



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS



PROYECTO No. 20080031.

SINTESIS ORGANICAS CON METODOS FISICOS PARA SU ACELERACION ESTUDIO Y APLICACIONES

RESUMEN

Introducción

Durante las dos últimas décadas el calentamiento con microondas y el ultrasonido se han convertido en herramientas adecuadas, extensamente usada en la síntesis orgánica, [1]. En el ambiente de las microondas y el ultrasonido, las reacciones químicas se realizan generalmente más rápidamente, con rendimientos más altos, con menor generación de subproductos y en un ambiente ecológico más agradable. Las tecnologías con microondas y ultrasonido han encontrado un campo de trabajo muy extenso en la química de los medicamentos con la generación de nuevos fármacos, donde el desarrollo de materiales se requiere sean obtenidos con mucha rapidez, con la ayuda de la automatización son operaciones de importancia muy alta [2]. La demanda de compuestos químicos nuevos está creciendo continuamente en la química de los medicamentos, de tal modo que promoviendo el desarrollo de nuevas tecnologías, con las que se diseñen síntesis rápidas en gran número para crear nuevos compuestos ("bibliotecas de compuestos"). Los métodos conocidos de la química combinatoria en sus síntesis en paralelo, el uso de reactivos y catalizadores soportados en materiales inertes, polímeros, etc. La aceleración de reacciones químicas por la radiación con microondas o el ultrasonido permite el desarrollo de los métodos ya existentes y el mejoramiento de nuevos procesos en la síntesis orgánica en la medicina y otras muchas más áreas de la química en general, [3].

En este informe solamente se muestra un ejemplo muy detallado de síntesis orgánica empleando las microondas como método de energía y se detallan los conceptos que rigen a la fecha su comportamiento se detallan los catalizadores más empleados cuando se trabaja bajo esta técnica y se describen los resultados de ejemplo aquí analizados. La síntesis de heterociclos es una de las áreas más extensamente atacada y con mayores posibilidades de desarrollo en la química orgánica empleando como arma de trabajo a las microondas, debido a las altas temperaturas alcanzadas comúnmente en reacciones de condensación de heterociclos. Además, los heterociclos están entre los andamios (hablando bajo el concepto de la química combinatoria) con mayor frecuencia en fármacos y medicamentos relevantes. Las grandes colecciones o bibliotecas de diversos heterociclos que se emplean rutinariamente como elementos básicos en la investigación de alto-rendimiento en el procesamiento de procedimientos de las síntesis de medicamentos. Una base heterocíclica es propicia para lograr variaciones de los patrones de sustitución durante estudios de la relación estructura-actividad. Debido al potencial de la automatización, la tecnología con microondas se ha convertido en uno de los métodos más convenientes para la síntesis de grandes bibliotecas de heterociclos.

El calentamiento con microondas ofrece con frecuencia, los efectos específicos, que no se observan bajo condiciones de calentamiento convencionales, como puede ser; el sobrecalentamiento, selectivo de reactivos o catalizadores, etc. A pesar del amplio uso de la tecnología de microondas en química orgánica muchos de los efectos específicos de las microondas todavía no se conocen completamente. Por ejemplo, la suspensión de partículas metálicas en disolventes orgánicos se ha considerado incompatible con la radiación con microondas, debido a la opinión que los polvos o los metales causan una descarga eléctrica (formación de arcos) en el campo de las microondas. Sin embargo, el examen de este fenómeno ha mostrado que se puede evitar de formar arcos por la opción apropiada de las condiciones de la reacción. Dando así nuevas oportunidades para el uso de las microondas a reacciones orgánicas, que requieren de la participación de metales. Los metales se calientan en los disolventes en gran medida mejor que los compuestos orgánicos en el campo de las microondas. Generando así diversas características de la conducción del calentamiento selectivo de los materiales bajo condiciones de la radiación con microondas. La interacción del campo electromagnético con los metales ocurre predominantemente en la superficie del metal. Por lo tanto el procedimiento selectivo de las microondas de metales en disolventes orgánicos potencialmente podía ser beneficioso para la activación de la superficie del metal en reacciones químicas como la síntesis de los compuestos de Grignard y obtener además otros materiales órgano metálicos.

Las Cumarinas son actualmente un grupo importante de compuestos orgánicos que se utilizan como aditivos en alimentos y productos empleados en cosmetología [1], como agentes de blanqueo óptico [2], tintes fluorescentes y para aplicaciones con láser [3]. Los derivados de las cumarinas aparecen generalmente como metabolitos secundarios en semillas, aparecen como parte de las hojas de muchas especies de plantas. Su función está lejos de ser clara, las muestras incluyen su uso en; tratamiento de residuos, reguladores del crecimiento en vegetales, fungicidas bactericidas .etc. [4]. Es por lo tanto de importancia extrema que la síntesis de cumarinas y sus derivados se deba realizar por un método rápido, simple y eficiente.

Las cumarinas se pueden sintetizar por alguno de los métodos conocidos como; el reareglo de Claisen, reacción de Perkin, reacción de Pechmann así como la condensación de Knoevenagel [5]. Algunas de las cumarinas importantes a nivel industrial son las del grupo 4-metil sustituido (ejemplo, la 7-hidroxi-4-metil cumarina (cumarina 47 o cumarina 460) y la 7-dietilamino-4-metil cumarina (Umbelliferon 47)). Pueden ser preparadas empleando la reacción de Pechman, que pueden ser preparadas fácilmente debido a los compuestos 1,3-di sustituidos y sus ésteres aceto acéticos. De fácil disponibilidad comercial.

Ha quedado demostrado que la reacción de Pechman se puede realizar rápidamente usando la radiación con microondas de los reactivos en un horno de microondas casero [6]. Puesto que el realizar viejas reacciones que se efectuaban por métodos tradicionales de calentamiento (mecheros, mantas de calentamiento, baños de aceite, Etc.), ahora en operaciones libres de disolventes y uso de catalizadores bajo radiación con microondas son el objetivo principal de nuestro trabajo, esto nos ha motivado a realizar nuestra investigación en la síntesis de cumarinas mediante la condensación de Knoevenagel bajo las condiciones antes señaladas. Sin embargo, la reacción de Knoevenagel [8] y la síntesis de cumarinas por condensación de Knoevenagel [9] han sido el tema de reacciones inducidas con microondas, en la baúl de las cumarinas el caso que se ha dado siempre como ejemplo es el de la síntesis de la 3-etoxicarbonil cumarina (etil 2H-1-benzopiran-2-oxo-3-carboxilato).

