

10561

2
2 ej.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

**SÍNTESIS DE TIOÉTERES CORONA A PARTIR DE TIIRANOS
EMPLEANDO UN MATERIAL TIPO MONTMORILLONITA
MODIFICADA COMO CATALIZADOR**

TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
PRESENTA
Q. JUDITH GARCÍA ARELLANES

DIRECTOR
Dr. ARMANDO CABRERA ORTÍZ

ASESOR
c-Dr. RENÉ MIRANDA RUVALCABA

264592

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO., DE MÉXICO, MAYO DE 1998

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

DEDICATORIAS

El presente trabajo de Tesis deseo dedicárselo a : Dios, a mi Mami, a mis hermanitos, al Dr. Armando Cabrera O., Dr. Rene Miranda R., y Mta. Beatriz Vilchis A., a la UNAAM, a mis (ex)alumnos, a todos mis (ex)maestros, a Luis Fernando H. L., a todas mis amigas(os) y a todos los que les sea útil.

Dios, inmensas gracias quiero darte por absolutamente todo, te amo.

Mamita chula preciosa, tu eres lo mas maravilloso que Dios me ha dado, te quiero con toda mi alma, esto es para ti.

Hermanitos, siempre los tengo en mi corazon y cada paso que doy se los dedico, gracias por soportarme.

Dr. Armando Cabrera O., su disponibilidad y entrega incondicional en toda este tiempo para la realizacion de este trabajo, ahunado con su buen humor y calidez son de esas cosas que nunca en mi vida olvidare, gracias, lo admiro y quiero mucho.

Dr. Rene Miranda R., las oportunidades mas grandes que he tenido en mi vida, las he tenido gracias a usted, por ello quiero dedicarle la Tesis como signo de agradecimiento y todo el carino que siento por usted, gracias por confiar en mi y espero no defraudarlo nunca, cuente conmigo en todo momento y sepa ud., que lo quiero muchisimo.

Mta. Beatriz Vilchis A., sepa ud., ahora que, es una persona muy importante para mi y que su compania y apoyo los valoro inmensamente, gracias por todo su carino, atencion y comprension que me ha dado, la quiero mucho.

UNAAM, gracias a mi Facultad que me ha dado miles de satisfacciones y que ha permitido que me desarrolle profesionalmente y que me ha preparado para que ello suceda (ex)Alumnos, gracias por ser ustedes mis conejillos, su carino me ha impulsado a amar la vida y a vencer grandes obstaculos.

(ex)Maestros, su paciencia y entrega son mi ejemplo a seguir, gracias por soportar mi rizotas.

Luis Fernando H. L., con todo mi carino deseo compartir contigo este gran momento, te quiero un ch...orro, un beso.

Emma, mil gracias por ser mi mejor amiga, te quiero mucho.

Oli, toda tu ayuda incondicional, no sabes como te la agradezco.

Benji, gracias por tu paciencia para soportarme, nunca te olvido.

Angie, gracias por enseñarme tantas cosas tan lindas como tu y por todo tu carino.

Era, gracias por ser mi amiga.

Carmen, esos super ratos de buen ambiente risueno que armamos han llenado una de las partes mas agradables de mi vida, gracias por tu amistad.

Alicia, tu preocupacion por mi persona y esos excelentes ratos de risas te los agradezco.

LISTA DE ABREVIACIONES

| | |
|---|---|
| TAFF | Tonsil Actisil FF |
| FAB | Fast Atom Bombardment |
| GC/EM | Gas chromatography/Espectroscopy mass |
| BET | |
| Dímero | 2,5-dimetil-1,4-ditiaciclohexano |
| Trímero | 2,5,8-trimetil-1,4,7-tritiaciclono-nano |
| Tetrámero | 2,5,8,11-tetrametil-1,4,7,10-tetratiaciclododecano |
| Pentámero | 2,5,8,11,14-pentametil-1,4,7,10,13-pentatiaciclopentadecano |
| (Me ₄ [12]etanoS ₁ O ₃) | 2,5,8,11-tetrametil-1-tia-4,7,10-trioxaciclododecano |
| (Me ₄ [12]etanoS ₃ O ₁) | 2,5,8,11-tetrametil-1,4,7-tritia-1-oxa-ciclododecano |
| (Me ₅ [15]etanoS ₄ O ₁) | 2,5,8,11,14-pentametil-1,4,7,10-tetratia-13-oxaciclopentadecano |
| A. R. | Abundancia relativa |
| m/z | relación masa/carga |
| M ⁺ | ión molecular |

ÍNDICE



PÁGINA

- 1.- INTRODUCCIÓN
- 2.- GENERALIDADES
 - 2.1.- *GENERALIDADES SOBRE LAS ARCILLAS BENTONITICAS*
 - 2.2.- *LAS ARCILLAS MONTORILLONÍTICAS COMO PROMOTORAS DE REACCIONES QUÍMICAS*
- 3.- ANTECEDENTES DE LA REACCIÓN DE ACTIVACIÓN DE OXIRANOS
- 4.- OBJETIVO GENERAL
- 5.- OBJETIVOS PARTICULARES
- 6.- IMPORTANCIA DE LOS TIOÉTERES CORONA
- 7.- DESARROLLO EXPERIMENTAL
- 8.- RESULTADOS DE LA SÍNTESIS DE DIVERSOS PRODUCTOS Y DISCUSIÓN
 - 8.1.- *ESTUDIO PRELIMINAR DE LA REACTIVIDAD DEL SULFURO DE PROPILENO*
 - 8.2.- *EFECTO DE LA VARIACIÓN CATALIZADOR / SUSTRATO*
 - 8.3.- *EVALUACIÓN DE LA DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR*
 - 8.4.- *ESTUDIO PRELIMINAR CON LA MEZCLA DE SULFURO DE PROPILENO Y ÓXIDO DE PROPILENO*
 - 8.5.- *CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS*
- 9.- ESTUDIO DEL EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE SUSTRATO Y DE LA TEMPERATURA
- 10.- CONCLUSIONES
- 11.- BIBLIOGRAFÍA
- 12.- APÉNDICE

1. INTRODUCCIÓN

En este trabajo se propone un método novedoso para promover la formación de oligómeros cíclicos del sulfuro de propileno, así como de los oligómeros cíclicos mixtos del sulfuro de propileno y del óxido de propileno utilizando TAFF, un material montmorillonítico comercial como catalizador.

Las arcillas, al ser colocadas en suspensión acuosa, o con un disolvente orgánico, permiten a las moléculas del disolvente entrar al espacio intersticial con lo que esta región puede expandirse facilitándose el ingreso de otras moléculas al espacio interlaminar. Estos fenómenos de intercalado están estrechamente relacionados con la capacidad de las montmorillonitas de promover reacciones químicas y que muchos de los procesos que se llevan a cabo, ocurren precisamente en el espacio interlaminar.

Algunas de las propiedades catalíticas de estos materiales se deben a su funcionalización como ácidos de Brønsted-Löwry; en las montmorillonitas, esto se logra con el intercambio de los cationes intersticiales nativos (Na^+ ó Ca^{2+}) por cationes con una relación carga/volumen mayor, como el Al^{3+} o el Cu^{2+} . Con esto se logra que las moléculas de agua de la esfera de coordinación de estos, estén sujetas a interacciones ión-dipolo más intensas y con ello se facilite su desprotonación ¹ (**figura 1**).

Una manera de aumentar el grado de acidez tipo Brønsted del espacio interlaminar de las montmorillonitas, es dando un tratamiento térmico a la arcilla; a unos 250 °C durante pocas horas y después mantenerlas almacenadas a una temperatura de aproximadamente 80 °C. Con este tratamiento, se logra reducir la cantidad de moléculas de agua en el espacio interlaminar, de tal manera que el efecto de los cationes intersticiales sobre las moléculas de agua remanentes sea aún mayor y se facilite su ionización.

Por otra parte, los centros de acidez de Lewis de estos materiales, se puede asociar con los cationes Al^{3+} que se encuentran como defectos puntuales, en los sitios tetraédricos de las placas y que ven directamente hacia el espacio interlaminar. Estos sitios en la superficie de las placas pueden actuar coordinadamente con los centros de acidez de tipo Brønsted-Löwry y con los grupos Si-O-Si vecinos para formar centros activos que actuando en conjunto pueden activar moléculas orgánicas de manera específica.

Estos materiales con propiedades ácidas, ya sean resultado del intercambio de sus cationes intersticiales o del tratamiento con ácidos, se conocen como promotores de las reacciones que se realizan en el espacio interlaminar de la arcilla y que involucran principalmente la formación de carbocationes. Unos cuantos ejemplos de estas, son : algunas reacciones de Friedel y Crafts, reacciones de adición a dobles ligaduras terminales (**figura 2**), la formación de acetales, la formación de éteres a partir de alcoholes (**figuras 3**), la alquilación de aminas (**figura 4**) y la apertura nucleofílica de epóxidos promovidas por montmorillonitas (**figura 5**).

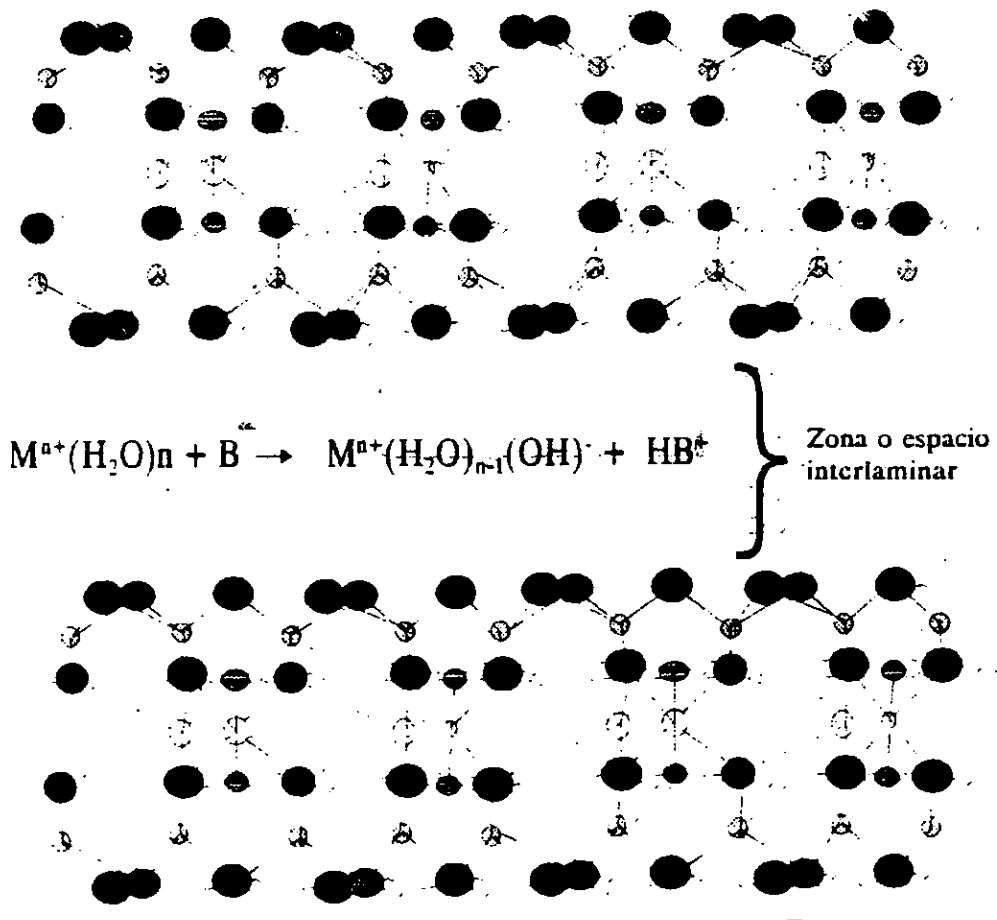


Figura 1. Propiedades ácidas de las montmorillonitas

Estos materiales son capaces de transferir protones desde las moléculas de agua de la esfera de coordinación de los cationes hacia bases intercaladas.

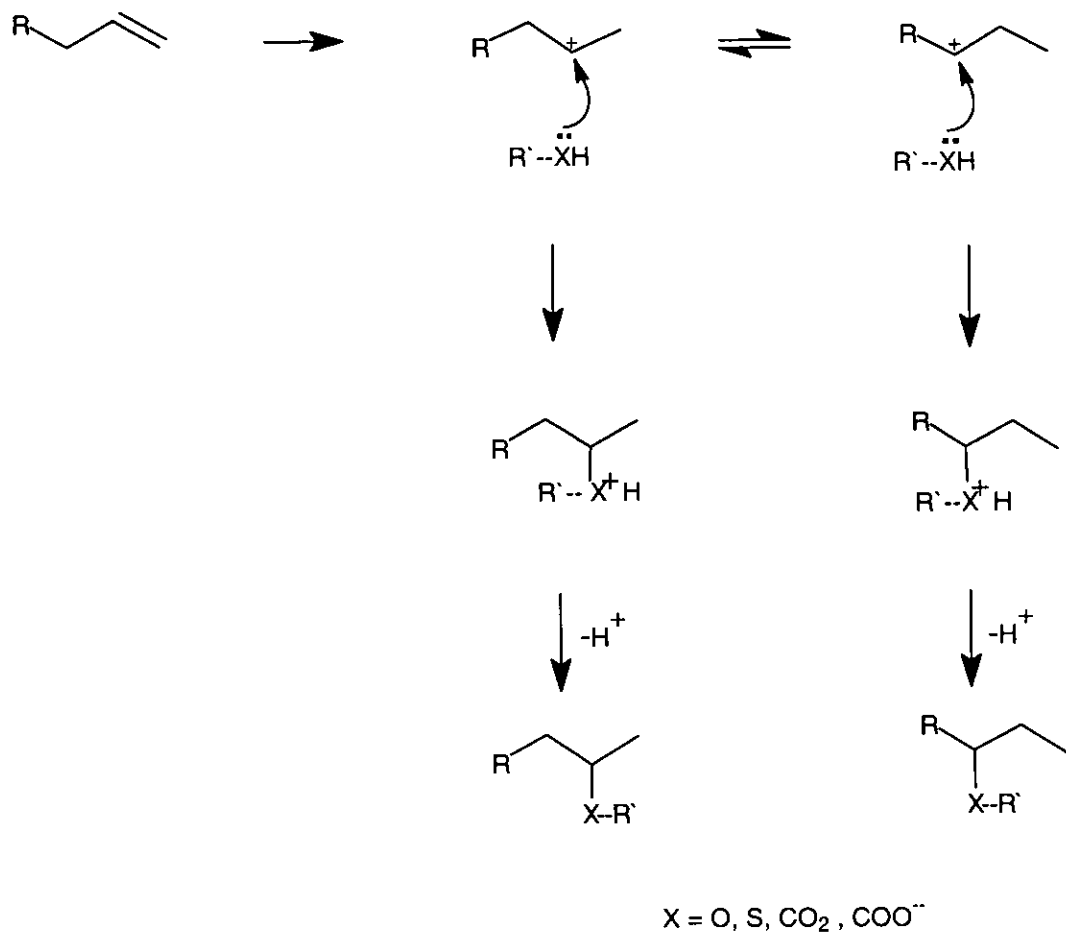


Figura 2. Mecanismo general de adición a alquenos terminales promovidas por montmorillonitas dopadas con Al^{3+} (Ballantine y Cols. 1984).

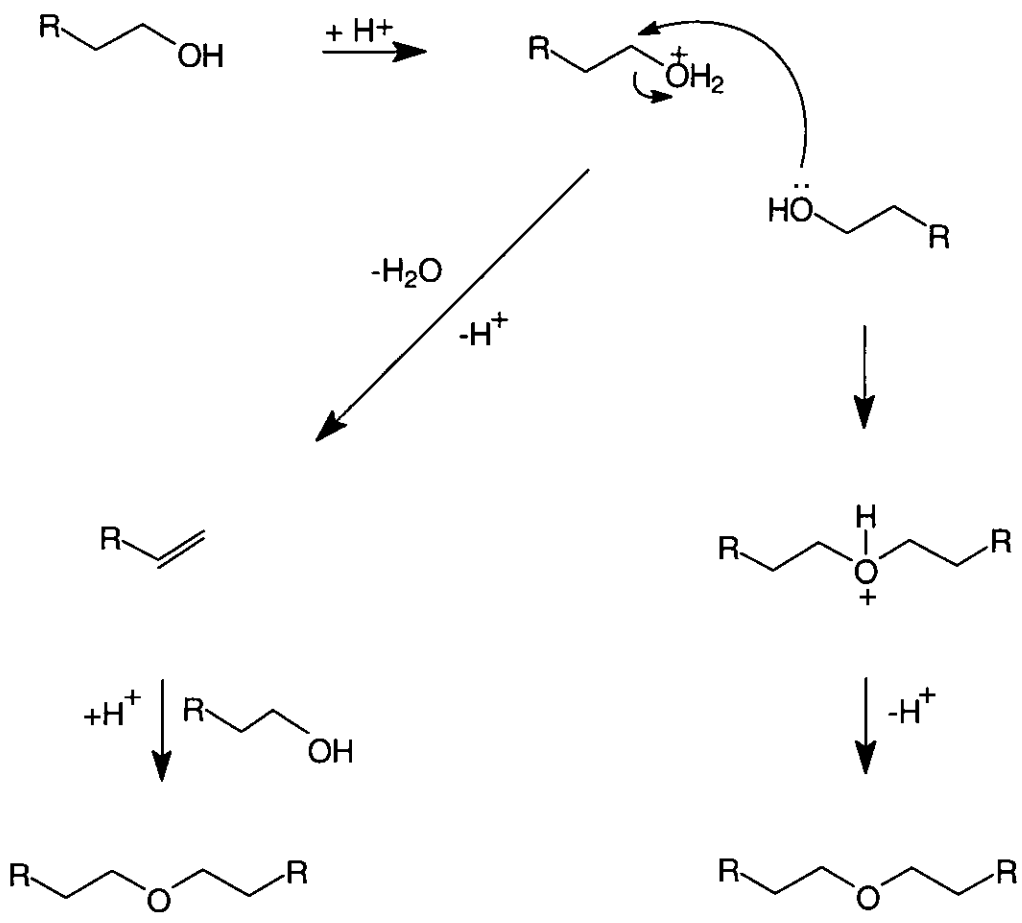


Figura 3. Mecanismo de la formación de éteres a partir de alcoholes (Ballantine y Cols. 1984).

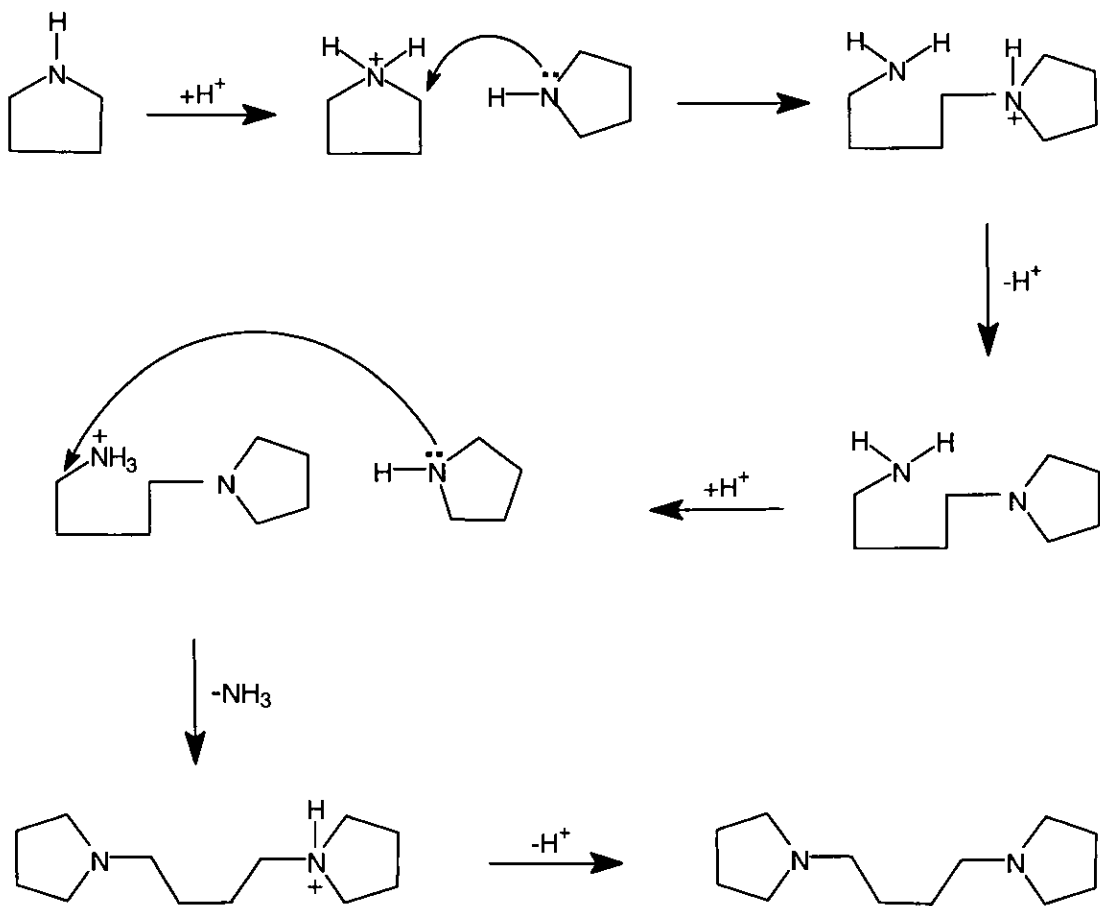


Figura 4. Mecanismo de la oligomerización de la pirrolidina en presencia de montmorillonitas modificadas (Ballantine y Cols. 1984).

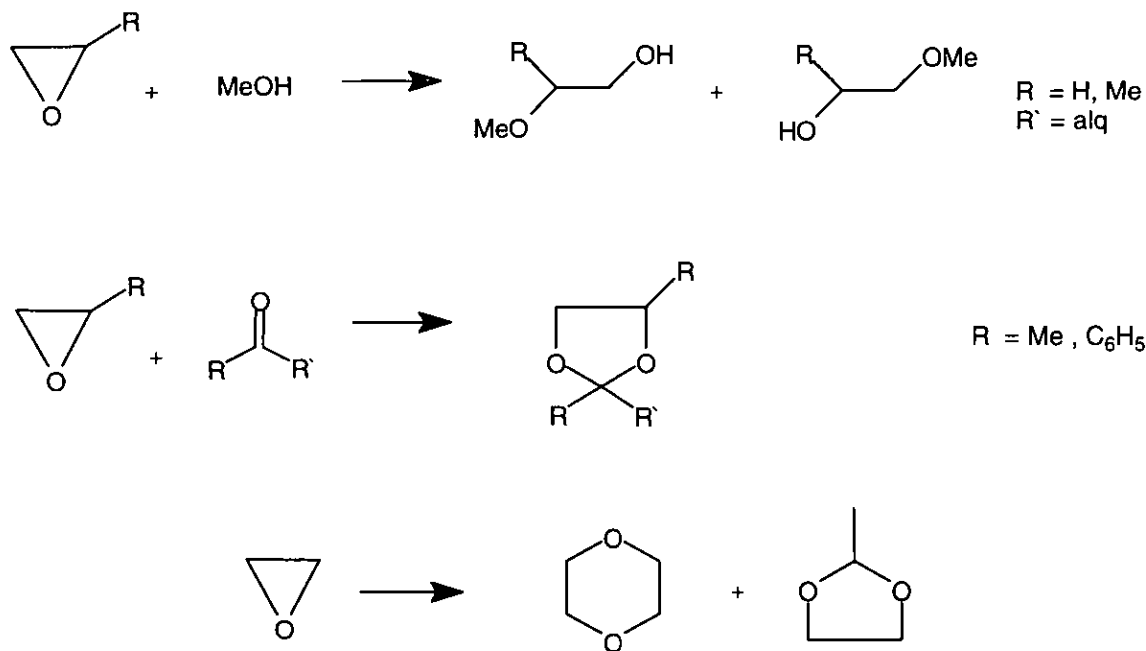


Figura 5. Apertura nucleofílica de epóxidos promovida por montmorillonita (Cabrera y Cols. 1991).

