

Figura 3.

desde el principio del experimento hasta anularse cuando los espines nucleares estaban orientados al azar. El momento en que esto se producía (al cabo de unos seis minutos de iniciada la operación) coincidía con la desaparición de la asimetría en la emisión β .

En resumen:

- En la emisión β se producen menos electrones en el sentido en que apunta el espín nuclear que en el sentido contrario, lo que quiere decir que existe un acoplamiento entre su velocidad v y el espín nuclear I , violándose así el principio de conservación de la paridad en la interacción débil.

- En la emisión γ no existe acoplamiento entre la cantidad de movimiento del fotón y el espín nuclear, ya que el número de fotones que se emiten en una dirección dada es el mismo para el espín apuntando hacia arriba o hacia abajo.

Lee, Yang, Wu y los físicos que colaboraron con ellos se salieron con la suya y rompieron el espejo. Los dos primeros obtuvieron el premio Nobel de Física en 1957 por haber predicho la no conservación de la paridad en las interacciones débiles. Aún hoy en día no se sabe muy bien por qué no se lo dieron también a Madame Wu, que lo demostró experimentalmente. Hay

que tener en cuenta que el Premio Nobel no se puede conceder a más de tres personas y que la ayuda del equipo de criogenia del NBS fue esencial. Por otra parte, pocas semanas después de este experimento, R. Garwin, L. Lederman y M. Weinrich, también en la propia Universidad de Columbia, llevaron a cabo otro de los experimentos sugeridos por Lee y Yang que confirmaban una vez más la no conservación de la paridad en las interacciones débiles. (Los informes de ambos experimentos aparecieron como artículos consecutivos en el mismo número de *Physical Review*.) Quizá todo se aclare cuando dentro de unos años se abran los archivos del Premio Nobel correspondientes a 1957. En todo caso, Chien-Shiung Wu, que falleció el 16 de febrero de 1997, estuvo muy bien considerada toda su vida entre sus colegas, recibiendo muchos premios y homenajes, y será siempre recordada como la persona que nos robó el espejo.

En un número próximo discutiremos las consecuencias que la violación de este principio ha tenido en el conocimiento profundo del núcleo atómico.

Manuel Yuste Llandres
Depto. de Física de los Materiales

J. Javier García Sanz
Depto. de Física Fundamental

Microondas en Química

INTRODUCCIÓN

Hoy en día en todas las cocinas suele haber un horno de microondas y, aparte de la controversia generalizada acerca de si realmente puede hacerse *buena cocina* en ellos, la primera sorpresa aparece cuando nos damos cuenta que se puede calentar un líquido casi a ebullición en menos de un minuto, recuperando además el recipiente casi frío. Es decir, es posible transmitir energía a la materia de modo **selectivo** mediante microondas.

La base fundamental del funcionamiento de un horno de microondas es la generación de microondas en el **magnetron**, donde se combinan un campo eléctrico y un campo magnético, siendo dirigidas hacia el interior de la cavidad, que puede ser una antena para una irradiación directa (monomodo) o una cavidad multimodo.

El uso de la energía producida por un microondas para calentar una reacción química data de 1969, año en que Vanderhoff en una patente americana describe la polimerización de acrilato de butilo, ácido acrílico y ácido metacrílico (1). Este trabajo pasó desapercibido hasta 1986 en que Richard N. Gedye (2) y Raymond J. Giguere (3) iniciaron la aplicación sistemática de esta técnica para acelerar reacciones orgánicas.

En cambio, la utilización de microondas para secado de vidrio en pocos minutos fue incorporada mucho antes como técnica habitual en los laboratorios (4), al ser un método simple y muy eficaz.