Parte Teórica.

Química de las reacciones de condensación

Reacciones relacionadas con la condensación aldólica. Un gran número de condensaciones que tienen estrecha relación con la aldólica. Cada una de ellas tiene su nombre propio; Perkin, Knoevenagel, Doebner, Claisen, Dieckmann, por ejemplo y cada una parece ser distinta una de la otra, al menos a primera vista. Sin embargo, un más detallado demuestra que, al igual que en la condensación aldólica, cada una ellas supone un ataque de un carbanión sobre un grupo carbonílico. En cada caso, este carbanión es generado casi de la misma forma: la separación de un hidrógeno por una base en posición alfa con respecto al carbonilo. Pueden utilizarse diferentes bases: hidróxido de sodio, etóxido de sodio, acetato de sodio, aminas --el grupo carbonilo, con respecto al cual el hidrógeno es alfa, puede variar, (aldehídos, cetonas, anhídridos, ésteres) pero la química esencialmente es igual que la de la condensación aldólica. Veremos algunas de estas condensaciones para ilustrar el hecho y con ello ver como pueden impactar en la síntesis de cumarinas.

Condensación aldolica

Una condensación aldolica es una reacción orgánica donde un ion enolato reacciona con un compuesto carbonílico formando un β-hidroxi aldehído o β- hidroxi cetona seguido por la deshidratación a una enona conjugada, como se describe en la reacción, representada en la figura no, 1.

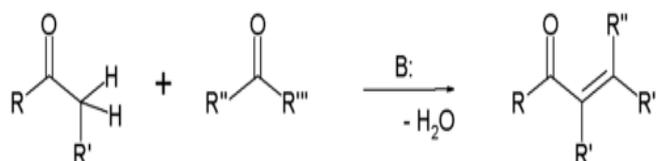


Figura no. 1

La primera parte de esta reacción es una reacción aldolica, la segunda parte es una reacción de eliminación. La deshidratación se puede acompañar por la descarboxilación cuando un grupo carboxilo activado está presente. La base usada en esta reacción es una base fuerte como el t-butoxido de potasio o el hidróxido o hidruro de sodio o potasio [10].

Tipos de condensaciones.

Es importante distinguir la condensación aldólica de otras reacciones de adición a compuestos carbonílicos.

- Cuando la base es una amina y el compuesto activo del hidrógeno es suficientemente activo la reacción se llama condensación de Knoevenagel.
- En la reacción de Perkin el aldehído es aromático y el enolato generado es de un anhídrido.
- Una condensación de Claisen implica dos ésteres.
- Una condensación de Dieckmann implica dos grupos éster en *la misma molécula* y forma una molécula cíclica
- Una reacción del Henry implica un aldehído y un compuesto nitro alifático.
- Una anulación de Robinsón implica una cetona α , β -no saturada y un grupo carbonílico que estuvo inicialmente involucrado en una reacción de Michael previa a la condensación aldólica
- Una condensación de Claisen-Schmidt implica la reacción entre una cetona y un aldehído
- En la reacción de Guerbet un aldehído, formado in situ de un alcohol, el mismo alcohol condensa dimerizando el alcohol

Ejemplos.

El etil 2-metilacetoacetato y el aldehído camfolenico reaccionan en una condensación aldólica [11]. El procedimiento de síntesis típico para este tipo de las reacciones, se describe en la reacción de la figura no. 2.

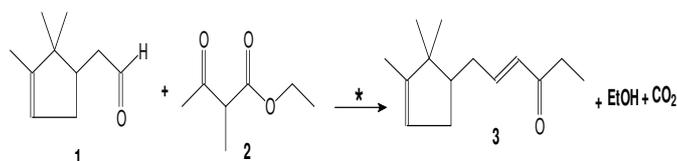


Figura no. 2

* El 2-metilacetoacetato de etilo (2) se adiciona a una solución de hidruro de sodio en dioxano con agitación vigorosa. Posteriormente el aldehído camfolenico (1) se agrega y la mezcla es refluja por 15 horas. Posteriormente se le adiciona ácido clórhídrico 2N y la mezcla se extrae con éter dietílico. Las capas orgánicas extraídas se lavan ácido clórhídrico 2N y se neutraliza posteriormente con una solución saturada de bicarbonato de sodio y salmuera. La fase orgánica se seca con sulfato de sodio anhidro y el disolvente se evapora bajo presión reducida para obtener un residuo que fue purificado por destilación a vacío para generar el producto (3) (58%).

El etil glicoxilato 2 y el dietil, 2-metilglutaconato 1, que se muestran en la reacción de la figura no. 3. Nos indica la reaccionan para la formación del ácido isopreno-tricarboxílico 3 (esqueleto del isopren) con etóxido de sodio. Este producto de la reacción es muy inestable con la pérdida inicial de bióxido de carbono y seguida por muchas reacciones secundarias. Esto se cree es debido a la tensión estérica resultado del grupo metílico y del grupo carboxílico en la estructura cis-dienoidea del ácido. [12].

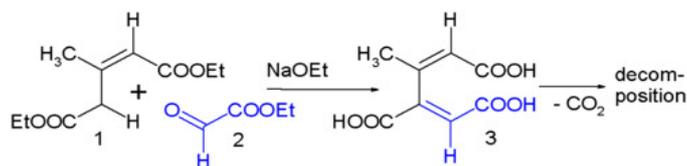


Figura no. 3

Ocasionalmente una condensación aldólica de vez en cuando una reacción en multi etapas o un ciclo catalítico tal como el que se describe en la reacción que esta implicada en el diagrama de la figura no. 4. A continuación [13]:

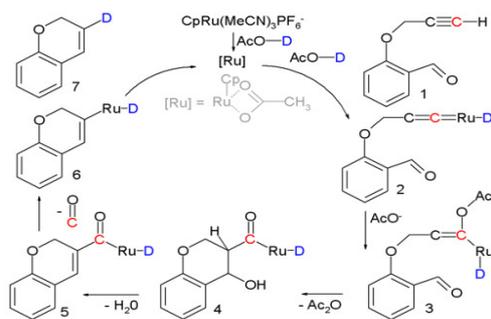


Figura no. 4. Descripción de una condensación aldólica en multi etapas. En esta reacción un alquinal **1** se convierte en un ciclo alqueno **7** con un catalizador de rutenio y la condensación real ocurre con los intermediarios **3**, **4** y **5**. La ayuda para la descripción del mecanismo de reacción se basa en el etiquetado del isótopo*.