Como se puede apreciar en los mecanismos propuestos en las **figuras 2, 3 y 4**, la promoción de estas reacciones se debe a la formación de un carbocatión intermediario en el sitio interlaminar de la montmorillonita por la protonación de un doble enlace, de un grupo hidroxilo o de una amina, donde el protón responsable proviene de la disociación de las moléculas de agua de la esfera de coordinación de los cationes interlaminares.

Algunas de estas reacciones no suceden en condiciones comunes de disolución convencional puesto que como se ve en los procesos que se ejemplifican, se requiere del ataque de una especie no protonada sobre una molécula comúnmente del mismo tipo que si lo esta. Aparentemente estas circunstancias de coexistencia de especies protonadas y no protonadas se presentan en el espacio interlaminar de estos materiales.

La estabilidad de los carbocationes intermediarios en estas reacciones se puede deber a que estos carbocationes, una vez formados, se coordinen con los pares electrónicos libres de los grupos Si-O-Si de las posiciones tetraédricas que se acomodan directamente hacia la zona interlaminar o bien, a que estén asociados a la esfera de coordinación del catión metálico intersticial ².

Es precisamente la capacidad para formar carbocationes lo que hace interesante la investigación de la reactividad de tiiranos en presencia de estos materiales; ya que al tratarse de anillos tensionados, estos son capaces de abrirse en determinadas condiciones para formar un carbocatión en posición 2 respecto al átomo de azufre protonado.

2. GENERALIDADES

2.1 GENERALIDADES SOBRE LAS ARCILLAS BENTONÍTICA

Las arcillas³ se caracterizan por la pequenez de sus partículas, a menudo de tamaño coloidal, así como por las extensas variaciones en sus propiedades físicas y térmicas; estas son rocas sedimentarias de aspecto dendrítico.

De acuerdo con Searle⁴, "arcilla es un material mineral que tiene la composición química de un ácido aluminosilícico, que por lo general, esta mezclada con una cantidad definida de arena y de otros minerales, formando un conjunto que se hace plástico cuando se mezcla con cierta cantidad de agua.

De los estudios realizados en esta área del conocimiento, los minerales arcillosos se han organizado en cuatro grupos cristalinos (i-iv) y uno no cristalino (v) :

- i) grupo del caolin
- ii) grupo de la montmorillonita
- iii) grupo llamado de la illita, la bravaisita o la hidrómica
- iv) grupo de la atapulgita
- v) grupo de la alofana

Bentonita

Es un término petrográfico, usado para determinar yacimientos terrosos, no consolidados, que se componen principalmente de minerales arcillosos montmorilloníticos, dichos materiales son resultantes de la meteorización de cenizas o tobas volcánicas.

En 1968 se estableció⁵ la definición que actualmente es aceptada para la bentonita ; esta se aplica para todas aquellas arcillas que contienen más de del 50% de minerales del grupo de la montmorillonita, estando presentes otros minerales, como la illita, la beidelita y la caolinita entre otros. Al respecto, el descubrimiento de este tipo de suelos se hizo en abril de 1905 en las proximidades de Moosburg, Alta Baviera, Alemania; por la misma época se localizaron las tierras de Fuller o de Benton, E.U.A., de donde toman el nombre.

Actualmente se distinguen dos clases de bentonitas según las propiedades físicas y la susceptibilidad a la activación por ácidos :

- 1) El tipo "Wyoming" que se caracteriza por la capacidad para expandirse por contacto con el agua para adquirir un volumen de hasta 15 veces más que su volumen en el aire seco, asimismo, las posiciones de cambio de base están ocupadas predominantemente; por iones calcio. Esta arcilla es difícil de activar con ácidos, por otro lado, el producto activado respectivo genera un material con capacidad decolorante.
- 2) El otro tipo de bentonita (secada al aire) se caracteriza por el poco hinchamiento en agua, que las posiciones de cambio de base suelen estar ocupadas por iones calcio y magnesio; además se activa fácilmente con ácidos para producir absorbentes muy eficaces. Algunas variedades selectas resultan

- 3) ser absorbentes muy eficientes de vapor de agua, obviamente después de su activación térmica.

La explotación de las bentonitas brutas, se realiza en instalaciones mineras a cielo abierto (**figura 6**), incluso parcialmente en minas subterráneas, para así poder extraer también las capas de arcilla situadas a mayor profundidad. Los principales yacimientos de arcilla bentonítica se encuentran localizados en regiones áridas (**figura 7**), al respecto cabe señalar que México cuenta con yacimientos ricos en este tipo de arcillas, localizados principalmente en los estados de Tlaxcala, Durango y Puebla.

Montmorillonita

A continuación se describe de manera amplia las características de una montmorillonita, lo anterior es obligado dado que este material es el componente principal de la bentonita (*vide supra*), además que se considera que ella es la que proporciona las propiedades catalíticas absorbente de la arcilla en cuestión.

Las montmorillonitas, son minerales que ocurren en depósitos sedimentarios, formados por el metamorfismo de muy bajo grado de otros minerales silíceos, contenidos en las rocas de composición intermedia, tales como : riolitas, basaltos y tobas.

Estructura y Composición

La composición química de estos minerales suele expresarse en términos del contenido de los óxidos de los metales presentes : Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MgO , CaO , K_2O , TiO_2 , etc. Sin embargo, una descripción más significativa es la fórmula estructural en la que se precisa el grado de sustitución catiónica de las capas y la distribución de carga electrostática.

Una montmorillonita se conforma (**figura 8**) : primeramente por tres capas; dos externas que son tetraédricas de silicio y una interna que es octaédrica de aluminio, cada una de ellas rodeadas y conectadas por átomos de oxígeno; de manera secundaria separadas por dos capas primarias existen espacios interlaminares que contienen moléculas de agua. Además, por otro lado de manera natural suele manifestarse el reemplazo de Al^{3+} , Ca^{2+} y Mg^{2+} entre otros; así la estructura presenta mayor diversidad en la densidad electrónica; lo anterior permite una conexión más completa entre las capas primarias del aluminosilicato.

Precisamente estos sitios en la superficie de las placas actúan coordinadamente con los centros de acidez de Brønsted-Löwry y con los grupos Si-O-Si vecinos para formar centros activos que actuando en conjunto activan moléculas orgánicas.

2.2 LAS ARCILLAS TIPO MONTMORILLONITA COMO PROMOTORAS DE REACCIONES QUIMICAS.

El Tonsil Optimum Extra, actualmente expedido como Tonsil Actisil FF (TAFF) es una arcilla bentonítica de origen nacional, la cual ha sido objeto de estudio de la Universidad Nacional de México, tanto en el Instituto de Química como en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán y algunas otras instituciones. Esta se ha empleado como soporte (**tabla 1**) y catalizador (**tabla 2**) en muy diversas transformaciones.

Tabla 1. Trabajos publicados donde se utiliza TAFF como soporte.

| Nombre de la publicación | Ref. |
|---|-------------|
| Ruta oxidativa de aldo y ceto oximas con cloruro de cromilo adsorbido sobre sílice y arcilla bentonítica | 6 |
| Oxidación de anilinas con carbonato de plata soportado en bentonita | 7 |
| Nuevo sistema para oxidar 1,4-dihidropiridinas | 8 |
| Oxidación de 4-alkil-1,4-dihidropiridinas | 9 |
| HNO ₃ /TAFF/MO, nuevo sistema oxidante de ésteres de Hantzsch | 10 |
| Oxidación de alcoholes bencílicos y alílicos | 11 |
| Desoximación oxidativa con los sistemas Ag ₂ CO ₃ /TAFF y Cu(NO ₃)/TAFF | 12 13 |
| Azoderivados por oxidación de anilinas | 14 |
| Estudio comparativo para la obtención de ε-caprolactama mediante diversas fuentes de energía y TOE como soporte catalizador | 15 |
| Nitración alílica en compuestos esteroideos mediante el sistema HNO ₃ /Bentonita | 16 |

Tabla 2. Trabajos publicados donde se utiliza TAFF como catalizador.

| Nombre de la publicación | Ref. |
|--|-------------|
| Acción de la bentonita sobre epóxidos de productos naturales | 17 |
| Hidrólisis de oximas | 18 |
| Hidrólisis de semicarbazonas | 19 |
| Transformación en un paso de un 4 α ,5 β -epoxigermacranolido a un guayanolido y un pseudoguayanolido | 20 |
| Preparación de ditiolanos | 21 |
| Desprotección quimioselectiva de tetrahidropiranileteres | 22 |
| Obtención de fenilmetanos a partir de tolueno utilizando el sistema bromo/bentonita | 23 |
| Apertura solvolítica de epóxidos catalizada por TOE | 24 |
| Condensación cetoenólica catalizada por arcillas modificadas | 25 |
| Síntesis directa de nitrilos aromáticos | 26 |
| Obtención de 1,3-dioxolanos | 27 |
| Tonsil Actisil FF, nuevo catalizador para generar trioxanos | 28 |
| Nuevas opciones para obtener arilmetanos | 29 |
| Oligomerización cíclica y lineal de alcohol 3,4,5-trimetoxibencílico | 30 |
| SEA-Aportación a la educación química | 31 |
| Condensación de Knoevenagel catalizada por TAFF | 32 |
| Contribución a la promoción de derivados bencílicos | 33 |
| Ciclooligomerización de oxiranos-obtención de éteres corona | 34 |
| Modificación a la síntesis de Hantzsch para piridinas | 35 |
| Modificación a la síntesis de Fischer para indoles | 36 |
| Contribución a la síntesis de Hantzsch para piridinas | 37 |
| Síntesis de análogos de violeta cristal | 38 |
| Contribución a la oligomerización de alcoholes bencílicos | 39 |
| Contribución a la condensación de Knoevenagel | 40 |
| Transformación del óxido de propileno por una bentonita super ácida | 41 |
| Contribución a la química de radicales libres y carbocationes bencílicos promovidos por TOE | 42 |
| Obtención catalítica de 1,3-oxatiolanos | 43 |
| Estudio para la formación de oligómeros bencílicos | 44 |
| Oligomerización del acetato de p-metoxibencilo | 45 |

3. ANTECEDENTES DE LA REACCIÓN DE ACTIVACIÓN DE OXIRANOS Y OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO.

Recientemente se han descrito algunas reacciones promovidas por el TAFF, una arcilla comercial modificada por un tratamiento patentado con ácidos, que ocurren en la activación de oxiranos como son la solvólisis para producir 2-alcoxietanoles ⁴⁶, la reacción de acoplamiento entre epóxidos y compuestos carbonílicos para producir 1,3-dioxolanos ⁴⁷ y la dimerización del óxido de etileno para formar 1,4-dioxanos y 1,3-dioxanos ^{48,49}, estas reacciones se presentan en la **figura 9**.

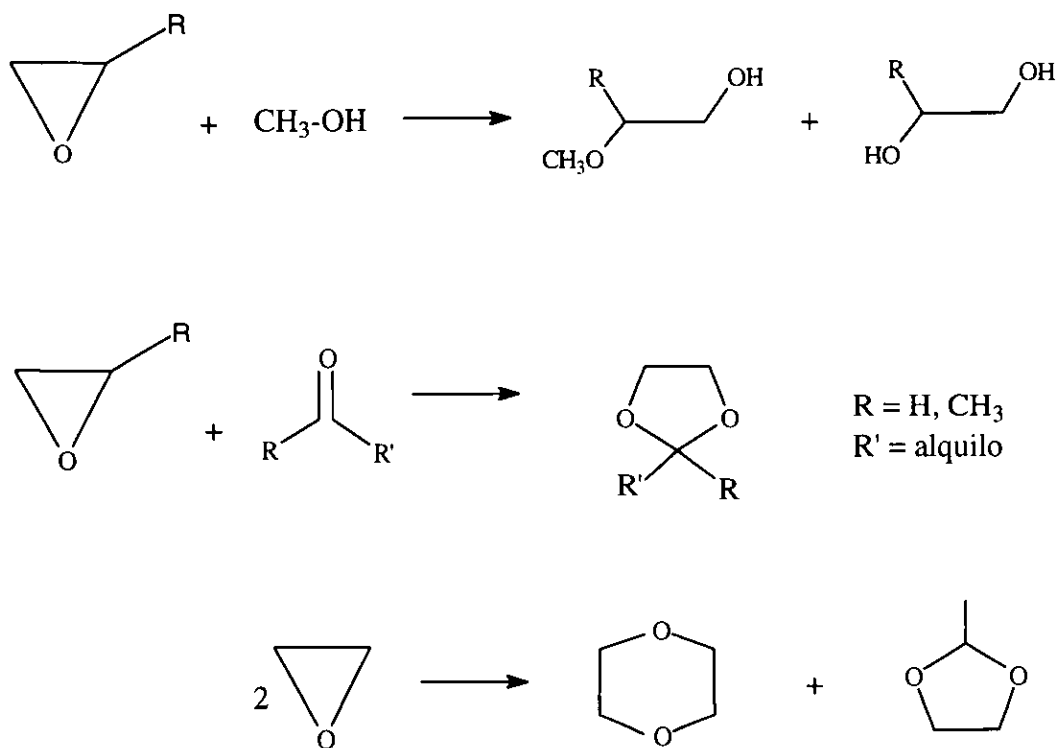


Figura 9. Reacciones de epóxidos promovidas por montmorillonita con propiedades ácidas.

Respecto a esta última posibilidad, Ballantine y Cols.⁴⁸, han descrito que la dimerización se efectúa por la formación de un carbocatión primario dimérico resultado de la protonación de una molécula de oxirano y el ataque de otra de estas moléculas (**figura 10**). En el mecanismo propuesto por estos autores, el carbocatión intermediario dimérico puede evolucionar por dos caminos alternativos; ya sea al cerrarse y desprotonarse para formar el 1,4-dioxano, o bien efectuar una transposición simple de hidrógeno hacia un carbocatión secundario y entonces cerrarse para formar un ciclo de cinco miembros, el 2-metil-1,3-dioxolano.

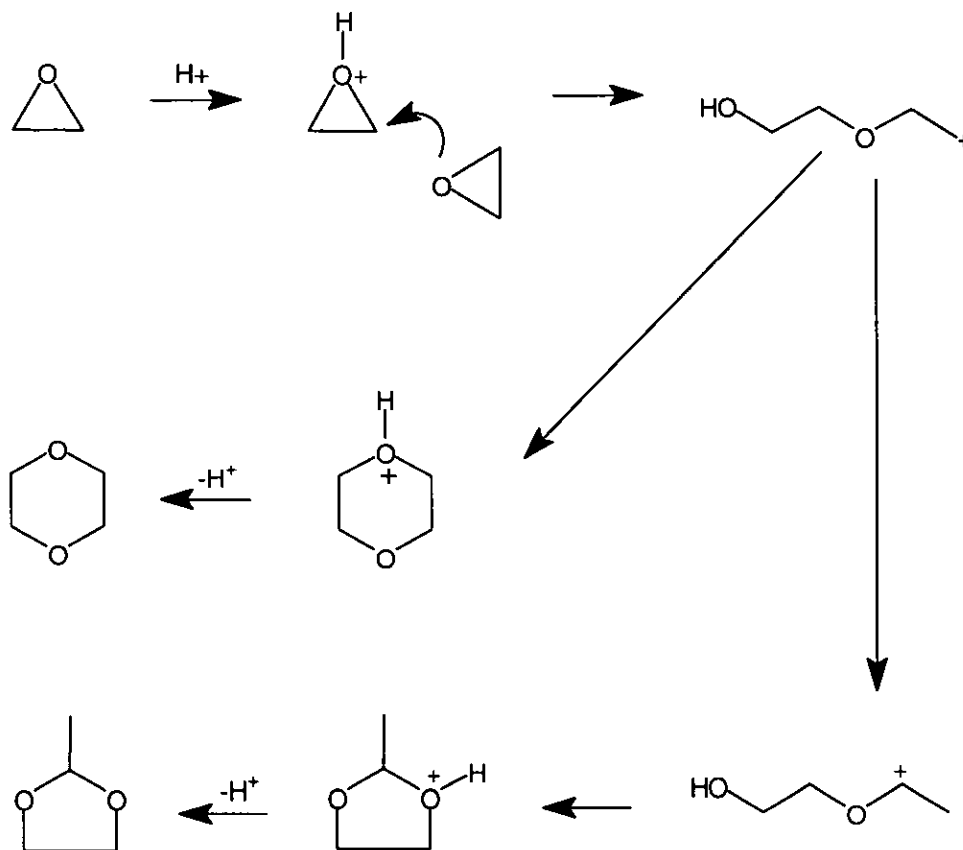


Figura 10. Mecanismo de la dimerización del óxido de etileno promovida con una montmorillonita.

A la par con la formación de oxiranos por la activación con TAFF, Cabrera y Cols. en 1995, dieron a conocer la reacción de acoplamiento múltiple del óxido de propileno en presencia de TAFF identificando productos (**figura 11**) tales como:

- i) 2,5-dimetildioxano, isómeros *cis* y *trans*.
- ii) 2-etil-4-metil dioxolano, isómeros *cis* y *trans*.
- iii) Dos isómeros geométricos del trímero cíclico del óxido de propileno : trimetil-1,4,7-trioxaciclononano (trimetil-9-corona-3).
- iv) Cuatro isómeros geométricos del tetrámero cíclico del óxido de propileno : tetrametil-1,4,7,10-tetraoxaciclododecano (tetrametil-12-corona-4).

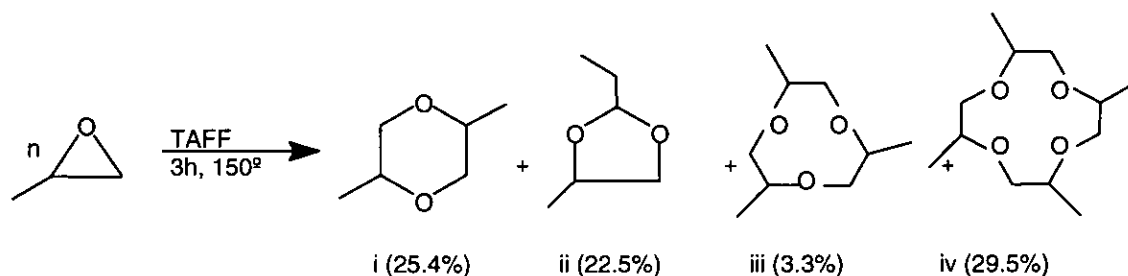


Figura 11. Productos de la oligomerización del óxido de propileno promovida por TAFF.

Respecto a los productos obtenidos, existen varios aspectos que destacar. Los dímeros que se obtienen, (dioxolanos y dioxanos) son los productos que corresponden al tipo de reacciones realizadas por Ballantine y Cols. a partir del óxido de etileno, es decir, son resultado de la formación de un carbocatión lineal dimérico como intermediario que proviene directamente del acoplamiento de dos moléculas de óxido de propileno. Así, este intermediario puede evolucionar por dos rutas, ya sea al cerrar el ciclo y desprotonarse para formar el dioxano correspondiente, o bien, al realizar un arreglo del carbocatión hacia uno interno y vecino a un átomo de oxígeno que lo puede estabilizar por medio de los electrones de no enlace, para posteriormente cerrarse y formar el dioxolano respectivo (**figura 12**).

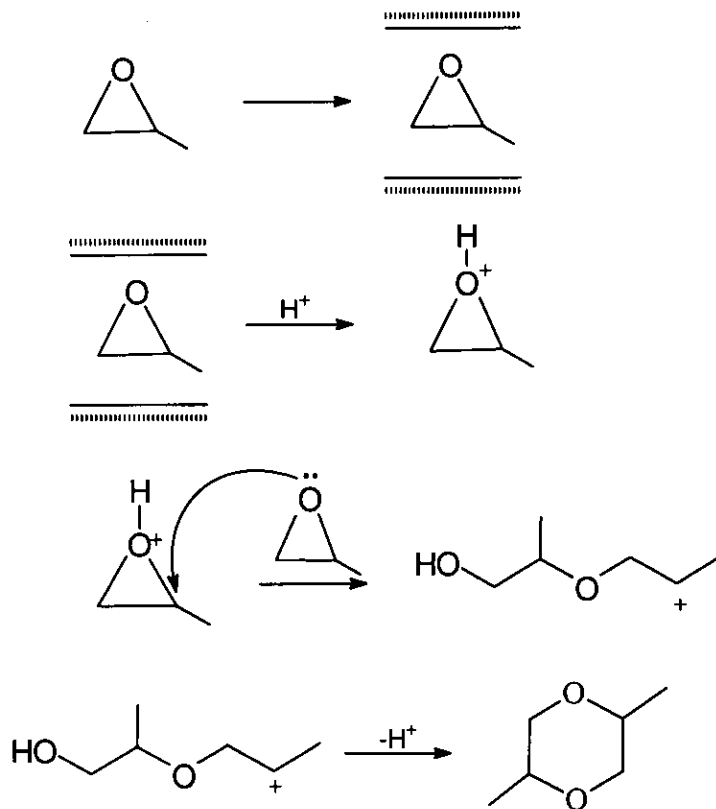
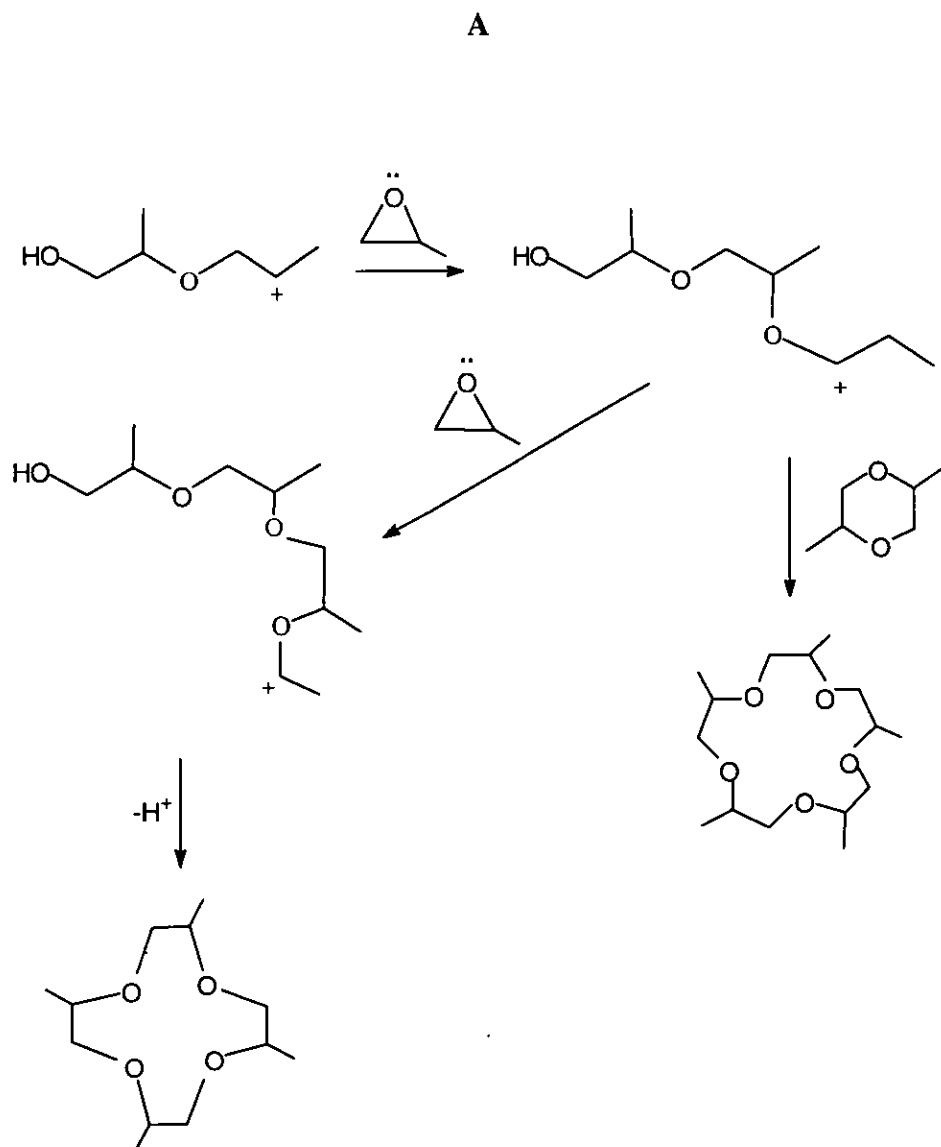
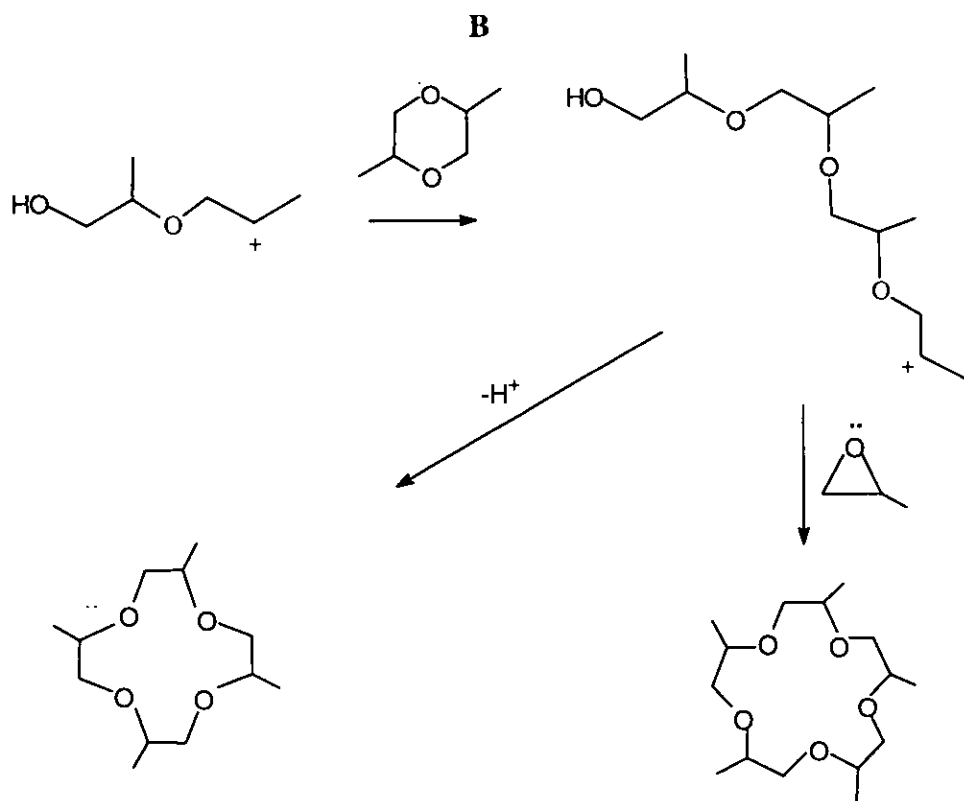


Figura 12. Posible mecanismo para la formación de los dímeros del óxido de propileno, 2,5-dimetil-1,4-dioxanos y 2-etil-4-metil-1,3-dioxolanos.

