

3  
20

# Universidad Nacional Autónoma de México

---

---



Facultad de Estudios Superiores  
CUAUTITLAN



## NUEVA ALTERNATIVA PARA LA OBTENCION DE 1,3-OXATIOLANOS MEDIANTE EL EMPLEO DE UN MINERAL NATURAL (ZEOLITA)

### INFORME DE SERVICIO SOCIAL-TITULACION

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A N :  
BEJAR GUTIERREZ BLANCA ISABEL  
CONDE CARRASCO RAUL FERNANDO

Asesor: M. en C. RENE MIRANDA RUVALCABA

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx.

TESIS CON 1994  
FALLA DE ORIGEN



## **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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION FACULTAR  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES U. N. A. M.

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de  
Exámenes Profesionales

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

DR. JAIME KELLER TORRES  
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN  
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el trabajo Reporte de Servicio Social Titulación:

Nueva alternativa para la obtención de 1,3-oxatiazanos mediante el empleo de un mineral natural (zeolita).

que presenta la pasante: Blanca Isabel Béjar Gutiérrez  
con número de cuenta: 8955672-0 para obtener el TITULO de:  
Ingeniera Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 26 de septiembre de 1994

PRESIDENTE	M. en C. René Miranda Ruvalcaba	_____
VOCAL	M. en C. Enrique R. Angeles Anguiano	_____
SECRETARIO	M. en C. Luis Cedeño Caero	_____
1er. SUPLENTE	M. en C. Ricardo P. Hernández García	_____
2do. SUPLENTE	Q. Yolanda Marina Vargas Rodríguez	_____



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



DR. JAIME KELLER TORRES  
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN  
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el trabajo Reporte de Servicio Social Titulación:

Nueva alternativa para la obtencion de 1,3-oxatiolanos mediante el empleo de un mineral natural (zeolita)

que presenta el pasante: Raul Fernando Conde Carrasco  
con número de cuenta: 8406417-6 para obtener el TITULO de:  
Ingeniero Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"  
Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 26 de septiembre de 1994

PRESIDENTE	M.en C. Rene Miranda Ruvalcaba	_____
VOCAL	M.en C. Enrique R. Angeles Anguiano	_____ <i>[Firma]</i>
SECRETARIO	M.en C. Luis Cedeño Caero	_____ <i>[Firma]</i>
1er. SUPLENTE	M.en C. Ricardo P. Hernandez García	_____ <i>[Firma]</i>
2do. SUPLENTE	Q. Yolanda Marina Vargas Rodriguez	_____ <i>[Firma]</i>

*Cogito, ergo sum*

René Descartes

A mis padres:

Por el impulso que me brindaron en todo lo que emprendí; por su gran comprensión, respeto y confianza, por todo aquello que las palabras no logran descifrar.

A Nina y Memo de quienes siempre he recibido apoyo, comprensión, respeto y cariño. Gracias mis queridos amigos.

A Juan Pablo, Virna, Carlo, Memo, Claudia y Bárbara:

Por todos los momentos que hemos compartido, porque son una fuente inagotable de estímulos, por la amistad que me han brindado.

A Sandra, Raúl, Angélica, Enrique y Everardo:

Por ser grandes compañeros y excelentes amigos.

Blanca

A mi madre Silvia Carrasco Q.

A mi hermana Silvia E. Conde C.

A la memoria de mi padre Raúl H. Conde C.

por su apoyo y motivación para alcanzar  
mi objetivo de superación.

A la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán

Al Centro de Investigación en Polímeros A.C.

por brindarme la oportunidad de preparación  
y desarrollo profesional.

A los Drs. Juan Manuel Aceves, Armando Cabrera y Manuel Salmón, así como al Mtro. Marco Antonio Leyva por su valiosa colaboración.

A los sinodales asignados por sus acertados comentarios.

A cada una de las personas de la Sección de Química Orgánica por el apoyo brindado, con un reconocimiento especial a José Guadalupe.

En especial al Dr. René Miranda por su paciencia e inteligencia para dirigir este trabajo.

A nuestros profesores con admiración y respeto.

Blanca y Raúl

## INDICE

	PAG.
INTRODUCCION.....	3
1. ZEOLITAS	
1.1 Generalidades.....	5
1.2 Estructura.....	5
1.3 Clasificación.....	8
1.4 Aplicaciones.....	10
2. 1,3-OXATIOLANOS	
2.1 Generalidades.....	11
2.2 Aplicaciones.....	11
2.3 Métodos de Obtención.....	13
3. CROMATOGRAFIA DE GASES ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASAS (CG-EM)	
3.1 Relevancia de la Espectrometría de Masas.....	17
3.2 Usos de la Espectrometría de Masas.....	17
3.3 Origen de la Espectrometría de Masas.....	17
3.4 El Espectrómetro de Masas.....	18
3.5 Características de un Espectro de Masas.....	20
3.6 Introducción de la Muestra en el Espectrómetro de Masas...	21
3.7 Técnicas de Ionización	
3.7.1 Ionización por Impacto Electrónico.....	21
3.7.2 Ionización Química.....	22
3.7.3 Ionización por Desorción.....	23
3.8 Cromatografía de Gases Acoplada a Espectrometría de Masas.	23
4. ESTUDIOS PREVIOS EN ESPECTROMETRIA DE MASAS.....	25
5. OBJETIVOS.....	28
6. METODOLOGIA	
6.1 Revisión Bibliográfica.....	29
6.2 Parte Experimental.....	29



6.3 Caracterización de la Mordenita.....	31
6.4 Método General de Síntesis y Purificación de 1,3-Oxatiolanos	34
6.5 Dependencia de la Reacción.....	34
6.5.1 Respecto a la Cantidad de Catalizador.....	35
6.5.2 Respecto al Tiempo.....	35
6.5.3 Respecto a la Cantidad de Inhibidor.....	35
7. RESULTADOS Y DISCUSION	
7.1 Eficiencia de la Mordenita Como Catalizador en la Obtención de 1,3-Oxatiolanos.....	36
7.2 Identificación de los productos	
7.2.1 Por RMN $H^1$ .....	37
7.2.2 Por Espectrometría de Masas. Propuesta de un Patrón de Fragmentación Típico.....	39
7.3 Dependencias	
7.3.1 Cantidad de Mordenita.....	42
7.3.2 Tiempo.....	42
7.3.3 Cantidad de Inhibidor.....	42
8. CONCLUSIONES.....	46
9. SUGERENCIAS.....	47
10. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS Y HEMEROGRAFICAS.....	48
11. APENDICE.....	52

## INTRODUCCION

Desde hace algunos años, se han venido usando con buenos resultados arcillas naturales en una amplia gama de reacciones orgánicas como catalizadores o soportes de diversos reactivos; tal es el caso de las bentonitas y las zeolitas. De esta manera, los logros obtenidos con el empleo de dichos minerales, son un buen indicativo de que diferentes transformaciones químicas, generalmente proceden con buenos rendimientos, bajo condiciones suaves y tiempos cortos de reacción, además de implicar una simplificación en el trabajo experimental. Por lo anterior se les ha encontrado diversas aplicaciones en la industria.

Asimismo durante 15 años se ha venido trabajando en la Sección de Química Orgánica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-UNAM, en el campo potencial de investigación que provee un mineral bentonítico de origen nacional; éste ha presentado propiedades de reactivo, catalizador y/o soporte de reactivos inorgánicos. Dentro de los logros obtenidos a través de este tiempo destacan varias ponencias en Congresos Nacionales e Internacionales, dirección de Tesis de Licenciatura y Maestría, así como múltiples publicaciones en revistas de divulgación científica internacional.

Con estos antecedentes, en este trabajo de Servicio Social-Titulación, se investigó la factibilidad de uso de la mordenita, una zeolita natural, como un nuevo catalizador en la síntesis de 1,3-oxatíolanos, estableciéndose así una alternativa diferente, para la obtención de estas especies químicas de relevante actividad biológica; al respecto, se sustituyen principalmente los ácidos de Lewis comunes ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{BF}_3$  y  $\text{ZnCl}_2$ ), que suelen ser de importación y por ende de elevado costo, por un mineral de origen nacional como la mordenita, ver tabla 1.

A efecto de realizar el estudio de la sustitución de los ácidos de Lewis, se utilizaron variados sustratos carbonílicos en presencia de 2-mercaptoetanol como agente nucleofílico y benceno anhidro como disolvente (figura 1). Finalmente, como complemento, se efectuaron una serie de pruebas para determinar la dependencia de la reacción con respecto a la cantidad de catalizador, tiempo, y cantidad de inhibidor.

tabla 1. Precios de ácidos de Lewis comunes y mordenita

Catalizador Acido	US\$/Kg
$AlCl_3$	20.50 <sup>a</sup>
$SnCl_2$	85.90 <sup>a</sup>
$BF_3Et_2O$	72.40 <sup>a</sup>
$ZnCl_2$	70.30 <sup>a</sup>
Mordenita	0.80 <sup>b</sup>

a) Precios obtenidos del Catálogo Sigma 1994

b) Precio obtenido de la UAM-Azcapotzalco

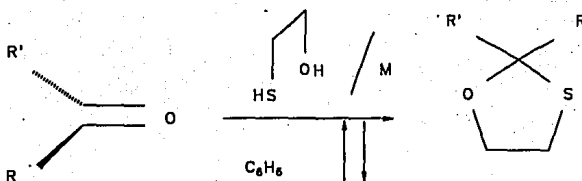


figura 1. Reacción de obtención de 1,3-oxatíolanos.

## 1. ZEOLITAS

En este capítulo se presentan las características generales, estructura, clasificación y aplicaciones de las zeolitas.

### 1.1 Generalidades

En 1756, el Barón Axel F. Cronstedt, un mineralogo sueco hizo la sorprendente observación de que ciertos minerales, cuando eran suficientemente calentados, burbujean como si estuvieran hirviendo. El llamó a estas sustancias zeolitas; dicho nombre se deriva de dos palabras griegas (*zein* y *lithos*) que quieren decir "piedra hirviente". Desde entonces, aproximadamente 40 zeolitas minerales han sido descubiertas.<sup>1</sup> A mediados de la década de los 60's, los geles de aluminosilicato fueron reemplazados en su mayor parte por las zeolitas.<sup>2</sup>

Generalmente las zeolitas se depositan en las cavidades de ciertas rocas ígneas; ejemplos de ellas son: analcima, chabacita, heulandita, natrolita, estilbita y thomsonita. México cuenta con yacimientos minerales ricos en zeolita, localizados principalmente en los estados de Oaxaca, Michoacán, Sonora<sup>3</sup>, Tamaulipas y Guerrero.<sup>4</sup>

### 1.2 Estructura

Las zeolitas son minerales cuya estructura presenta cavidades ocupadas por iones y moléculas de agua con gran libertad de movimiento, que permiten el intercambio iónico y la deshidratación reversible<sup>5</sup> (figura 2). Estas arcillas están formadas por cristales altamente porosos entrelazados mediante diminutos canales cuyo diámetro varía desde 3 hasta 8 Å.

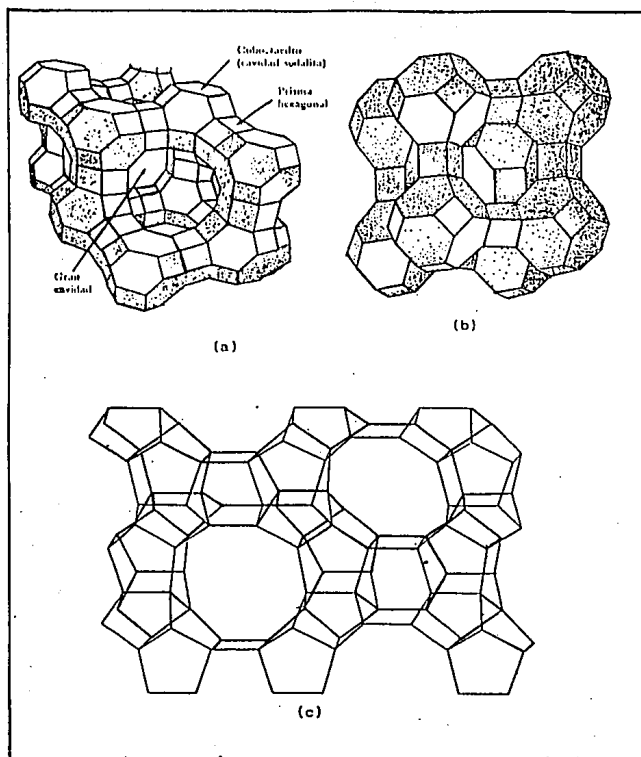


figura 2. Estructura cristalina de las zeolitas. (a) faujasita, (b) zeolita A y (c) ZSM-5.