* El catalizador de rutenio es $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6^-$ con un ligando del ciclopentadienilo, tres ligandos del acetronitrilo y un contra ion del hexafluoruro de fósforo, el protón ácido en el ácido acético empleado como disolvente es reemplazado por el deuterio para el etiquetado isotópico. Las condiciones de la acción fueron; 90°C , 24 horas, rendimiento 80 %. La primera etapa es la formación del carbeno complejo del metal de transición **2**. El ácido acético se agrega a este intermedio como una adición nucleofílica para formar el enolato **3** seguida por una condensación aldólica al producto **5** en esta etapa una molécula de monóxido de carbono se pierda generando el compuesto **6**. El paso final es la eliminación reeducativa que formara el ciclo alqueno.

Condensación de Knoevenagel

La reacción de **condensación de Knoevenagel** es una reacción orgánica nombrada así en honor de su descubridor el químico alemán Emil Knoevenagel. Y es considerada dentro de la química orgánica clásica como una modificación de la condensación aldólica [14].

Una condensación de Knoevenagel es la adición nucleofílica de un compuesto activo de hidrógenos alfa a un grupo carbonílico seguido por una reacción de deshidratación en la cual una molécula de agua es eliminada (por lo tanto una *condensación*). El producto es a menudo una alfa, enona beta conjugada. La figura no. 5. Nos muestra de manera simplificada la reacción total.

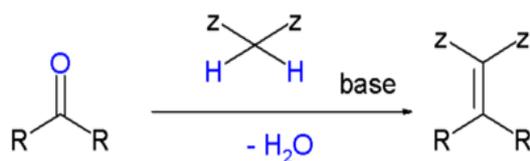


Figura no. 5

En esta reacción el grupo carbonilo es un aldehído o una cetona. El catalizador es generalmente una amina básica débil. El componente con el hidrógeno activo puede tener la forma $\text{Z}-\text{CH}_2-\text{Z}$ o $\text{Z}-\text{CR}-\text{Z}$, por ejemplo dietil malonato, ácido de Meldrum, acetoacetate de etilo o ácido malónico.

$\text{Z}-\text{CHR}_1\text{R}_2$ por ejemplo del nitrometano, donde Z es un grupo funcional que retire electrón del grupo. Z debe ser un grupo con mucha facilidad de gran alcance que permita la abstracción del hidrógeno al ion enolato incluso con una base suave. Usar una base fuerte en esta reacción induciría la condensación del mismo aldehído o cetona.

La síntesis de piridina de Hantzsch, la reacción de Gewald y la síntesis total del furano de Feist-Benary encierran al menos un paso de la reacción de Knoevenagel. La reacción también llevo al descubrimiento del CS gaseoso.

Modificación de Doebner

Con los compuestos malónicos el producto de la reacción puede perder una molécula de bióxido de carbono en un paso subsiguiente. En la modificación propuesta por Doebner [15] la base aquí requerida es la piridina. Por ejemplo el producto de la reacción de acroleína y el ácido malónico en piridina es el ácido *trans*-2,4-Pentadienoico con un grupo ácido carboxílico y no dos [16].

Una condensación clásica de Knoevenagel se muestra en la reacción del 2-metoxi benzaldeído **1**, con ácido barbitúrico **2**, en etanol usando piperidina como catalizador básico [17]. La enona que se forma **3** es una molécula compleja de transferencia de carga. La figura no. 6, resume lo antes descrito

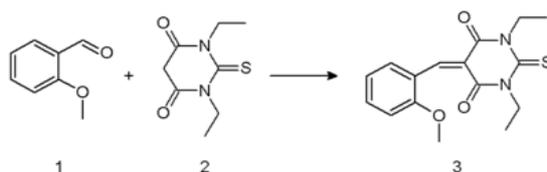


Figura no. 6

La condensación de Knoevenagel es un paso importante en la producción comercial de la droga antimalarica, lumefantrina (un componente de Coartem), [18]:

La figura no. 7, nos describe la reacción simplificada para la obtención de este fármaco.

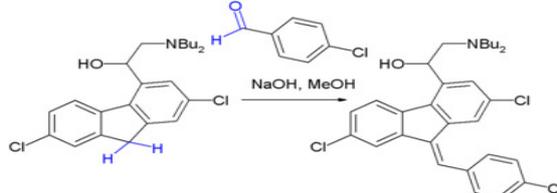


Figura no. 7

El producto inicial de la reacción es una mezcla 50:50 de los isómeros E y Z ya que ambos isómeros se equilibran rápidamente alrededor de su precursor común. El isómero-Z más estable, es el obtenido en mayor cantidad debido a su mayor estabilidad eventual.

Una reacción de varios componentes que ofrece una condensación de Knoevenagel se demuestra en la síntesis con el ciclohexanona, malononitrilo y 3-amino-1,2,4-triazol [19]: La figura no. 8. Describe el hecho.

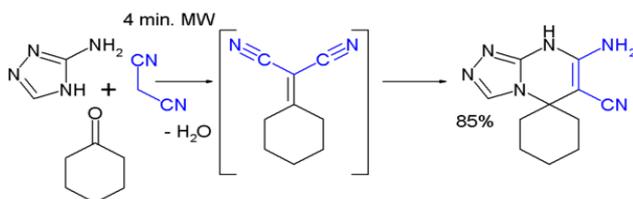


Figura no. 8

Esta reacción clásica de la química orgánica es catalizada generalmente por sales orgánicas de bases de aminas (primarias, secundarias y terciarias), de amonio y con amoníaco o por ácidos de Lewis como; CuCl, ZnCl₂ y SmI.

Estos materiales que se sintetizan mediante esta técnica se utilizan ampliamente en la síntesis de intermediarios o de productos finales para perfumes, productos farmacéuticos y polímeros. Recientemente esta reacción entre acetaldehído y ésteres malónicos se ha reportado que se puede realizar empleando un catalizador polimérico macro reticular como las resinas intercambio iónico de Rhone & Hass (Amberlyst™ 15 o A21) o Nafión un polímero derivado del teflón con alta acidez [20].