La formación de los trímeros y tetrameros (trimetil-9-corona-3 y el tetrametil-12-corona-4) se puede considerar como el resultado de la unión de una o dos moléculas más del epóxido sobre el carbocatión intermediario dimérico, seguido por la fusión del intermediario lineal de 3 ó 4 unidades hacia el ciclo respectivo por el ataque intramolecular del oxígeno terminal sobre el átomo de carbono cargado positivamente (figura 13).

Figura 13. Posibles mecanismos (A y B) para la formación del trímero (isómero 2,5,8-trimetil - 1,4,7 - trioxaciclononano) y el tetrámero (isómero 2,5,8,11 - tetrametil - 1,4,7,10 - tetraoxaciclododecano) empleando óxido de propileno como sustrato y TAFF como catalizador.






Con la evidencia anterior en relación a la capacidad de este material para activar epóxidos al promover su apertura como dímeros carbocationicos diméricos y del estudio de la reacción de acoplamiento múltiple de óxido de propileno en presencia de TAAF obteniéndose dioxanos, dioxolanos y éteres corona de 3 y 4 miembros con buenos rendimientos del tetrámero, en el presente trabajo se investiga sobre las condiciones de reacción para la posible síntesis de productos de acoplamiento múltiple de unidades de tiiranos y en particular de los oligómeros cíclicos correspondientes.

Esta investigación involucra :





- i) Someter al sulfuro de propileno, como un tiirano modelo en presencia del Tonsil, a diferentes condiciones de reacción, para optimizar la operación.
- ii) El estudio del efecto de la concentración de catalizador utilizado (esto en los casos en que se tienen buenos rendimientos de los oligómeros cíclicos deseados).
- iii) La evaluación del proceso de desactivación del catalizador al reciclarse una misma muestra del material para varias reacciones sucesivas.
- iv) El estudio del efecto en la reacción de la variación de algunos parámetros como son : tiempo de contacto y temperatura de reacción.

Del mismo modo se estudia la posible oligomerización cíclica mixta de unidades de tiirano y oxiranos en condiciones de reacción que conduzcan hacia la síntesis de estos productos, para lo anterior se toman como modelos al óxido y sulfuro de propileno.




4. OBJETIVO GENERAL

-  Obtener un método alternativo de síntesis de oligómeros cíclicos mixtos derivados de tiiranos y oxiranos, usando TAFF como catalizador.

5. OBJETIVOS PARTICULARES

-  Promover la formación de oligómeros del sulfuro de propileno.
-  Probar la acción del TAFF como catalizador en la preparación de las moléculas de interés.
-  Determinar la dependencia de la reacción con sulfuro de propileno en función de la concentración de promotor.
-  Sintetizar los oligómeros mixtos del sulfuro de propileno y el oxido de propileno.

HIPÓTESIS

-  El TAFF promueve la formación catalítica de los oligómeros del sulfuro de propileno, así como de los análogos mixtos del sulfuro de propileno y óxido de propileno.
-  Dentro de un intervalo de concentraciones del catalizador, se puede optimizar el rendimiento de los productos.
-  Se pueden obtener los oligómeros del sulfuro de propileno, así como los oligómeros mixtos del sulfuro de propileno y óxido de propileno con la especie promotora (TAFF), en condiciones óptimas de temperatura, concentraciones iniciales de reactivos y cantidad de catalizador.

4. OBJETIVO GENERAL

- ☞ Obtener un método alternativo de síntesis de oligómeros cíclicos mixtos derivados de tiiranos y oxiranos, usando TAFF como catalizador.

5. OBJETIVOS PARTICULARES

- ☞ Promover la formación de oligómeros del sulfuro de propileno.
- ☞ Probar la acción del TAFF como catalizador en la preparación de las moléculas de interés.
- ☞ Determinar la dependencia de la reacción con sulfuro de propileno en función de la concentración de promotor.
- ☞ Sintetizar los oligómeros mixtos del sulfuro de propileno y el óxido de propileno.

HIPÓTESIS

- ☞ El TAFF promueve la formación catalítica de los oligómeros del sulfuro de propileno, así como de los análogos mixtos del sulfuro de propileno y óxido de propileno.
- ☞ Dentro de un intervalo de concentraciones del catalizador, se puede optimizar el rendimiento de los productos.
- ☞ Se pueden obtener los oligómeros del sulfuro de propileno, así como los oligómeros mixtos del sulfuro de propileno y óxido de propileno con la especie promotora (TAFF), en condiciones óptimas de temperatura, concentraciones iniciales de reactivos y cantidad de catalizador.

6. IMPORTANCIA DE LOS TIOÉTERES CORONA

En esta parte se pretende presentar un panorama general al entorno donde los compuestos sintetizados son utilizados; también se comparan en forma de tabla, los métodos actuales de síntesis y los rendimientos con respecto al sistema desarrollado en este trabajo.

Los tioéteres corona son agentes quelantes interesantes por tener propiedades diferentes respecto a sus análogos⁵⁰ aza y oxa. El estudio de su química de coordinación metal⁵¹ - azufre, ha sido facilitada en gran manera en años recientes con el uso de estos macrociclos polisulfuro como ligandos quelatantes con un número considerable de metales⁵².

Los politioéteres cíclicos quelatados con un solo centro metálico, producen macrociclos endodentados no rígidos que permiten coordinar fuertemente al metal (figura 14)⁵³.

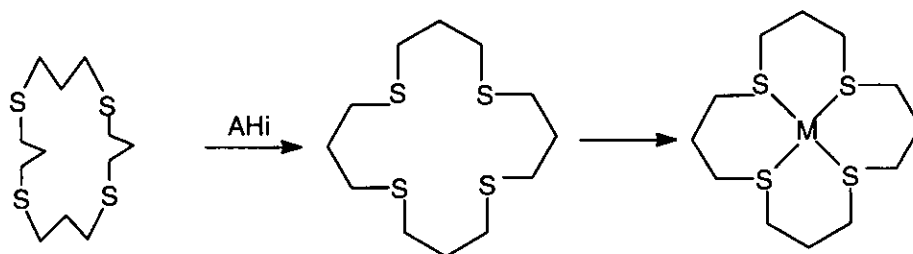
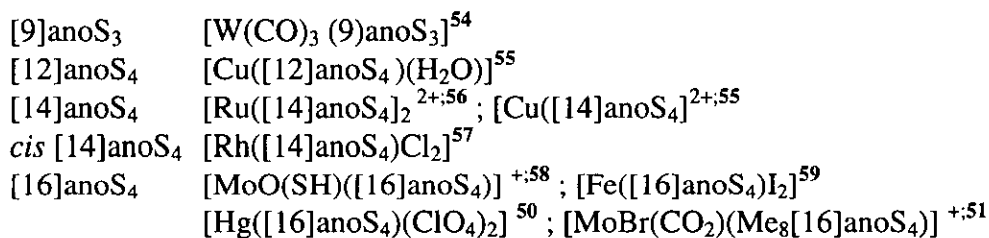


Figura 14. Equilibrio conformacional *exo* a *endo* de tioéteres corona y su coordinación metálica.

Algunos de los macrociclos polisulfuro que han sido quelatados para generar geometrías endodentadas son los siguientes :



Las estructuras en estado sólido⁵² de otros polisulfuros corona donadores S₄⁻, S₅⁻ y S₆⁻ muestran tendencia a adoptar conformaciones *exo* en los que los átomos donadores muestran cavidades macrocíclicas. Sin embargo, aunque la transposición de un *exo* a una conformación *endo* es una característica común de la química de coordinación de estos ligandos^{53,54}, esta no se cumple para los [9]anoS₃⁵².

Los macrociclos politia y poliaza se han empleado para estabilizar especies metálicas cuyo estado de oxidación no es usual⁵⁵, lo que es beneficio para un número apreciable de metales de transición como : Pd^I, Pd^{II}, Pt^{III}, Pt^{IV}, Rh^{II}, Ir^{II}, Ag^{II}, Au^{II}, así como ciertos metales de acuñación^{56,57} Cu, Sn, etc.

Los tioéteres corona han remplazado en algunos casos⁵⁸ a las fosfinas utilizadas como ligantes en catálisis, ya que estas últimas se caracterizan por su toxicidad y sensibilidad al aire.

Los politiaéteres macrocíclicos no ha mostrado características de agentes para transporte iónico, caso contrario al de los poliéteres macrocíclicos, que en ausencia de otros anillos heteroatómicos se coordinan sustancial y selectivamente con cationes elementales, facilitando el transporte iónico.

En la literatura se encuentra un gran número de métodos de obtención de politiaéteres corona, algunos de ellos se presentan a continuación en la **tabla 3**.

Tabla 3. Algunos métodos de obtención de politiaéteres corona*.

| Producto | Reactivos | Caract. del producto | Rend. % | Ref. |
|--|--|------------------------|---------|------|
| Me ₄ S ₄ -etano-12 | Sulfuro de propileno; Tonsil Actisil FF | cristales blancos | 52.0 | |
| Me ₅ S ₅ -etano-15 | Sulfuro de propileno; Tonsil Actisil FF | aceite viscoso | 46.25 | |
| S ₆ -etano-18 | Dimercaptido; 1-butanol; bromuro de etileno; atmósfera de N ₂ . | cristales blancos | 8.1 | 59 |
| S ₅ -etano-15 | 1,8-dicloro-3,6-ditiaoctano; 1-butanol; atmósfera de N ₂ . | cristales blancos | 11.0 | 59 |
| S ₄ -etano-propano-14 | 1,9-dicloro-3,7-ditianonano; sal de sodio del 1,3-propanodiol; 1-butanol; atm. de N ₂ . | cristales blancos | 22.1 | 59 |
| S ₆ -etano-propano-21 | 3,7-ditianonano-1,9-ditio; 1,10-dicloro-4,7-ditiadecano; sal de disodio del 1,2-etanoditio y 3-cloropropanol; 1-butanol. | cristales blancos | 9.7 | 59 |
| S ₄ -butano-20 | Etanol; 1-butanol; 1,4-butanoditio; 1,4-dibromobutano; atmósfera de N ₂ . | polvo blanco | 3.9 | 59 |
| S ₄ -etano-12 | Sodio; 1-butanol; 3-tiapentano; 1,5-dicloro-3-tiapentano; atmósfera de N ₂ . | granulos blancos finos | 6.3 | 59 |
| MeS ₄ -etano-12 | 1,3-ditio-lano-2-tionas; epóxidos; HBF ₄ -Et ₂ O; Epitio-propano; tetrafluorborato de trietiloxonio o éter dietil-trifluoruro de boro. | cristales blancos | 29 | 60 |
| MeS ₅ -etano-15 | 1,3-ditio-lano-2-onas; epóxidos; HBF ₄ -Et ₂ O; Epitio-propano; tetrafluorborato de trietiloxonio o éter dietil-trifluoruro de boro. | cristales blancos | 34 | 60 |
| MeS ₄ -propano-16 | Sodio; etanol; 2,2--dimetilpropano-1,3-ditio; 3-bromo-2,2-dimetilpropan-1-ol; cloruro de p-toluensulfonilo; piridina; ác. sulfúrico. | cristales incoloros | 21 | 53 |

*Otros de los métodos que presenta la literatura están referidos en : M.C. Durrant y R.L. Richards, *Chem. Ind.* (London), 1991, 474; T. Yoshida, T. Adachi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1987, 26, 1171.

7. DESARROLLO EXPERIMENTAL

- Todas las reacciones estudiadas se realizaron en microreactores Parr de 45 ml de capacidad, utilizando técnicas de Schlenk y con agitación continua.
- La identificación de los productos obtenidos se logró por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas en un Espectrómetro Hewlett Packard 5895-GC/MS con una columna de megaboro de 25 m X 0.3 mm empacada con Fenil-metilsilicio al 5 % y empleando como métodos de ionización : impacto electrónico, la ionización química y el bombardeo con átomos rápidos (FAB).
- Las determinaciones cuantitativas de los productos se realizaron por cromatografía de gases en un cromatógrafo Hewlett Packard 5890 provisto de una columna de 20 m X 0.2 mm empacada con con Fenil-metilsilicio al 5 %. Para estos análisis se usó el siguiente programa de calentamiento del horno del cromatógrafo :

| | |
|------------------------------|-------------------|
| Temperatura inicial : | 40° por 3 minutos |
| Velocidad de calentamiento : | 10° / min |
| Temperatura final : | 220° |

Catalizador

- El catalizador empleado es la arcilla comercial tipo montmorillonita, activada con tratamiento ácido Tonsil Actisil FF (TAFF) , comprada a Tonsil Mexicana S.A.
- En todas las reacciones se usó TAFF secado previamente a 250° por 4 horas y almacenado en la estufa a 70°.
- La caracterización fisicoquímica de TAFF por fluorescencia de rayos X presentó los siguientes datos de su composición química (tabla 4) .
- La superficie específica determinada para TAFF es de 60.3 m²/g obtenida mediante las isotermas de adsorción de BET.

Tabla 4. Datos de fluorescencia de rayos X correspondientes a TAFF.

| Mineral | % |
|--------------------------------|--------|
| MgO | 2.109 |
| Al ₂ O ₃ | 8.550 |
| SiO ₂ | 75.341 |
| CaO | 4.716 |
| K ₂ O | 2.933 |
| TiO ₂ | 1.028 |
| MnO ₂ | 0.029 |
| Fe ₂ O ₃ | 6.423 |
| CuO | 0.010 |
| ZnO | 0.015 |
| ScO ₂ | 0.002 |
| Rb ₂ O | 0.032 |
| SrO | 0.129 |

Reactivos empleados.

El sulfuro de propileno tiene las siguientes características : punto de ebullición = 72-75°, $\delta = 0.946$, $n_D^{20} = 1.476$, P.M. = 74.15 g/mol, pureza = 96+%, Aldrich Chemical Company. El benceno anhidro empleado tiene las siguientes características : P.M. = 78.114 g/mol, libre de tiofeno, Baker Analyzed. El disolvente se trato con alúmina y sodio metálico para su purificación y se procedió a reflujarlo por 2 horas antes de su uso; se utilizó benzofenona como indicador. El óxido de propileno utilizado tiene las siguientes características : $\delta = 0.859-0.829$, $n_D^{20} = 1.366-1.367$, P.M. = 58.08 g/mol, pureza = 99+%, Merk.

8. RESULTADOS DE LA SÍNTESIS DE DIVERSOS PRODUCTOS Y DISCUSIÓN

8.1 ESTUDIO PRELIMINAR DE LA REACTIVIDAD DEL SULFURO DE PROPILENO

La parte medular de este trabajo, involucró el estudio de la reacción de acoplamiento múltiple del sulfuro de propileno en presencia de TAFF previamente secado y en condiciones de reacción derivadas de una serie de experimentos que se realizaron previamente (**tabla 5**) cuando se intentó inicialmente la síntesis de los oligómeros ciclos mixtos (objetivo inicial). Dichos experimentos permitieron observar la formación del dímero, tetrámero y pentámero del sulfuro de propileno (**tabla 6**) viendose además que el sulfuro de propileno y el óxido de propileno reaccionaban para dar las especies indicadas en la **tabla 7**.

Tabla 5. Resumen de experimentos realizados antes del estudio del sulfuro de propileno (180 mg TAFF, 0.017 moles [1.2 ml] sulfuro de propileno; 0.0147 moles [1.0 ml] óxido de propileno, 5 ml benceno).

| Sustratos | Catalizador | Temp. (°C) | Tiempo (h) |
|---|-------------|------------|------------|
| Etilenimina + Oxido de etileno | TAFF | 150 | 20 |
| Sulfuro de propileno+Oxido de propileno | TAFF | 150 | 20 |
| Sulfuro de propileno + Oxido de etileno | TAFF | 100 | 3 |
| Sulfuro de propileno+Oxido de propileno | TAFF | 150 | 6 |
| Sulfuro de propileno + Etilenimina | TAFF | 150 | 20 |

Tabla 6. Tiempos de retención de los oligómeros del sulfuro de propileno obtenidos (T = 150° , 180 mg TAFF, 0.017 moles [1.2 ml] sulfuro de propileno, 5 ml benceno).

| Producto | Tiempo de retención (min) |
|---|---------------------------|
| Sulfuro de propileno | 5.9 |
| 2,5- dimetil-1,4-ditiaciclohexano (dímero) | 10.2 10.6 |
| 2,5,8,11-tetrametil-1,4,7,10-tetratiaciododecano (tetrámero) | 22.6 22.7 23.1 |
| 2,5,8,11,14-pentametil-1,4,7,10,13-pentatiaciclopentadecano (pentámero) | 27.7 |

Tabla 7. Tiempos de retención de los oligómeros mixtos obtenidos de la reacción de sulfuro de propileno y óxido de propileno (T = 150°, 180 mg TAFF, 0.017 moles [1.2 ml] sulfuro de propileno, 0.0147 moles [1.0 ml] óxido de propileno, 5 ml benceno).

| Producto | Tiempo de retención (min) |
|--|---------------------------|
| 2,5,8,11-tetrametil-1-tia-4,7,10-trioxa-ciclododecano (Me ₄ [12]etanoS ₁ O ₃) | 15.4 |
| 2,5,8-trimetil-1,4,7-tritriaciclono-nano (trímero) | 19.2 |
| 2,5,8,11-tetrametil-1,4,7-tritia-1-oxa-ciclododecano (Me ₄ [12]etanoS ₃ O ₁) | 19.7 |
| (C ₁₅ H ₃₀ O ₃ S ₂) | 21.1 |
| | 21.2 |
| | 21.3 |
| | 21.5 |
| 2,5,8,11-tetrametil-1,4,7,10-tetratiaciclododecano (tetramero) | 22.6 |
| | 22.7 |
| | 23.1 |
| 2,5,8,11,14-pentametil-1,4,7,10-tetratia-13-oxaciclopentadecano (Me ₅ [15]etanoS ₄ O ₁) | 23.7 |
| (C ₁₈ H ₃₆ O ₃ S ₃) | 24.2 |
| | 26.1 |
| 2,5,8,11,14-pentametil-1,4,7,10,13-pentatiaclopentadecano (pentámero) | 27.7 |

Con estos resultados preliminares se fijó la temperatura y el tiempo de reacción óptimos en 150° y 6 horas, condiciones que darían un buen rendimiento de oligómeros, para efectuar el presente estudio en función de los tres parámetros de los que depende la reacción.

8.2 EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA RELACIÓN CATALIZADOR / SUSTRATO EN EL RENDIMIENTO.

Se trazó una gráfica del porcentaje de cada producto formado, al variar la cantidad de TAFF usando desde 30 hasta 180 mg con 0.017 moles (1.2ml) de sulfuro de propileno utilizando como disolvente 5 ml de benceno anhidro. En todas las reacciones efectuadas como se resume en la **tabla 8** y las **figuras 15 y 16** fue posible identificar los productos de la **tabla 6**. En la **figura 15** se distingue un máximo de dímero y tetramero con 30 mg de TAFF, aunque cuando aumenta la cantidad de TAFF empiezan a decrecer simultáneamente ambas especie propiciándose un incremento en la cantidad de pentámero.

Cuando se aumenta la cantidad de catalizador a 180 mg, se obtuvieron los mejores rendimientos del pentámero formado por una mayor conversión del sustrato, en aproximadamente un 52.0 %.

Estos resultados hacen aún más evidente que existen diferencia considerables en la reactividad del sulfuro de propileno debido, probablemente, a las propiedades de los intermediarios o/a los equilibrios de intercalación de los tiranos en el espacio interlaminar del TAFF.