Las ondas producidas en un horno de microondas doméstico son ondas electromagnéticas de longitud de onda de 12,2 cm, lo que corresponde a una frecuencia de 2.450 MHz, y una energía del orden de 1 J/mol de fotones. Dicho valor energético nos indica que las microondas por sí mismas no pueden proporcionar la energía suficiente para superar las barreras de activación necesarias para que una reacción química ocurra, que recordaremos

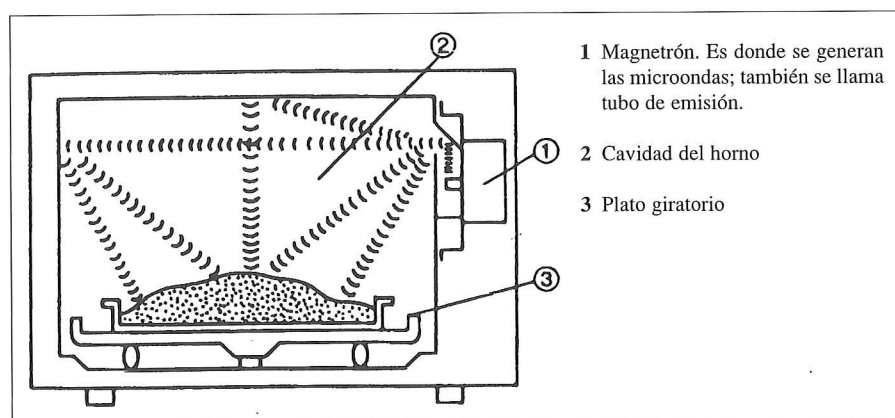


Figura 1. Horno microondas multimodo para uso doméstico, donde se muestra la dispersión energética.

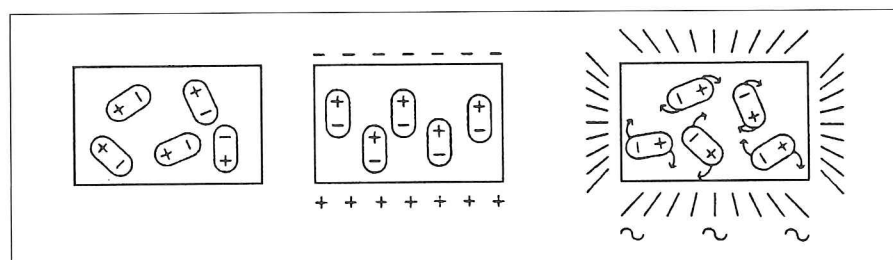


Figura 2. Influencia del campo electromagnético sobre moléculas polares.

son de cientos de kJ/mol. Incluso las energías de transición entre los niveles electrónicos o vibracionales de las moléculas son más elevadas.

La energía generada por los microondas corresponde a diferencias entre niveles rotacionales. La sensación de calor que se nota en el agua calentada en un horno microondas es el resultado de la redistribución de la energía almacenada en la excitación de los niveles rotacionales. Las moléculas rotacionalmente excitadas de un líquido se desexcitan:

- i) mediante procesos radiativos (los fotones son absorbidos por las moléculas vecinas) o
- ii) de modo no radiativo, mediante colisiones no elásticas con otras moléculas.

En el último caso las moléculas distribuyen las colisiones con una energía cinética de traslación incrementada y la agitación térmica aumenta. El proceso es acumulativo y se obtienen temperaturas traslacionales elevadas, que detectamos en forma de calor. Esta vía de redis-

tribución es bastante eficaz y permite obtener activaciones térmicas importantes.

Dicho de otro modo cuando una molécula es irradiada con microondas gira para alinearse con el campo aplicado. A una frecuencia de 2.450 MHz el campo oscila $4,9 \times 10^9$ veces por segundo, lo que obliga a las moléculas a realinearse continuamente y esta agitación produce calor.

Los compuestos con un elevado momento dipolar (agua, alcoholes, acetonitrilo, etc.) se calientan rápidamente bajo microondas, mientras que sustancias sin momento dipolar (CO_2 , dioxano o tetracloruro de carbono) o materiales con una estructura cristalina muy ordenada absorben muy poco la radiación (ver Tablas 1 y 2).