Condensación de Claisen

Descripción: La forma general de una condensación de Claisen [21].esta descrito en la reacción de la figura no. 9:

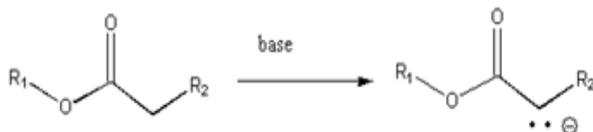


Figura no. 9

El primer paso implica la adición de una base fuerte a un éster para generar el enolato en un carbón (nota; el enolato presenta una estructura adicional de resonancia) [22]. La reacción de la figura no. 10. Nos muestra la reacción del carbanion sobre el compuesto carbonilo. En este caso el enolato puede entonces atacar a otra molécula del éster sobre el carbonilo para formar el intermedio tetraédrico. El reareglo del carbonilo con la pérdida del grupo del grupo alcoxi generara el β-ceto éster.

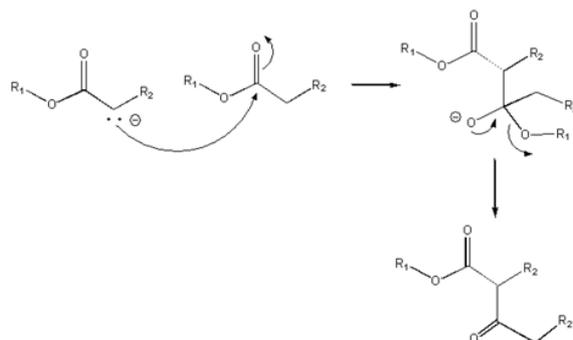


Figura no. 10

Otro ejemplo sencillo de la condensación de Claisen: es el que se escribe en la reacción del un diéster para formar un ciclo similar a lo que puede suceder en la formación de cumarinas.

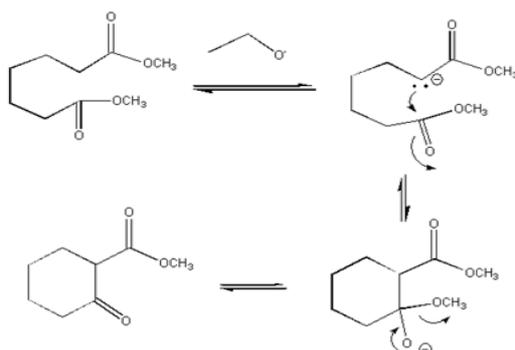
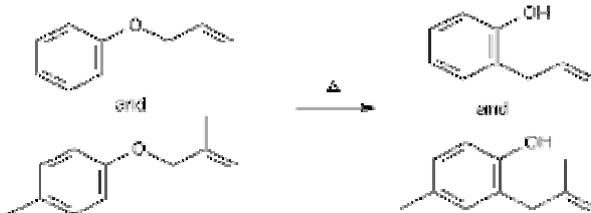


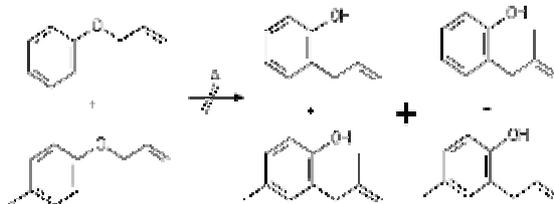
Figura no. 11

Éste es un ejemplo particular de una reacción intramolecular de Claisen, conocido en química orgánica como **condensación de Dieckmann** [23]. La figura no. 11, nos muestra el hecho.

Otro ejemplo interesante a analizar es el que sucede entre el éter fenil alílico que genera el 2-alilfenol. Y si se tratara de una mezcla del éter fenil alílico y un éter 2-metilalílico o el 4-metilfenílico, la reacción, procede mediante un mecanismo **intermolecular e intramolecular** generando diversas mezclas de productos, como lo describe la reacción de la figura no. 12:



Reareglo de Claisen en el caso de que de un mecanismo intramolecular se presente.



Reareglo de Claisen en el caso de que de un mecanismo intermolecular se presente.

Figura no. 12. Reareglos intra e intermoleculares [23].

El mecanismo intramolecular del reareglo de Claisen daría solamente el 2-alilfenol y 4-metil-2-(2-metilalil)-fenol. En contraste, un mecanismo intermolecular daría lugar además al 2-(2-metilalil)-fenol y al 2-alil-4-metilfenol. El reareglo de Claisen debe obviamente ser una reacción **intramolecular**, puesto que no se obtiene ningún producto del cruzamiento.

Reacción de Perkin.

La reacción de Perkin [24], es una reacción química desarrollada por el Ingles Guillermo Perkin conocido como el padre de las síntesis orgánicas, debido a su excelentísimo trabajo en el desarrollo y síntesis de algunos colorantes, esta reacción puede ser utilizada para elaborar ácido cinámico y sus derivados [25], así como una condensación aldólica entre aldehídos aromático y anhídridos ácidos en presencia de una sal alcalina del ácido del que proviene el anhídrido, la reacción de la figura no. 13. Nos describe la reacción completa de esta síntesis [26].

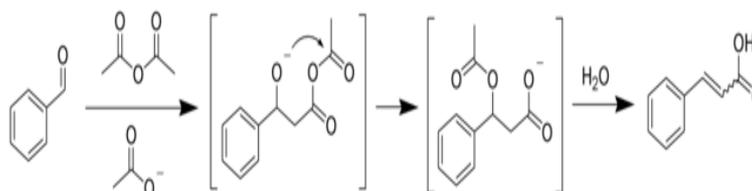


Figura no. 13

Equipo experimental para reacciones con microondas.

Los equipos de laboratorio para operar reacciones de síntesis orgánicas en medios homogéneos y heterogéneos son elaborados por empresas especializadas, difieren mucho de los hornos caseros, sobre todo en lo relacionado a la seguridad, debido a los varios reportes que se han encontrado sobre explosiones ocurridas durante las investigaciones realizadas, es conveniente tener en cuenta no emplear hornos caseros para realizar reacciones con la ayuda de microondas, consulte antes la literatura, la figura no. 25, nos muestra una nueva versión de horno de microondas para laboratorio.



Figura no. 25. Nuevos diseños en equipo para síntesis orgánica con microondas para laboratorio, a).- el más sencillo de carusela para la enseñanza y b).- uno más completo para investigación básica.

Procedimiento generalizado para la obtención de las cumarinas.