Tabla 8. Proporción de oligómeros obtenidos variando la cantidad de catalizador

| mg de TAFF | % Sustrato | % Dímero | % Tetramero | % Pentámero |
|------------|------------|----------|-------------|-------------|
| 30 | 9.15 | 42.22 | 43.91 | 4.70 |
| 60 | 19.97 | 6.83 | 46.97 | 26.21 |
| 90 | 7.5 | 16.38 | 43.32 | 32.79 |
| 180 | 1.73 | 0 | 46.25 | 52.0 |

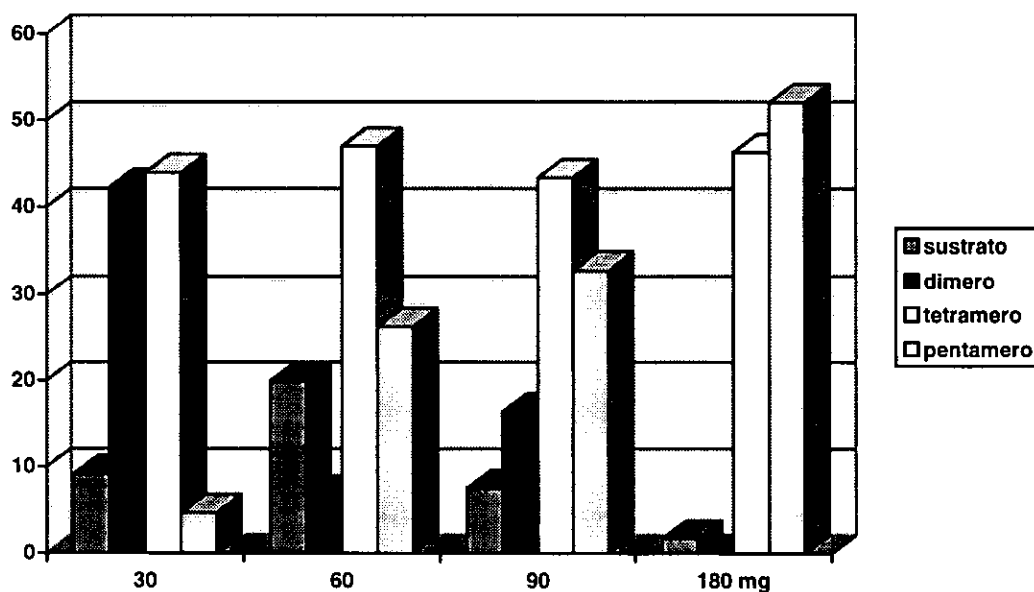


Figura 15. Gráfica del porcentaje de oligómeros obtenidos variando la cantidad de catalizador (TAAF)

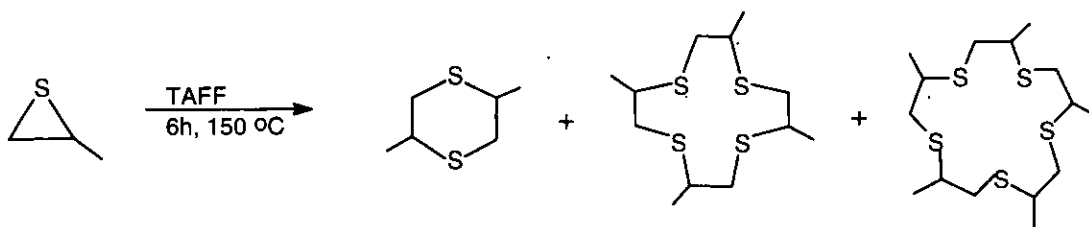


Figura 16. Productos de la oligomerización del sulfuro de propileno promovida por TAFF.

Con esta reacción preliminar, se constató la posibilidad, hasta ahora no reportada, de obtener oligómeros de sulfuro de propileno de 2, 4 y 5 miembros directamente a partir de un tiirano como unidad monomérica, mediante el uso de la montmorillonita modificada como promotor y con buenos rendimientos de pentámero (52.0 %) en las condiciones óptimas (150°, 180 mg de TAFF)

Respecto a la distribución de los productos obtenidos que resulta, existen varios aspectos a destacar. el dímero que se obtiene, es un producto que corresponde al tipo de reacciones realizadas por Peón²³ y Cols., con el óxido de propileno por lo que podemos hacer una analogía con el sulfuro de propileno. Es decir, posiblemente es el resultado de la formación de un carbocatión lineal dimérico como intermediario, el cual proviene directamente del acoplamiento de dos moléculas de sulfuro de propileno (**figura 17**).

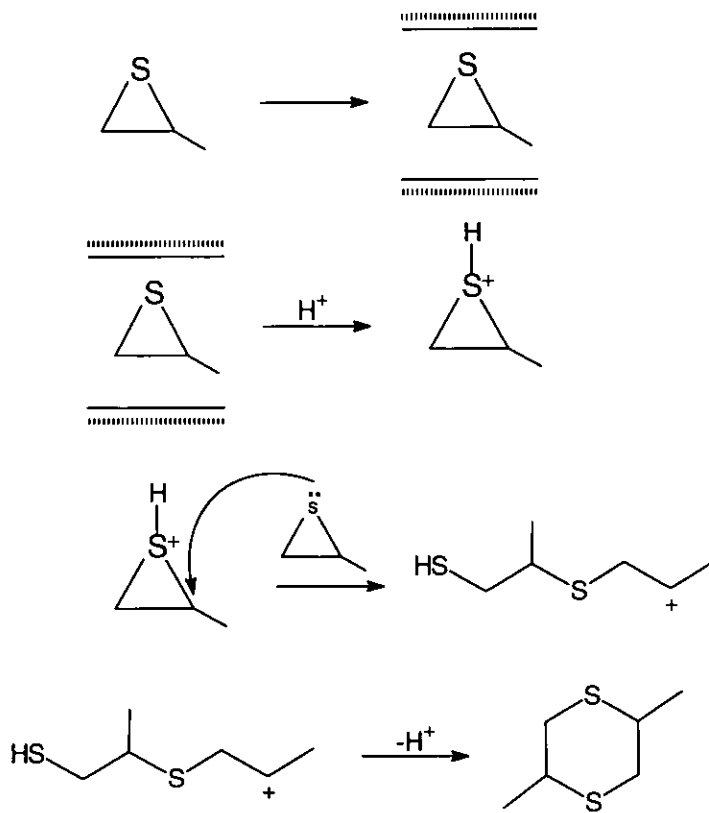
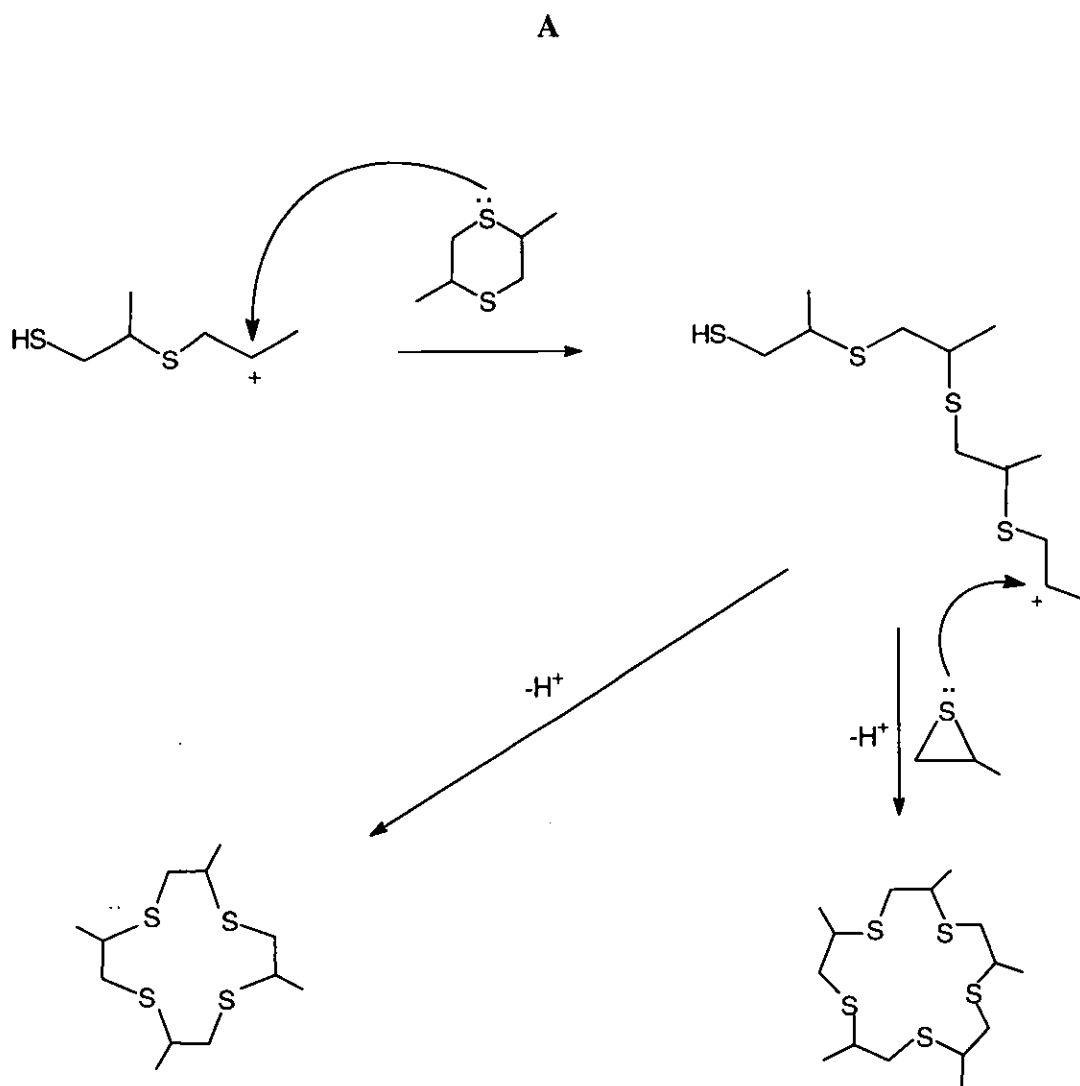


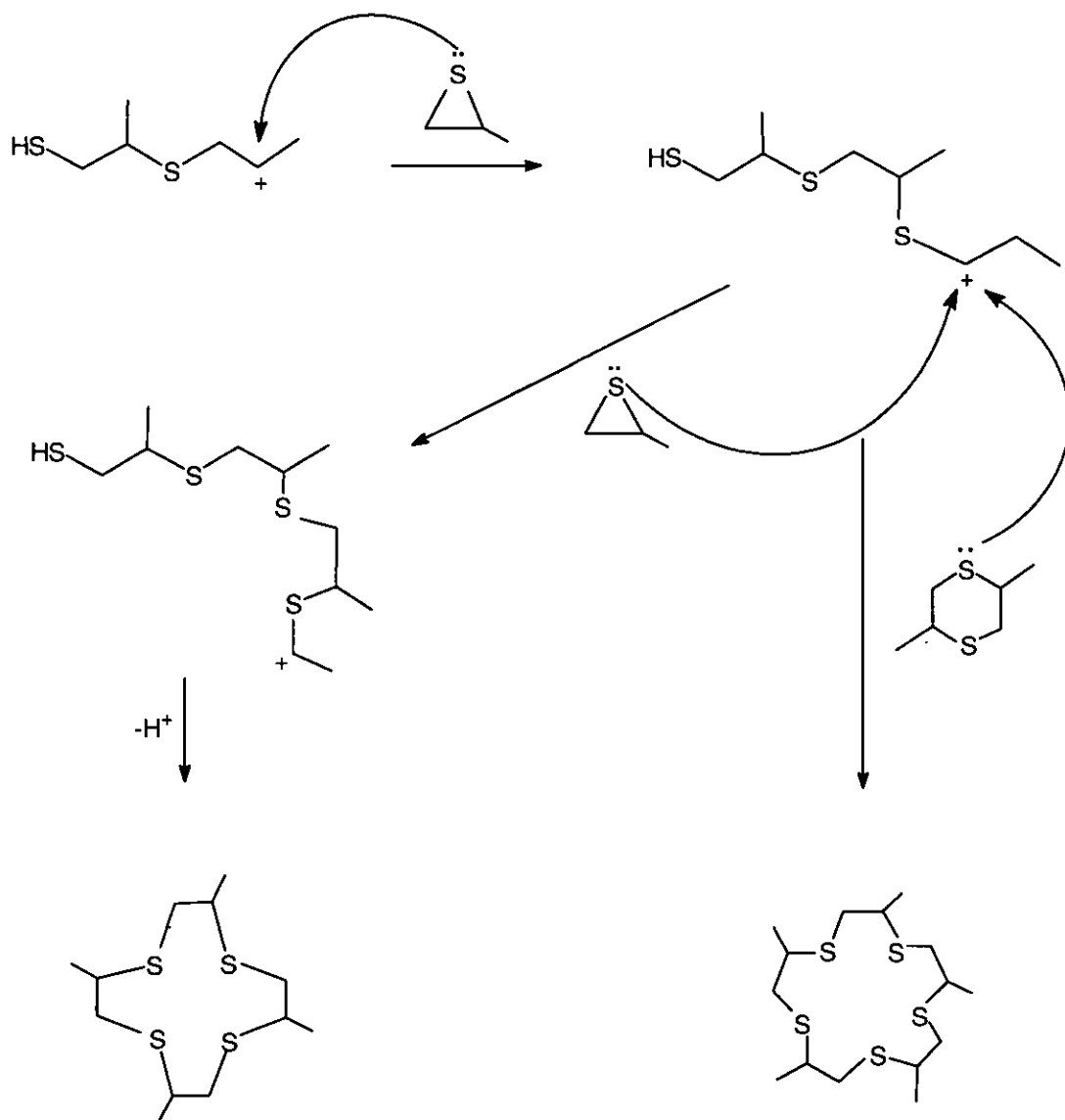
Figura 17. Posible mecanismo para la formación del dímero del sulfuro de propileno.

La formación del tetrámero y pentámero, se pueden considerar como el resultado de la unión de dos o tres moléculas más del sulfuro de propileno sobre el carbocatión dimérico intermediario seguido por la fusión del intermediario lineal de cuatro o cinco unidades hacia el ciclo respectivo por el ataque intramolecular del azufre terminal sobre el átomo de carbono cargado positivamente (**figura 18**).

Figura 18. Posibles mecanismos (A y B) para la formación del tetrámero (isómero 2,5,8,11-tetrametil-1,4-ditiaciclododecano) y el pentámero (2,5,8,11,14-pentametil-1,4,7,10,13-pentatiaciclopentadecano) del sulfuro de propileno con TAFF como catalizador.



B



El hecho de que sea el pentámero el oligómero que se forma preferentemente se asocia a que tanto éste como el tetrámero presentan un efecto Gauche de manera análoga a los oligómeros de la serie de los oxietilenos; esto debido a que los enlaces -C-C- de muchos compuestos con unidades estructurales -O-CH₂-CH₂-O- tienden a adoptar las conformaciones Gauche o alternada en vez de la *anti* como es común en los enlaces Csp³-Csp³ (**figura 19**). Incluso el compuesto más simple de esta serie, el dimetoxietano en su forma cristalina solo presenta la conformación alternada (**figura 19**). También existen estudios (**figura 20**) que relacionan propiedades físicas calculadas y medidas en polioxietilenos para concluir que esta tendencia se mantiene incluso en solución. El resultado de que los enlaces C-C tengan un arreglo Gauche es que sus polímeros obtengan conformaciones helicoidales lo cual favorece la estabilidad de los productos ciclados.

Como una extensión de esto, el efecto Gauche ha sido útil para explicar los resultados obtenidos en la ciclooligomerización del óxido de etileno, cuando se usa el sistema catalítico HF-BF₃ (**figura 21**), donde se encuentra la siguiente distribución de productos (**tabla 9**).

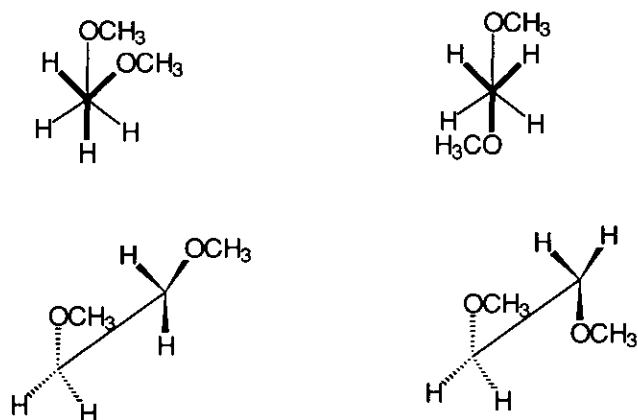


Figura 19. Se ilustran las conformaciones alternada y *anti* en un compuesto del tipo dimetoxietano. Estos compuestos con -C-O-CH₂-CH₂-O-C- como unidad estructural, tienden a preferir el arreglo alternado en su conformación.

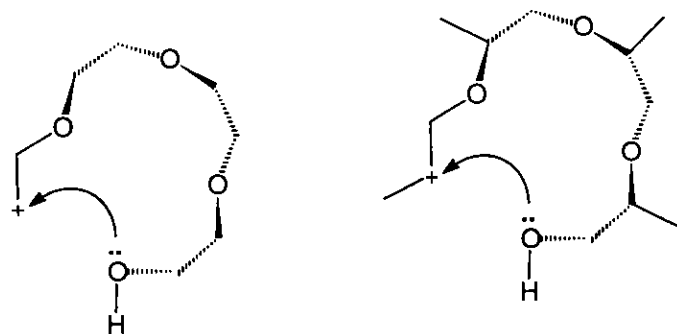


Figura 20. Muestra la disposición para la ciclización entre los extremos reactivos de la cadena cuando se han unido exactamente cuatro unidades de óxido de etileno.

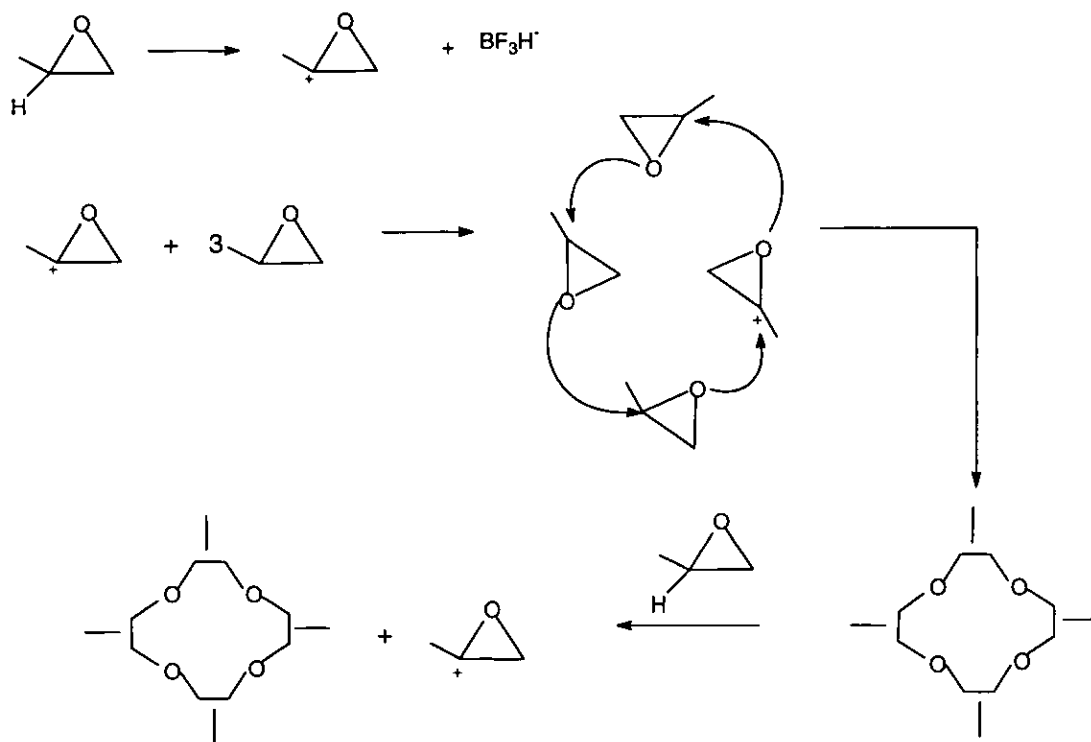


Figura 21. Mecanismo de la formación del tetrámero cíclicos del óxido de propileno por BF_3 .

Tabla 9. Distribución de los productos de la ciclo-oligomerización del óxido de etileno con BF_3/HF .

| | | | | | | |
|--------------------------------|----|---|----|---|---|---|
| $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| rendimiento % | 40 | 1 | 15 | 5 | 4 | 2 |

La formación del tetrámero del óxido de etileno, (12-corona-4), como el producto mayoritario entre los ésteres formados (15 % del total en la reacción del óxido de etileno con BF_3), se debe a que al irse alargando la cadena de oligo-oxietileno con una conformación helicoidal, de nuevo, existe una buena disposición para la ciclización entre los extremos reactivos de la cadena cuando se tienen cuatro unidades de óxido de etileno (**figura 20**).

En la ciclo-oligomerización del sulfuro de propileno promovida por TAFF bien **puede estar sucediendo algo semejante**, contando además con que el metilo presente en uno de los carbonos pudiera contribuir aún más al efecto Gauche, la ciclación sigue hasta formarse un pentámero el cual se sugiere que se forma de manera instantánea al formarse el tetrámero, al alojar una unidad más de sulfuro de propileno. En este estudio también se observa una alta proporción de pentámero respecto al tetrámero (46.25 / 52.0 % a 150° , 6 h, y con 180 mg de TAFF).

En la reacción donde se usa la montmorillonita se ha propuesto mas bien la idea de la elongación paso a paso del dímero abierto y protonado como en la **figura 20**. Esta propuesta se apoya de la consideración de que el espacio intersticial del TAFF es un ambiente sumamente ácido que hace poco probable la tranferencia de hidruros⁶²; y que procede hacia la dimerización del óxido de etileno donde la formación del tetrámero se facilita por el efecto Gauche.

Al variar las condiciones de reacción como se especifica en la **tabla 8**, resulta evidente que en general la conversión de sustrato hacia los diversos productos aumenta al aumentar la cantidad de catalizador, la distribución de los productos de reacción, se estudia más detalladamente en un apartado especial posterior.

Estos resultados preliminares llevaron a la decisión de efectuar los demás estudios en intervalos cercanos a 150° de temperatura, 6 horas de residencia y manteniendo la relación tonsil/sustrato a 180 mg / 0.017 moles, como ya se mencionó previamente.

8.3 EVALUACIÓN DE LA DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR.

Se efectuó una serie de reacciones con sulfuro de propileno, en la que la arcilla usada para una reacción se lavó con éter etílico y se volvió a almacenar a 80° por 24 horas para utilizarse de nuevo, en otra reacción en condiciones idénticas, esto se realizó por 4 reacciones consecutivas (tabla 10).

Los resultados de este estudio se resumen en la figura 22 donde se puede observar el porcentaje de cada producto formado, en ésta se puede detectar una moderada desactivación del promotor, ya que la concentración residual del sustrato aumenta de 15 hasta 30 % , sin embargo la selectividad en tetrámero y pentámero es alta a costa del dímero, lo cual refuerza la idea de que este es un intermediario de la reacción

Tabla 10. Porcentaje de oligómeros obtenidos al reciclar el catalizador (T = 150° , 180 mg TAF, 0.017 moles [1.2 ml] sulfuro de propileno, 5 ml benceno).

| # Reacción | % Sustrato | % Dímero | % Tetrámero | % Pentámero |
|------------|------------|----------|-------------|-------------|
| 1 | 15.06 | 35.66 | 7.54 | 41.73 |
| 2 | 28.93 | 23.75 | 8.96 | 38.35 |
| 3 | 30.82 | 11.06 | 11.12 | 46.98 |

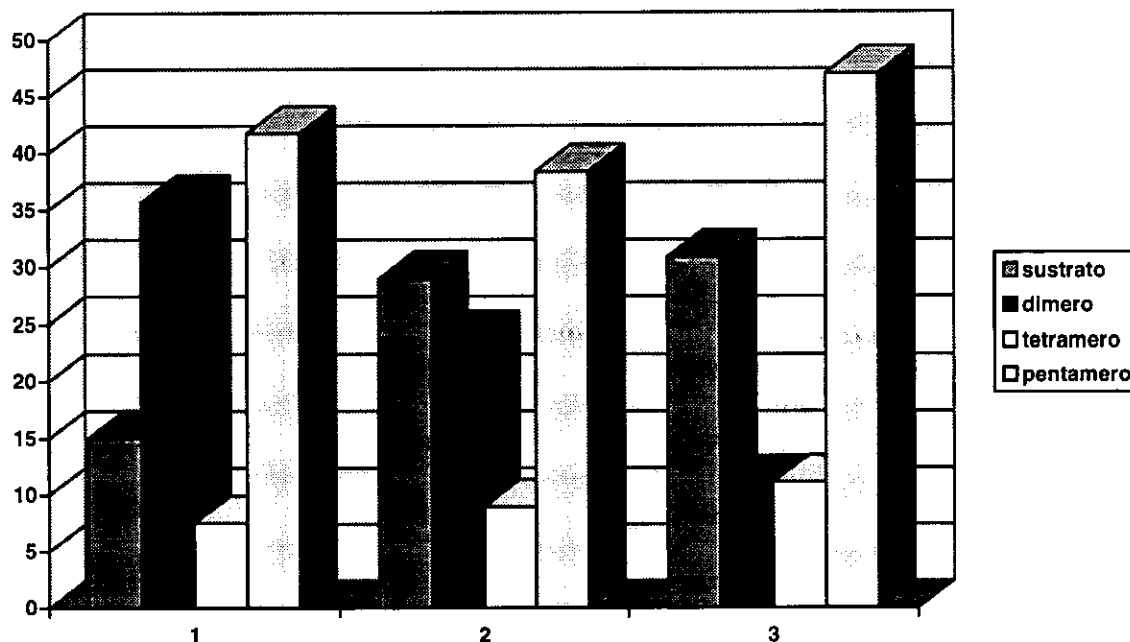


Figura 22. Evaluación de la desactivación del catalizador (T = 150°, 180 mg TAF, 0.017 moles [1.2 ml] sulfuro de propileno, 5 ml benceno).