El calor producido por microondas permite aumentar la agitación térmica en el interior de un medio o

TABLA 1

Calentamiento de algunos disolventes

Disolvente (50 ml)	Temperatura (°C) después de 1 min de irradiación microondas a 560 vatios	Punto de ebullición (°C)
Agua	81	100
Metanol	65	65
Etanol	78	78
Ácido acético	110	119
Acetato de etilo	73	77
Diclorometano	41	41
Cloroformo	49	61
Tetraclorometano	28	77
Acetona	56	56
N,N-Dimetilformamida	131	153

TABLA 2

Calentamiento de algunos sólidos

Sólido	Tiempo de irradiación microondas (min)	Temperatura (°C)
Al	6	577
C	1	1.282
Fe	7	768
Zn	3	581
ZnO	5	326
ZnS	5	67
CuO	6	1.012
Cu ₂ O	6	89
MnO	6	113
MnO ₂	6	1.287
Fe ₂ O ₃	7	182
Fe ₃ O ₄	2,75	1.258

material determinado sin pasar por el fenómeno de la conducción térmica, a diferencia de lo que ocurre con el calentamiento tradicional (desde el exterior de la muestra hacia el interior) o incluso con el originado por la radiación infrarroja.

La susceptibilidad de una muestra a la energía microondas viene indicada por el factor de disipación $\text{tg } \delta$ o tangente del ángulo de pérdidas, expresado por la ecuación:

$$\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon'$$

donde ϵ'' representa el factor de pérdida dieléctrica, y se interpreta como la eficacia con la que se genera calor a partir de una radiación electromagnética, y ϵ' la constante dieléctrica o habilidad de la molécula para ser polarizada por un campo eléctrico.

Ello explica que en tiempos cortos podamos recuperar la taza fría y el agua caliente; las microondas provocan que el calor se genere en el seno del material, en nuestro ejemplo el agua, y que éste se difunda muy rápidamente desde el interior hasta el exterior.

Por razones de seguridad las reacciones con microondas se efectúan a veces en recipientes cerrados que resisten las fuertes presiones que inevitablemente se desarrollan en el medio de reacción. En algunos casos el factor aumento de presión favorece adicionalmente la activación de la reacción.

REGLAS DE UTILIZACIÓN EN EL LABORATORIO

Quizás es ahora el momento de que el lector tome conciencia de algunas reglas básicas para el uso de los hornos de microondas en química:

- i) Es indispensable disponer de un aparato reservado exclusivamente para las reacciones en el laboratorio y excluir la posibilidad de utilizarlo antes o después con fines culinarios.
- ii) Hay que conocer o prever la naturaleza de los compuestos que van a ser calentados

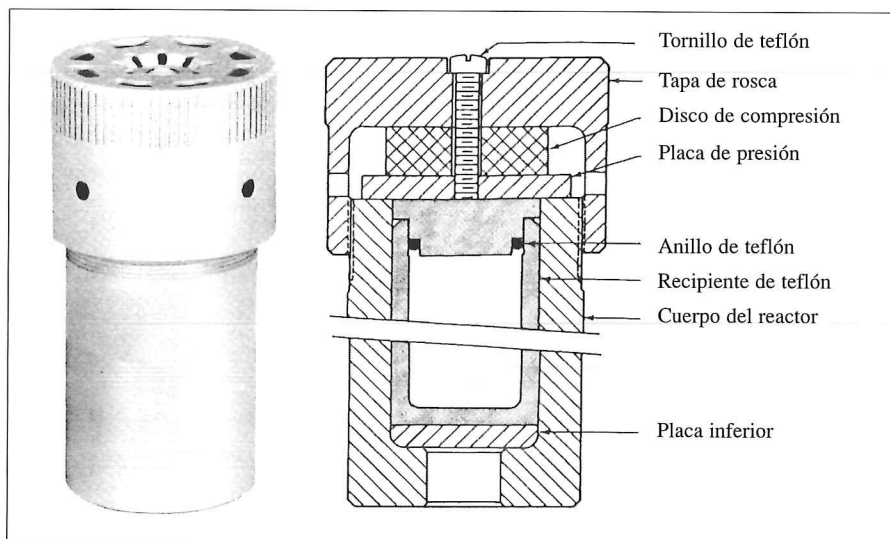


Figura 3. Reactor de teflón y su sección transversal.

mediante microondas. Las transiciones entre niveles rotacionales más eficaces son las transiciones dipolares eléctricas y son activas en moléculas que posean momento dipolar, siendo el calentamiento tanto más elevado cuanto mayor sea dicho momento dipolar.

- iii) Excluir la presencia de objetos metálicos en el interior del horno en funcionamiento, ya que pueden producirse chispas entre dichos objetos y las paredes del horno, dañando de modo considerable la fuente de emisión o **magnetron**.
- iv) Evitar el uso de un disolvente volátil o inflamable, ya sea en recipiente abierto o cerrado.

