

45  
2010 04 03 11:29  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**"VALORACION DEL TONSIL "OPTIMUM EXTRA"  
COMO PROMOTOR CATALITICO EN LA SINTESIS  
DE DERIVADOS DEL 1,3-DIOXOLANO"**



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

DAVID ANTONIO VASQUEZ LYNN

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

México, D. F.

Junio de 1990



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

# INDICE

## CAPITULO I

OBJETIVO	1
----------	---

## CAPITULO II

ANTECEDENTES	2
a) Generalidades sobre las arcillas (El Toncil)	2
b) Tipos de reacciones catalizadas con arcillas	4
c) Bibliografía sobre la síntesis de dióxolanos	7
d) Estudio para determinar las ecuaciones que rigen el comportamiento de la reacción	10

## CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL	15
a) Aparatos	15
b) Reactivos	15
c) El catalizador	16
d) Pruebas catalíticas	17
(i) Descripción de los experimentos	17
(ii) Ordenes Parciales (Tablas I y II)	17
(iii) Parámetros termodinámicos (Tabla III)	20
(iv) Influencia de otros parámetros (Tablas IV)	22

## CAPITULO IV

ANALISIS DE RESULTADOS	25
a) Determinar los ordenes parciales de la reacción	25

i) Para la acetona	25
ii) Para el óxido de etileno	28
b) Determinación de los parámetros termodinámicos	31
i) Orden total de la reacción	32
ii) Constantes de reacción	34
iii) Energía de activación	34
iv) $\Delta H^\circ$ y $\Delta S^\circ$ de la reacción	36

## **CAPITULO V**

<b>DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	40
--------------------------------	----

i) Esquema propuesto para la reacción	42
---------------------------------------	----

<b>CONCLUSIONES</b>	43
---------------------	----

<b>BIBLIOGRAFIA</b>	44
---------------------	----

## CAPITULO I

## OBJETIVO:

La experimentación llevada a cabo en este trabajo, tiene como objeto la evaluación del mineral bentonítico denominado TONSIL "Optimum Extra", como superficie promotora de la reacción entre un epóxido y un compuesto carbonílico, generando un derivado del 1,3-dioxolano.



Se estudia el efecto de las concentraciones crecientes de cada uno de los reactivos, así como la influencia de la temperatura, la concentración de la superficie promotora y la utilización de diferentes compuestos, tanto carbonílicos como epoxídicos; finalmente se compara el proceso con respecto a la utilización de otros sistemas que catalizan la reacción.

## CAPITULO II

### ANTECEDENTES

#### a) GENERALIDADES SOBRE LAS ARCILLAS (El Tonsil):

El tonsil "*Optimum extra*" es una arcilla mineral. Examinadas al microscopio las arcillas muestran una estructura primaria organizada en forma de hojas empaquetadas unas sobre otras. Entre las hojas, generalmente, se encuentran insertadas moléculas de agua; lo que le da una gran movilidad lateral a estas capas, de esta manera adquieren su gran plasticidad.

El tonsil, en particular, es una arcilla del tipo de las bentonitas. Estos minerales tienen una estructura semejante a la que presenta la Montmorillonita (una arcilla de Montmorillone, Francia, conocida desde 1874).

La estructura secundaria, (es decir la composición de la arcilla) es, para las Montmorillonitas, :  $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O \cdot x(H_2O)$ .

En ellas, los cationes de Aluminio(III) están enlazados, en arreglo octahédrico a 6 aniones oxígeno. La repetición bidimensional de las unidades  $AlO_6$  forma una lámina a la que llamaremos "capa octahédrica". De la misma manera está formada la capa de silicatos (unidades  $SiO_4$ ) en forma tetrahédrica, "capa tetrahédrica".

Cuando los átomos de Si(IV) son reemplazados por otras especies, ( $Mg^{II}$ ,  $Fe^{II}$ ,  $Fe^{III}$ ,  $Li^I$ ), la capa tetrahédrica queda cargada negativamente, lo que da origen a la presencia de cationes

intersticiales (como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , ...) atrapados entre ellas.

En las montmorillonitas una capa octahédrica está intercalada entre 2 tetrahédricas, por lo que la relación capa  $\text{SiO}_4$ : Capa  $\text{AlO}_6$  es 2:1.

Entre "sandwich" y "sandwich" del tipo  $(\text{SiO}_4-\text{AlO}_6-\text{SiO}_4)$  existe un enorme espacio vacío. Cuando las montmorillonitas están completamente deshidratadas, lo cual ocurre cerca de los  $150^\circ\text{C}$ , la distancia entre capas es aproximadamente  $10 \text{ \AA}$ , y varía con la talla del catión adsorbido (intersticialmente). Cuando se adiciona agua a la red, el espacio interlaminar se incrementa hasta los  $14 \text{ \AA}$ , lo cual indica que el agua ha penetrado entre ellas.

Además de su habilidad de adsorber cationes inorgánicos o agua, la arcilla también es capaz de admitir moléculas orgánicas en estos espacios. Sustancias como glicerol, resorcinol, catecol y pirogalol son algunos ejemplos del tipo de moléculas que se pueden adsorber. Se ha determinado por rayos X, que el espacio normal de  $14 \text{ \AA}$  se incrementa hasta  $18 \text{ \AA}$  en el glicerol y otros<sup>(4y5)</sup>.

Las arcillas tienen ciertas propiedades superficiales debidas a su estructura. Con partículas de  $2 \mu\text{m}$  de diámetro, muestran una gran superficie específica; las montmorillonitas en particular tienen áreas del orden de  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  y a veces hasta  $760 \text{ m}^2/\text{g}$ .

El exceso de carga negativa en la superficie hace que se comporten como bases conjugadas de oxiácidos, los cuales son usualmente fuertes. Para ellos se ha determinado un coeficiente de Hammett,  $H_0$ , de  $+1.5$  a  $-3$ . Si la arcilla se lava con ácido mineral, baja a  $-6$  a  $-8$ , el cual se encuentra entre el ácido

ácidos de Lewis como  $TiCl_4$  <sup>(4)</sup> o  $AlCl_3$  <sup>(5)</sup> o bien, por cantidades catalíticas de  $n-Bu_4NF$  <sup>(6)</sup> o  $\phi_2BOTf$  <sup>(7)</sup>.

Todos estos promotores operan en sistema homogéneo, sin embargo, se ha encontrado que también pueden ser catalizadas por sólidos ácidos en un sistema heterogéneo. El octanal-dimetil-acetal, en presencia de alil-trimetil-silano produce 1-alil-octanal-metil-hemiacetal en altos rendimientos a bajas temperaturas, utilizando montmorillonitas intercambiadas con cationes como Aluminio (Al-Mont), Hidrógeno (H-Mont) y otras como Mont-K 10 <sup>(8)</sup>.

Los procedimientos para sintetizar aldehídos  $\alpha$ - $\beta$ -insaturados generalmente involucran altas temperaturas con la utilización de materiales altamente sensibles; esta reacción se cataliza con un ácido de Lewis, sin embargo Fishman et al <sup>(9)</sup> reportan haber encontrado que la arcilla Mont-K 10 (una montmorillonita) es un catalizador efectivo para este tipo de reacción y superior a los ácidos de Lewis reportados.

Ballantine y sus colaboradores <sup>(10)</sup> encontraron que la montmorillonita (Al-Mont) es un buen catalizador para la adición de  $MeOH$  o  $H_2O$  al 2-metil-propeno para dar *t*-butanol o éter metil *t*-butílico respectivamente, y presentan un estudio sobre la influencia del agua interlaminar en la arcilla para la reacción antes mencionada.