8.4 ESTUDIO PRELIMINAR CON LA MEZCLA DE SULFURO DE PROPILENO Y OXIDO DE PROPILENO

Como ya se mencionó, al inicio de este proyecto se visualizaba la formación de oligómeros mixtos (**tabla 5**) de anillos de tres miembros con heteroátomos de O, S y N catalizados por TAFF, teniéndose éxito exclusivamente en la síntesis de macrociclos de sulfuro de propileno y óxido de propileno, alojando dicha mezcla los productos que presenta la **tabla 7**. Tales productos resultaron ser macrociclos con heteroátomos en la combinación siguiente :

A) 1 unidad de azufre con 3 de oxígeno obteniéndose :
2,5,8,11-tetrametil-1-tia-4,7,10-trioxaciclododecano ($\text{Me}_4[12]\text{etanoS}_1\text{O}_3$)

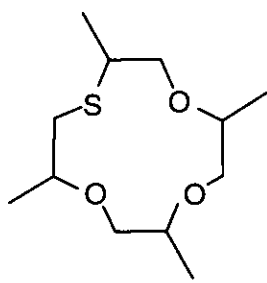
B) 3 unidades de azufre con 1 de oxígeno obteniéndose :
2,5,8,11-tetrametil-1,4,7-tritia-1-oxaciclododecano ($\text{Me}_4[12]\text{etanoS}_3\text{O}_1$)

C) 2 unidades de azufre con 3 de oxígeno obteniéndose el compuesto :
($\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{S}_2$)

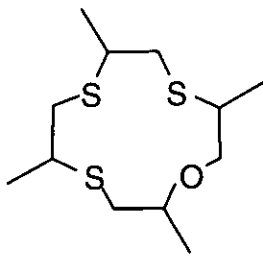
D) 4 unidades de azufre con 1 de oxígeno obteniéndose el
2,5,8,11,14-pentametil-1,4,7,10-tetratia-13-oxaciclopentadecano ($\text{Me}_5[15]\text{etanoS}_4\text{O}_1$)

E) 3 unidades de azufre con 3 de oxígeno obteniéndose el compuesto
 $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{S}_3$

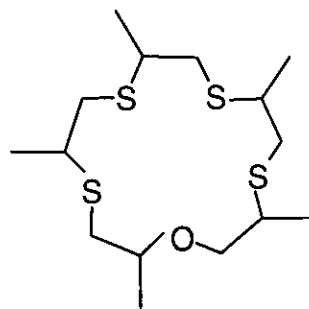
F) Además de la formación del trímero, tetrámero y pentámero del sulfuro de propileno.



A)



B)



D)

Este experimento se realizó en condiciones previamente establecidas dado el conocimiento de la variación catalizador/sustrato (180 mg TAFF) y el estudio del efecto de la variación de la concentración inicial del sustrato (0.017 moles [1.2 ml] de sulfuro de propileno, 0.0147 moles [1.0 ml] de óxido de propileno y 5 ml de benceno), y de la temperatura (150°), por un tiempo de 6 horas.

La obtención de la diversidad de productos pone de manifiesto la promoción catalítica de TAFF aun para oligómeros mixtos bajo condiciones de reacción idénticas a las que permitieron obtener los macrociclos de sulfuro de propileno.

8.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS.

La caracterización de los productos obtenidos se logro por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas y se obtuvieron los siguientes datos del ión molécula y del pico base (tabla 11 y 12).

La tabla 11 que a continuación se presenta, muestra los datos que por EM se obtuvieron para los productos obtenidos en la reacción de oligomerización del sulfuro de propileno.

Tabla 11. Datos obtenidos de la EM de los productos de la ciclooligomerización del sulfuro de propileno

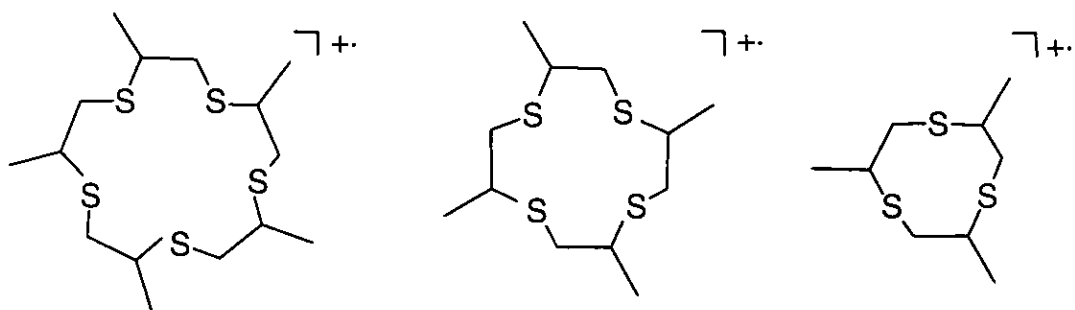
| Producto / (A. R.) | M ⁺ (A. R.) | Pico base (A. R.) |
|--------------------|------------------------|-------------------|
| Dímero | 148(100) | 148(100) |
| Tetrámero | 296(100) | 296(100) |
| Pentámero | 370(96) | 75(100) |

A continuación, la tabla 12 ilustra los datos arrojados en EM de los macrociclos generados de la reacción con el oxido de propileno y el sulfuro de propileno.

Tabla 12. Datos obtenidos de la EM de los productos de la ciclo-oligomerización del oxido de propileno y el sulfuro de propileno.

| Producto / (A. R.) | M ⁺ (A. R.) | Pico base (A. R.) |
|--|------------------------|-------------------|
| (Me ₄ [12]etanoS ₁ O ₃) | 248(3) | 59(100) |
| Trímero | 222(14) | 749(100) |
| (Me ₄ [12]etanoS ₃ O ₁) | 280(63) | 75(100) |
| (C ₁₅ H ₃₀ S ₂ O ₃) | 322(2) | 75(100) |
| Tetrámero | 296(92) | 75(100) |
| (Me ₅ [15]etanoS ₄ O ₁) | 354(18) | 149(100) |
| (C ₁₈ H ₃₆ S ₃ O ₃) | 396(2) | 149(100) |
| Pentámero | 370(62) | 75(100) |

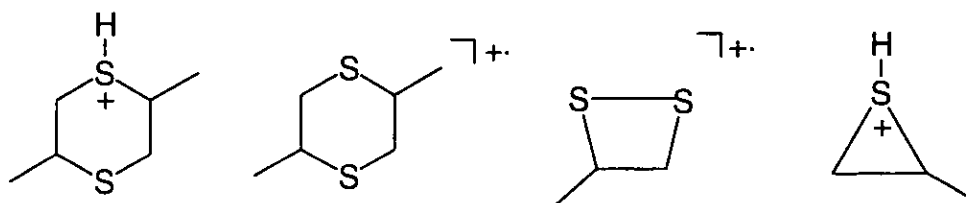
Los espectros de masas obtenidos para los productos de la oligomerización del sulfuro de propileno, permiten elucidar especies químicas que nos pudieran llevar a la ruta de fragmentación acorde con el mecanismo de reacción que se propuso anteriormente, por ello a continuación se visualizan los fragmentos de mayor incidencia que resultaron, así como su abundancia relativa y la posible entidad química involucrada (figura 23).



M^+ 370(96)

M^+ 296(100)

M^+ 222(58)



M^+ 149(50)

M^+ 148(100)

M^+ 106(90)

M^+ 75(100)

Figura 23. Estructuras propuestas de los iones generados por la fragmentación en espectrometría de masas para los oligómeros del sulfuro de propileno.

Los espectros de masas obtenidos para los productos obtenidos de la reacción del sulfuro de propileno y óxido de propileno presenta una serie de fragmentos muy interesante que a continuación se indican en la **figura 24**.

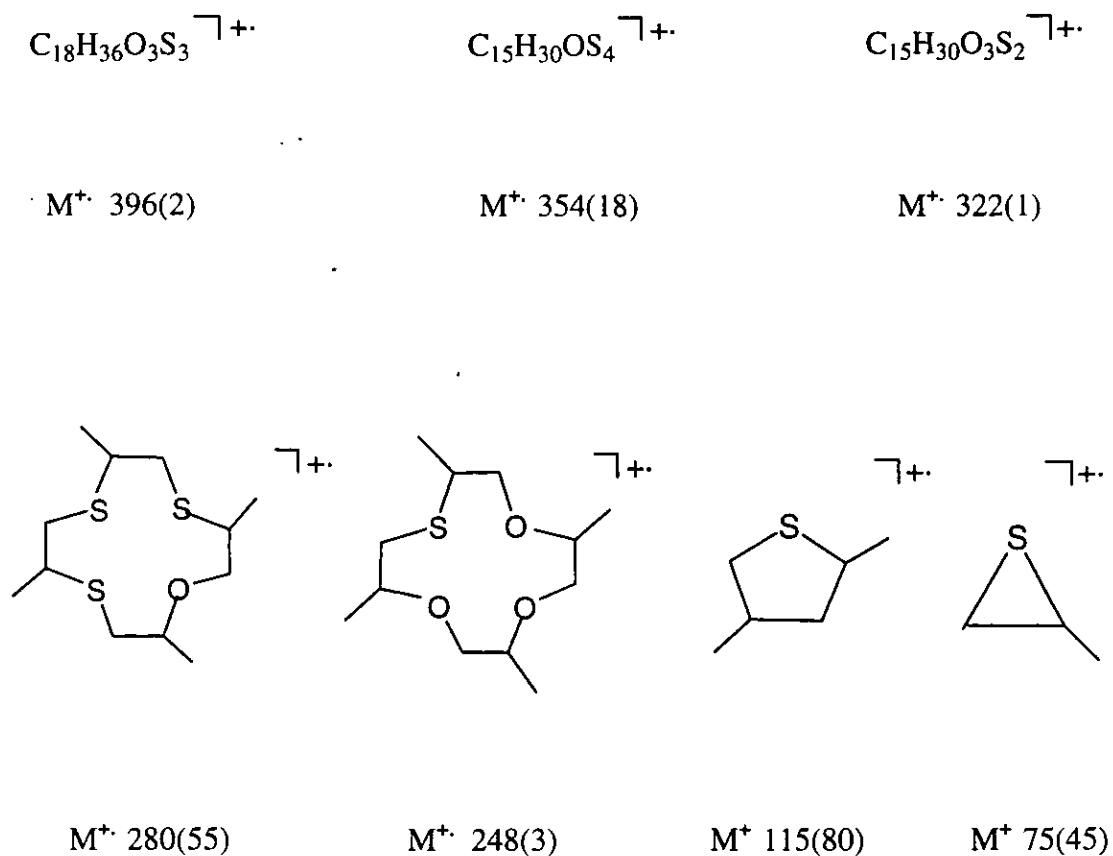


Figura 24. Propuesta de las especies químicas derivadas de la fragmentación obtenida en espectrometría de masas para los macrociclos mixtos del óxido y sulfuro de propileno.

La ruta de fragmentación de los oligómeros del sulfuro de propileno y de algunos productos obtenidos en la reacción del sulfuro de propileno y el óxido de propileno se ilustra en las **figuras 25, 26, 27, 28, 29, 30 y 31**.

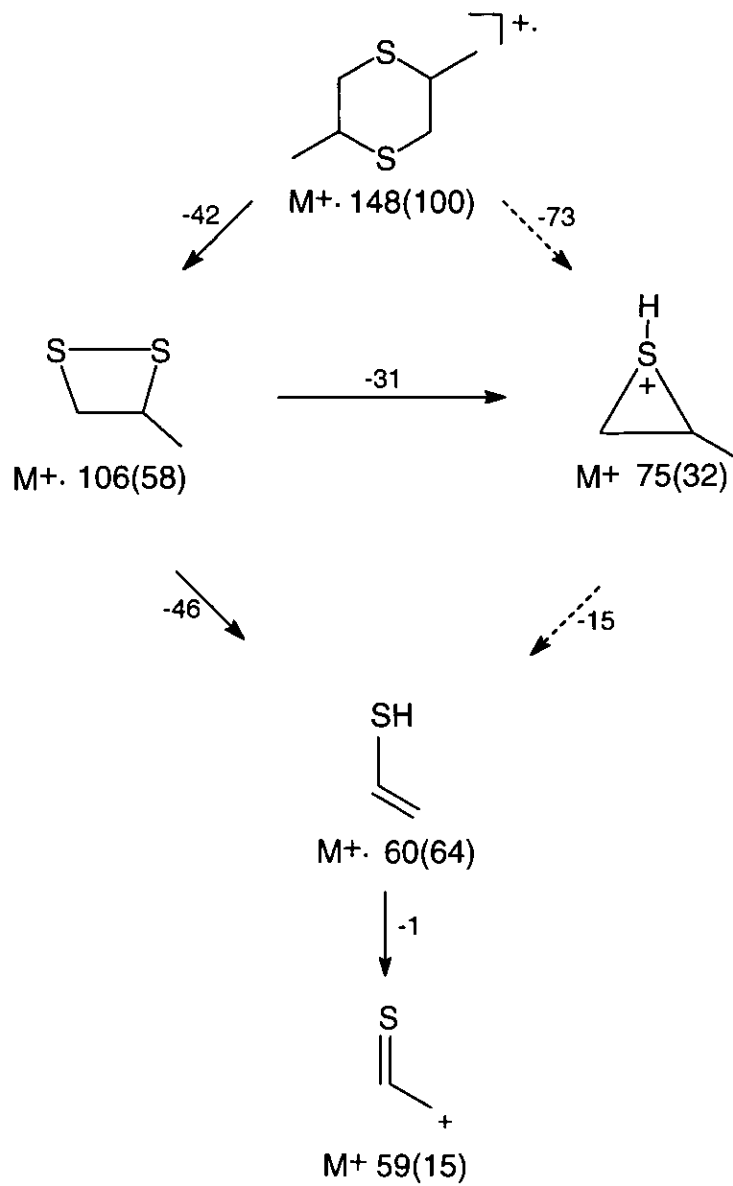


Figura 25. Ruta de fragmentación propuesta para el dimero obtenido.

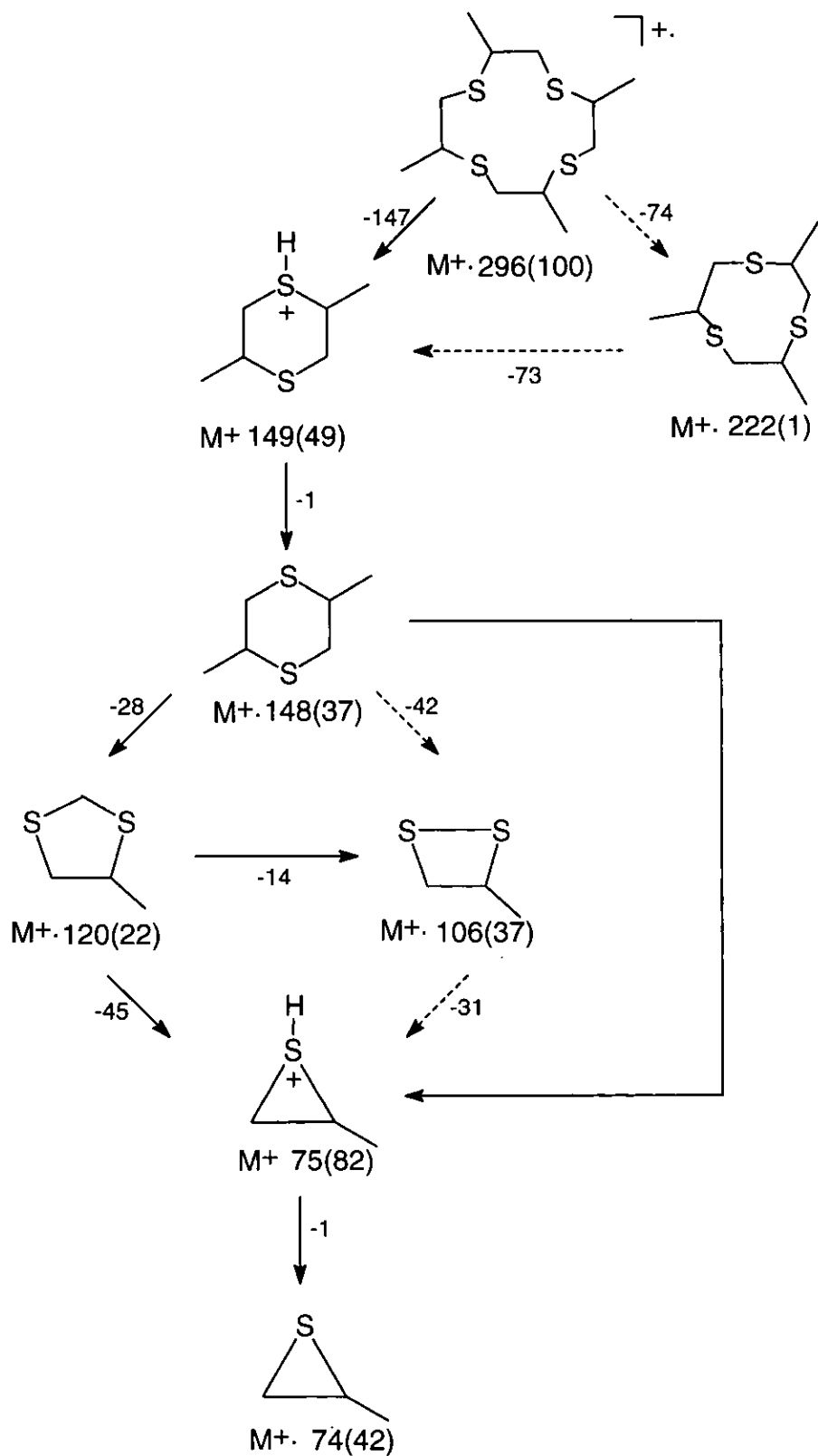


Figura 26. Ruta de fragmentación propuesta para el tetrámero

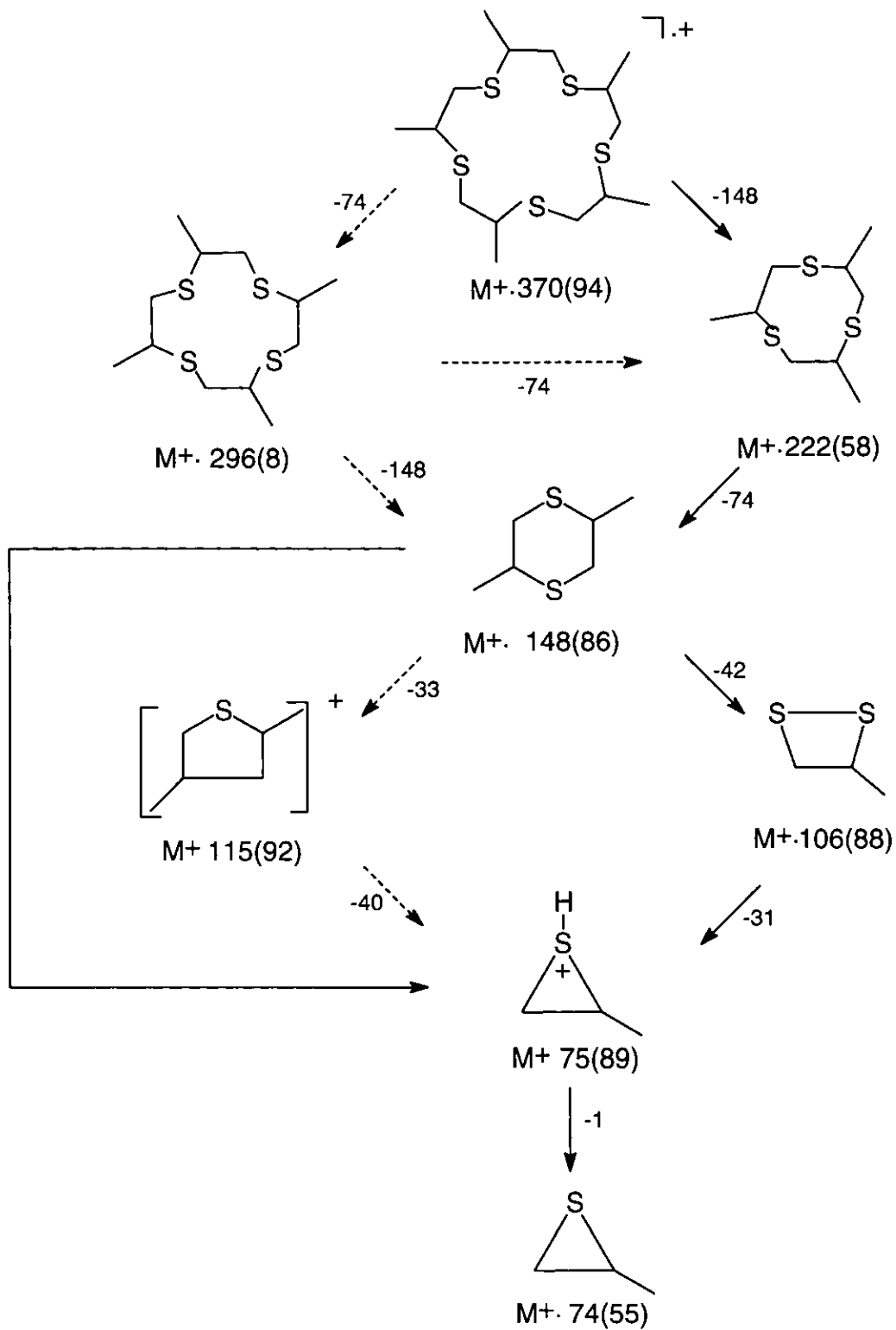


Figura 27. Ruta de fragmentación propuesta para el pentámero.

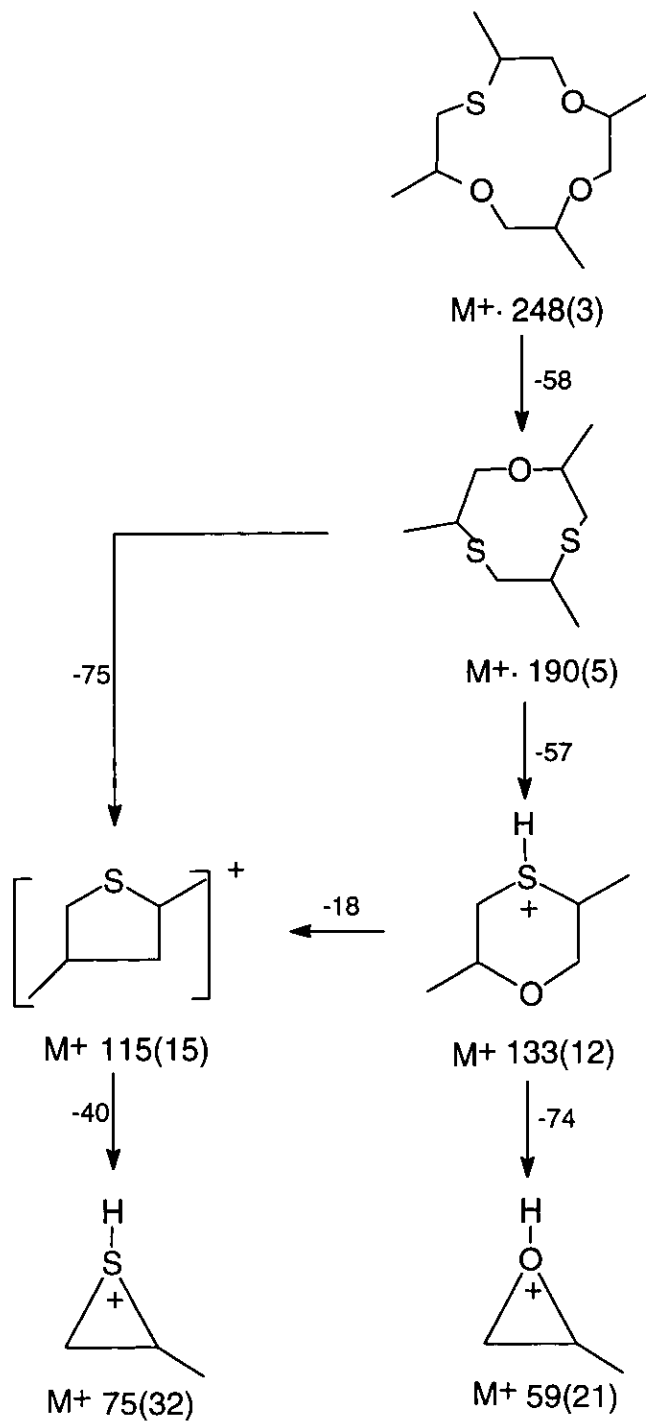


Figura 28. Ruta de fragmentación propuesta para el $(Me_4[12]etanoS_1O_3)$.