Las reacciones fueron realizadas a presión atmosférica en un recipiente abierto adaptado al reactor unimodal de microondas de 600 W. Todos los compuestos fueron identificados por GC/MS, IR, NMR y dieron resultados satisfactorios en comparación con muestras originales. Los puntos de fusión están en concordancia con los datos de la literatura.

Procedimiento general - una mezcla formada por un aldehído aromático sustituido (100 mmol), un compuesto carbonílico (110 mmol) y el catalizador (0.150 g.) fue irradiada y calentada dentro de un reactor de microondas con el tiempo en que permaneció bajo radiación, rendimiento y temperaturas alcanzadas, todo indicado en la tabla no. 5. El control de la reacción se llevo a cabo por cromatografía en placa empleando como medio de elusión hexano / acetato de etilo (70/30) y como revelador sulfato cerico, en espacios de 2 minutos, para los casos de minutos nones se repitió la experiencia. Al final de la exposición a las microondas, la mezcla de reacción fue enfriada a temperatura ambiente, se filtro para recuperar el sólido catalítico, el que fue lavado con acetona y el producto crudo fue recristalizado con un disolvente apropiado (tabla no.5) para cada uno de los derivados de las cumarinas de las series II, IV y VI.

Conclusiones

En resumen, el método describe una mejora sensible en las condiciones de las reacciones para la síntesis de cumarinas mediante la reacción de condensación de Knoevenagel y se aprovecha la reacción por las condiciones sin disolvente y la activación con microondas. Como se muestra en la tabla no. 5, el tiempo de reacción es reducido solamente a algunos minutos usando el calentamiento dieléctrico con las microondas, reduciendo con esto notablemente el tiempo requerido para reacciones de este tipo, que suelen requieren de varias horas cuando el calentamiento es de modo tradicional a solo unos cuantos minutos. Las reacciones pueden ser trabajadas con seguridad y buenos rendimientos, en condiciones ambientalmente propicias y se tiene una gran facilidad en la separación de los productos de la reacción lo que permite disminuir costos y mantener el equipo en buenas condiciones de operación.

Para el catalizador, la cantidad se mantuvo siempre en 150 mg, para todos los experimentos, basados en experiencias con otros trabajos, el catalizador recuperado solamente se lavo con acetona y se seco a 100° C, no se rehusó, ya que, esto dará origen a otro trabajo.

Este ejemplo resume los resultados de solo una experiencia lograda empleando este método, pero a la fecha se han experimentado más de 25 trabajos relacionados con la técnica de microondas y el ultrasonido y que se han reportado en trabajos cortos de investigación y simposiums internacionales en los que se han presentado así como el trabajo de tesis de más de 22 alumnos de esta escuela que han obtenido su título de Ingenieros químicos a lo largo de cinco años de trabajo en esta línea de investigación.

Productos realizados en el periodo que comprende el año 2008. derivados del proyecto con No. 20080031. Artículos presentados en Simposium Internacional y publicados en extenso.

CONTENIDO X Simposium Internacional ESIQUIE-CIDETEC

MESA I

MI.0014

ALTERNATIVAS PARA LA DISMINUCIÓN DE VOC'S EN
POLÍMEROS

Eloy Vázquez Labastida

Álvaro de Jesús Cruz

Jesús Morales Infante

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias
Extractivas Unidad Profesional Zacatenco
Instituto Politécnico Nacional

MI.0015

LOS ÁCIDOS GRASOS Y SU IMPACTO EN LA SOCIEDAD
MODERNA

Eloy Vázquez Labastida

Ismael Medina Mondragón

Álvaro de Jesús Cruz

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias
Extractivas Unidad Profesional Zacatenco
Instituto Politécnico Nacional

MI.0016

LOS POLÍMEROS Y SU PROBLEMÁTICA

Eloy Vázquez Labastida

Álvaro de Jesús Cruz

Jesús Morales Infante

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias
Extractivas
Instituto Politécnico Nacional



Instituto Politécnico Nacional
"La Técnica al Servicio de la Patria"



10° SIMPOSIUM INTERNACIONAL

APORTACIONES DE LAS UNIVERSIDADES A LA
DOCENCIA, LA INVESTIGACIÓN, LA TECNOLOGÍA
Y EL DESARROLLO

SEDES:
ESIQUIE, CIDETEC

27, 28 y 29 DE AGOSTO DE 2008

**Tesis de Grado de Maestría: realizada en el periodo Enero -
Diciembre de 2008. derivada del proyecto de Investigación
20080031.**

“Estudio sobre la Aplicación de una arcilla superacida (SACS), Para Disminuir la Contaminación Ambiental Causada por Ácidos Inorgánicos y minerales En síntesis y Procesos” 05-Junio-2008. PRESENTO: **Álvaro de Jesús Cruz**. ASESOR EXTERNO Y JURADO; **Dr. Eloy Vazquez Labastida**; M en I. Felipe López Sánchez; M en C. Hugo Wenceslao Valera Duran; M. en C. Ricardo Contreras Contreras; Dr. Jesús Bernardo Maldonado Verver y Vargas; Derivado del proyecto SIP - 20080031.

**Tesis de Licenciatura: realizadas en el periodo Enero -
Diciembre de 2008. derivadas del proyecto de Investigación.**

“Impacto de las microondas en las síntesis de epóxidos”. 22 de enero de 2008; Presento: Lázaro Domínguez del Valle. JURADO **Dr. Eloy Vázquez Labastida**. Ing. **Álvaro de Jesús Cruz**, Ing. **Ismael Medina Mondragón**. Derivado del proyecto SIP-20070852.

“Síntesis de esteres de ácidos grasos a partir de azúcares para la elaboración de biocombustibles”. 28 de Febrero de 2008; Waldo Jonathan Hernández Cerezo. JURADO **Dr. Eloy Vázquez Labastida**. Ing. **Álvaro de Jesús Cruz**, Ing. **Ismael Medina Mondragón**. Derivado del proyecto SIP-20070852.

“Obtención de polímeros a partir de triglicéridos”. 26 de Marzo de 2008; Victor Domingo Hernández Miguel. JURADO **Dr. Eloy Vázquez Labastida**. Ing. **Álvaro de Jesús Cruz**, Ing. **Ismael Medina Mondragón**. Derivado del proyecto SIP-20070852.