Se ha encontrado que se pueden preparar ésteres por adición directa de los ácidos a alquenos, utilizando para ello arcillas intercambiadas con cationes (Al-Mont) a temperaturas cercanas a los  $100^\circ C$  con buenos rendimientos. El ácido acético, por ejemplo, produce acetato de etilo con eteno en presencia de este

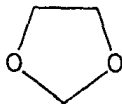


sistemas. Tal es el caso del trabajo de Chalais et al <sup>(15)</sup> en el cual, utilizando Mont-K 10 intercambiada con  $Fe^{3+}$  como promotor, obtiene los productos de los rearrreglos [3,3] y [1,2] para la conversión de derivados de la ciclohexadienona en los correspondientes derivados fenólicos.

Finalmente, el Tonsil "Optimum Extra" se ha usado también para la apertura de epóxidos de productos naturales <sup>(20)</sup>, para la hidrólisis y ruptura oxidativa de aldo y ceto oximas <sup>(20,21y22)</sup> y para la formación de ditiolanos a partir de etanditiol <sup>(23)</sup> entre otras cosas.

#### C) BIBLIOGRAFIA SOBRE LA SINTESIS DE DIOXOLANOS.

El 1,3-dioxolano y sus derivados son cetales (o acetales); sus características principales son: ser heterociclos saturados, de 5 miembros y cuyas posiciones 1 y 3 corresponden a los átomos de oxígeno.



La forma tradicional de obtenerlos es semejante a la de los cetales no cíclicos: un compuesto carbonílico reacciona, en medio ácido, con un alcohol (en este caso un glicol) para dar el producto deseado <sup>(16 y 17)</sup>.

Rakhmankulov et al <sup>(18 y 19)</sup> utilizando 1-cloro-2,3-epoxipropano y aldehídos, con  $H_2SO_4$  como catalizador, obtiene los derivados del dioxolano correspondientes. Nurieva <sup>(20)</sup> utiliza el mismo epóxido y otros aldehídos (menciona catálisis Ácida, pero no de

que tipo) y obtiene los derivados sustituidos correspondientes. Kurata <sup>(21)</sup> utiliza una cetona y óxido de estireno para producir el dioxolano, catalizando la reacción con carbón activado previamente tratado con ácido sulfúrico 2N.

Takeda, Yasuhara et al <sup>(22)</sup> utilizan diferentes cetonas con alquil derivados del óxido de etileno obteniendo buenos rendimientos, catalizando la reacción con  $AlCl_3$  (como ácido de Lewis). Piasecki <sup>(23)</sup> reporta haber utilizado aldehídos  $\alpha\beta$ -no saturados con etilenglicol (y un alcohol) obteniendo derivados del dioxolano y catalizando la reacción con ácido *p*-toluen sulfónico.

Kerimov y su grupo <sup>(24)</sup> obtuvieron derivados de dioxolano con cloral y glicoles, catalizando la reacción con  $H_2SO_4$  y K-U2 (una arcilla), con buenos rendimientos. Finalmente, Hamaguchi et al <sup>(25)</sup> obtienen el dioxolano correspondiente con acetona y epiclohidrina, catalizando la reacción con  $BF_3 \cdot Et_2O$ .

d) ESTUDIO PARA DETERMINAR LAS ECUACIONES QUE RIGEN EL COMPORTAMIENTO DE LA REACCION.

Cuando se estudia una reacción química, se pretende conocer una serie de parámetros que determinan el curso de la reacción.

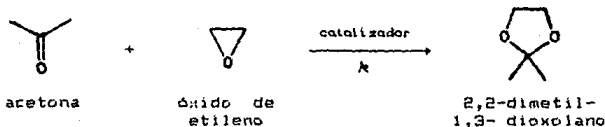
Dentro de los factores que afectan la reacción se desea conocer la influencia de cada uno de los reactivos en el transcurso de la reacción, esto se puede conocer determinando el orden de reacción.

(1) Determinación del orden de reacción:

De la literatura<sup>(27 y 28)</sup> se conoce que existen diversas formas de determinar el orden de una reacción química.

Una vez que se ha planteado un modelo cinético, con orden 0,1,2,etc., se determina si la reacción sigue dicho modelo y con ello se determina el orden de la misma.

El modelo que se plantea, para la reacción, es el siguiente:



La ecuación que describe la velocidad de formación del producto es:

$$\frac{dx}{dt} = v_{\text{reac}} = k [\text{Y}] [\text{V}] \quad \text{Ecuación 1}$$

donde  $\frac{dx}{dt}$  = rapidez de formación del producto.

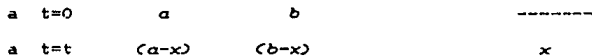
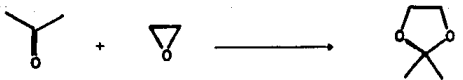
[Y] = Concentración de acetona.

[V] = Concentración de óxido de etileno.



k = Constante de la reacción.



nota:  
este modelo  
es para  
orden 2

Si de la ecuación química:



donde:

$a$  y  $b$  son las concentraciones iniciales de  y  respectivamente.

$(a-x)$  y  $(b-x)$  son las concentraciones de  y  en cualquier momento, y

$x$  Es la concentración del producto.

Sustituyendo estas concentraciones en la ecuación 1 tenemos:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad \text{Ecuación 2}$$

reagrupando los términos semejantes:

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k dt \quad \text{Ecuación 3}$$

Resolvemos la ecuación, integrando por fracciones parciales:

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{(a-x)}{(b-x)} = kt + \frac{1}{a-b} \ln \frac{a}{b} \quad \text{Ecuación 4}$$

Reagrupando se tiene:

$$\ln \frac{(a-x)}{(b-x)} = (a-b)kt + \ln \frac{a}{b} \quad \text{Ecuación 5}$$

Si trazamos la gráfica  $\ln \frac{(a-x)}{(b-x)} = f(t)$  tendremos una recta, cuya pendiente será  $(a-b)k$  y su ordenada al origen  $\ln \frac{a}{b}$ .

Ahora bien, si con los datos experimentales trazamos esta gráfica y obtenemos una recta, la ecuación química sigue este modelo y

por lo tanto la reacción es de orden 2.

Adicionalmente, con la pendiente es posible determinar la constante de la reacción.

{} Otra forma de conocer el orden de reacción es mediante el Método de Oswald, que consiste en determinar los órdenes parciales para cada reactivo y la suma de éstos nos dará el orden total.

El método es como sigue:

Una vez planteada la ecuación diferencial (Ec. 1) se obtienen los logaritmos de la misma:

$$\ln V = \ln k + \ln [Y]^m + \ln [Z]^n \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde m y n son los órdenes parciales que buscamos.

De acuerdo a esto, la velocidad a tiempo t depende de las concentraciones a ese tiempo, por lo que:

$$\ln V_t = \ln k + \ln [Y]_t^m + \ln [Z]_t^n \quad \text{Ecuación 7}$$

Las cuales son la velocidad y las concentraciones al tiempo cero.

Si experimentalmente hacemos que  $[Z]_t$  sea constante, entonces:

$$\ln V_t = \ln [Y]_t^m + K \quad \text{Ecuación 8}$$

$$\text{Donde } K = \ln k + \ln [Z]_t^n$$

Reescribiendo la ecuación 8, tendremos:

$$\ln V_i = m \ln [Y]_i + K. \quad \text{Ecuación 8'}$$

La cual es una recta cuya pendiente  $m$  es igual al orden parcial de la reacción con respecto a la acetona.