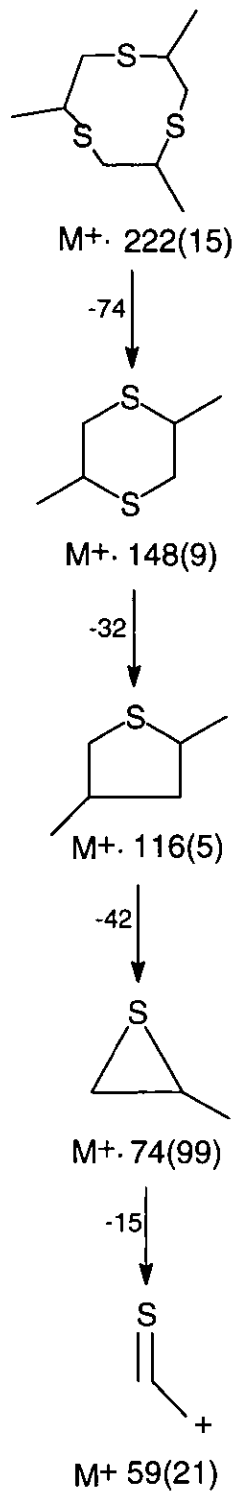


Figura 29. Ruta de fragmentación propuesta para el trímero.

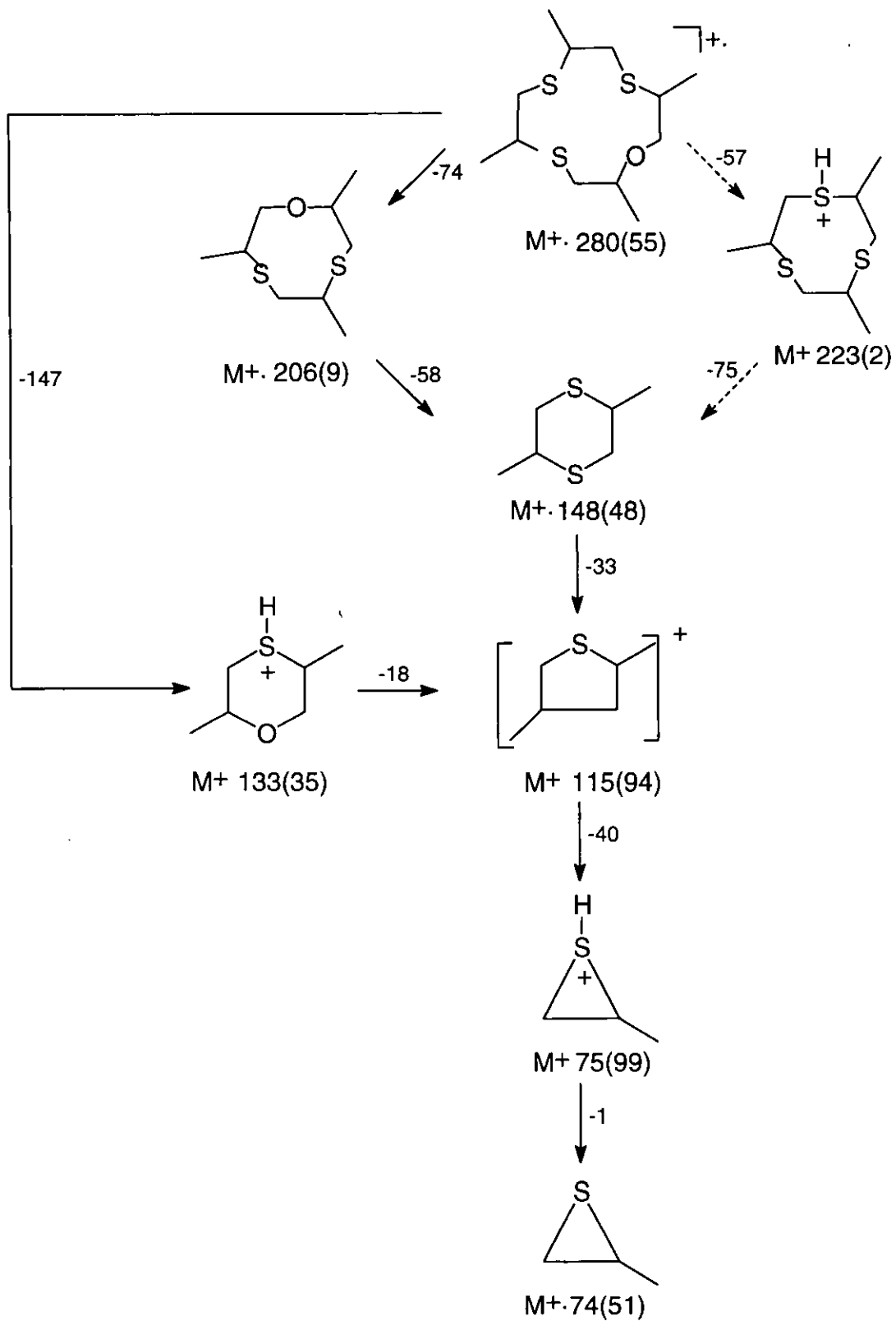


Figura 30. Ruta de fragmentación propuesta para el Me₄[12]etano

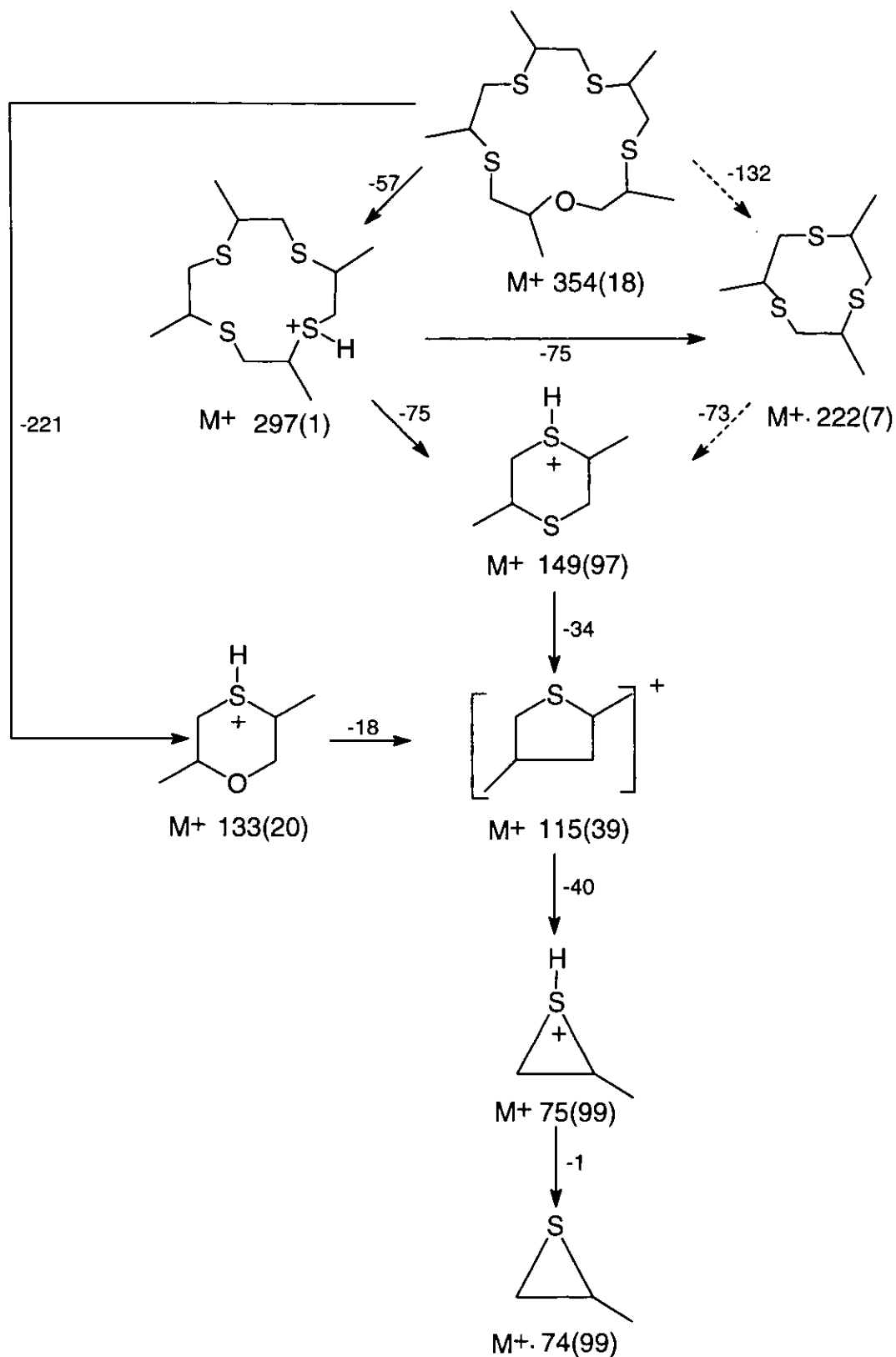


Figura 31. Ruta de fragmentación para el $\text{Me}_5[12]\text{etanoS}_4\text{O}_1$.

9. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE SUSTRATO Y DE LA TEMPERATURA.

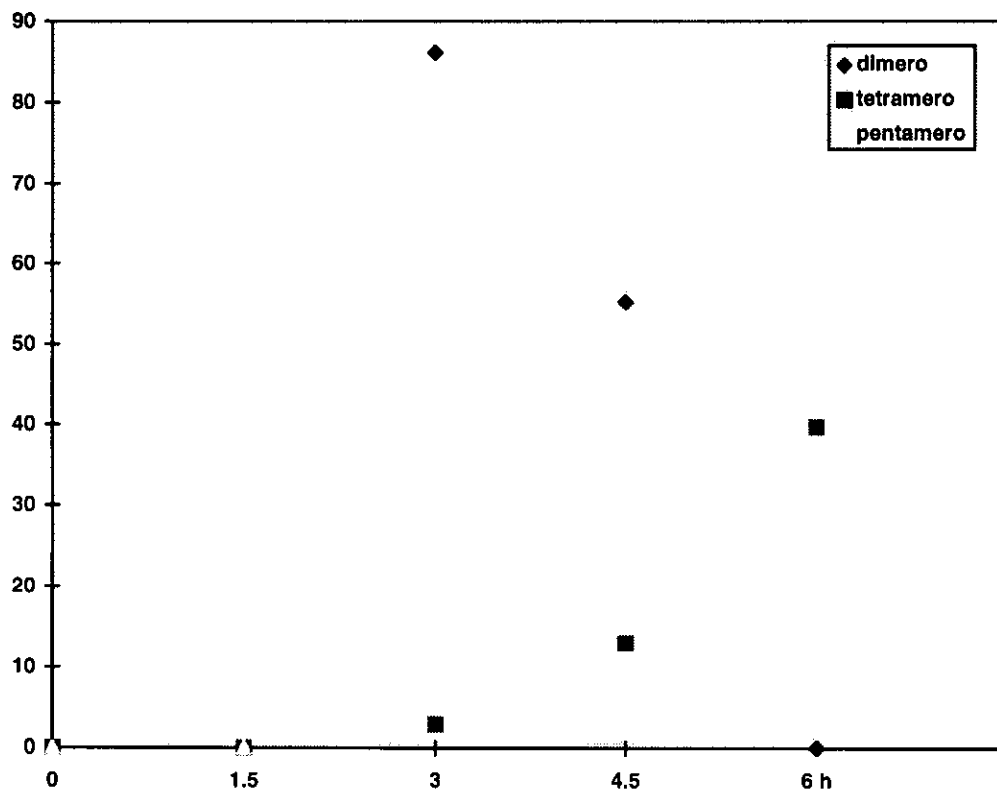
A efecto de tratar de comprender un poco más el proceso en estudio, se procedió a realizar una serie de experimentos para determinar la dependencia de la reacción con respecto a la concentración del sustrato y de la temperatura de operación, seleccionando para ello como sustrato modelo al sulfuro de propileno. En todos los casos, la síntesis de oligómeros se realizó con el montaje experimental previamente descrito, utilizando benceno anhídrido como disolvente y una concentración de catalizador de 180 mg. El porcentaje de formación de productos para las alicuotas tomadas a diferentes tiempos, se determinó por CG-EM.

Efecto de la concentración del sustrato.

Se llevaron a cabo reacciones que permitieron visualizar el comportamiento del sulfuro de propileno a diversas concentraciones conforme transcurre el tiempo tomando alicuotas en intervalos de 1.5 horas hasta el total de 6 horas de reacción en condiciones experimentales idénticas (**tablas 13 , 14, 15 y 16**). Las **gráficas 1 , 2 , 3 Y 4** manifiestan la tendencia de los diversos oligómeros en forma independiente.

Tabla 13 . % de dímero, tetrámero y pentámero obtenido en función del tiempo utilizando 0.008 moles [0.6 ml] de sulfuro de propileno (T = 150°, 180 mg TAFF, 5 ml de benceno).

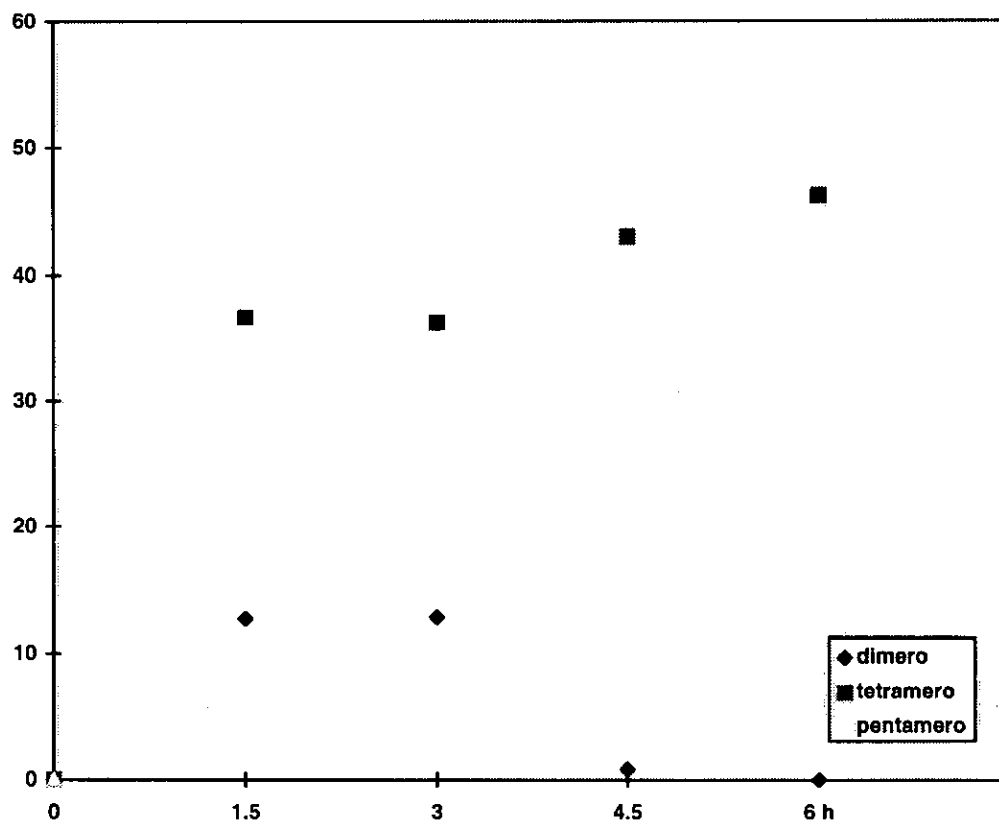
| Tiempo (h) | Dímero | Tetrámero | Pentámero |
|------------|--------|-----------|-----------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1.5 | 0 | 0 | 0 |
| 3.0 | 86.1 | 2.92 | 8.53 |
| 4.5 | 55.25 | 13.04 | 17.0 |
| 6.0 | 0 | 39.73 | 49.17 |



Grafica 1. % de dímero, tetrámero y pentámero obtenido en función del tiempo utilizando 0.008 moles [0.6 ml] de sulfuro de propileno (T = 150°, 180 mg TAFF, 5 ml de benceno).

Tabla 14 . % de dímero, tetrámero y pentámero obtenido en función del tiempo utilizando 0.017 moles [1.2 ml] de sulfuro de propileno ($T = 150^\circ$, 180 mg TAFF, 5 ml de benceno).

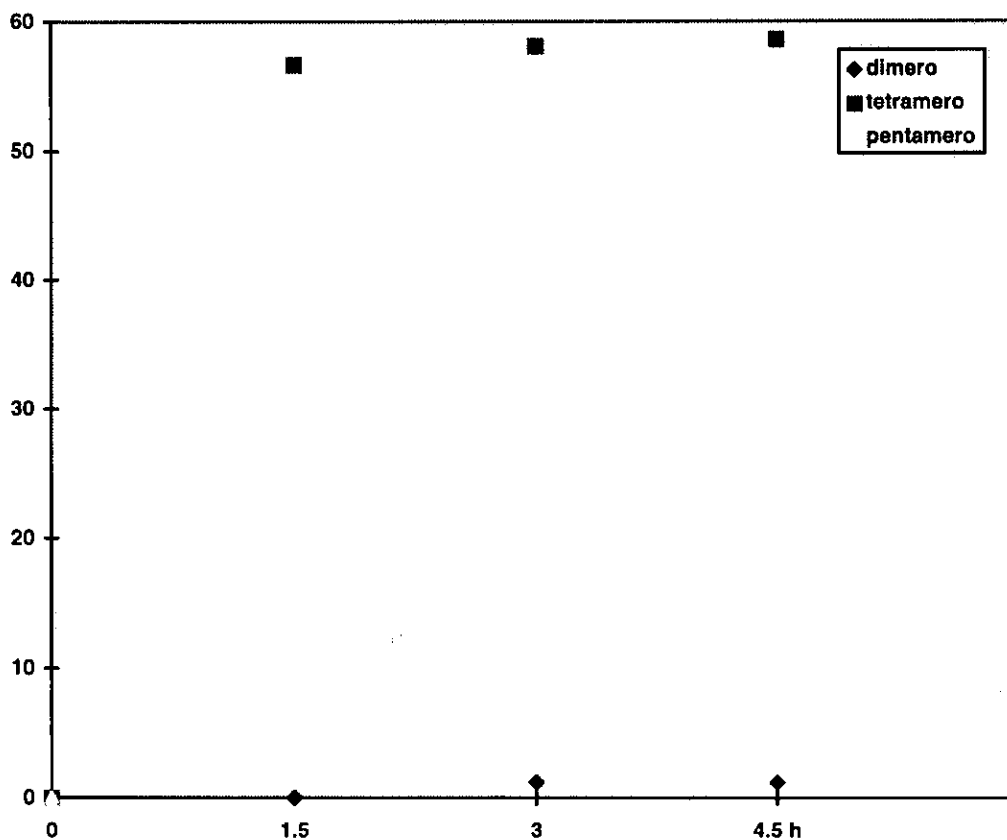
| Tiempo (h) | Dímero | Tetrámero | Pentámero |
|------------|--------|-----------|-----------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1.5 | 12.67 | 36.68 | 28.25 |
| 3.0 | 12.8 | 36.2 | 50.80 |
| 4.5 | 0.84 | 43.03 | 55.16 |
| 6.0 | 0 | 46.25 | 52.0 |



Grafica 2. % de dímero, tetrámero y pentámero obtenido en función del tiempo utilizando 0.017 moles [1.2 ml] de sulfuro de propileno ($T = 150^\circ$, 180 mg TAFF, 5 ml de benceno).

Tabla 15 . % de dímero, tetrámero y pentámero obtenido en función del tiempo utilizando 0.025 moles [1.8 ml] de sulfuro de propileno (T = 150°, 180 mg TAFF, 5 ml de benceno).

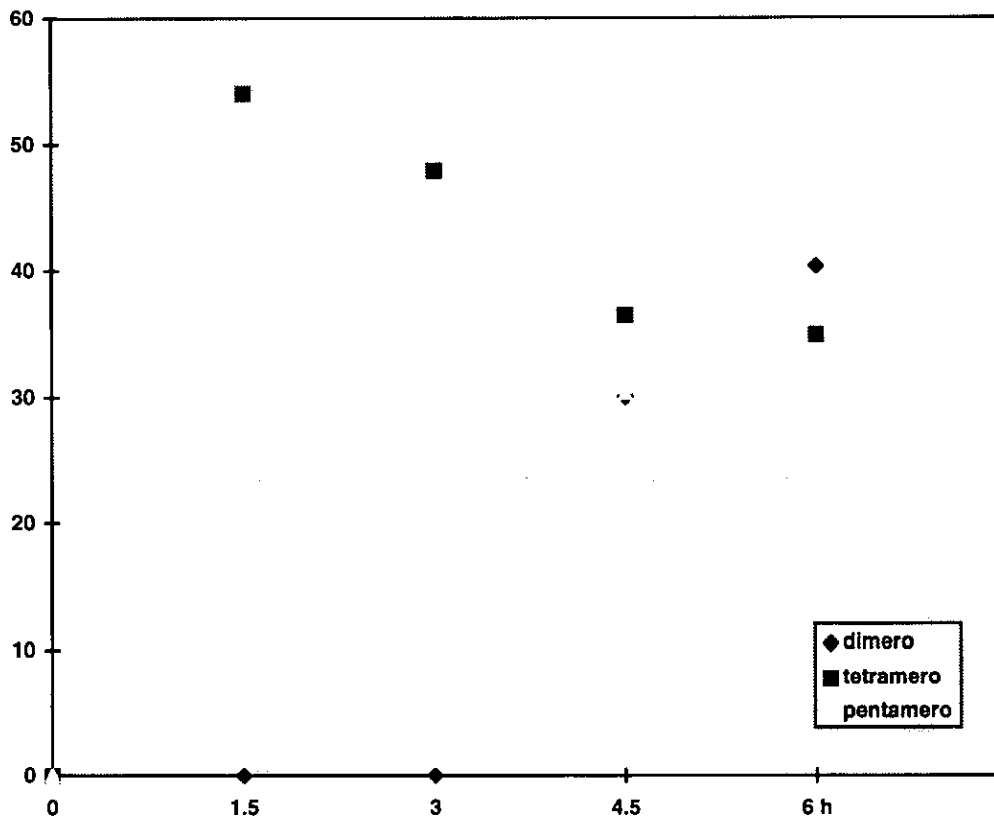
| Tiempo (h) | Dímero | Tetrámero | Pentámero |
|------------|--------|-----------|-----------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1.5 | 0 | 56.66 | 38.83 |
| 3.0 | 1.22 | 58.07 | 35.35 |
| 4.5 | 1.21 | 58.56 | 36.97 |



Gráfica 3. % de dímero, tetrámero y pentámero obtenido en función del tiempo utilizando 0.025 moles [1.8 ml] de sulfuro de propileno (T = 150°, 180 mg TAFF, 5 ml de benceno).