Las presiones que se desarrollan por efecto de la temperatura pueden alcanzar valores muy altos, entre 10 y 15 bar y provocar la explosión del recipiente que creíamos hermético. El único medio de realizar experiencias en un disolvente orgánico es utilizando un reactor de teflón, especialmente diseñado para síntesis en horno de microondas, provisto de una válvula de seguridad que puede resistir presiones de hasta 80 bar. El teflón es químicamente inerte y no absorbe la energía microondas.

Por último, la no homogeneidad en el reparto energético en los hornos

de microondas domésticos o multimodo suele solventarse con el plato giratorio de vidrio. Existe una experiencia fácil de realizar que permite conocer la distribución de la energía en el interior del horno en ausencia del plato giratorio que consiste en:

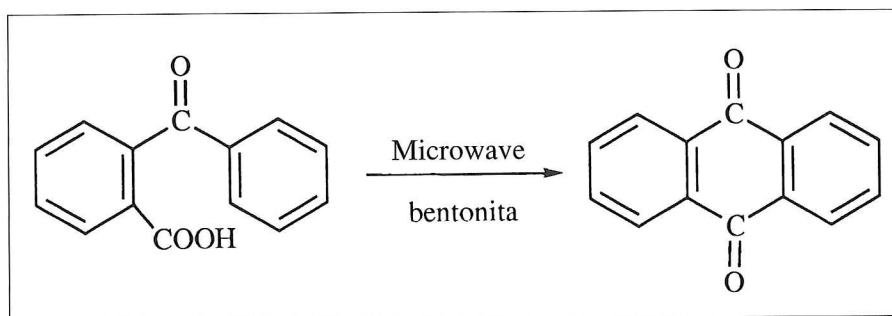
a) Recortar un papel de filtro de las dimensiones del interior del horno e impregnarlo por medio de un vaporizador de una disolución de 0,5 g de cloruro de cobalto (II) en 10 cm³ de agua destilada. Se deja secar y se humidifica de nuevo mediante baño de vapor con objeto de recuperar el color rosa.

b) A continuación se introduce la hoja de papel de filtro en el interior del horno y se irradia a baja potencia durante varios segundos hasta observar la aparición de zonas azules en el papel. El color azul aparece cuando el cloruro de cobalto es anhidro.

c) El examen de la localización de dichas zonas azules permite conocer la distribución de la energía en el horno.

APLICACIONES

Existe un gran número de aplicaciones sintéticas de las microondas (5) que, con respecto a los métodos convencionales de calentamiento, podemos resumir en dos grandes grupos:



Esquema 1.

- 1) Reacciones que transcurren en menor tiempo y con mejores rendimientos.
- 2) Reacciones que originan diferente quimio- regio- y estereoselectividad.

A nivel de prácticas de laboratorio para alumnos se cita un ejemplo de cada grupo.

Ejemplo 1:

El primero de ellos se refiere a la preparación de la antraquinona por acilación de Friedel-Crafts intramolecular del ácido *orto*-benzoilbenzoico en fase heterogénea utilizando bentonita como catalizador ácido. La temperatura alcanzada mediante irradiación microondas a 600 W durante 5 minutos es de 350-400 °C con lo que la antraquinona sublima a medida que se forma en un embudo situado al revés en el recipiente de reacción y no necesita ni extracción ni purificación posterior.

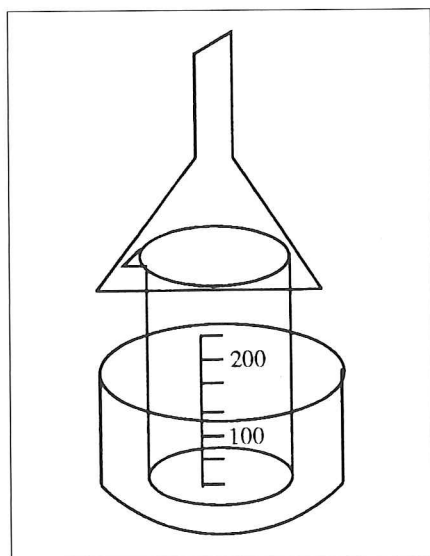


Figura 4. Disposición del vaso de precipitados.