Haciendo, ahora, que sea  $[Y]_i$  constante y con el mismo planteamiento, obtendremos:

$$\ln V_i = n \ln [\nabla]_i + K'. \quad \text{Ecuación 8''}$$

(La recta cuya pendiente  $n$  es el orden parcial con respecto al óxido de etileno).

La suma de  $m + n$  debe de ser igual al orden total.

Una vez determinados los órdenes, se pueden determinar otros parámetros, los termodinámicos, los cuales nos ayudaran a comprender como ocurre la reacción.

#### Determinación de Parametros termodinámicos

De la literatura<sup>(27 y 28)</sup> se conoce la ecuación de Arrhenius que es como sigue:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Ecuación 9}$$

La cual relaciona la  $k$  de la reacción con la energía necesaria para iniciarla ( $E_a$ ); si obtenemos los logaritmos obtendremos:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Ecuación 10

Donde:

$E_a$  = energía de activación de la reacción

$k$  = Constante de la reacción

$R$  = Constante de los gases ideales

$T$  = Temperatura a la que ocurre la reacción

Si trazamos la gráfica  $\ln k = f(1/T)$  se obtiene una recta cuya pendiente es  $-\frac{E_a}{R}$  y la ordenada al origen es  $\ln A$ ;  $A$  se define como factor de frecuencia de colisiones.

También de la literatura se conoce la ecuación que determina el estado de transición de la reacción:

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln k^\ddagger$$

Ecuación 11

Donde:

$\Delta G^\ddagger$  = Cambio de energía libre en el estado de transición.

$k^\ddagger$  = Constante de reacción en el estado de transición.

Si despejamos  $\ln k^\ddagger$  y obtenemos los exponentes correspondientes.

$$k^* = e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}}$$

Ecuación 11'

Como  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  y  $k^* = \frac{h k}{K_B T}$ , sustituyendo tenemos

$$k = \frac{K_B T}{h} e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} \times e^{+\frac{\Delta S^*}{R}}$$

Ecuación 12

Si obtenemos los logaritmos en la ecuación anterior, luego de reordenar los términos:

$$\ln \frac{h k}{K_B T} = -\frac{\Delta H^*}{RT} + \frac{\Delta S^*}{R}$$

Ecuación 12'

Esta ecuación define una recta, si trazamos  $\ln \frac{h k}{K_B T} = f(1/T)$ .  
 Donde la pendiente es igual a  $-\frac{\Delta H^*}{R}$  y la ordenada al origen es  $+\frac{\Delta S^*}{R}$ .

$\Delta H^*$  = Cambio de entalpia en el estado de transición.

$\Delta S^*$  = Cambio de entropia en el estado de transición.

$h$  = Constante de Plank.

$K_B$  = Constante de Boltzman.



## CAPITULO III

### PARTE EXPERIMENTAL

#### a) APARATOS.

Los espectros en el infrarrojo fueron registrados en un espectrómetro de infrarrojo Nicolet 55X.

Las mezclas de reacción fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 5890, equipado con un detector de ionización de flama y una columna capilar Carbowax 20-M, las condiciones de análisis fueron: Temperatura del horno constante de 30°C. Temperatura del inyector y del detector 160°C.

Los análisis por cromatografía de gases-Espectrometría de masas fueron hechos en un sistema Hewlett-Packard 5985 6C/MS equipado con una columna de 5% de metil-fenil-silicón y detector de Ionización de flama.

#### b) REACTIVOS:

La acetona usada como reactivo fué purificada de la siguiente manera: se refluja sobre  $\text{KMnO}_4$  por 8 horas seguido de destilación, se secó a reflujo sobre  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y se destiló, guardandose en un tubo de Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno para utilizarla posteriormente.

El óxido de etileno (The Matheson, Co.), las epi-cloro y -bromhidrinas (Merk-Schuchard), el óxido de propileno (Merk), el óxido de estireno (Aldrich Chemical Co., Inc.), el valeraldehído

(Aldrich Chemical Co., Inc.) y el butiraldehído (Aldrich Chemical Co., Inc.), fueron utilizados sin ulterior tratamiento. Su pureza fué controlada por RMN'H.

La 2-pentanona (Aldrich Chemical Co., Inc) y la 4-metil-2-pentanona (Aldrich Chemical Co., Inc.) fueron destiladas a presión reducida, utilizándose la fracción que destila a 65 y 75°C respectivamente.

### c) EL CATALIZADOR

El sistema catalítico empleado, TONSIL "Optimum Extra", es una arcilla modificada procedente de Río Seco (Morelos, Méx.); el análisis de la misma, por difracción de Rayos X, dió la composición porcentual siguiente: SiO<sub>2</sub> 75.42%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9.33%; MgO 0.43%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.26%; CaO 4.04%; K<sub>2</sub>O 0.40%; TiO 0.43%; H<sub>2</sub>O (110°C) 9.46% .

- El área superficial es de 307 m<sup>2</sup>/g y el volumen de poro es 0.04788 cm<sup>3</sup>/g.
- La acidez, determinada por termodesorción de NH<sub>3</sub>, fué de 0.09901 eq./g.
- El tamaño de partícula utilizado en el presente trabajo fué de 325 mallas.
- La arcilla fué tratada a 250°C por 4 horas antes de su utilización.

## d) PRUEBAS CATALITICAS:

i) Todas las operaciones se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno, utilizando las técnicas de Schlenk, con la ayuda de una línea mixta vacío-N<sub>2</sub>.

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de vidrio con tapa de rosca, provisto de una chaqueta para recirculación de agua a temperatura constante. La parte superior del reactor tiene una perforación al centro, sellada con un empaque de goma para la toma de muestras mediante una jeringa.

Un experimento típico es el que sigue:

En el reactor se coloca una mezcla de 0.1 mol de Oxido de etileno (licuado), 0.2 mol de Acetona y 200 mg de Tonsil. El reactor se monta en el recirculador, el cual cuenta con unidad de calentamiento, con agua a 70°C y se agita magnéticamente durante 3 horas, monitoreando la reacción a diferentes intervalos de tiempo y analizando los productos por cromatografía de gases.

Con los experimentos realizados se evaluó lo siguiente:

## ii) Determinación del orden de reacción:

Para determinar el orden de reacción se eligió el método de Oswald; para ello se realizó lo siguiente:

## a) Orden parcial con respecto a la acetona.

(influencia de la concentración de cetona)

Se realizaron varios experimentos como el descrito, en los cuales todas las cantidades iniciales son constantes, salvo la concentración inicial de acetona, la cual es diferente entre

ellos. Los resultados se presentan en la tabla I

TABLA I

ORDEN PARCIAL PARA LA ACETONA

tiempo (min)		0	15	30	45	60	120	180
O	a-x	44.893	59.729	51.246	48.279	51.049	49.244	51.822
A	b-x	54.137	35.401	42.450	47.468	41.017	42.006	36.767
1	x	-----	4.734	4.969	3.868	6.306	6.192	7.979
O	a-x	62.951	61.560	60.114	60.218	60.667	59.178	58.933
A	b-x	36.596	33.969	34.505	34.480	31.694	30.283	27.999
2	x	-----	4.972	5.107	5.302	6.890	9.045	11.116
O	a-x	71.229	74.051	62.688	68.399	67.371	68.247	67.416
A	b-x	28.771	20.211	31.574	24.286	24.975	21.545	21.347
3	x	-----	5.738	5.438	6.916	7.304	9.480	10.162
O	a-x	78.894	76.051	75.357	75.953	71.487	69.376	67.224
A	b-x	21.106	19.213	15.575	16.243	16.327	13.537	10.827
4	x	-----	4.581	9.068	10.624	12.186	16.669	21.269

Condiciones:

$b_i$  = Cantidad inicial de Óxido de etileno, igual en todos los casos a 0.1 mol.