Tabla 16 . % de dímero, tetrámero y pentámero obtenido en función del tiempo utilizando 0.034 moles [2.4 ml] de sulfuro de propileno (T = 150°, 180 mg TAFF, 5 ml de benceno).

| Tiempo (h) | Dímero | Tetrámero | Pentámero |
|------------|--------|-----------|-----------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1.5 | 0 | 54.02 | 44.02 |
| 3.0 | 0 | 47.91 | 36.22 |
| 4.5 | 30 | 36.44 | 30.33 |
| 6.0 | 40.33 | 34.88 | 22.67 |



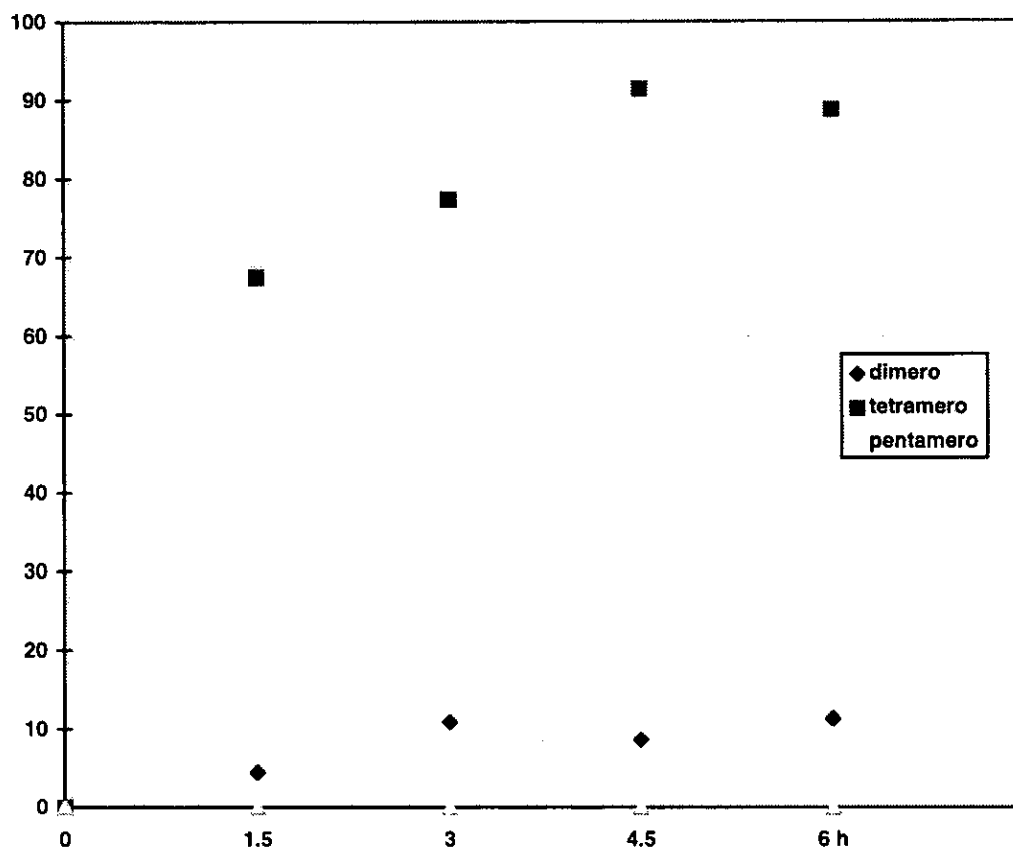
Grafica 4. % de dímero, tetrámero y pentámero obtenido en función del tiempo utilizando 0.034 moles [2.4 ml] de sulfuro de propileno (T = 150°, 180 mg TAFF, 5 ml de benceno).

En terminos generales, cuando las condiciones de reacción son las preestablecidas ($T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$; 180 mg de TAFF, 5 ml de benceno como disolvente) el aumento en la concentración de sustrato hace que la reacción vaya preferentemente hacia la formación de tetrámero y pentámero (S_4 y S_5), siempre mediante la disminución del intermediario dimérico, sin embargo cuando la concentración de sustrato es 2 veces la utilizada en las condiciones normales, se observa, un aumento subido de la proporción de la entidad dimérica así como la disminución en la concentración de S_4 y S_5 , probablemente en estas condiciones se vea solo favorecida la formación del dímero. La disminución observada en S_4 y S_5 podría indicar el crecimiento en el tamaño del ciclo, sin embargo, esto no pudo ser detectado experimentalmente.

A continuación se da información de una serie de experimentos que permiten observar el comportamiento de sulfuro de propileno cuando se varia la temperatura (80° , 100° , 125° , 150°), tomando alícuotas en intervalos de 1.5 horas hasta completar las 6 horas de reacción (**tablas 17, 18, 19 y 20**) en condiciones experimentales idénticas ($T=150^{\circ}$, 180 mg TAFF, 0.017 moles [1.2 ml] sulfuro de propileno, 5 ml benceno). Las **gráficas 5, 6, 7 y 8** ponen de relieve la tendencia de los diversos oligómeros en forma independiente.

Tabla 17 . % de dímero, tetrámero y pentámero obtenido en función del tiempo utilizando $T = 80^{\circ}$ (0.017 moles [1.2 ml] de sulfuro de propileno, 180 mg TAFF, 5 ml de benceno).

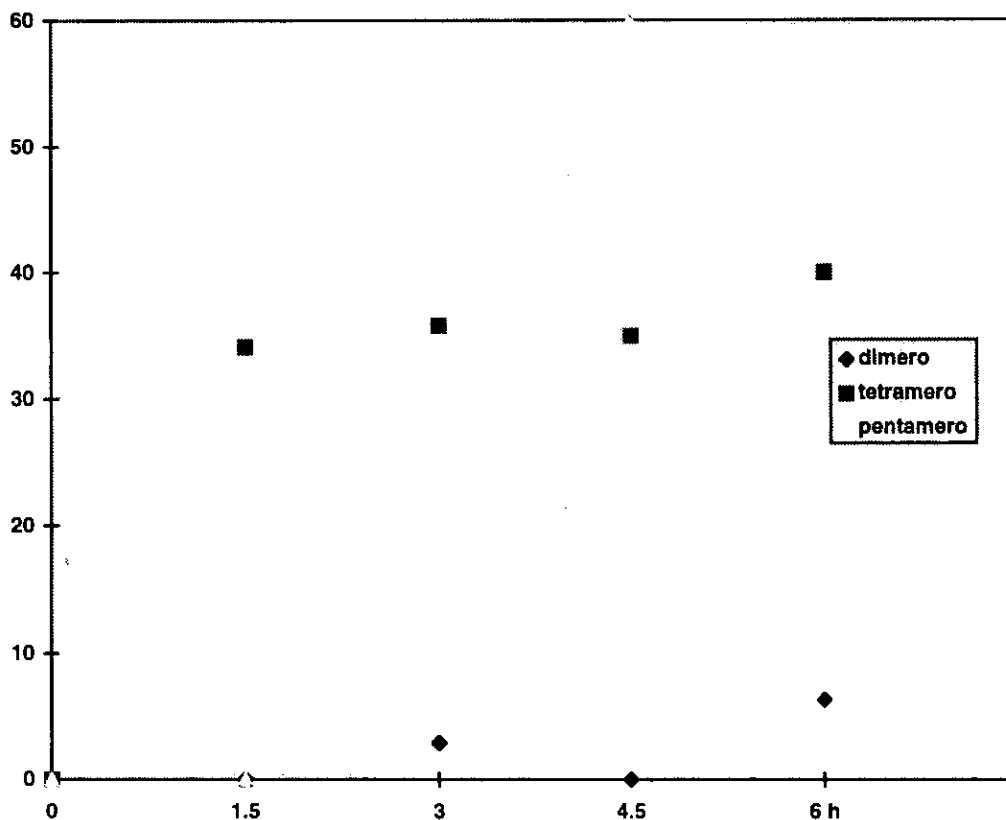
| Tiempo (h) | Dímero | Tetrámero | Pentámero |
|------------|--------|-----------|-----------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1.5 | 4.5 | 67.46 | 0 |
| 3.0 | 10.89 | 77.33 | 0 |
| 4.5 | 8.6 | 91.39 | 0 |
| 6.0 | 11.3 | 88.69 | 0 |



Gráfica 5. % de dímero, tetrámero y pentámero obtenido en función de la temperatura ($T = 80^{\circ}$, 0.017 moles [1.2 ml] de sulfuro de propileno, 180 mg TAFF, 5 ml de benceno).

Tabla 18 . % de dímero, tetrámero y pentámero obtenido en función del tiempo utilizando $T = 100^{\circ}$ (0.017 moles moles [1.2 ml] de sulfuro de propileno, 180 mg TAAF, 5 ml de benceno).

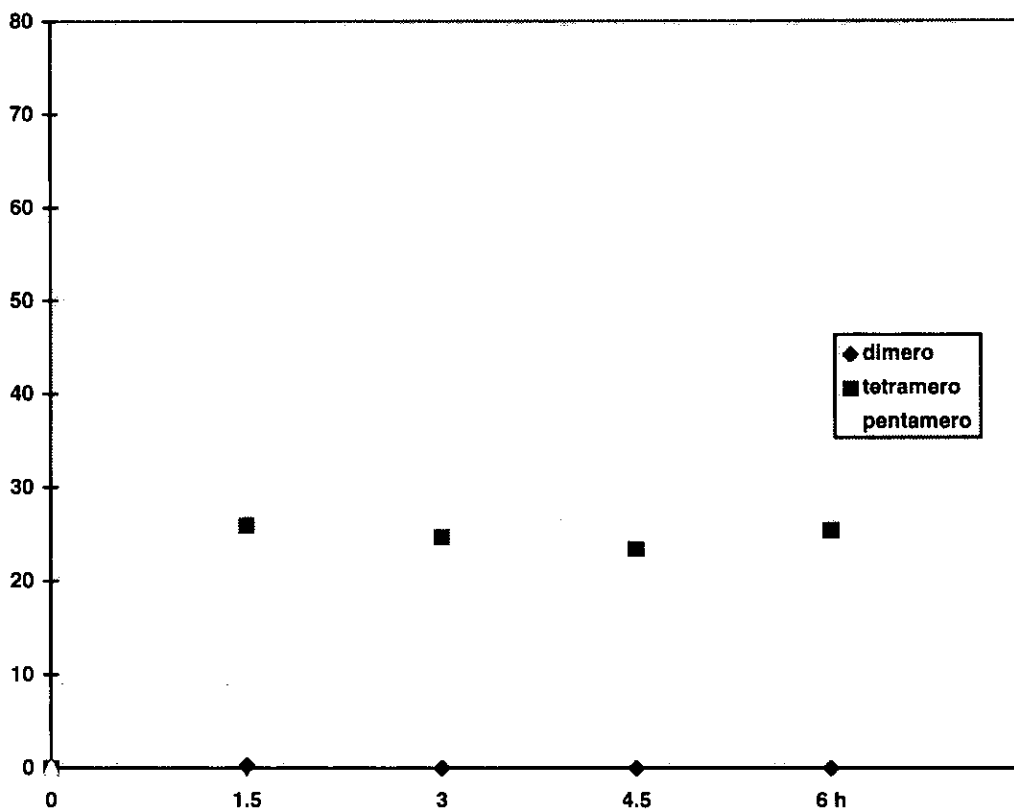
| Tiempo (h) | Dímero | Tetrámero | Pentámero |
|------------|--------|-----------|-----------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1.5 | 0 | 84.08 | 0 |
| 3.0 | 2.91 | 35.79 | 44.28 |
| 4.5 | 0 | 34.97 | 59.84 |
| 6.0 | 6.34 | 40.02 | 46.24 |



Gráfica 6. % de dímero, tetrámero y pentámero obtenido en función de la temperatura ($T = 100^{\circ}$, 0.017 moles [1.2 ml] de sulfuro de propileno, 180 mg TAAF, 5 ml de benceno).

Tabla 19 . % de dímero, tetrámero y pentámero obtenido en función del tiempo utilizando $T = 125^{\circ}$ (0.017 moles [1.2 ml] de sulfuro de propileno, 180 mg TAFF, 5 ml de benceno).

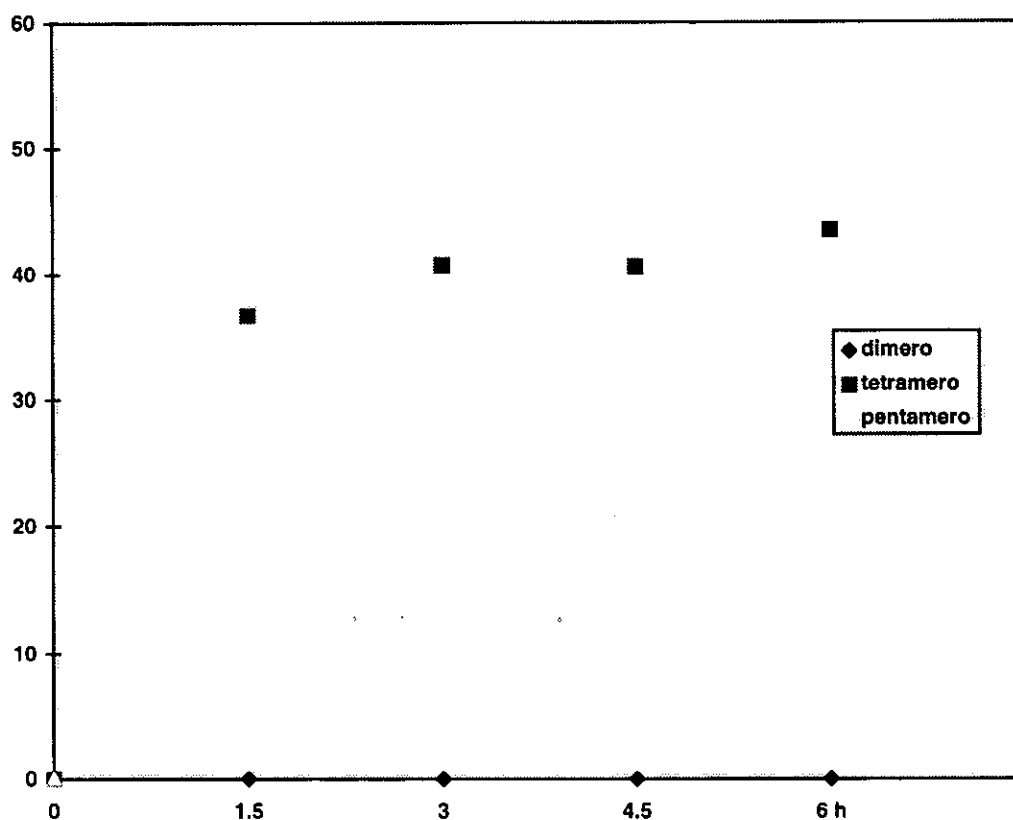
| Tiempo (h) | Dímero | Tetrámero | Pentámero |
|------------|--------|-----------|-----------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1.5 | 0.24 | 25.95 | 73.7 |
| 3.0 | 0 | 24.66 | 63.12 |
| 4.5 | 0 | 23.36 | 76.63 |
| 6.0 | 0 | 25.36 | 74.0 |



Gráfica 7. % de dímero, tetrámero y pentámero obtenido en función de la temperatura utilizando ($T = 125^{\circ}$, 0.017 moles [1.2 ml] de sulfuro de propileno, 180 mg TAFF, 5 ml de benceno).

Tabla 20 . % de dímero, tetramero y pentámero obtenido en función del tiempo utilizando $T = 150^\circ$ (0.017 moles [1.2 ml] de sulfuro de propileno, 180 mg TAFF, 5 ml de benceno).

| Tiempo (h) | Dímero | Tetramero | Pentámero |
|------------|--------|-----------|-----------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1.5 | 0 | 36.66 | 33.33 |
| 3.0 | 0 | 40.74 | 45.65 |
| 4.5 | 0 | 40.56 | 58.68 |
| 6.0 | 0 | 43.48 | 55.92 |



Grafica 8. % de dímero, tetramero y pentámero obtenido en función de la temperatura utilizando ($T = 150^\circ$ (0.017 moles [1.2 ml] de sulfuro de propileno, 180 mg TAFF, 5 ml de benceno).

Cuando se varia la temperatura pueden observarse los hechos siguientes :

Una temperatura baja favorece la formación selectiva de tetrámero, mientras que al aumentar dicho parámetro se promueve la aparición del pentámero, lo cual es óptimo a 125° posiblemente a expensas del carbocatión precursor del compuesto S₄, a esta temperatura se encuentra una buena selectividad ya que la relación S₅ / S₄ > 3 ; una temperatura mas alta da por resultado una relación S₅ / S₄ mas baja que en el caso anterior haciendo el proceso menos selectivo.

10. CONCLUSIONES

- Se encuentra que el tonsil Actisil FF (un material tipo montmorillonita) cataliza adecuadamente la oligomerización cíclica del sulfuro de propileno generando en muy buena proporción los sulfuro corona S_4 y S_5 .
- Asimismo se encuentra que existen 2 parámetros importantes que influyen en el proceso : la concentración de sustrato y la temperatura de operación.
- Se observa que el aumento en la concentración del sustrato hace a la reacción selectiva en la obtención tetrámero y pentámero, sin embargo, una mayor proporción de sustrato parece propiciar fuertemente la acumulación del S_2 (dímero).
- Se observa que a temperatura baja se favorece la aparición del compuesto S_4 mientras que altas temperaturas se favorece la obtención del compuesto S_5 .
- Se obtiene una buena actividad de la arcilla aun despues de reciclada en tres ocasiones.
- Finalmente se sugieren algunas posibilidades mecanísticas y algunos patrones de fragmentación de los compuestos obtenidos.

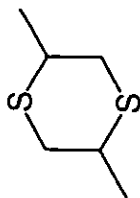
11. BIBLIOGRAFIA

1. Thomas John, *Solid Acid Catalyst*, Scientific A., 112-117, 1992
2. J. M. Adam, *J. Mol. Catalysis*, **27**, 159-168 (1984).
3. A. B. Searle, *Refractory Materials*, Griffin, Londres, 1924.
4. L. G. Berry, B. Manson, *Minerology Concepts, Descriptions, Determinations*, 2 ed., W. H. Freeman, New York.
5. P. C. Wright, *J. Geol. Soc. Aust.*, **15**, 347(1968).
6. M. Salmón, E. Ángeles, R. Miranda, *Synth. Commun.*, **16**, 1827(1986).
7. R. Miranda, E. Trejo, A. Cano, *Rev. Latinoamer. Quim.*, **21**, 144 (1990).
8. C. Álvarez, F. Delgado, O. García, S. Medina, C. Márquez, *Synth. Commun.*, **21**, 619(1991).
9. F. Delgado, C. Álvarez, O. García, G. Penieres, C. Márquez, *Synth. Commun.*, **21**, 2137(1991).
10. O. García, F. Delgado, A. Cano, C. Álvarez, *Tetrah. Lett.*, **34**, 623(1993).
11. L. Martínez, O. García, F. Delgado, C. Álvarez, R. Patino, *Tetrah. Lett.*, **34**, 5293(1993).
12. R. Sanabria, R. Miranda, V. Lara, F. Delgado, *Synth. Commun.*, **24**, 2805(1994).
13. R. Sanabria, P. Castañeda, R. Miranda, A. Tobón, F. Delgado, L. Velasco, *OPPI Briefs*, **27**, 480(1995).
14. R. Miranda, Y. M. Vargas, R. Garduno, M. B. Vilchis, B. Velasco, J. M. Aceves, J. J. Mejia, F. Delgado, *Synth. Commun.*, en revision (1997).
15. G. Penieres, A. Flores, G. Mendoza, C. Álvarez, O. García, J. M. Aceves, *Heterocyclic Commun.*, en prensa (1997).
16. M. Jimenez, O. García, A. O. Navarro, J. L. Eusebio, C. Álvarez, G. Penieres, R. Gutierrez, *Steroids.*, **62**, en prensa (1997).
17. M. Salmón, G. Penieres, R. Miranda, C. Álvarez; *J. Heterocyclic Chem.*, **18**, 1475 (1981).
18. C. Álvarez, A. C. Cano, V. Rivera, C. Marquez, *Synth. Commun.*, **17**, 279 (1987).
19. M. Salmón, E. Ángeles, R. Miranda, *Synth. Commun.*, **16**, 1827 (1986).
20. A. Ortega, E. Maldonado, *Heterocycles*, **29**, 635 (1989).
21. R. Miranda, H. Cervantes, P. Joseph-Nathan, *Synth. Commun.*, **20**, 153(1990).
22. R. C. Almaza, F. J. Perez-Flores; M. Ávila, *Synth. Commun.*, **20**, 1125(1990).
23. M. Salmón, E. Ángeles, R. Miranda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1188 (1990).
24. A. Cabrera, N. Rosas, E. Ángeles, R. Miranda, R. Lozano, *Gazz. Chim. Ital.*, **120**, 127(1991).
25. M. Domínguez, G. Pieza; S. Pérez, C. Pérez; R. Pérez, *Rev. Soc. Quim. Mex.*, **36**(1992).
26. F. Delgado, A. C. Cano, O. García, J. Alvarado, L. Velasco, C. Álvarez, H. Rudeler, *Synth. Commun.*, **22**, 2125(1992).
27. A. Cabrera, D. Vázquez, L. Velasco, M. Salmón, J. L. Arias, *J. Mol. Cat.*, **75**, 101(1992)
28. R. Camarena, A. C. Cano, F. Delgado, N. Zuniga, O. García, C. Álvarez, *Tet. Lett.*, **34**, 6857(1993).