Dependiendo de la estructura química de la zeolita, un 50% de su volumen puede estar compuesto de poros. Esencialmente todos los átomos que constituyen su estructura permiten a cualquier molécula suficientemente pequeña ingresar a la red interna de canales. En otras palabras, la mayoría de los átomos en una zeolita son átomos superficiales. De tal manera que si una cucharada sopera de catalizador zeolítico ácido se esparciera hasta el grosor de una molécula, éste podría ocupar un área tan grande como el de un campo de beisbol.

La gran área superficial y los numerosos sitios activos de las zeolitas hacen de ellas catalizadores muy efectivos; en consecuencia, los poros y cavidades de los catalizadores sólidos constituyen la base para la síntesis de muchos compuestos orgánicos. Dentro de sus vías y cámaras internas, estos agentes aceleran las reacciones que ocurrirían a velocidades mucho más bajas en su ausencia.

Aunque es extremadamente difícil determinar el número y naturaleza de los sitios activos en muchos otros tipos de catalizadores sólidos, dichas determinaciones son fácilmente realizadas para las zeolitas. Se sabe que algunas de ellas, por ejemplo, tienen diez trillones de sitios activos por gramo de catalizador.<sup>6</sup>

Una zeolita dada se distingue de otras zeolitas por las diferencias estructurales en su celda unitaria: el grupo más pequeño de átomos que juntos exhiben todas las propiedades físicas y químicas de un cristal. La estructura de cada celda unitaria de zeolita se construye de bloques tetrahédricos cuyo arreglo es variable. Los átomos de oxígeno establecen los cuatro vértices de cada tetrahedro. Estos átomos están estrechamente unidos a átomos de silicio o aluminio. Los oxígenos de los vértices son compartidos por dos tetrahedros de modo que cada átomo de silicio o aluminio dentro de la celda tetrahédrica está unido a sus cuatro átomos vecinos mediante un oxígeno entrelazante<sup>7</sup> (figura 3).

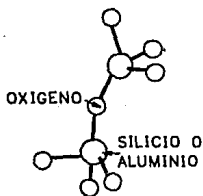


figura 3. Estructura de la celda unitaria de la zeolita.

### 1.3 Clasificación

Dado que las primeras zeolitas que se conocieron fueron de origen natural, éstas se clasificaron inicialmente por su apariencia externa; actualmente se clasifican por sus características estructurales y propiedades fisicoquímicas. Por otra parte, las zeolitas sintéticas se suelen designar con una letra o un grupo de letras que le son asignadas por el investigador.

La clasificación más reciente de las zeolitas (naturales y sintéticas) está integrada por nueve grupos, los cuales se presentan en la tabla 2.<sup>6</sup>

tabla 2. Clasificación de algunas zeolitas.

Grupo	Fórmula	Vol. de Poro (cc agua/cc cristal)
<i>Grupo de las analcimas</i>		
Analcimas	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{95})16\text{H}_2\text{O}$	0.18
Wairakita	$\text{Ca}_8(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96})16\text{H}_2\text{O}$	0.18
Leucita	$\text{K}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{95})$	0.00
<i>Grupo de las natrolitas</i>		
Natrolita	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80})16\text{H}_2\text{O}$	0.21
Edingtonita	$\text{Ba}_2(\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20})6\text{H}_2\text{O}$	0.35
Thomsonita	$\text{Na}_4\text{Ca}_3(\text{Al}_{20}\text{Si}_{20}\text{O}_{80})24\text{H}_2\text{O}$	0.32
<i>Grupo de las filipsitas</i>		
Filipsita	$(\text{K}, \text{Na})_5(\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32})10\text{H}_2\text{O}$	0.30
Garronita	$\text{NaCa}_{2.5}(\text{Al}_5\text{Si}_{10}\text{O}_{32})14\text{H}_2\text{O}$	0.41
Gismondina	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32})16\text{H}_2\text{O}$	0.47
<i>Grupo de las heulanditas</i>		
Heulandita	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{23}\text{O}_{72})24\text{H}_2\text{O}$	0.35
Clinoptilolita	$\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72})24\text{H}_2\text{O}$	0.34
Estilbita	$\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72})32\text{H}_2\text{O}$	0.38
<i>Grupo de las mordenitas</i>		
Mordenita	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96})24\text{H}_2\text{O}$	0.26
Ferrierita	$\text{Na}_{1.5}\text{Mg}_2(\text{Al}_{5.5}\text{Si}_{30.5}\text{O}_{72})18\text{H}_2\text{O}$	0.24
Epistilbita	$\text{Ca}_3(\text{Al}_6\text{Si}_{18}\text{O}_{48})16\text{H}_2\text{O}$	0.34
<i>Grupo de las chabasitas</i>		
Chabasita	$\text{Ca}_2(\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24})13\text{H}_2\text{O}$	0.48
Erionita	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}, \text{K})_{4.5}(\text{Al}_{27}\text{Si}_{72}\text{O}_{192})27\text{H}_2\text{O}$	0.36
Zeolita L	$\text{K}_6\text{Na}_3(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72})21\text{H}_2\text{O}$	0.28
<i>Grupo de las faujasitas</i>		
Faujasitas (X, Y)	$\text{Na}_{12}\text{Ca}_{12}\text{Mg}_{11}(\text{Al}_{59}\text{Si}_{133}\text{O}_{364})26\text{H}_2\text{O}$	0.53
Zeolita A	$\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48})27\text{H}_2\text{O}$	0.47
Zeolita ZK-5	$\text{Na}_{30}(\text{Al}_{30}\text{Si}_{66}\text{O}_{192})98\text{H}_2\text{O}$	0.45
<i>Grupo de las laumontitas</i>		
Laumontita	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48})16\text{H}_2\text{O}$	0.35
Yugawaralita	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{20}\text{O}_{56})16\text{H}_2\text{O}$	0.30
<i>Grupo de las pentasil</i>		
Zeolita ZSM-5	$\text{Na}_n(\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192})16\text{H}_2\text{O}$	0.32



#### 1.4 Aplicaciones

Las zeolitas se han empleado como catalizadores para la síntesis, a nivel laboratorio, de una amplia gama de compuestos orgánicos, obteniéndose, en algunos casos, mayores rendimientos, así como menores tiempos de reacción. Por lo anterior, se ha difundido su aplicación en múltiples procesos industriales.

Desde los inicios del siglo XX, las inusuales propiedades aplicativas de las zeolitas han estimulado a los químicos a sintetizar dichos cristales. Muchos tuvieron éxito, creando estructuras no encontradas en la naturaleza, que incluyen diversos grupos de compuestos tales como productos orgánicos sulfonados o resinas básicas. Las zeolitas artificiales se hacen de diversas formas, variando desde gelatinosas hasta porosas y arenosas.

Dado que el empleo de estos minerales es amplio y diverso, por simplificación, en la tabla 3 proporcionamos un resumen de las aplicaciones más relevantes.

tabla 3. Diferentes usos y aplicaciones de las zeolitas.

USOS	REFERENCIA
-Como catalizador en procesos de conversión de metanol a gasolina, alquilación de compuestos orgánicos, y desproporciónación de aromáticos.	9
-Como tamiz molecular en la fabricación de adsorbentes.	10
-En el secado de gases por su capacidad de retención de agua en su red cristalina.	11
-En la extracción de cationes radiactivos del cuerpo humano y de corrientes de instalaciones nucleares.	12
-Para la retención de CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> S en la purificación de gases.	13
-En la extracción de nitrógeno amoniacal de efluentes avícolas.	14
-En el mejoramiento de suelos.	15
-En la producción de elastómeros para mejorar su resistencia a la tensión.	16
-En la producción de cementos.	17
-En la fabricación de pilas.	18
-Para el ablandamiento de agua.	19

## 2. 1,3-OXATIOLANOS

A continuación se muestra la estructura, aplicaciones y algunos métodos de obtención de los 1,3-oxatiolanos.

### 2.1 Generalidades

Los 1,3-oxatiolanos son compuestos heterocíclicos de cinco miembros que contienen en el anillo un átomo de oxígeno y otro de azufre en posición relativa 1,3 (figura 4). El nombre sistemático oxatiolano proviene de dos prefijos, *oxa* y *tia*, que indican la presencia del oxígeno y del azufre respectivamente, así como del sufijo *olano* que indica el anillo de cinco miembros saturado.<sup>20</sup>

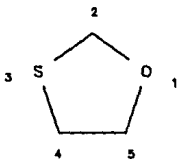


figura 4. Estructura del 1,3-oxatiolano

### 2.2 Aplicaciones

Los 1,3-oxatiolanos tienen una relevante actividad biológica por lo que son ampliamente usados en la industria farmacéutica, en la industria alimentaria como saborizantes; en la industria química son útiles en la síntesis de compuestos orgánicos, entre los que destacan diversos tipos de plaguicidas. En la tabla 4 se resumen sus principales aplicaciones.

tabla 4. Principales usos y aplicaciones de los 1,3-oxatiolanos

USOS	REFERENCIA
-Inhibición de <i>E. Coli</i>	21
-Actividad fungicida	22-29
-Actividad fitocida	23
-Actividad herbicida	23,28
-Actividad anti-HIV	30
-Bactericida	24-31
-Agentes antihistamínicos	31
-Síntesis orgánica de ciclopentano	32
-Síntesis orgánica de ácido sulfénico	33
-Síntesis de oxatiinas	34-36
-Antagonistas muscarínicos competitivos	37-40
-Síntesis de ditiolanos	41
-Telomerización de radicales de etileno	42
-Insecticidas	26,43
-Actividad acaricida	43

tabla 4 (Continuación)

USOS	REFERENCIA
-Actividad nematocida	43
-Actividad miticida	44
-Síntesis de tiranos	45
-Útiles en perfumes	46
-Inhibidores del crecimiento de la cebada	47
-Solvente, aceite condensante y aislante, sustituto de la sangre	48
-Colectores de mineral de sulfuro de metal en flotación de espuma	49
-Síntesis de $\alpha$ -carbaldcoxienotioles	50
-Síntesis de derivados de alquilo ( $C_{3-6}$ ) usados como agentes para flotación de carbón	51
-Actividad colinérgica en jejunum de rata	52
-Extracción de plata	53
-Incrementa aroma y/o sabor de alimentos	54-59
-Síntesis del antibiótico griseoviridin	60
-Agentes antihipertensivos	61

### 2.3 Métodos de Obtención

De una exhaustiva revisión bibliográfica y hemerográfica encontramos que existen reportados en la literatura un gran número de métodos de obtención de este tipo de compuestos orgánicos; al respecto, en la tabla 5 se esquematizan algunos de los métodos más comúnmente empleados.

tabla 5 Algunos métodos de obtención de 1,3-oxatolanas.