$a_i$  = Cantidad inicial de Acetona para cada caso:

OA 1 = 0.05 mol.

OA 2 = 0.10 mol.

OA 3 = 0.15 mol.

OA 4 = 0.20 mol.

a-x, b-x = % de Acetona y Óxido de Etileno, respectivamente, al tiempo t.

x = % de 2,2-dimetil-1,3-Dioxolano al tiempo t.

$\beta$ ) Orden parcial con respecto al óxido de etileno.

(influencia de la concentración de epóxido)

De la misma forma se realizaron experimentos donde lo único que varía es la concentración inicial de óxido de etileno. Los resultados se encuentran en la tabla II.

TABLA II  
ORDEN PARCIAL PARA EL ÓXIDO DE ETILENO

tiempo (min)		0	15	30	45	60	120	180
O O E 1	a-x	96.095	93.197	92.250	91.575	90.995	90.075	89.910
	b-x	3.683	1.995	1.267	0.913	0.608	0.191	0.081
	x	-----	4.838	6.483	7.512	8.397	9.734	10.009
O O E 2	a-x	-----	89.966	88.195	86.806	85.621	84.056	83.625
	b-x	-----	3.941	2.626	1.516	1.004	0.072	0.005
	x	-----	6.093	9.179	11.878	13.375	15.872	16.370
O O E 3	a-x	92.963	90.213	87.613	87.154	86.115	83.913	82.639
	b-x	7.307	4.911	3.593	3.282	2.648	1.356	0.621
	x	-----	4.877	8.794	9.564	11.237	14.730	16.764
O O E 4	a-x	-----	88.842	86.843	86.499	85.987	85.722	85.549
	b-x	-----	4.330	2.985	1.343	0.474	0.080	-----
	x	-----	6.828	10.172	12.159	13.539	14.198	14.451

Condiciones:

$a_i$  = Cantidad inicial de Acetona, igual en todos los casos a 0.2043 mol

$b_i$  = Cantidad inicial de Óxido de Etileno igual en cada caso:

OOE 1 = 0.0157 mol.

OOE 2 = 0.0278 mol.

OOE 3 = 0.0310 mol.

OOE 4 = 0.0348 mol.

a-x, b-x = % de Acetona y Óxido de etileno, respectivamente, a tiempo t.

x = % de 2,2-dimetil-1,3-Dioxolano al tiempo t.

(ii) Determinar parámetros termodinámicos.

(influencia de la temperatura)

Se realizaron experimentos en los que las concentraciones de los reactivos son constantes, variando la temperatura. Los resultados se encuentran en la tabla III. Con ellos se evalúan  $E_a$ ,  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$ .

TABLA III

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

tiempo (min)		0	15	30	45	60	120	180
I T 30	a-x	82.656	78.565	81.313	81.290	80.512	76.854	75.086
	b-x	17.344	20.634	17.196	16.618	17.105	19.397	13.656
	x	-----	0.801	1.491	2.092	2.383	3.748	10.994
I T 40	a-x	78.902	77.715	77.840	76.592	76.398	77.578	75.012
	b-x	21.098	20.736	19.754	20.383	19.896	15.345	17.110
	x	-----	1.550	2.406	3.025	3.706	7.077	7.878
I T 50	a-x	77.806	76.696	76.096	76.512	76.846	78.769	76.882
	b-x	22.194	20.899	19.816	18.705	17.344	12.628	12.422
	x	-----	2.405	4.088	4.723	5.810	8.603	10.696
I T 60	a-x	77.079	75.987	76.696	74.434	72.849	71.595	70.034
	b-x	22.921	20.051	16.147	17.264	17.669	14.498	13.734
	x	-----	3.962	6.962	8.302	9.482	13.741	16.479
I T 70	a-x	78.894	76.206	75.357	72.953	71.487	69.376	67.224
	b-x	21.106	19.213	15.575	16.423	16.327	13.537	10.827
	x	-----	4.581	9.098	10.624	12.186	16.669	21.263

Condiciones:

$a_i$  = Cantidad inicial de Acetona, igual en todos los casos a 0.2 mol

$b_i$  = Cantidad inicial de Óxido de Etileno, igual en todos los casos a 0.1 mol.

a-x, b-x = % de Acetona y Óxido de etileno, respectivamente, al tiempo t.

x = % de 2,2-dimetil-1,3-Dioxolano al tiempo t.

TABLA IVa  
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE CATALIZADOR

CANTIDAD de TONSIL (mg)	% Conversión **
50	10.844
100	32.167
150	56.422
200	83.553
250	95.518

CONDICIONES EXPERIMENTALES:  
0.1 mol de Óxido de etileno

0.2 mol de Acetona

T = 70 °C

t = 5 hr

\*\* con respecto al Óxido de etileno

TABLA IVb  
INFLUENCIA DE OTROS COMPUESTOS CARBONÍLICOS

Sustrato	Reactivo	Producto	% de Conversión **
			95.518
			24.642
			6.900
			23.688
			20.800

CONDICIONES EXPERIMENTALES

0.1 mol de Óxido de etileno

0.2 mol de compuesto Carbonílico

T = 70 °C t = 5 hr

250 mg de Tonsil

TABLA IVa  
OTROS CATALIZADORES

Catalizador	Cantidad •	% Conversión ••
TONSIL	250.0mg	95.518
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.3mg	0.00
SiO <sub>2</sub>	188.6mg	0.00
HCl	0.0247meq	0.00
SnCl <sub>2</sub>	86.7mg	9.348

## CONDICIONES EXPERIMENTALES

0.1 mol de Oxido de etileno

0.2 mol de Acetona

T = 70°C

t = 5 hr

- \* Son las cantidades equivalentes que hay en 250 mg de Tonsil  
\*\* Respecto al óxido de Etileno.

La piridina es un buen grupo ligante para la mayoría de los metales presentes en el tonsil. Por lo tanto, la apertura del epóxido puede ser suprimida por adición de piridina a la arcilla antes de la reacción. Los centros ácidos de Lewis presentes en el tonsil serán bloqueados por la coordinación de las moléculas de piridina.