“Las microondas en la síntesis de cumarinas”. 19 de Junio 2008; Melody Anaxis Sánchez Ortiz. JURADO **Dr. Eloy Vázquez Labastida**. Ing. **Álvaro de Jesús Cruz**, Ing. **Ismael Medina Mondragón**. Derivado del proyecto SIP-20070852.

Artículos Publicados en la revista Tecnología Humanística.

Boletín institucional de publicación bimestral ISSN No. 1665-8329.
Tecnohuma@yahoo.com.mx que comprende el periodo Enero- Diciembre del año 2008,
derivados de proyectos de Investigación SIP- 20080031.



IPN - ESIQIE. Tecnología Humanística No. 42, Enero 2008

ESQUEMA SIMPLIFICADO PARA LA REFINACION DEL PETROLEO

ELOY VAZQUEZ-LABASTIDA, ISMAEL MEDINA MONDRAGON y ALVARO DE JESÚS CRUZ

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del IPN, Unidad Profesional Zacatenco., Col. Lindavista, México D. F. CP. 07038

Muchos de nuestros alumnos al inicio de su carrera como ingenieros químicos tienen la inquietud por conocer de una manera simple cual es el camino que sufre un crudo de petróleo para llegar a su aplicación en la vida diaria, por eso es que en esta ocasión hemos tratado de mostrar de una manera sencilla cual es el origen y los distintos cortes de petróleo en su aplicación mas común y directa.



IPN - ESIQIE. Tecnología Humanística No. 42, Enero 2008

QUÉ ES EL TAXOL

ELOY VÁZQUEZ-LABASTIDA, JESUS MORALES INFANTE y ÁLVARO DE JESÚS CRUZ

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del IPN. Unidad Profesional Adolfo López Mateos. Edif. No 7 (Zacatenco), Col Lindavista, México D. F. C. P. 07730.

"La molécula de paclitaxel fue descubierta en los años sesenta en la corteza del tejo del Pacífico y constituye el principio activo de uno de los medicamentos más usados contra el cáncer, el taxol. Para sintetizarla en el laboratorio se necesitaban nada menos que 40 pasos, en cada uno de los cuales se debían usar otras sustancias químicas y generar abundantes residuos. Sin embargo, la compañía farmacéutica Bristol-Myers Squibb desarrolló hace unos años un sistema de fermentación con el que se obtiene este principio activo a partir de un precursor del tejo europeo y en un solo paso. Fue un logro con el que entonces se estimó que se dejarían de producir en un periodo de cinco años 32 toneladas de productos químicos, muchos de ellos peligrosos. Este es un ejemplo de la llamada química verde, [...]"



IPN - ESIQIE. Tecnología Humanística No. 43, Mayo 2008

EL IMPACTO DE LOS POLÍMEROS CONDUCTORES EN LA INDUSTRIA ELÉCTRICA Y ELECTRÓNICA

ELOY VÁZQUEZ-LABASTIDA, ISMAEL MEDINA MONDRAGON y ÁLVARO DE JESÚS CRUZ

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del IPN. Unidad Profesional Adolfo López Mateos. Edif. No 7 (Zacatenco), Col Lindavista, México D. F. C. P. 07730.

Sin lugar a dudas una de las áreas donde más se ha mostrado el impacto de los precios del petróleo es en el área de los polímeros, esta situación a llevado a empresas grandes a capear el temporal con grandes esfuerzos y a industrias pequeñas y medianas a desaparecer. Sin embargo como dice la frase "*La función tiene que continuar*" y la industria de los polímeros conductores, rellenos de plásticos conductores, con metales pulverizados, acero inoxidable, plata, cobre, oro, carbón, negro de carbón, fibra de carbón, nanotubos de carbón, polímeros conductores intrínsecos (ICP), polímeros electro ópticos dopados, oligómeros electro luminiscentes, semiconductores, dispositivos electrónicos, de descarga electrostática, empaquetado electrostático, de interferencia electromagnética (EMI), de interferencia de radiofrecuencia (IRF), diodos orgánico electro luminosos (OLED), celdas solares y otros dispositivos electrónicos continúan en desarrollo con gran velocidad a pesar del impacto económico por el que atraviesa la industria de los plásticos.



IPN - ESIQIE. Tecnología Humanística No. 43, Mayo 2008

ESTRUCTURAS MOLECULARES DE LAS VITAMINAS.

ELOY VAZQUEZ-LABASTIDA, ALVARO DE JESÚS CRUZ y JESUS MORALES INFANTE

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del IPN, Unidad Profesional Zacatenco., Col. Lindavista, México D. F. CP. 07038

Las vitaminas se definen como nutrientes orgánicos, que se requieren en pequeñas dosis para realizar el metabolismo en los organismos vivos. Las vitaminas no incluyen a todas las moléculas orgánicas esenciales para el adecuado desarrollo. El concepto no abarca ni a los aminoácidos ni a los ácidos grasos. Pocas personas están completamente enteradas de que existen las vitaminas A, B, C, D, E, y K, con varias del complejo B y un par de las D. Casi nadie está enterado de la existencia de la vitamina U, que se encuentra en vegetales verdes frondosos, como la col cruda y que es un apoyo de funciones secretoras, enzimático y generador de ácido en la zona digestiva. A la vitamina U se le reconoce como un refuerzo para prevenir y tratar úlceras pépticas, colitis y gastritis.



PERSPECTIVAS EN EL CAMPO DE LAS MICROONDAS

ELOY VÁZQUEZ-LABASTIDA, JESUS MORALES INFANTE y ÁLVARO DE JESÚS CRUZ

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del IPN. Unidad Profesional Adolfo López Mateos. Edif. No 7 (Zacatenco), Col Lindavista, México D. F. C. P. 07730.

El uso de la química con microondas ha crecido rápidamente, lo que es evidenciado por los 450 artículos publicados sobre el tema tan solo en el año 2003. Varios compuestos obtenidos vía síntesis con microondas se están ahora incorporando al desarrollo de la nueva química verde y las nuevas aplicaciones por ejemplo en la síntesis de péptidos, a baja temperatura (-100 a 35° C), con lo que reacciones y digestiones enzimáticas se están estudiando con grandes logros por muchos grupos de investigación y ha incrementado la aparición de asociaciones relacionadas con el tema y han aparecido un gran número de simposium regionales y mundiales que han motivado el interés de miles de investigadores.