Método experimental

- 1) Se mezclan en un cristizador de pyrex 50 g de alúmina (Al_2O_3) y 50 g de magnetita (Fe_3O_4). Esta mezcla absorbe las microondas y permite la activación térmica necesaria para la reacción.
- 2) En un vaso de precipitados pyrex de 100 cm^3 se introduce una mezcla de 1 g de ácido *orto*-benzoilbenzoico y 2 g de bentonita (una arcilla ácida).
- 3) Se asienta el vaso de precipitados, cubierto con un embudo pyrex invertido, en el interior del cristizador que contiene la mezcla de alúmina y magnetita.
- 4) Se coloca todo el sistema en el interior de un horno microondas y se irradia durante 5 minutos a una potencia de 600 W.
- 5) Se abre el horno y con cuidado, ya que estará caliente, se retira

el embudo y se recupera la antraquinona que ha solidificado en el mismo, así como la que se ha depositado en las paredes del vaso de precipitados. Punto de fusión: 283-285 °C.

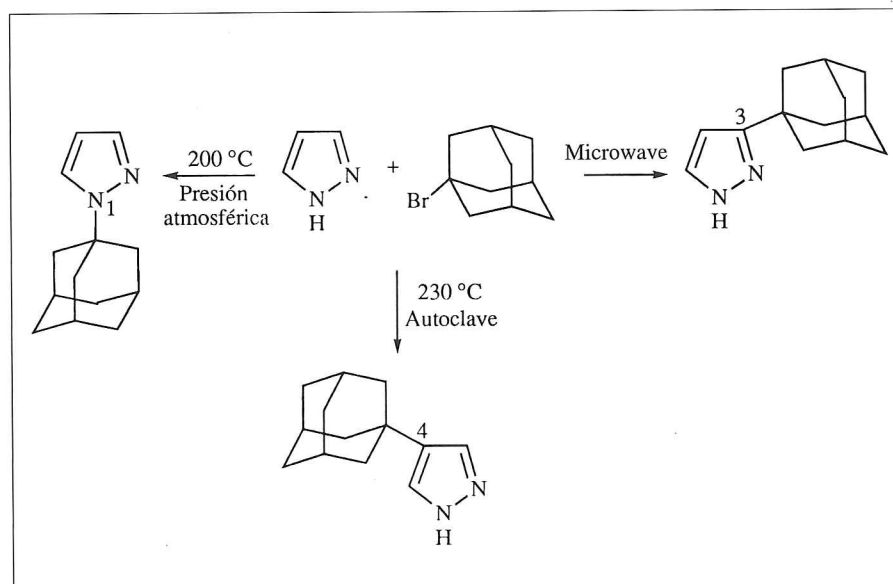
El rendimiento de la reacción es del orden del 85% y el catalizador de bentonita puede ser reutilizado unas 15 veces (6).

Ejemplo 2:

El segundo ejemplo requiere la utilización del reactor de teflón y se trata de la alquilación del pirazol con 1-bromoadamantano. Esta reacción a presión ordinaria y por calentamiento convencional origina 1-adamantilpirazol. En un reactor a presión y temperatura de 230 °C se obtiene 4-adamantilpirazol. Cuando se realiza en un horno de microondas a 600 W se forma 3-adamantilpirazol (7).

Método experimental

- 1) Se mezclan 0,79 g de 1-bromoadamantano y 1 g de pirazol, finamente pulverizados, y se colocan en un reactor de teflón como el indicado en la Figura 3. Se utiliza un exceso de pirazol para neutralizar el ácido bromhídrico liberado en la reacción.
- 2) Se cierra bien dicho reactor y se dispone en el interior del



Esquema 2.



Figura 5.

horno de microondas irradian-do a 600 W durante 5 minutos.

- 3) Se deja enfriar el reactor, se abre y se recoge el residuo aceitoso de color oscuro disolviéndolo en etanol.
- 4) Se evapora el disolvente a presión reducida y a temperatura ambiente en un rotavapor y se procede a aislar el 3-adamantilpirazol del crudo de la reacción mediante cromatografía en columna de gel de sílice con diclorometano/etanol 95:5. R_f : 0.60 (diclorometano/etanol 95:5) y punto de fusión 135-138°C.