TABLA IVb  
INFLUENCIA DE PIRIDINA EN EL MEDIO

ml de sol. Piridina *	mgPi/250mg tonsil	% Conversión ••
0	-----	95.518
1.0	0.019	54.584
1.5	0.0285	26.800
2.5	0.0475	20.957
5.0	0.095	19.073

## CONDICIONES EXPERIMENTALES

0.1 mol de Oxido de etileno

0.2 mol de Acetona

T = 70°C

t = 5 hr

250 mg de Tonsil

- \* Concentración de solución de Piridina  $C = 1.9 \times 10^{-3}$  mg/ml  
\*\* % de Conversión Respecto al óxido de etileno'



## CAPITULO IV

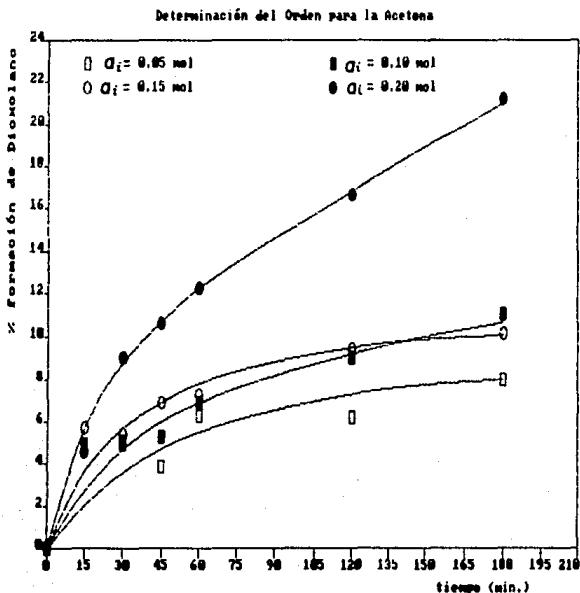
## ANALISIS DE RESULTADOS

a) DETERMINAR LOS ORDENES PARCIALES DE LA REACCION.

t) Para la acetona:

Con los datos experimentales registrados en la tabla I se construye la grafica % de formación de 2,2-dimetil-1,3-dioxolano en función del tiempo de reacción, (gráfica I).

Gráfica I



Una vez realizada esta, se determinan las pendientes iniciales de las curvas directamente de la gráfica, (estas pendientes son las velocidades iniciales de la reacción,  $V_i$ )

Con las velocidades iniciales y las concentraciones iniciales de acetona se construye la tabla Ia y con ella se traza la gráfica  $\ln V_i = f(\ln a_i)$ ; (gráfica Ia).

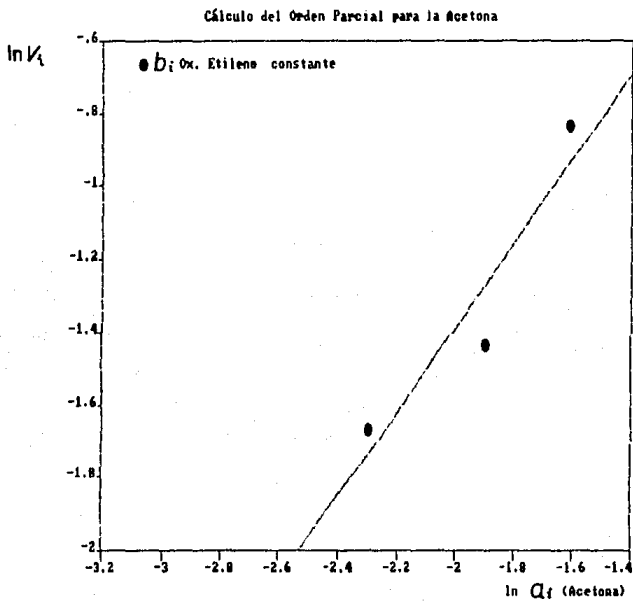
TABLA Ia

$a_i$ *	$V_i$ *	$\ln a_i$	$\ln V_i$	$\log a_i$	$\log V_i$
0.0500	0.1611**	-2.996	-1.826**	-1.301	-0.793**
0.1000	0.1889	-2.303	-1.667	-1.000	-0.724
0.1500	0.2389	-1.897	-1.432	-0.824	-0.622
0.2000	0.4333	-1.609	-0.836	-0.699	-0.363

\* son los resultados experimentales

\*\* son los datos con mayor error.

Gráfica 1a



Esta gráfica da una línea recta cuya pendiente es el orden parcial para la acetona.

Los datos de la regresión lineal para esta recta dan lo siguiente:

ordenada al origen:	0.9289
pendiente:	1.1573
índice de correlación:	0.9410

La pendiente es aproximadamente 1, por lo que diremos que el orden parcial con respecto a la acetona es 1.

(f) Para el óxido de etileno:

De la misma forma que se describió para la acetona, pero con los valores de la tabla II, se traza la gráfica %de formación de 2,2-dimetil-1,3-dioxolano en función del tiempo (gráfica II) y se obtienen los valores correspondientes para la tabla IIa y la gráfica IIa.

Gráfica II

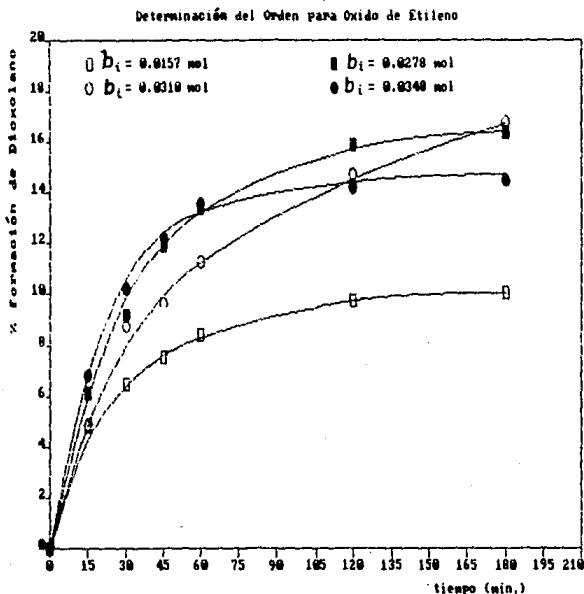


TABLA IIa

$b_i$	$V_i$	$\ln b_i$	$\ln V_i$	$\log b_i$	$\log V_i$
0.0157	0.3400	-4.151	-1.079	-1.804	-0.469
0.0278	0.4822	-3.583	-0.729	-1.556	-0.317
0.0310	0.4067**	-3.474	-0.900**	-1.509	-0.391**
0.0348	0.6200	-3.358	-0.478	-1.458	-0.208

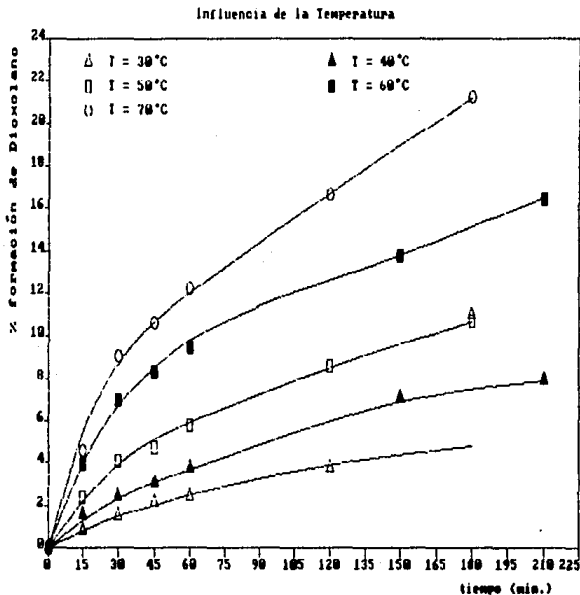
\* son los resultados experimentales.

\*\* son los datos con mayor error.

## b) DETERMINACION DE LOS PARAMETROS TERMODINAMICOS.

Lo primero que se hizo fué trazar las curvas % de formación vs tiempo a las diferentes temperaturas (utilizando los datos de la tabla III).

Gráfica III



l) Orden total de la reacción:

Para determinar el orden total de la reacción se traza la gráfica

$\ln \frac{(a-x)}{(b-x)} = f(t)$  con los valores de la tabla IIIa, (gráfica IIIa).