REACTIVOS	CATALIZADOR	RENDIMIENTO %	REF.
RCH: (SH)CO <sub>2</sub> H Cl <sub>3</sub> CCN		75-80	21
RC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (X-CHO)OCHR'CO <sub>2</sub> R <sup>2</sup> HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH	ZnCl <sub>2</sub> y H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	43-93	22
RCHO; ClCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H 1-allyl-3-(antipiril) tiourea		70-91	23
RCHO; HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH	R <sub>3</sub> NH <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>		62
Cetonas Esteroidales HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH	ZnCl <sub>2</sub> -NaSO <sub>4</sub> ó BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O		63
RCOR'; Me <sub>3</sub> SiOCH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> X		86	64
(EtO <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO HSCH <sub>2</sub> CH(SH)CH <sub>2</sub> OH	BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O		65
RC: CCR'R <sup>2</sup> OH CO; S; Et <sub>3</sub> N	CuI	10-96	66
(E)-Me(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COCH: CHCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> H HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH	BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O	98	67
Oxiranos; CS <sub>2</sub>	Et <sub>3</sub> N	56.9	68
(E)-Me(CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> COCH: CHCO <sub>2</sub> Me HSCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH			69

tabla 5 (Continuación)


REACTIVOS	CATALIZADOR	RENDIMIENTO %	REF.
Metiluro de tioformilium $H_2C:S^+CH_2^-$ CsF; Aldehidos ó $\alpha$ -dicetonas ó $\alpha$ -oxoamidas		35-86	70
$RCHCl_2$ ; KOH $HSCH_2CH_2OH$		20-28	71
Dietoxi(ciclohexil)tio metano; $HSCH_2CH_2OH$	KU-2 sulfonado		72
$CH_3CHSHCOCH_3$ $HSCH_2CH_2OH$	$H^+$		56
Tilrano; $\phi CHO$	$H^+$	40	73
$HOCH_2CH_2S$ 	HCl	81	74
$AcCH_2CONH\phi$ $HSCH_2CH_2OH$	$p-MeC_6H_4SO_3H$	90.2	75
1,2-epoxi-3-(9-carbazo- lil)propano; tiourea ó KSCN ó tioepiclorhidrin $CS_2$			76
$NCCS_2Na$ ; $RR'CO$		20-95	77
$HSCH_2CH_2OH$ ; $MeCOCH_2CONHP$	$p-MeC_6H_4SO_3H$	98.6	78

tabla 5 (Continuación)

REACTIVOS	CATALIZADOR	RENDIMIENTO %	REF.
HSCHRCO <sub>2</sub> H; R'C(OR <sup>2</sup> )		92.5-94	79
Ciclohidratación de aldehydos con α-hidroxi- y ácidos α-mercaptocarbo- nilicos	BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O		80
φCHO HSCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH			81
α-mercaptoácidos con orto ésteres			82
HSCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH CO; O; Ni(CO) <sub>4</sub>			83
4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> COMe HSCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> Cl)OH	BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O	43	84
MeS(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHO; HSCHMeCHMeOH			85
ácidos α-mercaptocarbo- xilicos; MeCCHO			86
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C:CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ; HSCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	Et <sub>3</sub> N	91	87
φNCS; HOCH <sub>2</sub> C:C:CCH <sub>2</sub> OH	Et <sub>3</sub> N	20	88
Me(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> H HSCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O		89

### 3. CROMATOGRAFIA DE GASES ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASAS (CG-EM).

En seguida se presenta la relevancia, usos, origen, características y técnicas de la Espectrometría de Masas.

#### 3.1 Relevancia de la Espectrometría de Masas

La espectrometría de masas es una técnica analítica, preferentemente de especies orgánicas, usada para identificar compuestos desconocidos, cuantificar materiales conocidos, así como para ayudar a elucidar estructuras; esto puede ser efectuado con cantidades muy pequeñas (ca. pg) y actualmente con equipos muy simples en su manejo.<sup>90</sup>

#### 3.2 Usos de la Espectrometría de Masas

Identificación de estructuras de biomoléculas tales como carbohidratos, ácidos nucleicos y esteroides.

Determinación de fármacos en el cuerpo.

Ejecución de análisis forenses, tales como confirmación y cuantificación de drogas.

Análisis de contaminantes en el medio ambiente.

Identificación y cuantificación de componentes de mezclas orgánicas complejas.

Análisis inorgánicos multielementales ultrasensibles.

#### 3.3 Origen de la Espectrometría de Masas

La Espectroscopía de Masas tiene sus orígenes en el tubo de vacío de J. J. Thomson, que demostró la existencia de electrones y "rayos positivos" a principios de este siglo.<sup>91</sup>



El físico J. J. Thomson observó que la nueva técnica podía ser usada con éxito por químicos para el análisis de sustancias, lo cual manifestó en su libro "Rayos de Electricidad Positiva y sus Aplicaciones al Análisis Químico". A pesar de esta observación, la aplicación primaria de la espectrometría de masas residió en los físicos por espacio de casi 30 años. Fue usada para descubrir un gran número de isótopos así como para medir sus masas exactas. Estas medidas dieron lugar a la creación de desarrollos posteriores en diversos campos abarcando desde la geocronología a la investigación bioquímica.

Aunque los principios de la espectrometría de masas son ampliamente aplicados, los ejemplos en este ensayo, están preferentemente orientados a las moléculas orgánicas, que son las más analizadas por esta técnica.<sup>92</sup>

#### 3.4 El Espectrómetro de masas.

El instrumento (figura 5) actual varía en tamaño, desde una caja pequeña como un horno de microondas casero, a grandes instrumentos de investigación que ocupan un laboratorio entero.

La muestra (sólida, líquida o gaseosa) es introducida en una cámara de vacío y enseguida ionizada en una fuente de ionización mediante el bombardeo de las moléculas en estado gaseoso con un haz de electrones. En la técnica de ionización por impacto electrónico (IE), una mezcla de iones positivos, negativos y especies neutras es generada bombardeando a la molécula gaseosa con electrones usando un potencial de 70 eV. Los iones son separados por analizadores ( $\hat{B}$  y/o  $\hat{E}$ ) de acuerdo a su relación masa-carga ( $m/z$ ); éstos después son manifestados mediante un detector en el cual los iones generan una carga eléctrica que es proporcional al número de iones.<sup>93</sup>

Finalmente estas señales eléctricas son registradas como un espectro de masas.

En resumen, los procesos que ocurren en un espectrómetro de masas (figura 6) son:

- 1) Ionización y fragmentación de la muestra.
- 2) Separación de fragmentos mediante su relación  $m/z$
- 3) Detección de fragmentos (como corriente eléctrica).
- 4) Registro de señales (espectro de masas).

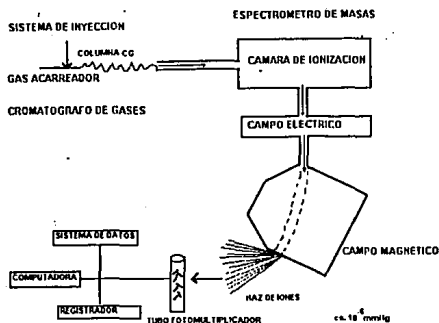


figura 5. Cromatógrafo de gases-espectrómetro de masas

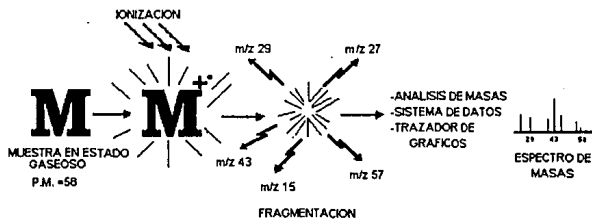


figura 6. Ionización-fragmentación, separación, detección y registro de fragmentos de la acetona en un espectrómetro de masas.

### 3.5 Características de un Espectro de Masas

Un espectro de masas (figura 7) es una gráfica de abundancia relativa de iones vs su relación  $m/z$ . Los iones y sus abundancias relativas permiten en un determinado momento establecer el peso molecular y la estructura del compuesto que está siendo analizado. En el proceso de ionización de la molécula, ésta generalmente origina fragmentos iónicos que aparecen en el espectro donde la relación  $m/z$  corresponde al peso del fragmento. Así, comúnmente el fragmento de mayor valor de  $m/z$  ( $M^+$ , ion molecular) corresponde a la molécula ionizada y en consecuencia al peso molecular de la muestra; al fragmento de mayor abundancia relativa (100%) se le conoce como pico base (pb). Otros fragmentos que frecuentemente suelen aparecer, dependiendo del compuesto, son aquellos que implican la pérdida de un metilo y/o de agua, los cuales se indican como  $[M - 15]^+$  y  $[M - 18]^+$  respectivamente.<sup>94</sup>

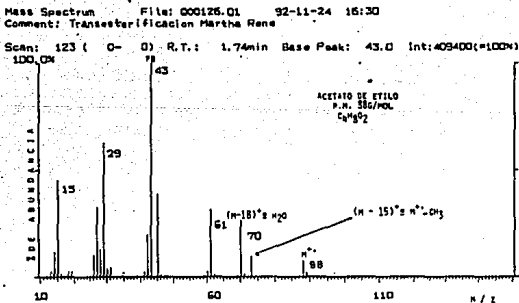


figura 7. Espectro de masas para el acetato de etilo.

### 3.6. Introducción de la Muestra en el Espectrómetro de Masas

Con sólidos puros, la muestra simplemente se coloca en la punta de la sonda que es insertada en la cámara de vacío. La muestra se evapora o sublima, por lo regular aplicando calor; ésta es ionizada y su masa analizada. Los gases y los líquidos pueden ser introducidos a través de dispositivos especialmente diseñados con flujo controlado. En ocasiones especiales, la volatilización y la ionización ocurren al mismo tiempo.<sup>95</sup>

Un compuesto puro genera muchos fragmentos. Una mezcla de compuestos ionizados simultáneamente crea un espectro traslapado.

Para obtener el espectro de masas de cada compuesto en forma pura, la mezcla de compuestos debe ser separada en sus componentes individuales antes de ser analizada. Es así que la cromatografía de gases (CG) es acoplada a la espectrometría de masas a principios de los años sesentas; este acoplamiento permite a los componentes, que ya están en fase vapor, entrar al espectrómetro de masas, de manera que los componentes de la mezcla pueden ser separados y analizados secuencialmente.

Aunque los iones positivos y negativos son generados en la fuente de iones al mismo tiempo, sólo una polaridad es seleccionada, y el espectro de masas registrado consiste de iones ya sean positivos o negativos pero no neutros.<sup>96</sup>

### 3.7 Técnicas de Ionización

#### 3.7.1 Ionización por Impacto Electrónico

Para aquellas moléculas que pueden ser evaporadas, la ionización por impacto electrónico (IE) es a menudo usada para generar iones para análisis de masas.

La ionización mediante bombardeo con electrones acelerados a un potencial de 70 voltios es un proceso "duro" y altamente energético; puede conducir a una fragmentación abundante que deja un pequeño, y a veces ningún indicio, de un ion molecular (figura 8). Cuando hay ausencia de un ion molecular, el peso molecular y la estructura no son determinados fácilmente. Esto ha dado lugar al desarrollo de técnicas de ionización de energía baja o "suave".<sup>97</sup>

En el proceso de ionización por IE, la energía de electrones ionizantes es generalmente más grande que la de los enlaces que mantienen a la molécula unida. De esta manera, cuando los electrones con alta energía interactúan con una molécula, la ionización ocurre, los enlaces se rompen y los fragmentos son formados.

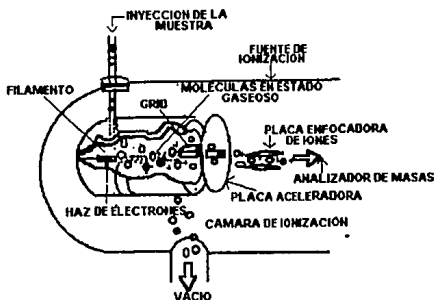


figura 8. Diagrama de ionización por impacto electrónico.

### 3.7.2 Ionización Química

En contraste con la ionización por impacto electrónico, la ionización química (IQ) produce iones por un proceso relativamente suave de transferencia de protones a partir de un gas reactivo ionizado, vg metano. Generalmente resultan moléculas abundantemente protonadas.<sup>98</sup>

### 3.7.3 Ionización por Desorción

Desorción es un término usado por los espectrometristas de masas para describir el proceso mediante el cual una molécula es evaporada de la superficie y ionizada, aunque el mecanismo exacto no es muy bien entendido <sup>98</sup>.

Las técnicas de ionización por desorción son: bombardeo de átomos rápidos (FAB), californio-252, espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS), desorción láser, desorción de campo, "electrospray".

Para las cuatro primeras técnicas enlistadas, las muestras son desorbidas y ionizadas por un proceso que incluye calentamiento de la superficie de la muestra con átomos muy energéticos, fragmentos de fisión, iones o luz. Para la quinta técnica, la desorción de campo, el proceso de ionización es logrado con campos eléctricos muy altos.

### 3.8 Cromatografía de Gases Acoplada a Espectrometría de Masas

La combinación más común de acoplamiento de cromatografía a espectrometría de masas es un cromatógrafo de gases con un espectrómetro de masas, CG/EM. Para todas las combinaciones cromatógrafo/espectrómetro de masas, la información consiste en una serie de espectros de masas que son adquiridos secuencialmente.