Bibliografía

- 1 M. Zahradnik, La producción y uso de agentes fluorescentes de blanqueo óptico., Wiley and Sons, **1992**.
- 2 M. Maeda, Tintes de Láser, Académic Pres., Nueva York, **1994**.
- 3 R. D. H. Murray, J. Mendez, S. A. Brown, *Natural Coumarins: Occurance, Chemistry and Biochemistry*, Wiley and Sons, Nueva York, **1982**.
- 4 J. D. Hepworth, Ch. D. Gabbit, B. M. Heron, en: *Química heterocíclica Comprensiva*, Pergamon Pres, 2da edición, **1996**.
- 5 V. Singh, J. Singh, P. Kaur, G. L. Kad, *J. Chem. Int.* **1997**, 58.
- 6 D. Bogdal, J. Pielichowski, A. Boron, Synlett, **1996**, 873; D. Bogdal, J. Pielichowski, K. Jaskot, *Heterocycles*, **1997**, 45, 1997; D. Bogdal, J. Pielichowski, K. Jaskot, *Synth. Commun.*, **1997**, 27, 1553.
- 7 S. A. Ayoubi y F. Texier - Boullet y D. Hamelin, *Synthesis*, 1994, 258; S. Y. Kim, P. S. Kwon, T. W. Kwon, *Synth. Commun.*, **1997**, 27, 533; J. K. Kim, P. S. Kwon, T. W. Kwon, *Synth. Commun.*, **1996**, 26, 535.
- 8 A. K. Bose, M. S. Manhas, M. Ghosh, V. S. Raju, K. Tabei, Z. Urbanczyk-Lipkowska, *Heterocycles*, **1990**, 30, 741.
- 9 G. Bram, A. Loupy, D. Villemin, en: *Supports and solid catalyst in organic chemistry*, Ellis Harwood, Londres, **1992**; R. A. Abramovitch, *Org. Prep. Proc. Int.*, 1991, 23, 685; S. Caddick, *Tetrahedron*, **1995**, 51, 10403; G. Majetich, R. Hicks, *Radiat. Phys. Chem.*, **1995**, 45, 567; C. R. Strauss, R. W. Trainor, *J. Chem. Aust.*, **1995**, 48, 1665.
10. Nielsen, A. T.; Houlihan., W. J. *Org. React.* **1968**, 16, 1-438. (Review)
11. Concepción Bada, Juan M. Castro, Pablo J. Linares-Palomino, Sofía Salido, Joaquín Altarejos Manuel Noguera, Adolfo Sánchez, (E)-6-(2,2,3-Trimethyl-cyclopent-3-enyl)-hex-4-en-3-one, *Molbank*, **2004**, M388
12. Mayer B. Goren, Edward A. Sokoloski, and Henry M. Fales. 2-Methyl-(1Z,3E)-butadiene-1,3,4-tricarboxylic Acid, "Isoprenetricarboxylic Acid" *J. Org. Chem.*, **2005**, 70 (18), 7429-7431,
13. Jesús A. Varela, Carlos González-Rodríguez, Silvia G. Rubín, Luís Castedo, and Carlos Saá. *Ru-Catalyzed Cyclization of Terminal Alkynals to Cycloalkenes* *J. Am. Chem. Soc.*; **2006**; 128(30) pp 9576 – 9577.
- 14.- E. Knoevenagel. "Condensation von Malondiure mit Aromatiachen Aldehyden durch Ammoniak und Amine". *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.* (**1898**). 31: 2596-2619.
- 15.- O. Doebner "Ueber die der Sorbinsäure homologen, ungesättigten Säuren mit zwei Doppelbindungen". *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.* (**1902**). 35: 1136 - 1136..
- 16.- Peter J. Jessup, C. Bruce Petty, Jan Roos, and Larry E. Overman. "1-N-Acylamino-1,3-dienes from 2,4-pentadienoic acids by the Curtius rearrangement: benzyl trans-1,3-butadiene-1-carbamate". *Org. Synth.; Coll.* (**1988**). Vol. 6: 1995.
- 17.- Abdullah Mohamed Asiria, Khaled Ahmed Alamrya Abraham F. Jalboutb, Suhong Zhang. 1,3-Diethyl-5-(2-methoxybenzylidene)-2-thioxodihydropyrimidine-4,6(1H,5H)-dione. *Molbank [Elektronische Ressource]*, **2004**, M359
18. Ulrich Beutler, Peter C. Fuenfschilling, and Andreas Steinkemper. An Improved Manufacturing Process for the Antimalaria Drug Coartem. Part II *Org. Process Res. Dev.*; **2007**; 11(3) pp 341 - 345;
19. Anshu Dandia, Pritima Sarawgi, Kapil Arya, and Sarita Khaturia. "Mild and ecofriendly tandem synthesis of 1,2,4-triazolo[4,3-a]pyrimidines in aqueous medium". *Arkivoc*, **2006**, XVI, 83-92
20. Vázquez-Labastida E, de Jesús Cruz A. y Ramírez Galván T. "Características y aplicaciones del Nafión". *Tecnología Humanística.*, Vol. 22, Pags. 35-38., 2004
21. Claisen L. *Ber. Deum. Chem. Ges.* **1887**, 20,655
22. Claisen L. and Claperade A, *Ber. Deum. Chem. Ges.* **1887**, 14,2460
23. Corey Francis A. *Organic Chemistry*. **2006**, 6th Edition, New York, NY. McGraw-Hill
24. Perkin, W. H.; *J. Chem. Soc.* **1868**, 21, 53, 181.
25. Perkin, W. H.; *J. Chem. Soc.* **1877**, 31, 388.
26. Vázquez-Labastida E, De Jesús Cruz A. y Ramírez Galván T. "Tecnología Humanística", "La reacción de Perkins energizada con microondas", Vol. 36, Págs. 38-42, **2006**
27. J. A. Joule, K. Mills *Heterocyclic Chemistry*, 4th edition, Blackwell Science, Oxford, UK, **2000**.
28. Eugene H. Woodruff, *Organic Synthesis*, Coll. Vol. 3, p.581
29. S. Balalaie, N. Nemati, *Heterocycl. Commun.* **2001**, 7, 67
30. J.C. Bauernfeind, *CRC Crit. Rev. Food ScL Nutr.*, 8, (**1977**), 337