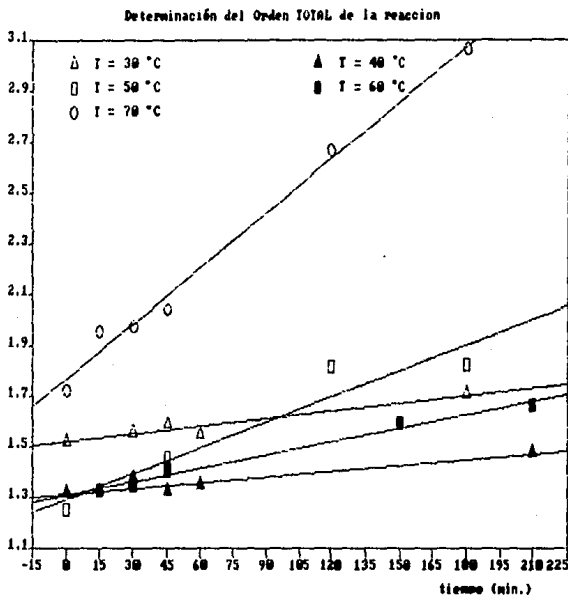
TABLA IIIa

t(min)	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
	ln $\mathcal{R}$	ln $\mathcal{R}$	ln $\mathcal{R}$	ln $\mathcal{R}$	ln $\mathcal{R}$
0	1.516	1.319	1.254	1.213	1.723
15	1.337	1.321	1.332	1.332	1.958
30	1.554	1.371	1.561	1.346	1.977
45	1.588	1.324	1.461	1.405	2.045
60	1.549	1.345	1.489	1.416	2.363
120	1.377	1.620	1.815	1.597	2.670
180	1.704	1.478	1.823	1.666	3.062

$\ln \mathcal{R} = \ln \frac{(a-x)}{(b-x)}$  ; a la temperatura arriba señalada.

Gráfica IIIa-

$$\ln \frac{(a-x)}{(b-x)}$$



Los datos de las regresiones lineales para las rectas obtenidas son las siguientes:

Línea	Figura	Correlación
1	△	0.9997
2	▲	0.9997
3	□	0.9957
4	■	0.9997
5	○	0.9955



Al trazar esta gráfica se ve que se obtuvieron rectas (una a cada temperatura), por lo que la reacción es de orden 2.

(i) Constantes de reacción:

Una vez trazada la gráfica anterior, se determinan las pendientes de las rectas obtenidas; como  $m = k(a-b)$  podemos calcular la constante de reacción en cada caso.

Otra forma de obtener las constantes de reacción es la siguiente:

De la ecuación  $V_i = k [Y]_i [\nabla]_i$  se despeja  $k$ ; como se conocen las concentraciones iniciales y las velocidades iniciales se pueden determinar (con la gráfica III), se puede conocer cada constante.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

TABLA III<sup>\*</sup>

T(°C)	$V_i$ (N/min)	$k$ (vel.)
30	0.0820	$5.720 \times 10^{-5}$
40	0.1233	$7.407 \times 10^{-5}$
50	0.1920	$1.112 \times 10^{-4}$
60	0.2933	$1.660 \times 10^{-4}$
70	0.3813	$2.290 \times 10^{-4}$

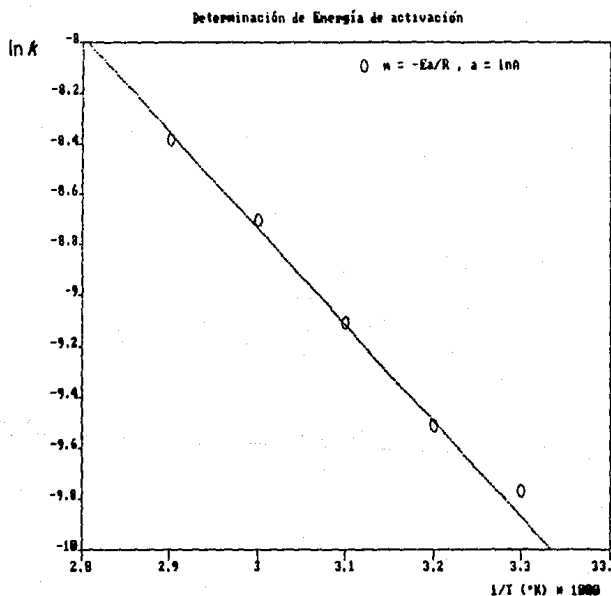
(ii) Energía de activación:

Con las temperaturas a las cuales se realizaron las determinaciones del estudio termodinámico y las constantes que acabamos de determinar, se construye la tabla IIIb. Con estos valores trazamos la recta  $\ln k = f(1/T)$  (gráfica IIIb), de donde podemos calcular  $E_a$  utilizando la pendiente y el factor de frecuencia con la ordenada al origen.

TABLA IIIb

T (°C)	$V_L$ (ml/min.)	k (vol.)	T (°K)	1/T (1/°K)	ln k
30	0.0820	$5.720 \times 10^{-5}$	303	0.0033	-9.769
40	0.1233	$7.407 \times 10^{-5}$	313	0.0032	-9.511
50	0.1920	$1.112 \times 10^{-4}$	323	0.0031	-9.104
60	0.2933	$1.660 \times 10^{-4}$	333	0.0030	-8.704
70	0.3813	$2.290 \times 10^{-4}$	343	0.0029	-8.382

Gráfica IIIb



Los valores encontrados son los siguientes:

Energía de activación:	7.116 kcal/mol
Factor de frecuencia:	7.4477

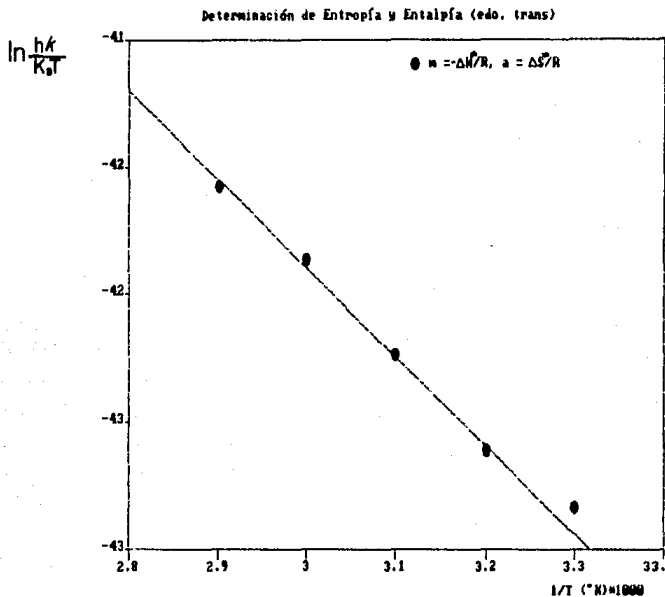
iv)  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  de reacción:

Con las temperaturas y las constantes de reacción se puede construir la tabla IIIc y con ella la gráfica correspondiente (gráfica IIIc). Esta es una recta cuya pendiente permite calcular el cambio de entalpía, y la ordenada al origen el cambio de entropía, en el estado de transición.