Para generar esta información, el espectrómetro de masas busca el intervalo másico (vg 30-500 unidades másicas) durante la corrida cromatográfica. Si la búsqueda es tomada cada segundo y la corrida dura 30 minutos, se pueden registrar 1800 espectros <sup>99</sup>.

Esta información puede ser mostrada de tres maneras: primero, se puede desplegar cualquiera de las series de espectros; segundo, las abundancias de los iones en cada espectro son sumadas, y su suma es graficada secuencialmente para dar un cromatograma total iónico (CTI),

cuya apariencia es similar a la salida de un detector cromatográfico convencional. Cada pico en el CTI representa un compuesto eluido, el cual puede ser identificado por interpretación del espectro de masas de cada pico. Finalmente, se puede mostrar la abundancia de una relación  $m/z$  sencilla sobre el curso de una corrida cromatográfica para producir un perfil real del ion seleccionado o cromatograma de masas.<sup>100</sup>

Entonces, para una sola corrida cromatográfica, es factible obtener un CTI y un perfil real del ion seleccionado de masas de interés, en adición a cada espectro de masas. Esta técnica se usa para escoger componentes de interés de una mezcla compleja sin tener que examinar cada espectro de masas individual.

#### 4. ESTUDIOS PREVIOS EN ESPECTROMETRIA DE MASAS PARA ESPECIES ANALOGAS A LAS ESTUDIADAS EN EL PRESENTE TRABAJO DE SERVICIO SOCIAL-TITULACION

##### *Resumen de los Estudios Previos en Espectrometria de Masas*

A efecto de validar el estudio de masas de los 1,3-oxatolanos obtenidos en la parte experimental de este reporte de Servicio Social-Titulación, y como resultado de la previa revisión bibliográfica efectuada, a continuación se presentan la serie de resúmenes alusivos a los estudios formales, que sobre espectrometría de masas relacionados con las entidades químicas, objetivo del presente trabajo, se encuentran reportados.

1.- Gerhard V. Mutzenbecher,<sup>101</sup> et al, estudiaron los espectros de masas de una variedad de etilentiocetales y etilencetales de tipo esteroideal. Los resultados indican que estos grupos funcionales dirigen fuertemente la fragmentación de manera predecible. El curso mecanístico fue elucidado por marcado isotópico con deuterio.

2.- Marcel Fétizon<sup>102</sup> y cols., realizaron un estudio de los espectros de masas de 1,3-dioxolanos de diversas cetonas alifáticas; la interpretación da resultados precisos sobre la posición del grupo carbonilo y su ambiente.

3.- Catherine Fenselau<sup>103</sup> y otros, compararon los espectros de masas del 3-etilendioxical, hemitioacetal y derivados ditioacetales del colestano y de la colestano-4-ona. Se encontró que el hemitioacetal es un derivado poco adecuado para la caracterización de 3-cetoesteroides porque su fragmentación genera iones semejantes al compuesto 3-cetona ionizado. Además, se observó que el 3-ditioacetal experimenta fragmentación primaria en el anillo del ditiolano. La introducción del grupo carbonilo en C-4 cambia muy poco la fragmentación del dioxical, pero altera en gran medida los patrones de los compuestos que contienen azufre. La modificación de la configuración en C-5 de los derivados de colestano-4-ona, esencialmente no tiene efecto en el patrón de fragmentación.



4.- Daniel J. Pasto,<sup>104</sup> registró los patrones de fragmentación de los espectros de masas del 1,3-oxatolano y 1,3-oxatolanos sustituidos en 2, 4 y 5 (figura 9). Los distintos fragmentos fueron primordialmente identificados por espectrometría de masas de alta resolución. De las cinco posibles maneras de ruptura del anillo para producir fragmentos de dos y tres átomos, sólo dos de ellas fueron realmente observadas. El patrón de fragmentación del anillo del 1,3-oxatolano difiere del propuesto para el 1,3-dioxolano.

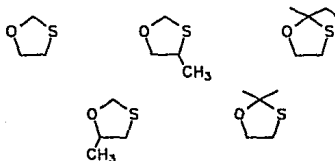


figura 9. Estructuras de 1,3-oxatolano y 1,3-oxatolanos sustituidos en 2, 4 y 5.

5.- G. Conde-Caprace y J. E. Collin<sup>105</sup> discutieron los diferentes patrones de fragmentación del 1,3-ditiolano y 1,3-oxatolano (figura 10) por impacto electrónico. En base a la variación de sus espectros de masas respecto a la energía electrónica, el análisis de alta resolución y los potenciales aparentes de los principales iones, se muestra que éstos son similares en ambos compuestos, pero considerablemente diferentes con respecto al 1,3-dioxolano.

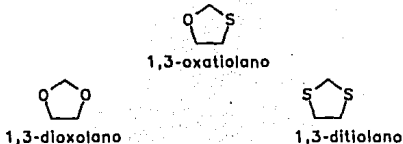
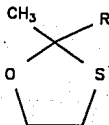


figura 10.

6.- Pirjo y Nevalainen<sup>106</sup> de manera más reciente estudiaron las fragmentaciones inducidas por impacto electrónico de nueve 1,3-oxatíolanos 2,2-disustituídos (figura 11), por medio de la medición exacta de masa y análisis de iones metaestables. La ruptura del anillo casi siempre se lleva a cabo de tal manera que los enlaces C(2)-S y C(5)-O se rompen. La naturaleza de los sustituyentes determina las fragmentaciones primarias de los iones moleculares. La ruptura del anillo es importante sólomente si ambos sustituyentes son grupos alquilo o si el carbono unido al anillo tiene un carácter alquílico. La pérdida del sustituyente es el proceso más favorecido si está unido al anillo mediante el átomo de carbono deficiente de electrones.



R

- 1 CH<sub>3</sub>
- 2 CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>
- 3 CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>
- 4 CH<sub>2</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>
- 5 COCH<sub>3</sub>
- 6 CH(OH)CH<sub>3</sub>
- 7 COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>
- 8 CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>
- 9 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

figura 11. Estructura de 1,3-oxatíolanos 2,2-disustituídos.

## 5. OBJETIVOS

**General:** Proponer un nuevo método para la obtención de 1,3-oxatiolanos, mediante el empleo de un nuevo catalizador, el cual es un mineral natural (zeolita) de origen nacional.

**Específicos:** Sintetizar 1,3-oxatiolanos a partir de sustratos carbonílicos en presencia de 2-mercaptoetanol como agente nucleofílico.

Contribuir al estudio de la factibilidad de uso de la mordenita (una zeolita) como catalizador, la cual es de origen natural y nacional.

Efectuar un análisis de la dependencia de la reacción respecto a la cantidad de zeolita, el tiempo y la presencia de piridina como inhibidor.

**Académico:** Integración de los conocimientos adquiridos mediante los diferentes cursos de la carrera de Ingeniería Química y su aplicación en la práctica profesional.

**Social:** Sustituir catalizadores de importación (de elevado costo) por una zeolita natural de origen nacional (mordenita), empleándola en la síntesis de 1,3-oxatiolanos.

## 6. METODOLOGIA

En el Cuadro Metodológico anexo se resumen las etapas que se siguieron durante el desarrollo de este proyecto de Servicio Social-Titulación.

### 6.1 Revisión Bibliográfica.

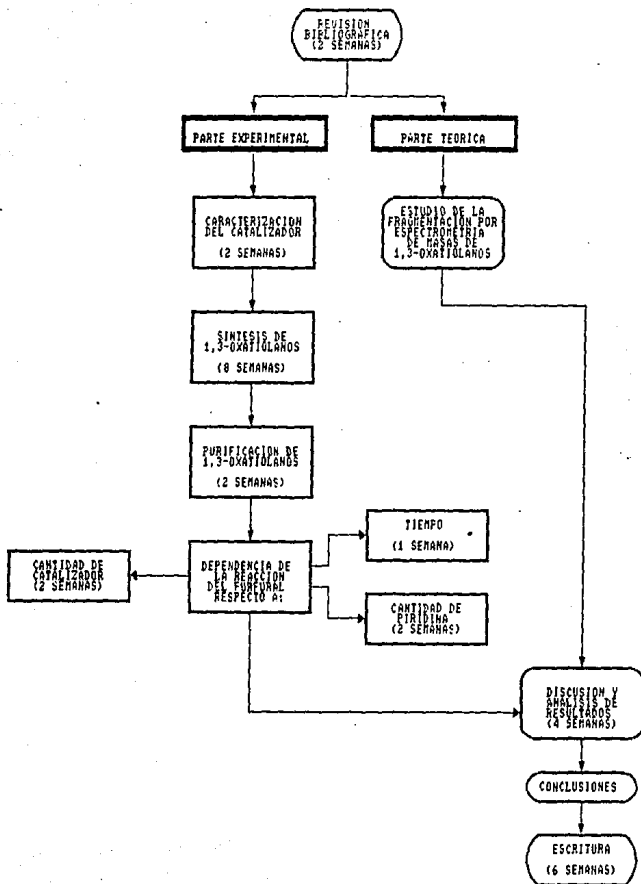
Se hizo una exhaustiva revisión bibliográfica y hemerográfica, sobre el uso de la mordenita como catalizador en la síntesis de 1,3-oxatíolanos, así como de las aplicaciones y métodos de obtención de estos últimos, para lo cual se recurrió a las bibliotecas y hemerotecas del Instituto de Química de la UNAM, de la FES-Cuautitlán y del Departamento de Química del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN. Así, del *Chemical Substance Index (Chemical Abstracts)* se obtuvieron los números de referencias para posteriormente acudir a la información de los "abstracts" y consultar los artículos disponibles de mayor relevancia; además, se revisaron varios libros de química heterocíclica y catálisis. No se hallaron antecedentes sobre la mordenita como catalizador en la síntesis de estas entidades orgánicas, por lo que se procedió al desarrollo experimental.

### 6.2 Parte Experimental

La presencia de los productos de reacción y, en consecuencia, el desarrollo de los mismos fueron determinados por Cromatografía en Capa Fina (CCF), mediante cromatoplasas Merck de silicagel 60 F254, utilizando como agentes cromogénicos sulfato cérico al 1% en ácido sulfúrico 2N, luz UV y vapores de yodo. Como eluyente se empleó el sistema de disolventes *n*-hexano/AcOEt en una proporción 4:1.

La purificación de los productos se llevó a cabo por cromatografía en columna Pyrex de 30 x 2.15 cm, empacada con silicagel 60, utilizando el mismo sistema de elución y de agentes cromogénicos mencionados anteriormente.

## CUADRO METODOLOGICO



La identificación de los productos se efectuó por Resonancia Magnética Nuclear Protónica ( $RMN\ H^1$ ), en un espectrómetro Varian FT 200; a 200 MHz, empleando cloroformo deuterado como disolvente y tetrametilsilano como referencia; y Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (CG-EM), mediante un espectrómetro HP-5985B. Para el estudio de dependencia de la reacción respecto a la cantidad de catalizador, tiempo y cantidad de piridina, se empleó un Cromatógrafo de Gases Hewlett Packard 5890A/3396 provisto de una columna de 30 m x 0.53 mm, empacada con Metilfenilsilicón y un integrador HP 3396A.

### 6.3 Caracterización de la Mordenita

La arcilla empleada como catalizador (mordenita) en este trabajo, fue caracterizada, previamente a su uso, por correlación con los datos fisicoquímicos de otras zeolitas reportados en la literatura. Dado que la zeolita natural en estudio es una mordenita, a continuación se presentan los datos típicos de una mordenita, correspondientes a un lote de Tamaulipas: La superficie específica es de  $257\ m^2/g$  obtenida mediante las isotermas de adsorción del  $N_2$  a  $77^\circ\ K$  y sometidas a la ecuación de Langmuir. El volumen total de poro es de  $0.1572\ cm^3/g$ , encontrado por picnometría con He; el volumen de microporo es de  $0.0996\ cm^3/g$  obtenido en base a la teoría del llenado volumétrico de los microporos (Dubinin-Astajov)<sup>107</sup>

La zeolita usada en este trabajo presenta la siguiente composición química, determinada por análisis semicuantitativo de Fluorescencia de Rayos X: Si 34.981%; Ca 20.589%; Fe 18.102%; Al 5.042%; K 5.586%; Ti 1.802%; Mg 0.909%; P 0.641%; Mn 0.862%; Na 0.340%; Sr 0.256%; S 0.144%; Zr 0.126%; Cl 0.160%; V 0.087%; Rb 0.085%; Zn 0.051%; Cr 0.049; Cu 0.045%; Y 0.037%; Ni 0.035%; Ga 0.017%.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Datos obtenidos del Instituto en Investigación de Materiales.