31. J. Eisner, D. Firestone, *J. Assoc. Off. Agric. Chem.*, 46, (1963), 542
32. H. Seher in R. Paoletti, G. Jacini, G. Porcellani, Eds. *Lipids-technology*, Vol. 2, Raven Press, New York, (1976), 293-313
33. a) N. Uemura, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 64, (1987), 1253 b) Z. H. Yi, H.H. Rehm, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 30, (1988), 327~330
50. A.J. Stirton, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 39, (1962), 490
34. H.B. Watson, *Chem. Rev.*, 7, (1930), 180
35. Vázquez-Labastida E, De Jesús Cruz A. y Ramírez Galván T. "Tecnología Humanística", **"Nuevos materiales nuevos aditivos"**, Vol. 32, Págs. 52-56, **2005**
36. P.E. Pfeffer, I. S. Silbert, *J. Org. Chem.*, 37, (1972), 1256
37. M.W. Rathke, J. Deitch, *Tetrahedron Let.*, (1971), 2953
38. Io Hinkkamp, H. J. Schafer, B. Wippich, *Liebigs Ann. Chem.*, (1992), 559-563
39. D.A. Konen, R.J. Maxwell, L. S. Silbert, *J. Am. Org. Chem.*, 44, (1976), 3594
40. M. Naudet, E. Ucciani, *Topics Lip. Chem.*, 2, (1971), 99
41. M. Zobel, H.J. Schafer, *5 symposium Renewable Raw Materials*, Munich, (1997), 186-190
42. W.J. Dejarlains, S. Koritola, E. Selke, M.O. Bagley, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 65, (1988), 1180
43. Vázquez-Labastida E, de Jesús Cruz A. y Ramírez Galván T. "Ácidos grasos trans", *Tecnología Humanística.*, **2004**, Vol. 22, Págs. 25-29.
44. T.H. Milliken, A. G. Oblad, G.A. Milis, *Clay and Clay Min.*, (1955), 1, 314,
45. Ross, C.S. Hendricks, S.B., *Minerals of the Montmorillonite group*, U.S.Geol., Survey Profess, Papers, (1945), 23-77, 205B,.
46. A.B. Searile, *Refractory Materials*, Griffin, London, (1924).
47. D. Chatterjee, H.M. Mody., K.N. Bhatt., *J. Mol. Catal. A.-Chem.*, (1995), 104, L115.
48. M. M. Mortland, K.V. Raman, *Clays and Clay Min.*, (1968), 16, 393. Y T.J. Pinnaval, M.S. Tzou, S.D. Landau, R.H. Raythatha, *J. Mol. Catal.*, (1984), 27, 195.
49. L. V. Interrante, L.A. Casper, A. Bellis, *Materials Chemistry an Emerging Discipline., Advances in Chemistry*, New York, (1995).
50. Occelli, J.T. Hsu, L.G. Gaiya, *J. Mol. Catal.*, (1985), 33, 371.
51. S. Narayanan, K. Deshpande, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, (1995), 104, L109.
52. M. Himo, K. Arata., S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, (1979), 101, 6439
53. H.V. Olphen, *An Introduction to Clay Colloid Chemistry for Clay Technologist, Geologist and Soil Scientist*, 2th., Krieger Publishing Company, New York, (1991).
54. S. Arrhenius, *Z. Phys. Chem.*, (1887), 1, 631.
55. J.-N. Brønsted, *Recl Trav. Chim. Pays-Bas.*, (1923), 42, 719.
56. G.N. Lewis, *Valency and Structure of Atoms and Molecules*, American Chemical Society Monographs, The Chemical Catalog Co. New York, (1923).
57. R. G. Pearson, *J. Chem. Ed.*, (1987), 64, 561.
58. N. F. Hall, J. B. Conant, *J. Am. Chem. Soc.*, (1927), 86, 5408.
59. G.A. Olah, G.K.S. Prakash, *J. Sommer, Science*, (1979), 206, 13.
60. R.J. Gillespie, T. E. Peel, *J. Am. Chem. Soc.*, (1973), 95, 5173.
61. L.P. Hammett, A.J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.*, (1923), 54, 2721.
62. G.A. Olah., D. Meidar, R. Malhora, J.A. Olah, S.C. Narang. *J. Catal.*, (1980), 61, 96
63. G.A. Olah, G.K. Surya Prakash, *Superacids*, Jhon Wiley & Sons, New York, (1990).
64. G.A. Olah, A.P. Fung, D. Meidar, *Synthesis*, (1981), 280.
65. J. Kaspi, G.A. Olah., *J. Org. Chem.*, (1978), 43, 3142.
66. K. Arata, M. Himo, N. Yamagata, *Buil. Chem. Soc. Jpn.*, (1994), 63, 244.
67. Himo, K. Arata., *J Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1980), 851.
68. M. Himo, K. Arata, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1979), 1148.
69. C. U. Tuman, I.F, *J Org. Chem.*, (1980), 45, 5048.
70. M. Dumas, A. Denis, J.P. Gerrichon, A. Gaset, *Synth. Commun.*, (1980), 10, 517.
71. M. Himo, K. Arata., *J Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1980), 851.
72. G.A. Olah, A. K. Mehrotra, *Synthesis*, (1982), 969.
- 73.- Vázquez-Labastida E, de Jesús Cruz A. y Ramírez Galván T. "Reacciones químicas en superficies sólidas" "Tecnología Humanística.", Vol. 37, Págs. 40-44, **2006**
74. Vázquez-Labastida E, Medina Mondragón I y Ramírez Galván T. "Sustitución electrofílica aromática, empleando arcillas como catalizadores ácidos". "Tecnología Humanística.", Vol. 24, Págs. 36-39, **2004**
75. Vázquez-Labastida E, De Jesús Cruz A. y Ramírez Galván T. "Classc chemical reactives supported on clay for the oxidation of organic compounds", VI Simposium Internacional de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas". 24 al 26 de Mayo de **2006**
76. Vázquez-Labastida E, De Jesús Cruz A. y Ramírez Galván T. "Tecnología Humanística", "El concepto de la difracción de rayos X", Vol. 38, Págs. 78-82, **2006**
77. Vázquez-Labastida E, De Jesús Cruz A. y Ramírez Galván T. "Tecnología Humanística", "Síntesis orgánicas a la velocidad de la luz", Edición Especial, Págs. 27-33, **2005**
78. E. Vázquez-Labastida, M. Salmón-Salazar, M. Pérez-Luna y R. Álvarez-Ramírez. "Proceso para la preparación de arcillas sulfónicas para la síntesis de éteres simples y multifuncionales". Patente Mexicana No de Registro 004411, México, **2000**