TABLA IIIc

T (°C)	$V_L$ (%/min.)	k (vel.)	T (°K)	1/T (1/°K)	$\ln \frac{h k}{K_B T}$
30	0.0820	$5.720 \times 10^{-5}$	303	0.0033	-43.337
40	0.1233	$7.407 \times 10^{-5}$	313	0.0032	-43.111
50	0.1920	$1.112 \times 10^{-4}$	323	0.0031	-42.737
60	0.2933	$1.660 \times 10^{-4}$	333	0.0030	-42.366
70	0.3813	$2.290 \times 10^{-4}$	343	0.0029	-42.074

Gráfica IIIc



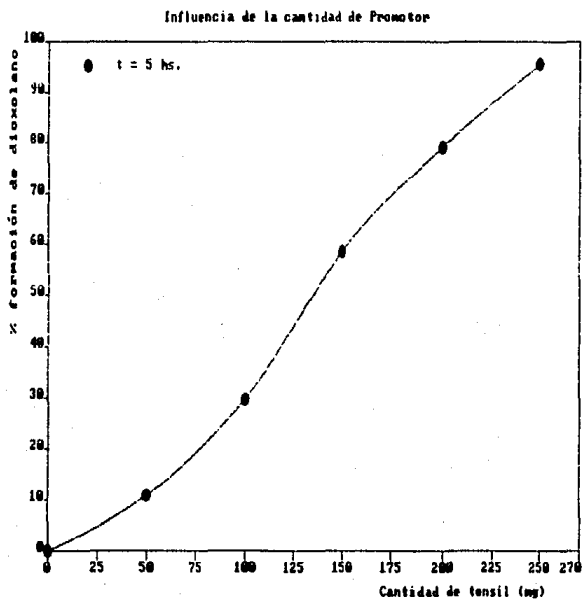
Los valores encontrados son los siguientes:

Cambio de entalpía al estado de transición: 7.493 kcal/mol

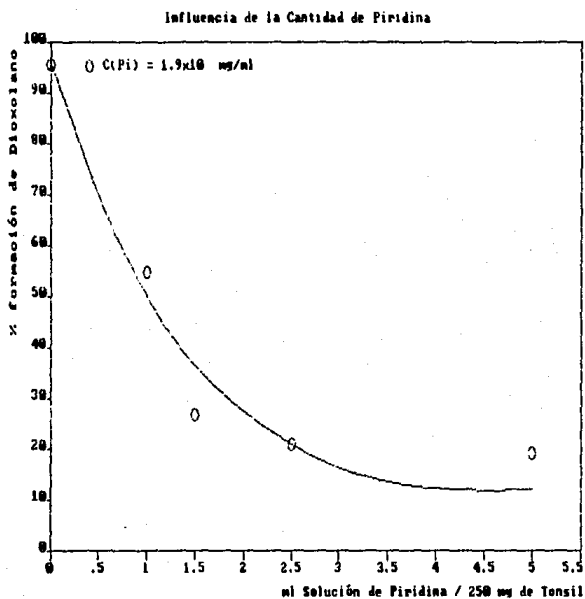
Cambio de entropía al estado de transición: -64.75 cal/mol

Finalmente se trazan las gráficas IVa y IVb con las tablas correspondientes.

Gráfica IVa



Gráfica IVe



ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

## CAPITULO V

## DISCUSION DE RESULTADOS

La reacción entre óxido de etileno y acetona catalizada por una arcilla bentonítica genera 2,2-dimetil-1,3-dioxolano. Los resultados experimentales encontrados al variar las concentraciones de los reactivos sugieren un orden 2 para la reacción, orden 1 para el óxido de etileno y orden 1 para la acetona.

La determinación de la energía de activación da un valor pequeño de 7.11 kcal/mol indicando un proceso activado, en este caso por la superficie, siendo la molécula susceptible de tal activación la del oxirano ya que cuando el óxido de etileno se pone en gran exceso la reacción se inhibe (saturación de los sitios activos de la arcilla), mientras que si esta se lleva a cabo con un gran exceso de acetona no se observa el efecto anterior.

Del estudio de la variación de la concentración de la arcilla bentonítica (tabla IVa, gráfica IVa), se determina que esta participa en el ciclo de la reacción, debido a que al aumentar la concentración de esta la actividad crece.

Las arcillas de la clase que se estudia en el presente trabajo deben su actividad a 2 clases de acidez, la debida a los -OH en la superficie (Brönsted) y la debida a la presencia de los sitios de coordinación vacantes (Lewis).

En algunas ocasiones es difícil separar ambas clases de actividad, por lo que llevar a cabo el estudio de la variación de la actividad de la superficie por la presencia de un sistema

coordinante, da la posibilidad de saber cuales son los sitios responsables de la actividad.

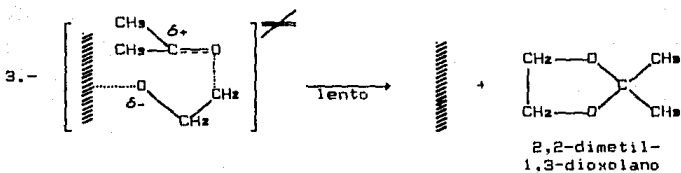
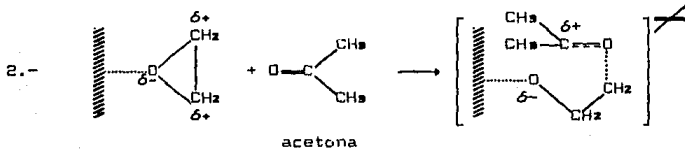
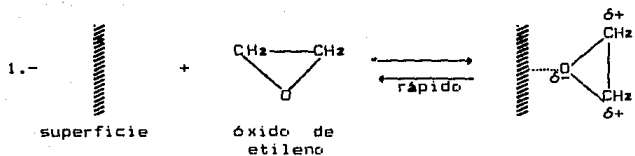
La figura IV<sub>a</sub> muestra el resultado del estudio de la adición de cantidades crecientes de piridina (un buen sistema coordinante con poca capacidad de aceptación de protones,  $pK_b=8.96$ ), como puede observarse a mayores cantidades de piridina adicionada, menor conversión en dioxolano llegando hasta 15% aproximadamente, lo que sugiere que el proceso se lleva a cabo preferentemente en los sitios ácidos de Lewis.

Lo anterior es corroborado al llevar a cabo la comparación del sistema promotor aquí utilizado con respecto a otros sistemas catalíticos, tabla IV<sub>d</sub>, donde se observa que solo la arcilla bentonítica y el  $SnCl_2$  pueden catalizar la reacción. Asimismo se determina que la estructura espacial del mineral es importante ya que, a pesar que la proporción probada de  $SnCl_2$  es equivalente a la concentración de acidez de Lewis presente en el tonsil, la conversión es mucho menor que la que se obtiene con este último.

Al evaluar la influencia de diferentes epóxidos así como de diferentes compuestos carbonílicos, tablas IV<sub>b</sub> y IV<sub>c</sub>, se encuentra un factor estérico importante: al aumentar el volumen tanto del oxirano como del compuesto carbonílico, la reacción transcurre con mayor dificultad esto ultimo sugiere que la activación y ataque pueden ocurrir en la cavidad interlamina del mineral.