En la tabla 6 se muestran los datos de difracción de Rayos X correspondientes a la mordenita ASTM 6-0239 <sup>108</sup>.

$2\theta$	$d(\text{\AA})$	$I/I_0$
6.45	13.70	50
9.71	9.10	90
13.38	6.61	90
13.87	6.38	40
14.51	6.10	50
15.29	5.79	50
17.62	5.03	10
18.20	4.87	20
19.58	4.53	80
21.45	4.14	30
22.21	4.00	90
23.14	3.84	60
23.64	3.76	20
24.57	3.62	10
24.99	3.56	10
25.58	3.48	100
26.27	3.39	90
26.91	3.31	10
27.68	3.22	100
28.78	3.10	20
30.31	2.95	20
30.85	2.90	60
32.62	2.74	10
33.15	2.70	30
33.94	2.64	10
35.02	2.56	40
35.57	2.52	50
36.42	2.47	20
36.85	2.44	20
38.39	2.34	20
39.15	2.29	10
39.58	2.27	10
40.45	2.22	20

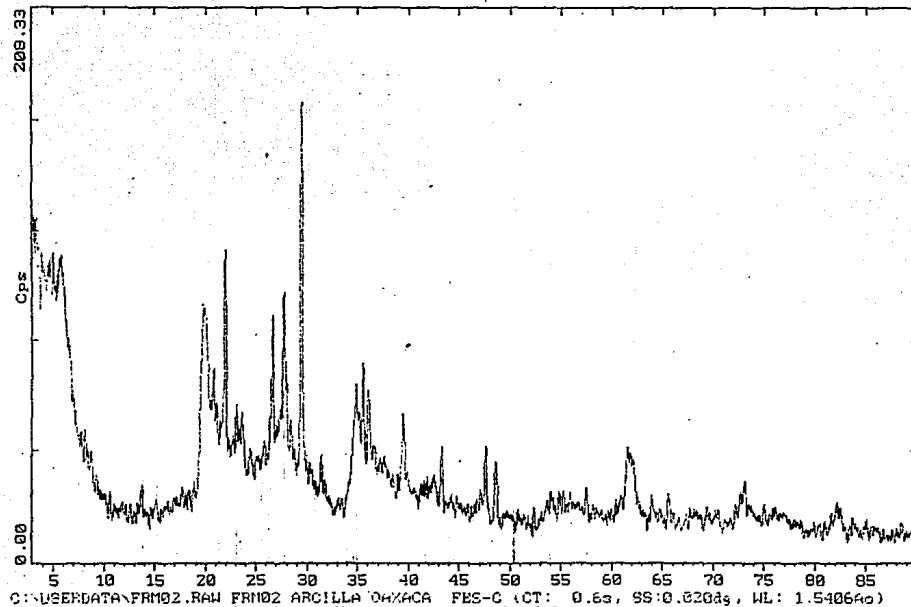


fig. 12 Difractograma de Rayos X



#### 6.4 Método General de Síntesis y Purificación de 1,3-Oxatíolanos

En un matraz conteniendo la zeolita natural (0.3 g) se hizo reaccionar 0.5 g de cada uno de los siete sustratos carbonílicos empleados (ciclohexanona, benzaldehído, 2-naftalencarbaldehído, furfural, 2-heptanona, *p*-anisaldehído y 3-formil alcanfor) con 2-mercaptoetanol (10 % molar de exceso) en 40 ml de  $C_6H_6$  anhidro, bajo agitación magnética. Se reflujo la mezcla y el agua producida fue eliminada mediante una trampa de Dean-Stark. De la mezcla de reacción se separó la zeolita filtrándola sobre celita; para desorber el producto o los reactivos soportados, se le hicieron lavados con acetona. El disolvente fue evaporado en un rotavapor. El 1,3-oxatíolano se purificó por medio de cromatografía en columna para posteriormente identificarse (RMN  $H^1$  y CG-EM). En la tabla 7, para los distintos sustratos, se muestran los tiempos a partir de los cuales la relación producto/reactivos, apreciada mediante CCF, permaneció constante, así como los porcentajes de formación correspondientes, definidos a partir de los resultados del análisis semicuantitativo por CG: % de Formación =  $AP/(AP + A_s) \cdot 100$ , donde AP es el área bajo la curva del pico del producto y  $A_s$  el área correspondiente al sustrato. En la tabla 8 se compilan los datos de RMN  $H^1$  de los productos de reacción.

#### 6.5 Dependencia de la Reacción

A efecto de tratar de comprender un poco más el proceso en estudio se procedió a realizar una serie de experimentos para determinar la dependencia de la reacción con respecto a la cantidad de catalizador, tiempo y cantidad de inhibidor; seleccionando para ello, como sustrato típico, el furfural. En todos los casos, la síntesis del 1,3-oxatíolano del furfural se realizó con el montaje experimental descrito anteriormente. El porcentaje de formación para las alícuotas tomadas se determinó mediante análisis semicuantitativo por Cromatografía de Gases.

#### *6.5.1 Respecto a la cantidad de catalizador*

Las cantidades de zeolita empleadas en los distintos experimentos fueron 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1400 y 1600 mg respectivamente. El tiempo de reflujo fue de 2 h. Las cantidades de furfural y mercaptoetanol se mantuvieron ambas constantes en 5.2 mmol. Los resultados obtenidos se resumen en la gráfica 1.

#### *6.5.2 Respecto al tiempo*

Se tomaron muestras de una reacción a intervalos de 30 min durante 4 horas, a partir del momento de inicio del reflujo. La cantidad de zeolita empleada fue de 1 g. Las cantidades de furfural y mercaptoetanol se mantuvieron ambas constantes en 5.2 mmol. En la gráfica 2 se resumen los datos obtenidos.

#### *6.5.3 Respecto a la cantidad de inhibidor*

Las cantidades de inhibidor (piridina) utilizadas fueron 1, 5, 10, 50, 100, 700 y 1000 mg. La cantidad de zeolita empleada fue de 1g. Las cantidades de furfural y mercaptoetanol se mantuvieron constantes en 5.2 mmol. El tiempo de reflujo fue de 2 h. En la gráfica 3 se resumen los resultados obtenidos.

## 7. RESULTADOS Y DISCUSION

A continuación se presentan la serie de tablas (6-8) correspondientes a la obtención, RMN  $H^1$  y EM de 1,3-oxatolanos, así como los gráficos (1-3) de las dependencias de la reacción entre furfural y 2-mercaptoetanol respecto a la cantidad de catalizador, tiempo y cantidad de inhibidor. Conjuntamente, se analizan los resultados obtenidos.

### 7.1 Eficiencia de la Mordenita Como Catalizador en la Obtención de 1,3-Oxatolanos

En este trabajo de Servicio Social-Titulación se reporta por primera vez el uso de la mordenita como catalizador en la obtención de 1,3-oxatolanos. En la tabla 7, se reportan los resultados obtenidos mediante el empleo de los diferentes sustratos carbonílicos, de donde puede sugerirse que tanto los tiempos de reacción como los porcentajes de formación son competitivos, con respecto a los previamente reportados en la literatura química<sup>61-68</sup>. De los 1,3-oxatolanos obtenidos, resalta de manera muy particular que el del furfural presenta el mayor porcentaje de formación dentro de los tiempos más cortos de reacción.

tabla 7. Formación de oxatíolanos.

SUSTRATO	TIEMPO (min)	% DE FORMACION
1. Ciclohexanona	70	30
2. Benzaldehído	65	50
3. 2-Naftalencarbaldehído	90	60
4. Furfural	55	65
5. 2-Heptanona	188	40
6. <i>p</i> -Anisaldehído	50	20
7. 3-Formil alcanfor	300	37

## 7.2 Identificación de los productos

### 7.2.1 Por RMN $H^1$

Primeramente los productos correspondientes fueron identificados mediante sus respectivos espectros de RMN  $H^1$  (tabla 8, ver espectros 1-7 en Apéndice) los cuales son congruentes al correlacionarlos con los reportados por Indictor *et al*<sup>109-110</sup>, sobresalen de manera particular las señales simples que integran para un protón en 6.71 (compuesto 3), 6.11 (4), 6 (6), 6.03 (2), así como una señal doble (1H) en 4.99 (7). Estas señales se asignan al protón base de azufre y oxígeno en C2, siendo característica para los derivados aldehídicos.

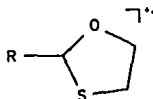
tabla 8. RMN H<sup>1</sup> de los 1,3-oxatiolanos (200 MHz,  $\delta$  [ppm], TMS, CDCl<sub>3</sub>)

1,3-oxatiolano de:	$\delta$ (ppm)	M	I	A
ciclohexanona (1)	4.17	t	2	a
	3.20	t	2	b
	1.81	m	5	c, ax
	1.40	m	5	c, ec
benzaldehido (2)	7.40	m	5	ar
	6.03	s	1	c
	4.50	m	1	a
	3.70	t	1	a
	2.80	m	2	b
2-naftalencarbaldehido (3)	7.81	m	7	ar
	6.71	s	1	c
	4.62	m	1	a
	4.06	m	1	a
	3.27	m	2	b
furfural (4)	7.43	s	1	f
	6.45	d	1	d
	6.35	m	1	e
	6.11	s	1	c
	4.29	m	1	a
	4.03	m	1	a
	3.16	m	2	b
2-heptanona (5)	4.15	m	2	a
	3.05	m	2	b
	1.81	m	2	d
	1.59	s	3	c
	1.39	m	6	e, f, g
	0.90	t	3	h
p-anisalaldehido (6)	7.40	m	2	d, e
	6.87	m	2	f, g
	6.00	s	1	c
	4.50	m	1	a
	3.78	s	3	h
	3.73	m	1	a
	2.86	m	2	b
3-formil alcanfor (7)	4.99	d	1	c
	4.32	m	1	a
	3.66	m	1	a
	3.03	m	2	b
	2.85	m	1	d
	2.37	m	1	e
	1.72	m	4	f, g
	0.93	t	9	h, i, j

M=multiplicidad; s=señal simple; d=señal doble; t=señal triple; m=múltiple;  
 a=asignación; ax=axial; ec=ecuatorial;  $\delta$ =desplazamiento químico, centrado en  
 T=integración.

7.2 2 Por Espectrometría de Masas. Propuesta de un Patrón de Fragmentación Típico

En la tabla 9 (ver espectros 1-7 en Apéndice) se concentran los datos (% ar) de los fragmentos comunes entre las entidades químicas objetivo del presente estudio; como puede observarse en todas las especies estudiadas el ion molecular es abundante (figura 13)



$M^+$ (8.4-85)

figura 13.

Resalta de manera muy particular el fragmento  $m/z$  60, relativamente abundante. Este llega a ser o es casi el pico base para los derivados aldehídicos; se puede sugerir que éste proviene del  $M^+$ , mediante una doble ruptura homolítica entre SC2-OC4 generando un sistema heterocíclico de tilirano (figura 14).

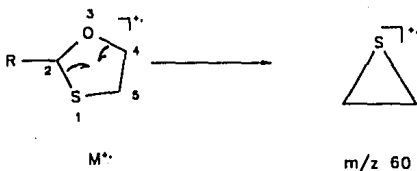


figura 14.

Otros dos fragmentos íntimamente relacionados entre sí, son los que corresponden a  $[M-60]^+$  y  $[M-61]^+$  respectivamente. Estos deben provenir inicialmente del  $M^+$  mediante la ruptura mencionada para la formación de  $m/z$  60, generándose de manera adicional el fragmento que corresponde en estructura al aldehído respectivo, el cual posteriormente pierde un hidrógeno (figura 15).

