹H (CDCl₃) se observa la señal que corresponde al hidrógeno del doble enlace en 7.3 ppm.

Bibliografía

1. Addison Ault
Techniques and Experiments for Organic Chemistry
6th Edition
University Science Books
E.U., 1998

1. Vogel, A.I.,
Text Book of Practical Organic Chemistry
5ta. ed., Longman
Londres, Inglaterra, 1989

Escriba el mecanismo de reacción:

Economía atómica

| Fórmula de reactivos | Masa Molar (MM) de reactivos g/mol | Átomos utilizados | Masa Molar de átomos utilizados g/mol | Átomos no utilizados | Masa Molar de átomos no utilizados g/mol |
|----------------------|------------------------------------|-------------------|---------------------------------------|----------------------|--|
| | | | | | |

Balances

| Elemento | No. de átomos de los reactivos | No. de átomos de los productos |
|----------|--------------------------------|--------------------------------|
| | | |

ΔH : _____

Enliste los principios de Química Verde que se aplicaron en el experimento:

Describa el Diagrama Ecológico:

BIBLIOGRAFÍA GENERAL

Anastas, P. T.; Warner, J. C., *Green Chemistry*, Oxford University Press, 29-32, 2000.

Appleby, W. G.; Dobratz, C. J.; Kapranos, S. W., Vapor-phase dehydration of 1-heptanol over activated alumina, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1938-9, 1944.

Atkinson, R.; Balko, T.; Westman, T.; Sypniewski, G.; Carmody, M.; Paurer, C.; Schade, C.; Coulter, D.; Pham, H., Formation of olefins in the pyrolysis of N,N-disubstituted carbamates, *J. Org. Chem.*, **46**(13), 2804-6, 1981.

Avila, J. G.; Garcia, C.; Gavilan, I.; León, F.; Méndez, J. M.; Pérez, G.; Rodríguez, M. A.; Salazar, G.; Sánchez, A. A.; Santos, E.; Soto, M., *Química Orgánica. Experimentos con un Enfoque Ecológico México*, UNAM, México D. F., México, 2009.

Ávila-Zárraga, J. G.; Cano, S.; Gavilán-García, I. Obtención de alquenos aplicando los principios de la química verde, *Educ. quím.*, **21**(2), 183-189, 2010.

Ballantine, J.; Davies, M.; Patel, I.; Purnell, J.; Rayanakorn, M.; Williams, K.; Thomas, J., Organic reactions catalyzed by sheet silicates: ether formation by the intermolecular dehydration of alcohols and by addition of alcohols to alkenes, *J. Mol. Cat.*, **26**(1), 37-56, 1984.

Blouri, B.; Laroche, M.; Pazderski, A.; Ahmadi, A.; Rumpf, P., Catalytic dehydration of long-chain alcohols, II, Effect of the position of the hydroxyl group and of the chain length, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (8), 2861-5, 1967.

Cann, M. C., Atom Economy: A Measure of the Efficiency of a Reaction, The University Of Scranton, Consultado por última vez en abril de 2009 en la URL.
<http://academic.scranton.edu/faculty/CANNM1/organicmodule.html>

Crittendon, R. C.; Parsons, E. J., Transformations of Cyclohexane Derivatives in Supercritical Water, *Organometallics*, **13**(7), 2587-91, 1994.

Dinghao, J.; Wanchun, Z.; Zhenlu, W.; Guojia. W., Dehydrogenation of cyclohexanol on Cu-ZnO/SiO₂ catalysts: The role of copper species, *Cat. Comm.*, **8**(12), 891-1895, 2007.

Fang, D.; Gong, K.; Shi, Q.; Liu, Z.; Lu, C., Synthesis of cyclohexene via cyclohexanol dehydration catalyzed by novel Bronsted acidic task-specific ionic liquids, *Jingxi Huagong*, **23**(11), 1131-1133, 2006.

Fang, Z.; Nie, Q.; Zheng, L., Synthesis of cyclohexene using rare earth solid superacid SO₄²⁻/TiO₂-Nd₂O₃ catalyst and its mechanism study, *Huaxue Yanjiu Yu Yingyong*, **19**(9), 1028-1032, 2007.

- Gleiter, R.; Herb, T.; Hofmann, J., A mild and efficient β -elimination procedure to obtain olefins from tertiary alcohols, *Synlett.*, (10), 987-989, 1996.
- Ipaktschi, J.; Brueck, M., Microwave-induced reactions of organic substrates in the cage of zeolites, *Chem. Ber.*, **123**(7), 1591-3, 1990.
- Johnstone, R. A. W.; Liu, J.Y.; Whittaker, D., Mechanism of heterogeneous gas phase dehydration of 1-methylcyclohexanol catalyzed by metal (IV) phosphates, *J. Mol. Cat. A. Chem.*, **174**(1-2), 159-168, 2001.
- Komarewsky, V. I.; Uhlick, S. C.; Murray, M. J., Catalytic dehydration of 1-hexanol and 1-octanol, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 557-8, 1945.
- Laali, K.; Gerzina, R.; Flajnik, C.; Geric, C.; Dombroski, A., Copper (II) triflate, a new reagent for mild dehydration of alcohols: synthetic usefulness and mechanistic insight, *Helv. Chim. Acta*, **70**(3), 607-11, 1987.
- Maayan, G.; Ganchegui, B.; Leitner, W.; Neumann, R., Selective aerobic oxidation in supercritical carbon dioxide catalyzed by the H₅PV₂Mo₁₀O₄₀ polyoxometalate, *Chem. Comm.*, (21), 2230-2232, 2006.
- Martin, J. C.; Arhart, R. J., Sulfuranes III, Reagent for the dehydration of alcohols, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**(17), 4327-9, 1971.
- Nishiguchi, T.; Machida, N.; Yamamoto, E., Dehydration of alcohols catalyzed by copper (II) sulfate adsorbed on silica gel, *Tetrahedron Lett.*, **28**(39), 4565-8, 1987.
- Rongxuan, M., Synthesis of cyclohexene with phosphotungstic acid supported on active carbon catalyst, *Huaxue Shijie*, **47**(1), 38-39, 2006.
- Ryadinskaya, N. Y.; Potekhin, V.; Skvortsov, N. K.; Potekhin, V. M., Formation of π -Allyl Palladium Complexes from Tertiary Alcohols, *Russ. J. Gen. Chem.*, **72**(6), 939-944, 2002.
- Shchekin, V. V., The dehydration of *n*-octanols over active aluminum silicate, *Tru. Ins. Nefti*, **1**(2), 33-4, 1952.
- Xian-you, Y.; Nian-fa, Y.; Yue-jin. L., Preparation of cyclohexene by catalyzed dehydration of cyclohexanol with activated carbon supported phosphotungstic. *Huaxue Shiji*, **27**(7), 433-434, 2005.



digital

9 786070 267802

A standard linear barcode representing the numbers 9, 786070, and 267802.