Con los datos obtenidos de la experimentación es posible sugerir el siguiente esquema de transformación para la reacción estudiada:





## CONCLUSIONES

- Se estudió la reacción de formación de 1,3-Dioxolanos a partir de la interacción de un compuesto carbonílico y un epóxido, promovida por una superficie bentonítica.
- Se encontró que la reacción es de orden 1 para el ÓXIDO de ETILENO y de orden 1 para la ACETONA.
- Se determinó que los sitios activos son preferentemente los sitios ácidos de Lewis en la superficie interlaminar del mineral.
- Se observó también un factor estérico tanto en el epóxido como en el compuesto carbonílico, lo cual refuerza el criterio de "activación interlaminar".
- Se dan los valores encontrados para la energía de activación y la entropía en el estado de transición del proceso.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Searle, A.B. and Grimshaw, R.W.  
The Chemistry and Physics of Clays and others  
Ceramic Materials.  
pag. 143-151  
3<sup>rd</sup> Edition  
Interscience Publishers, Inc.  
New York (1959)
- 2.- Grimshaw, R.W.  
The Chemistry and Physics of Clays and allied  
Ceramic Materials.  
pag. 140-148  
4<sup>th</sup> Edition  
Wiley-Interscience.  
New York (1971).
- 3.- Laszlo, P.  
"Chemical Reactions on Clays".  
*Science* 235 ,1473-7 (1987).
- 4.- Hosomi, A. and Sakurai, H.  
*Tet. Lett.*, 1975 (1976).
- 5.- Déleris, G., Dunoqués, J. and Calas, R.  
*ibid* 2249 (1976).
- 6.- Hosomi, A., Shirahata, A. et al  
*ibid* 3043 (1978).
- 7.- Mukaiyama, T. et al.  
*Chem. Lett.* ,977 (1985).
- 8.- Kawai, M., Onaka, M. and Izumi, Y.  
"Solid Acid-Catalized Allylation of Cetal and  
Carbonyl Compounds with Allylic Silanes".  
*Chem. Lett.*, 381-4 (1986)

- 9.- Fishman, D., Klug, J.T. and Shni, A.  
"α,β-Unsaturated Aldehydes; Montmorillonite Clay K-10, An Effective Catalyst for the Preparation of Unsaturated Aldehydes via Condensation of Acetales with Vinyl Ethers".  
*Synthesis* 1981, 137-8 (1981).
- 10.- Ballantine, J.A., Jones, W. et al.  
"The Influence of Interlayer Water On Clay Catalyst. Interlamellar Conversion of 2-Methyl-Propene".  
*Chem. Lett.* 1985, 763-6 (1985).
- 11.- Ballantine, J.A., Davies, M. et al.  
"Chemicals Conversions Using Sheet Silicates: Facile Ester Synthesis by Direct Addition of Acids to Alkenes".  
*J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1981, 8-9 (1981).
- 12.- Sieskind, O. and Albrecht, P.  
"Efficient Synthesis of Rearranged Cholest-13(17)-enes Catalysed by Montmorillonite-Clay".  
*Tet. Lett.* 26 [17] 2135-6 (1985).
- 13.- Laszlo, P. and Luchetti, J.  
"Catalysis of the Diels-Alder Reactions in the Presence of Clays".  
*Tet. Lett.* 25 [15] 1567-70 (1984).
- 14.- Laszlo, P. and Luchetti, J.  
"Easy Formation of the Diels-Alder Cycloadducts between Furans and α,β-Unsaturated Aldehydes and Ketones at Normal Pressure".  
*Tet. Lett.* 25 [39] 4387-4388 (1984).
- 15.- Chalais, S., Laszlo, P. and Mathy, A.  
"Catalysis of the cyclohexadienone-Phenol Rearrangement by a Lewis-Acidic Clay System".  
*Tet. Lett.* 27 [23] 2627-30 (1986).

- 16.- Morrison, R.T. and Boyd, R.N.  
Organic Chemistry  
pag. 757-759  
4<sup>th</sup> Edition  
Allyn and Bacon, Inc.  
Boston (1983).
- 17.- Stretwieser, A. and Heathcock, C.H.  
Introduction to Organic Chemistry.  
Chap. 15 "Aldehydes and Ketones"  
pag. 372-376  
Macmillan Publishing, Co., Inc.  
New York (1976).
- 18.- Rakhmankulov, I.L., Rakhmankulov, D.L. (\*)  
et al.  
"4-(Chloromethyl)-1,3-Dioxolanes" (Uf a  
Petroleum Institute) USSR, Sui, 065,414  
(Cl. C07D317/16) 07 Jan 1984.
- 19.- Rakhmankulov, D.L. and Kantar, E.A. (\*)  
"Preparation of Chlorine Containing Cyclic  
Acetals from  $\alpha$  and  $\beta$  epoxides".  
Zh. Fiz. Khim. 53 [9] 2154 (198 )
- 20.- Nurieva, R.K.H., Kantar, E.A. et al. (\*)  
"Synthesis and Conformation of Chloromethyl  
Substituted 1,3-Dioxolanes".  
Issled. Ob. Khim. Vysokond Soedin, Nafkhim.  
17-8 (1977).
- 21.- Kurata, T. et al. (\*)  
"Preparation of Phenylacetaldehyde and  
1,3-dioxolane from Styrene Oxide with Mineral  
Acid-Treated Activated Carbon Catalyst".  
Yucagaku 36 [6] 436-40 (1987).
- 22.- Takeda, T., Yasuhara, S. and Watanabe, S. (\*)  
"Synthesis of 1,3-Dioxolanes Catalyzed by  
Aluminium Chloride".  
Nippon Kagaku Kaishi. [3] 466-8 (1981).

- 23.- Piasecki, A. (\*)  
"Acetals and Ethers XVIII. Reaction Products of 2-Propenal and 2-Butenal with a Mixture of n-Aliphatic Alcohol and Ethylene Glycol".  
*J. Prakt. Chem.* 329 [4] 579-86 (1987).
- 24.- Kerimov, A. Kh. et al. (\*)  
"Synthesis and Properties of Cyclic Acetals of Chloral".  
*Zh. Org. Khim.* 23 [6] 1194-8 (1987).
- 25.- Hamaguchi, S. et al. (\*)  
"Process for the preparation of optically active 2,2-Dimethyl-4-Halomethyl-1,3-dioxolane as Intermediates for Drugs and Agrochemicals".  
(Kamegafuchi Chemical Industry Co., Ltd.) Jpn. Kokai Tokkio Koho, JP 63 51,382 [88 51,382] (C1 C07D317/16) 04 mar 1988.
- 26.- Ruiz-Hitzky, E. and Casal, B.  
"Epoxide Rearrangements on Mineral and Silica-Alumina Surfaces".  
*Journal of Catalysis* 92, 291-295 (1985).
- 27.- Laidler, K.J.  
Chemical Kinetics.  
McGraw-Hill Book Co., Inc.  
New York (1950).
- 28.- Glasstone, S., Laidler, K.J. and Eyring, H.  
The Theory of Rate Processes.  
McGraw-Hill Book Co., Inc.  
New York (1941).
- 29.- Salmón, M., Penierés, G. et al  
"The action of Bentonitic Earth on Natural Product Epoxides."  
*J. Heterocyclic Chem.* 18, 1475 (1981).
- 30.- Salmón, M., Miranda, R. and Angeles, E.  
"Oxidative Cleavage of Aldo and Keto Oximes with Chromyl Chloride Adsorbed on Silica and Bentonite Earth."  
*Synth. Commun.* 17 [14] 1827-32 (1986).
- 31.- Alvarez, C., Cano, A.C., et al  
"Carbonyl Compounds Regeneration with a Mexican Bentonite."  
*Synth. Commun.* 17 [3] 279-82 (1987)

- 32.- Alvarez,C., Cano,A.C., et al  
"Carbonyl Compounds Regeneration with a  
Mexican Bentonite, II."  
*Synth. Commun.* 18 [16 & 17] 2051-3 (1988).
- 33.- Miranda,R., Cervantes,H. and Joseph-Nathan,P.  
"Preparation of Dithiolanes by Bentonitic  
Earth Catalysis."  
*Synth. Commun.* 20 [1] 153-7 (1990).

De las referencias marcadas (\*) se tiene solamente el resumen de Chemical Abstracts, por razones del idioma o por la dificultad de conseguir la revista.