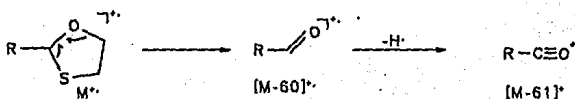


figura 15.

Finalmente, a raíz del análisis de la tabla 9, se puede sugerir un patrón de fragmentación sencillo, común y congruente para las especies orgánicas adquiridas como productos, en el presente trabajo de Servicio Social-Titulación. Es conveniente mencionar, que al revisar la literatura química existente,<sup>(100-105)</sup> no se reporta un estudio de masas particular para 1,3-oxatíolanos C2-monosustituídos; en base a ello se consideró necesario el análisis del mismo, pudiéndose proponer en consecuencia el patrón de fragmentación correspondiente (figura 16).

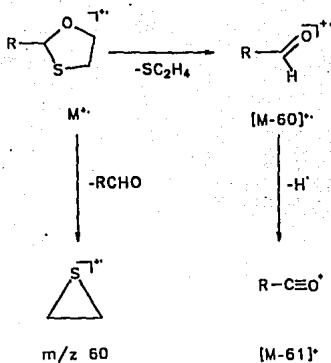


figura 16. Fragmentación Típica De Las Especies Estudiadas (1,3-oxatíolanos)

tabla 9. Fragmentos Primarios de la Serie de 1,3-Oxatíolanos Estudiados <sup>a</sup>

COMPUESTO	M <sup>•+</sup>	m/z 60	[M-60] <sup>•+</sup>	[M-61] <sup>+</sup>
1	158(65.6)	88.8	55.0	12.0
2	166(12)	100.0	10.0	57.6
3	216(85)	12.0	100.0	81.4
4	156(25)	96.8	37.7	100.0
5	174(8.4)	47.9	5.0	2.0
6	196(12)	12.0	62.8	100.0
7	240(25)	8.0	3.0	4.0

a. Los valores indicados son de porcentaje de abundancia relativa (% ar) de los fragmentos importantes, la abundancia del ion molecular aparece entre paréntesis.



### 7.3 Dependencias

Como se indicó en la parte experimental, y a efecto de entender un poco más del proceso, se procedió a realizar una serie de experimentos para determinar la dependencia de la reacción con respecto a la cantidad de catalizador, tiempo y cantidad de inhibidor, seleccionando para ello el furfural, debido a que presentó el mejor porcentaje de formación en un tiempo relativamente corto. Cada uno de los resultados representa el promedio de al menos dos determinaciones que no difieren respecto a éste en más de 2 unidades de porcentaje de formación.

#### 7.3.1 Cantidad de mordenita

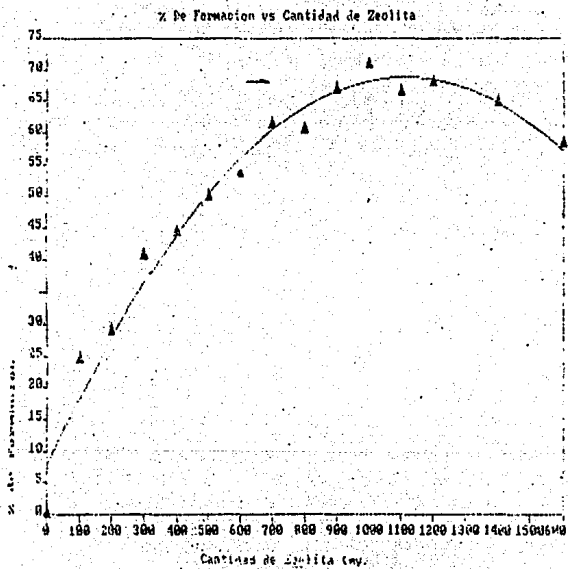
La actividad catalítica de la mordenita queda demostrada en los resultados de la gráfica 1. El porcentaje de formación se incrementa hasta un valor de 70.7 % a 1000 mg de zeolita, a partir del cual se observa una tendencia decreciente debida probablemente a que la agitación magnética fue insuficiente, haciendo que la resistencia a la transferencia de masa se incremente significativamente.

#### 7.3.2 Tiempo

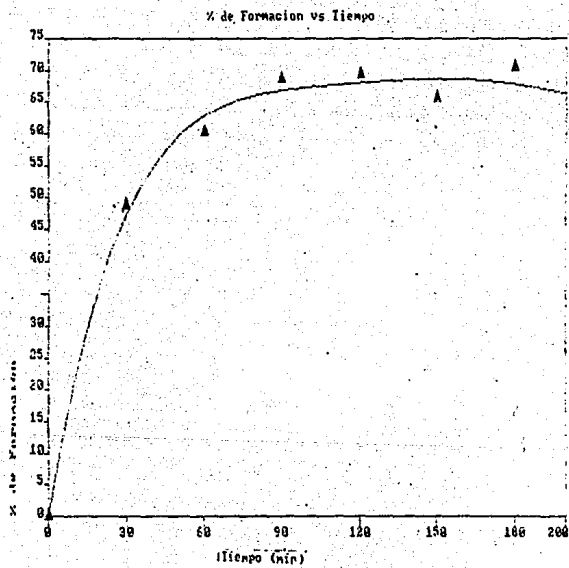
Posteriormente, se establece el tiempo más adecuado de reacción; así, en la gráfica 2, se tiene que el máximo de formación del oxatolano del furfural es en un tiempo aproximado de 120 min, a partir del cual el porcentaje de formación se vuelve constante.

#### 7.3.3 Cantidad de inhibidor

De la gráfica 3 se verifica el carácter inhibitorio de la piridina, sugiriendo que la amina aromática se coordina con los centros activos, disminuyendo así la acidez de la mordenita y, en consecuencia, también el porcentaje de formación del oxatolano decrece <sup>111</sup>.

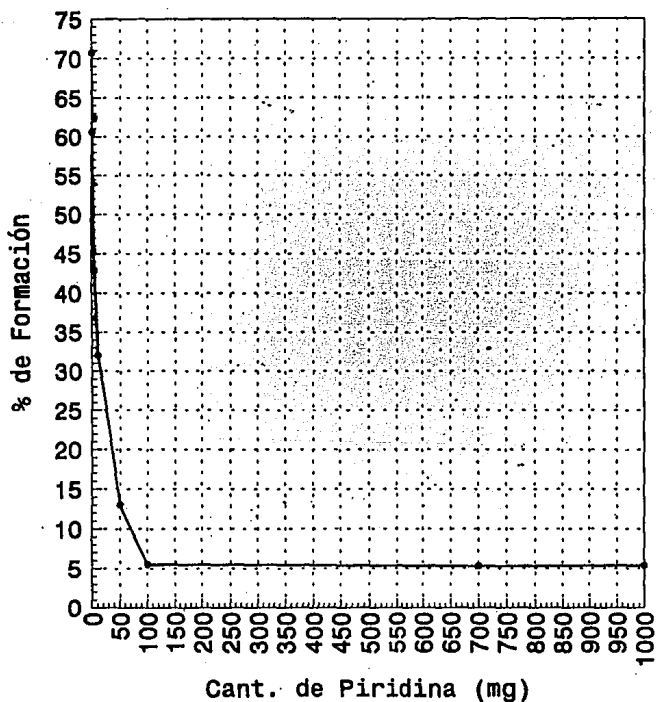


Gráfica 1



Gráfica 2

# % de Formación vs. Cant. de Piridina



Gráfica 3.

## 8. CONCLUSIONES

1. Se presenta por primera vez el uso de la mordenita (zeolita natural de origen nacional) como catalizador en la síntesis de 1,3-oxatíolanos.
2. En base a los resultados de los espectros de RMN  $H^1$  y EM se demostró que la obtención de 1,3-oxatíolanos es factible a partir de sustratos carbonílicos y 2-mercaptoetanol, en presencia de mordenita.
3. Del análisis de las dependencias de la reacción con respecto a la cantidad de mordenita e inhibidor, se demostró el efecto catalítico y se sugirió el carácter ácido de la zeolita, respectivamente. Para las condiciones de reacción descritas fue posible determinar la cantidad óptima de catalizador y el tiempo óptimo de la reacción; además, se observó que la piridina no neutralizó todos los sitios activos del catalizador, dado que no se obtuvo producto en la reacción sin catalizador.
4. Se sustituyen ácidos de Lewis, que suelen ser de importación y por ende de elevado costo, por una arcilla de origen nacional, demostrando la utilidad de este material, insuficientemente explotado debido a la falta de investigaciones sobre sus aplicaciones prácticas.
5. Adicionalmente, se propone un patrón de fragmentación típico para las especies estudiadas.

## 9. SUGERENCIAS

1. Debido al costo accesible de la mordenita se sugiere su uso en el laboratorio de Química Orgánica, como catalizador.
2. Es recomendable la explotación de este tipo de arcilla, ya que México cuenta con yacimientos ricos en ella.
3. Se recomienda dar continuidad a este trabajo de Servicio Social-Titulación, mediante el estudio cinético que permita la creación de un modelo para un mejor entendimiento del proceso.

#### 10. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS Y HEMEROGRAFICAS

- 1 KERR, George T. "Synthetic Zeolites". Sci. Amer. Julio, 1989. pp. 100-105.
- 2 THOMAS, John Meurig. "Solid Acid Catalysts". Sci. Amer. Abril, 1989. pp. 82-88.
- 3 BOSCH, P. y Schifter, Isaac. "La Zeolita: una Piedra que Hierve". Col. La Ciencia desde México. Núm. 55, SEP-FCE-CONACYT, México, 1988. pp.33-38.
- 4 AGUILAR, G. y Maubert A.M. "Caracterización de Adsorbentes Naturales por Cromatografía de Gases". Revista de la Academia de Catálisis, Acat, A.C. Vol.1 1992. pp.159-169.
- 5 BOSCH, P. y Schifter, I. Ver ref. 3. p. 9.
- 6 THOMAS, John Meurig. Ver ref. 2.
- 7 KERR, T.G. Ver ref. 1.
- 8 BOSCH, P. y Schifter, I. Ver ref. 3. p. 26.
- 9 THOMAS, John Meurig. Ver ref. 2.
- 10 BRECK, D. W. "Zeolite Molecular Sieves". John Wiley and Sons., N.Y. (1974).
- 11 BOSCH, P. y Schifter, I. Ver ref. 3.
- 12 KING, L. "Proc. Int. Zeolite Conf. 6 th". (1984) pp. 660-668.
- 13 SAND, L. B., MUMPTON, F. A. "Natural Zeolites". Pergamon Press, Lt. First Edition (1978).
- 14 "CHEMICAL ABSTRACTS" (1985), 103, 26696b
- 15 Ibid. 36698t
- 16 GRAMOV, A. Manin. "Kauch Recina". (1985), 6, pp. 9 y 10.
- 17 Clarke G. "Industrial Minerals". Febrero (1980), 149, pp. 21-38.
- 18 BOSCH, P. y Schifter, I. Ver ref. 3.
- 19 HAWLEY, G. "Diccionario de Química y Productos Químicos". Ed. Omega S. A., Barcelona (1975). p. 897
- 20 TESIS-FESC-UNAM. Rodríguez L. H. "Recurso Tutorial Para el Aprendizaje de Nomenclatura en Química Heterocíclica". 1992.
- 21 "CHEMICAL ABSTRACTS" (1992), 116, 151616v
- 22 Ibid. 194187y
- 23 Idid. 194218j

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

- 25 Ibid (1990), 12, 235285s
- 26 Ibid (1972), 76, 99643r
- 27 Ibid (1985), 103, 54059q
- 28 Ibid (1962), 57, 4673a
- 29 Ibid (1985), 103, 54059q
- 30 Ibid. (1991), 115, 232751s
- 31 Ibid (1986), 104, 88518z
- 32 Ibid (1988), 109, 210579r
- 33 Ibid (1988), 108, 5888d
- 34 Ibid (1987), 107, 39717s
- 35 Ibid (1986), 105, 114997x
- 36 Ibid (1979), 91, 174492f
- 37 Ibid (1986), 104, 199583m
- 38 Ibid (1984), 100, 132072t
- 39 Ibid (1986), 104, 199583m
- 40 Ibid (1985), 103, 134474m
- 41 Ibid (1986), 104, 19531m
- 42 Ibid (1985), 102, 45813h
- 43 Ibid (1975), 82, 120102z
- 44 Ibid (1979), 90, P193318v
- 45 Ibid (1981), 94, 103083z
- 46 Ibid (1981), 94, P84141y
- 47 Ibid (1981), 95, 163901v
- 48 Ibid (1987), 107, 236700g
- 49 Ibid (1985), 103, 9549p
- 50 Ibid 160263m
- 51 Ibid 73712p
- 52 Ibid (1986), 104, 199583 m
- 53 Ibid (1985), 102, 226786x
- 54 Ibid (1985), 103, 54087x
- 55 Ibid (1979), 90, P103970d
- 56 Ibid (1985), 102, 165557z
- 57 Ibid 78897s
- 58 Ibid (1985), 103, 54087x
- 59 Ibid (1985), 102, 78897s
- 60 Ibid (1985), 103, 160263m