El rendimiento de la reacción en producto aislado varía entre el 35% y el 45%.

Para la realización de esta experiencia, es aconsejable tener la precaución de disponer el horno de microondas en el interior de una vitrina utilizando además una pantalla de protección. No deben utilizarse cantidades mayores de reactivos ni prolongar el tiempo de reacción. En nuestro laboratorio, a pesar de haber cuidado las medidas de seguridad, durante la realización de una de estas experiencias entre pirazol y bromoadamantano ocurrió la explosión del recipiente con el resultado que se indica en la Figura 5.

Para concluir, señalar que el diseño de nuevos equipos en los que el uso de las microondas en química pueda ser optimizado, tanto en lo que se refiere al control

de la potencia y energía absorbida por una muestra como a la temperatura de la reacción, permitirá, además de comprender el denominado "efecto microondas" desde un punto de vista teórico, la obtención de resultados espectaculares en este campo.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) J. W. VANDERHOFF, *U.S. Patent*, 3,432,413 (1969)
- (2) R. N. GEDYE, F. E. SMITH, K. C. WESTAWAY, H. ALI, L. BALDISERA, L. LABERGE, J. ROUSELL, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 279.
- (3) R. J. GIGUERE, T. L. BRAY, S. M. DUNCAN, G. MAJETICH, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 494.
- (4) J. A. HASEK y R. C. WILSON, *Analytical Chemistry*, 1975, 46, 1160.
- (5) F. LANGA, P. DE LA CRUZ, A. DE LA HOZ, A. DÍAZ-ORTÍZ y E. DÍEZ-BARRA, *Contemporary Organic Synthesis*, 1997, 4, 353.
- (6) G. BRAM, A. LOUPY, M. MAJDOUB y A. PETIT, *Chemistry and Industry*, 1991, 396.
- (7) I. FORFAR, P. CABILDO, R. M. CLARAMUNT y J. ELGUERO, *Chem. Lett.*, 1994, 2079; R. M. Claramunt, M. D. Santa María, I. Forfar, F. Aguilar-Parrilla, M. Minguet-Bonvehí, O. Klein, H-H. Limbach, C. Foces-Foces, A. L. Llamas-Saiz y J. Elguero, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2, 1997, 1867.

Rosa María Claramunt
y María Dolores Santa María
Depto. de Química Orgánica y Biología

El alma de las estrellas

A lo largo de la historia de la humanidad el hombre se ha preguntado en muchas ocasiones sobre la naturaleza de las estrellas, y llegó a pensar que ésta no se podía desvelar ya que con ellas no se pueden hacer experimentos. Ahora sabemos que estas conclusiones no son ciertas.

Uno de los pioneros en el estudio de la luz solar fue el inglés Sir Isaac Newton (1642-1727) [1]. La clave que distingue el experimento [2] de Newton de los anteriores, es que él experimentó poniendo un prisma que descomponía la luz en todos los colores del arco iris a gran distancia de una pantalla, aproximadamente a siete metros. De esta forma los colores se separaron lo suficiente y así pudo observar un espectro claro (1675). El fallo de Newton consistió en escoger una abertura circular de aproximadamente seis milímetros de diámetro, en vez de una rendija estrecha. Debido a esto, Newton no pudo ver las líneas de absorción del espectro solar, que siglo y medio más tarde ocasionarían un importante cambio en la Física.

Después de estos experimentos, Newton concluyó que la luz blanca estaba compuesta por una mezcla de colores independientes, explicando que los corpúsculos, partes componentes de la luz, excitaban el éter en vibraciones características para cada color. Con esto podemos ver cómo en esta época en la que hablamos todavía se pensaba que todas las ondas se propagaban en un medio material, que se llamó éter (palabra del latín *aeter*, que significa cielo).

Más tarde William Herschel (1738-1822) descubrió que los distintos colores del espectro tenían distintas intensidades y encontró que la intensidad máxima para el Sol era la debida al amarillo. Al mismo tiempo Thomas Young (1773-1829), defensor de la teoría ondulatoria de la luz, experimentaba con una red de difracción de 20 líneas por milímetro, lo que le llevó a observar el espectro visible con cla-