- 61 Ibid (1984), 100, 85674d
- 62 Ibid. (1992); 116, 255600b
- 63 Romo J., Rosenkranz G. y Djerassi C. "Journal of American Chemical Society", (1951), 73, p. 4961
- 64 "CHEMICAL ABSTRACTS" (1989), 111, 134130m
- 65 Ibid. 7387q
- 66 Ibid. (1990), 112, 178740k
- 67 Ibid (1991), 115, 49180r
- 68 Ibid (1989), 110, 212827q
- 69 Ibid (1990), 112, 158166z
- 70 Ibid (1988), 108, 204532h
- 71 Ibid (1988), 108, 37179q
- 72 Ibid (1986), 105, 208852y
- 73 Ibid (1985), 102, 78792d
- 74 Ibid 113395a
- 75 Ibid (1979), 90, P103970d
- 76 Ibid (1980), 93, 7939s
- 77 Ibid (1981), 94, 175101b
- 78 Ibid (1980), 93, 168277q
- 79 Ibid (1978), 88, 190647d
- 80 Ibid 50155s
- 81 Ibid (1978), 89, 163513w
- 82 Ibid (1976), 85, P108623z
- 83 Ibid (1976), 84, P150616d
- 84 Ibid (1985), 103, 54059q
- 85 Ibid 54087x
- 86 Ibid (1987), 107, 23272g
- 87 Ibid 236700g
- 88 Ibid 58905t
- 89 Ibid (1987), 106, 196300x
- 90 Sulter C. H. y Watson J. "Biomedical Applications in Spectrometry". Wiley-Interscience, Nueva York, (1990), 4.
- 91 Busch G. L. "Mass Spectrometry: Principles and Applications of Tandem Mass Spectrometry". VCH Publishers, (1988).
- 92 Watson J. T. "Introduction to Mass Spectrometry". Raven Press, New York, (1985).

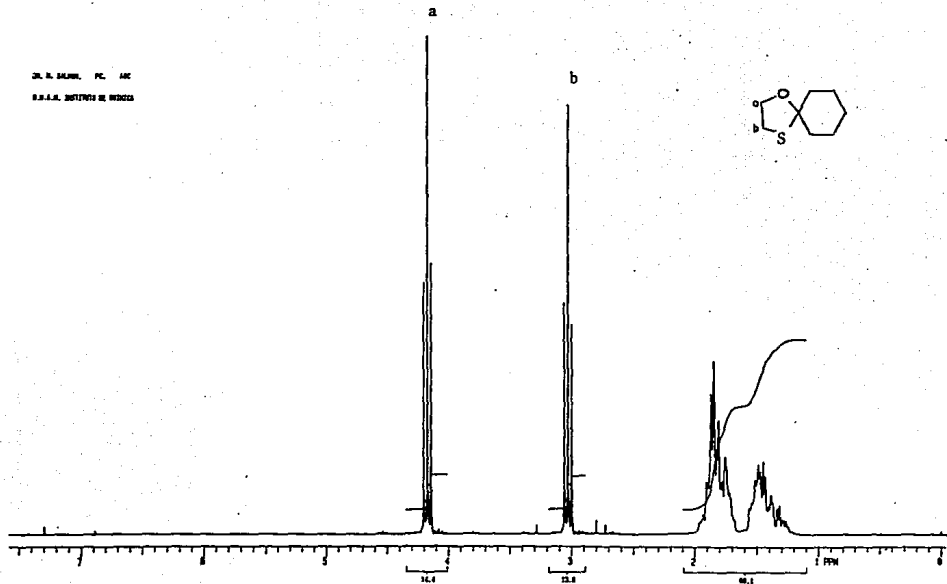
- New York, (1985).
- 93 McLafferty F. W. "Tandem Mass Spectrometry". Wiley-Interscience, Nueva York, (1983).
- 94 McDonell C. A. "Mass Spectrometry". McGraw-Hill, Nueva York, (1963).
- 95 Gaskell S. "Mass Spectrometry in Biomedical Research". Wiley-Interscience, Nueva York, (1986).
- 96 McFadden W. "Techniques of Combined Gas Chromatography. Mass Spectrometry. Applications in Organic Analysis". Wiley-Interscience, New York, (1973).
- 97 Harrison A. G. "Chemical Ionization Mass Spectrometry". CRC Press, Florida, (1983).
- 98 McLafferty F. W. "Interpretation of Mass Spectra". University Science Book, California, (1988).
- 99 Karasek F. W. "Basic Gas Chromatography and Mass Spectrometry". Elsevier, Nueva York, (1988).
- 100 Lyon P. A. "Desorption Mass Spectrometry, are SIMS and FAB the Same?". American Chemical Society, Washington, (1985).
- 101 Mutzenbecher, G.V., Pellah Z., Williams, D.H., Budzikiewics H. y Djerassi C. "Steroids". (1963), 2, 475.
- 102 Audier H. Fetizon M., Gramain J.C., Schalbar J. and Waegel B. "Bull. Soc. Chim. Fr.". (1964), 1880.
- 103 Fenselau C., Milewich L. and Robinson C.H. "J. Org. Chem.". (1969), 34, 1374.
- 104 Pasto D.J. "J. Heterocycl. Chem.". (1969), 6, 175.
- 105 Condé-Caprace C. y Collin J.E. Collin. "Org. Mass Spectrom.". (1972), 6, 415.
- 106 Vainiotalo P. y Nevalainen V. "Org. Mass Spectrom.". (1986), 21, 467.
- 107 AGUILAR, G. y Maubert A.M. Ver ref. 4.
- 108 AGUILAR, G. y Maubert A.M. Ver ref. 4.
- 109 Indictor N., Horodniak J. W., Jaffe H. y Miller D. "J. Chem. Eng. Data". (1969), 14 (1), 76.
- 110 Wilson G.E. Jr., Huang M.G. y Bovey F.A. "J. Amer. Chem. Soc."J. Amer. Chem. Soc.". (1970), 5907.
- 111 Cabrera A., et. al. "J. Molec. Catalysis". 75 (1992) 101-107.

## 11. APENDICE

ESPECTROS RMN H'

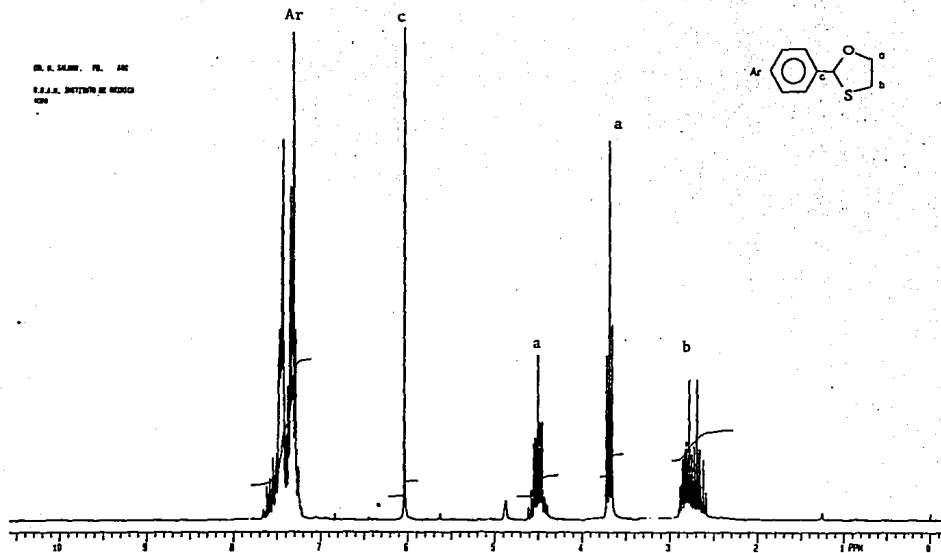
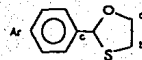
ESPECTROS DE MASAS

DR. R. SALAS, Ph. D.  
S.N.S.A. INSTITUTO DE QUÍMICA



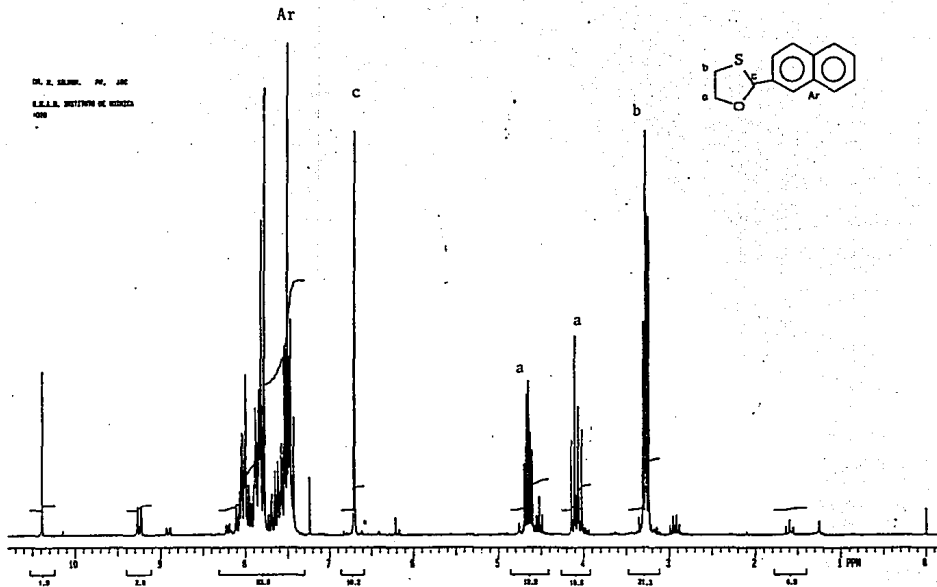
Espectro de RMN H<sup>1</sup> No. 1 correspondiente al 1,3-oxatolano de la ciclohexanona

DR. S. SALAS, Ph. D.  
C.I.C.A., INSTITUTO DE QUÍMICA  
1958



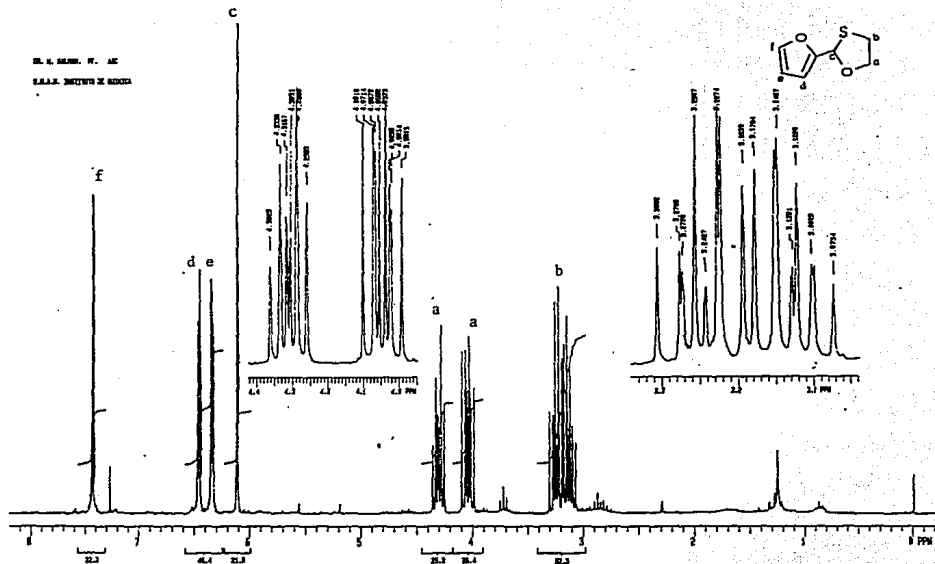
Espectro RMN H<sup>1</sup> No. 2 correspondiente al 1,3-oxatiolano del benzaldehido

DR. E. SALMER, PH. D.  
I.C.S.I.R. INSTITUTO DE QUIMICA  
1958

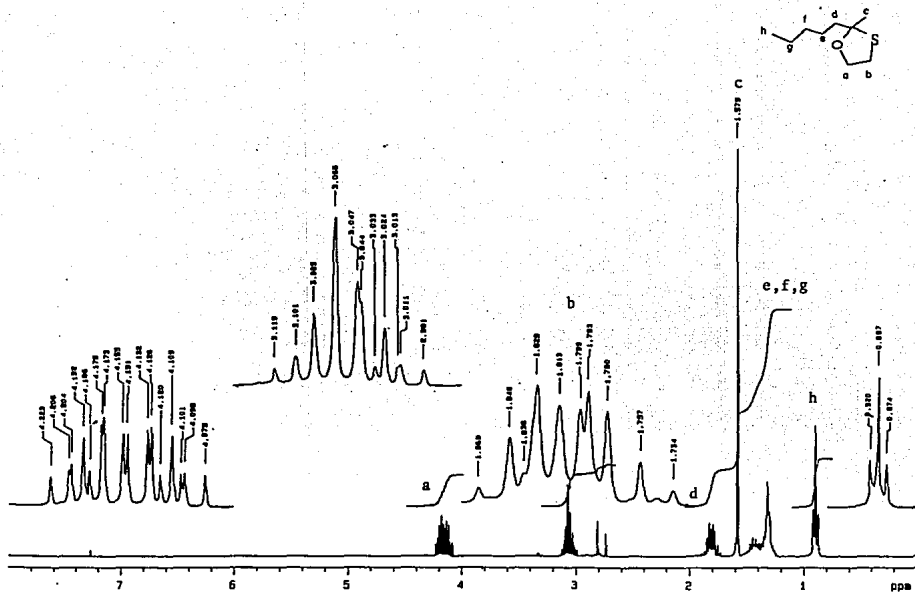


Espectro RMN H<sup>1</sup> No. 3 Correspondiente al 1,3-oxatiolano del 2-naftalencarbaldehido

M. S. MARIN, F. M.  
S.A.S.A. INSTITUTO DE QUÍMICA

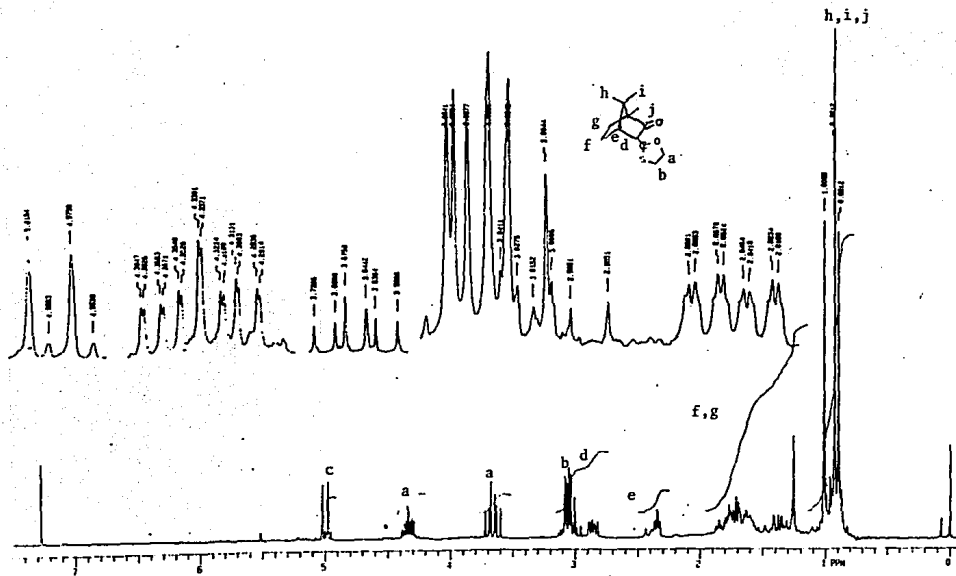


Espectro RMN H<sup>1</sup> No. 4 correspondiente al 1,3-oxatolano del furfural



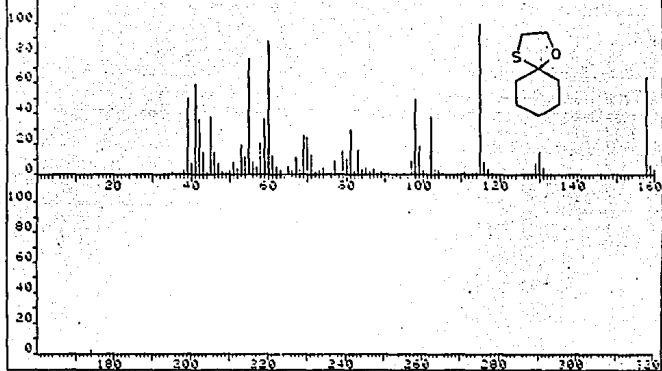






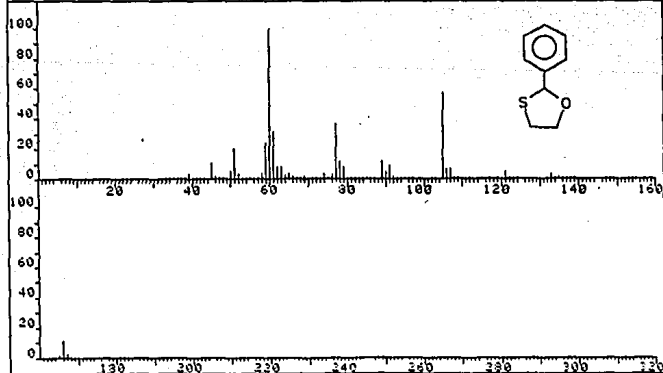
Espectro de RMN H' No. 7 correspondiente al 1,3-oxatolano del 3-formil alcanfor

PRN 5037	SPECTRUM 8		RETENTION TIME	
LAPGJT 4:	115.1, 100.0	150.1, 70.0	152.1, 55.0	174.1, 1.0
LAST 4:	153.1, 55.0	157.1, 0.0	160.1, 3.0	164.1, 1.0
				PAGE 1 Y = 1.00



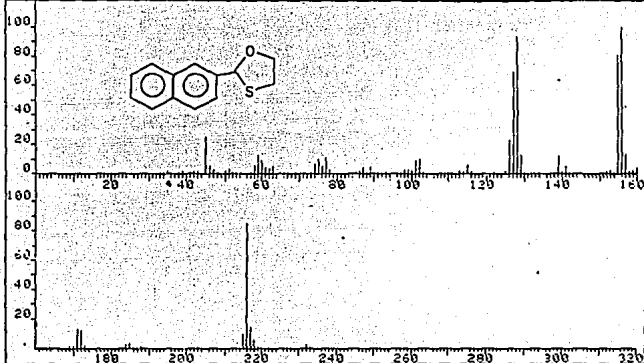
Spectro de Masas No.1

PRN 5038	SPECTRUM 9		RETENTION TIME	
LAPGJT 4:	60.2, 100.0	105.2, 57.6	77.2, 36.5	61.2, 31.0
LAST 4:	168.1, .6	169.1, .0	181.1, .0	182.1, .2
				PAGE 1 Y = 1.00



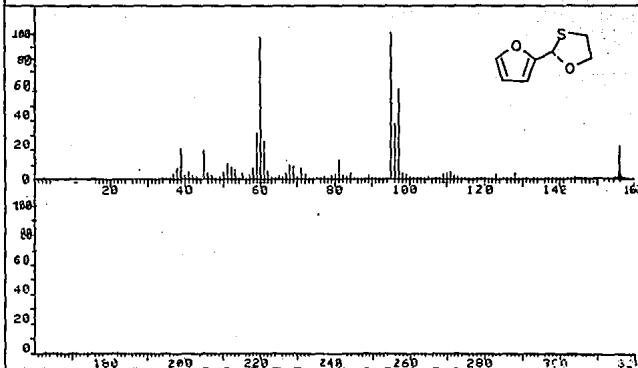
Spectro de Masas No. 2

PRN	5035	SPECTRUM	56	RETENTION TIME	3.8
LARGST 4:	156.1, 100.0	139.2, 93.7	216.1, 85.0	155.1, 31.4	
LAST 4:	219.1, .7	222.1, .5	232.1, 2.4	233.2, .5	
				PAGE 1	Y = 1.00

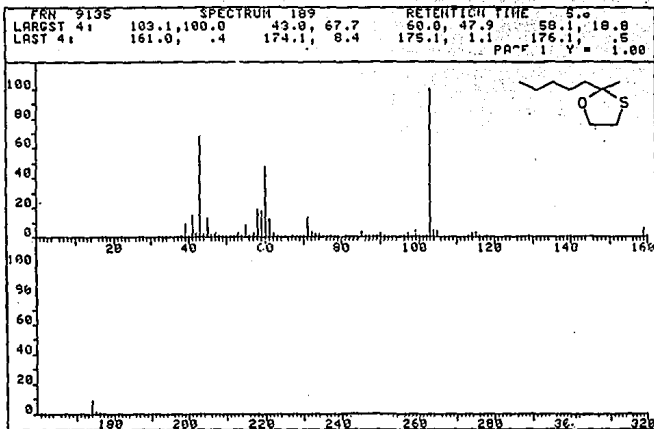


Spectro de Masas No. 3

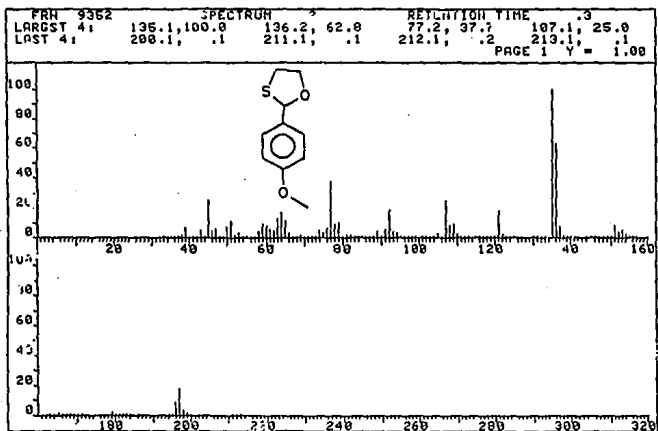
PRN	5039	SPECTRUM		RETENTION TIME	3.8
LARGST 4:	95.2, 100.0	60.1, 96.4	97.2, 61.4	96.2, .5	
LAST 4:	181.2, .1	182.2, .2	195.1, .1	252.2, .3	
				PAGE 1	Y = 1.00



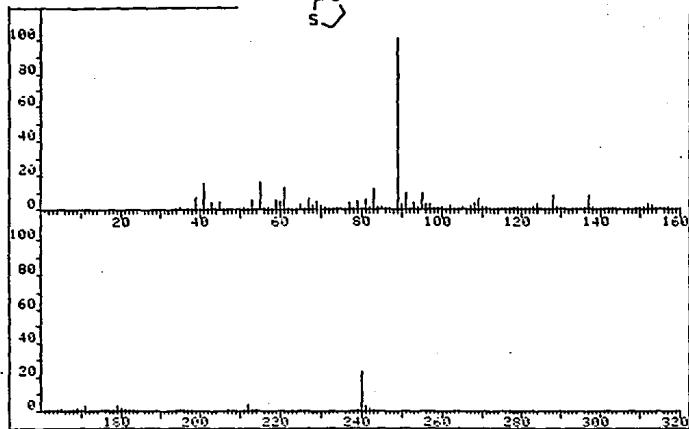
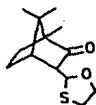
Spectro de Masas No. 4



Espectro de Masas No. 5



Espectro de Masas No. 6



Espectro de Masas No. 7 correspondiente al 1,3-oxatiolano del 3-formil alcanfor