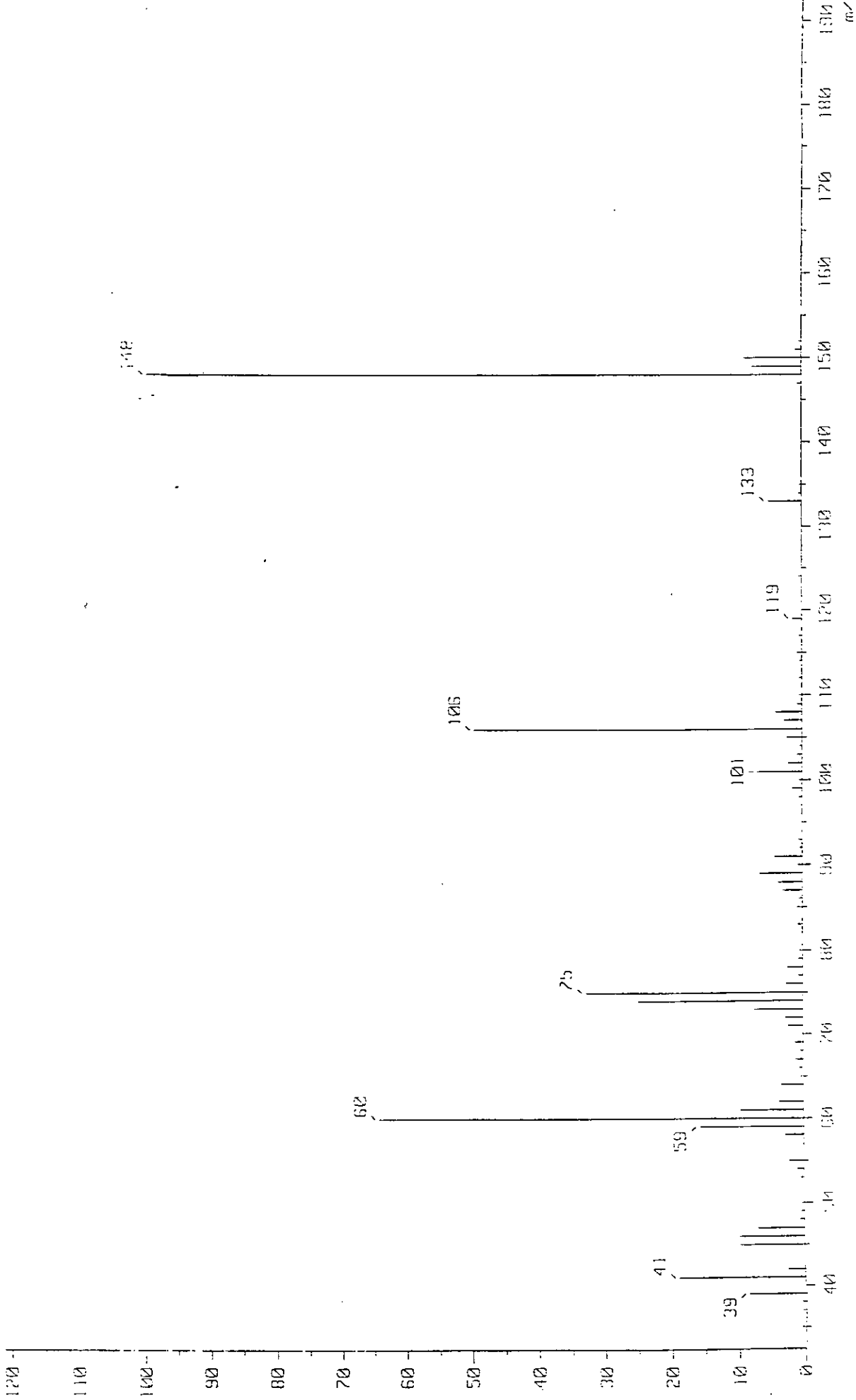
29. R. Miranda, J. M. Aceves, H. Corona, J. M. Domínguez, A. Cabrera, M. Salmón, *Synth. Commun.*, **24**, 727(1994).
30. M. Salmón, N. Zavala, M. Martínez, R. Miranda, R. Cruz, J. Cardenas, R. Gaviño, A. Cabrera, *Tetrah. Lett.*, **35**, 5797(1994).
31. E. Ángeles, A. Ramírez, I. Martínez, E. Moreno, *J. Chem. Ed.*, **71**, 533(1994).
32. F. Delgado, J. Tamariz, G. Zepeda, M. Landa, R. Miranda, J. García, *Synth. Commun.*, **25**(1995).
33. M. Salmón, N. Zavala, A. Cabrera, J. Cárdenas, R. Miranda, R. Gaviño, M. Martínez, *J. Mol. Cat.*, **104**, L127(1995).
34. A. Cabrera, J. Peón, L. Velasco, R. Miranda; A. Salmón; M. Salmón, *J. Mol. Cat.*, **104**, L127(1995).
35. G. Penieres, O. García, K. Franco, O. Hernández, C. Álvarez, *Heterocyclic Commun.*, **2**, 353(1996).
36. G. Penieres, J. G. García, J. M. Aceves, F. Delgado, *Heterocyclic Commun.*, **2**, 401(1996).
37. R. Miranda, J. M. Aceves, C. Gutierrez, R. Martínez, F. Delgado, A. Cabrera; M. Salmón, *Heterocyclic Commun.*, **3**, 147(1997).
38. G. Penieres, J. G. López, O. García, R. Gutiérrez, G. Espinoza, C. Álvarez, *Synth. Commun.*, en prensa (1997).
39. R. Cruz-Almanza, I. Shiba, A. Fuentes, M. Martínez, A. Cabrera, J. Cárdenas, M. Salmón, *J. Mol. Cat.*, en prensa (1997).
40. E. Obrador, M. Castro, J. Tamariz, G. Zepeda, R. Miranda, F. Delgado, *Tetrah. Lett.*, en revisión (1997).
41. M. Salmón, M. Perez-Luna, C. López-Franco, E. Hernández, R. A. Álvarez -Ramírez, A. Lopez-Ortega, J. M. Dominguez, *J. Mol. Cat.*, en prensa (1997).
42. M. Salmón, E. Mariano, E. Angeles, A. Ramírez, G. García de la Mora, *J. Mol. Cat.*, en prensa (1997).
43. M. Vargas, G. A. Arroyo, R. Miranda, F. Delgado, J. M. Aceves, B. Velasco, *Heterocyclic Commun.*, en galeras (1997).
44. R. Miranda, M. Salmón, A. Cabrera, *J. Mol. Cat.*, en revisión (1997).
45. M. Salmón, R. Miranda, *J. Mol. Cat.*, en revisión (1997).
46. A. Cabrera, *Gazz. Chim. Ital.*, **121**, 127-130(1991).
47. A. Cabrera, *J. Mol. Cat.*, **75**, 101-107(1992).
48. J. A. Ballantine, J. Purnell, *J. Mol. Cat.*, **27**, 159-168(1984).
49. Crown ethers and analogues, Sheffield University, England, Capitulo 1; D. A. Laidler; F. Stoddart, *Synthesis of crown ethers and analogues*.
50. S. R. Cooper and S. C. Rawle, *Structure and bonding*, Springer, Berlin, **72**, 1(1990).
51. A. D. Baker, G. H. Armen, S. Funaro, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2519(1983).
52. S. R. Cooper and S. C. Rawle, *Structure and bonding*, p. 1 Springer, Berlin, **72**, 1(1990).
53. M. C. Durrant, R. L. Richards, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, 445-450(1993).
54. H. J. Kim, Y. Do, H. W. Lee; *Bull. Korean Chem. Soc.*, **12**, 257(1991).
55. V. B. Pett, L. L. Diaddario, *Inorg. Chem.*, **22**, 3661(1983).
56. T. Yoshida, T. Ueda, *Chem. Soc. Commun.*, 1137(1985).
57. T. F. Lai, C. K. Poon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1465(1982).

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA.**

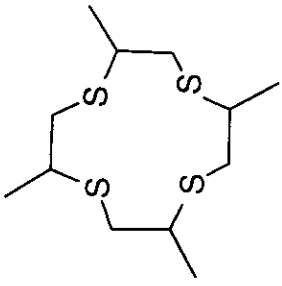
58. R. E. DeSimone, M. D. Glick, *Inorg. Chem.*, **17**, 3474(1978).
59. A. Hills, D. L. Hughes, M. Jiménez-Tenorio, *J. Chem. Soc. Commun.*, 1774(1989).
60. T. E. Jones, W. L. Sokol, *Chem. Soc. Chem. Commun.*, 140(1979).
61. M. C. Durrant, D. L. Hughes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 3399(1992).
62. R. Blom, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, 773-778(1993).
63. N. K. Dalley, J. S. Smith, *Chem. Soc. Chem. Commun.*, 84(1975); R. E. DeSimone; M. D. Glick, *Chem. Soc. Chem. Commun.*, **98**, 762(1976).
64. W. N. Seltzer, B. R. Coleman, *Tet. Lett.*, **37**, 2743(1981).
65. A. J. Blake, A. J. Holder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 627-631(1994).
66. S. R. Cooper, S. C. Rawle, *Structure and Bonding*, Springer-Verlag, Berlin, **72**, 1(1990).
67. A. J. Blake, M. Schroeder, *Adv. Inorg. Chem.*, **35**, 1(1990).
68. J. C. Lockhart, N. P. Tomkinson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, 533-542(1992).
69. L. A. Ochrymowycz, C. Mak, *J. Org. Chem.*, Vol. 39, **14**, 2079-2084(1974).
70. M. Barbero, I. Degani, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1**, 289-294(1995).
71. J. L. Lambert, D. V. Ooteghem, *J. Polym. Sci.*, Part A-1, **9**, 3055(1971).
72. N. S. Isaacs, *Physical Organic Chemistry*, Longman Scientific and Technical, Capitulo 6, Acids and Bases; Electrophiles and Nucleophiles, 210-251.



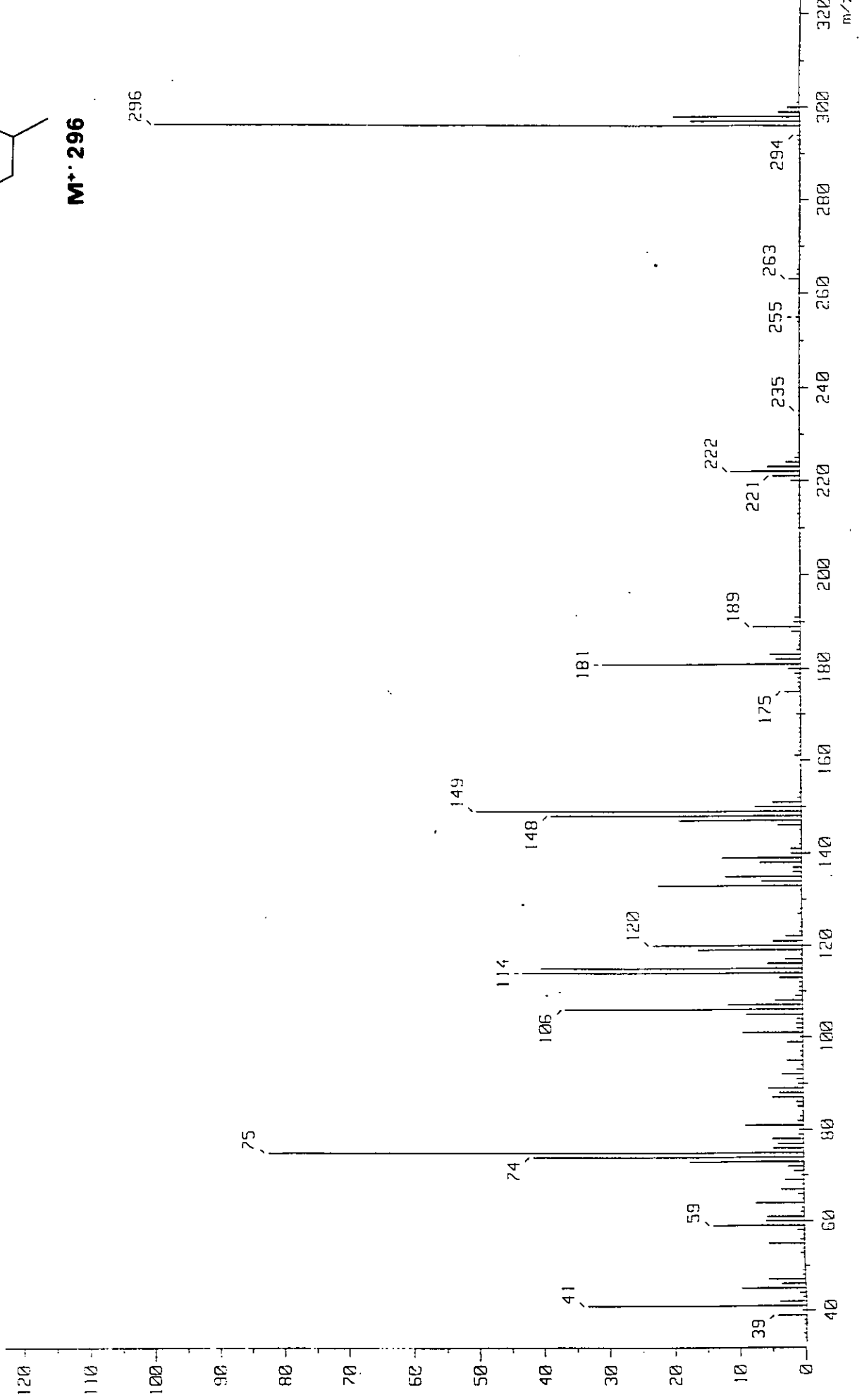
M⁺ 148



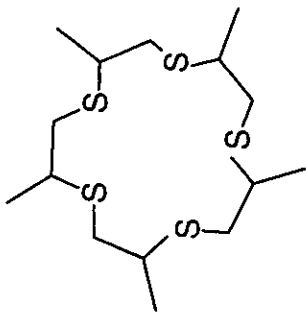
Espectro N° 1.- Espectro de masas adquirido por impacto electrónico para el 2,5- dimetil-1,4-ditiaciclohexano.



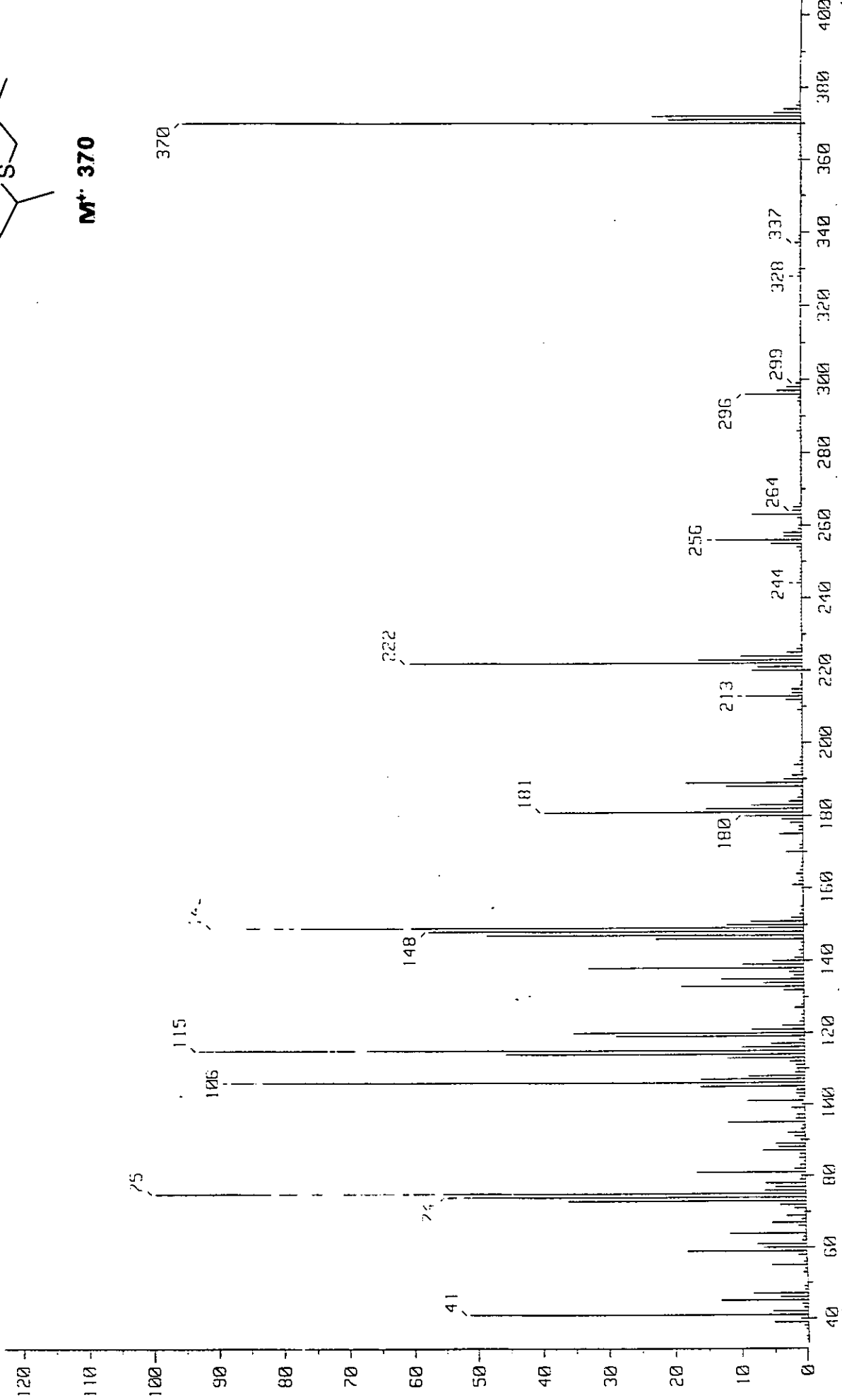
M⁺ 296



Espectro N° 2.- Espectro de masas adquirido por impacto electrónico para el 2,5,5,8,11-tetrametil-1,4,7,10-tetratiaciclododecano.



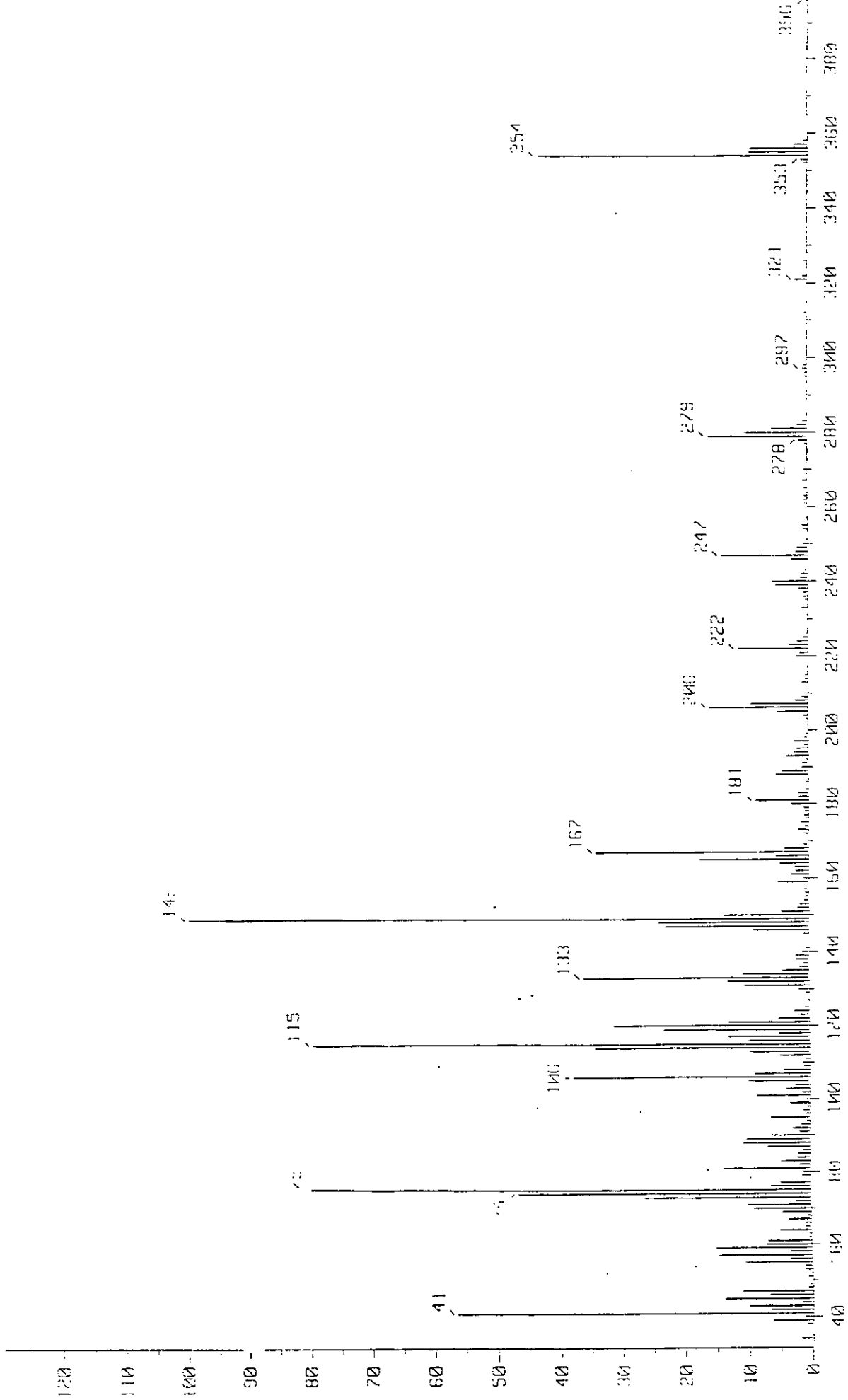
M⁺ 370



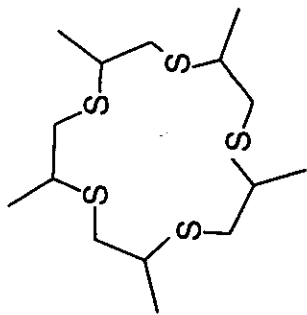
Espectro N° 3.- Espectro de masas adquirido por impacto electrónico para el 2,5,8,11,14- pentametil-1,4,7,10,13-pentatiaciclopentadecano.



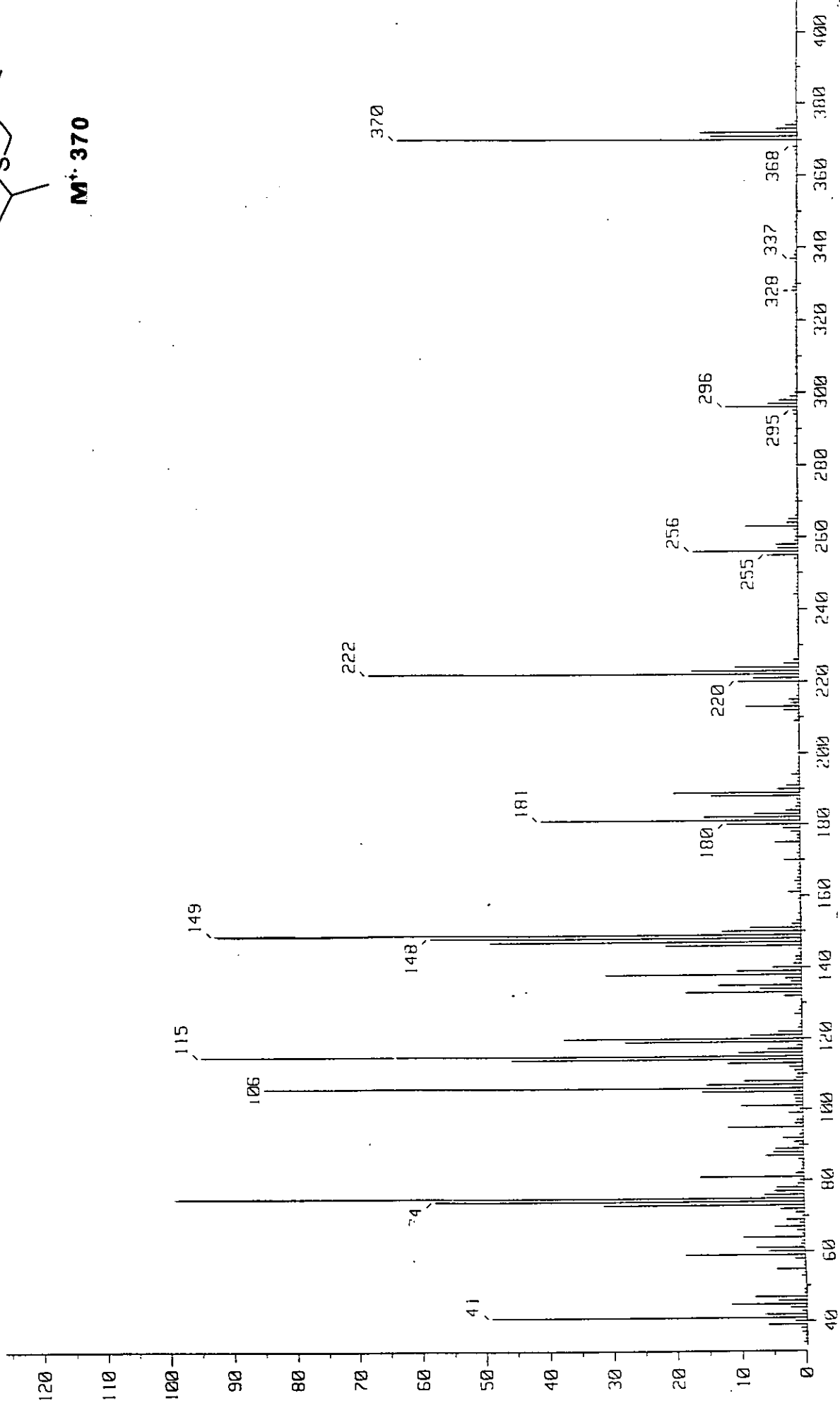
M⁺ 396



Espectro N° 4.- Espectro de masas adquirido por impacto electrónico para el 2,5,8,11,14,17- hexametil-1,4,7-tritia-10,13,16- trioxaciclooctadecano



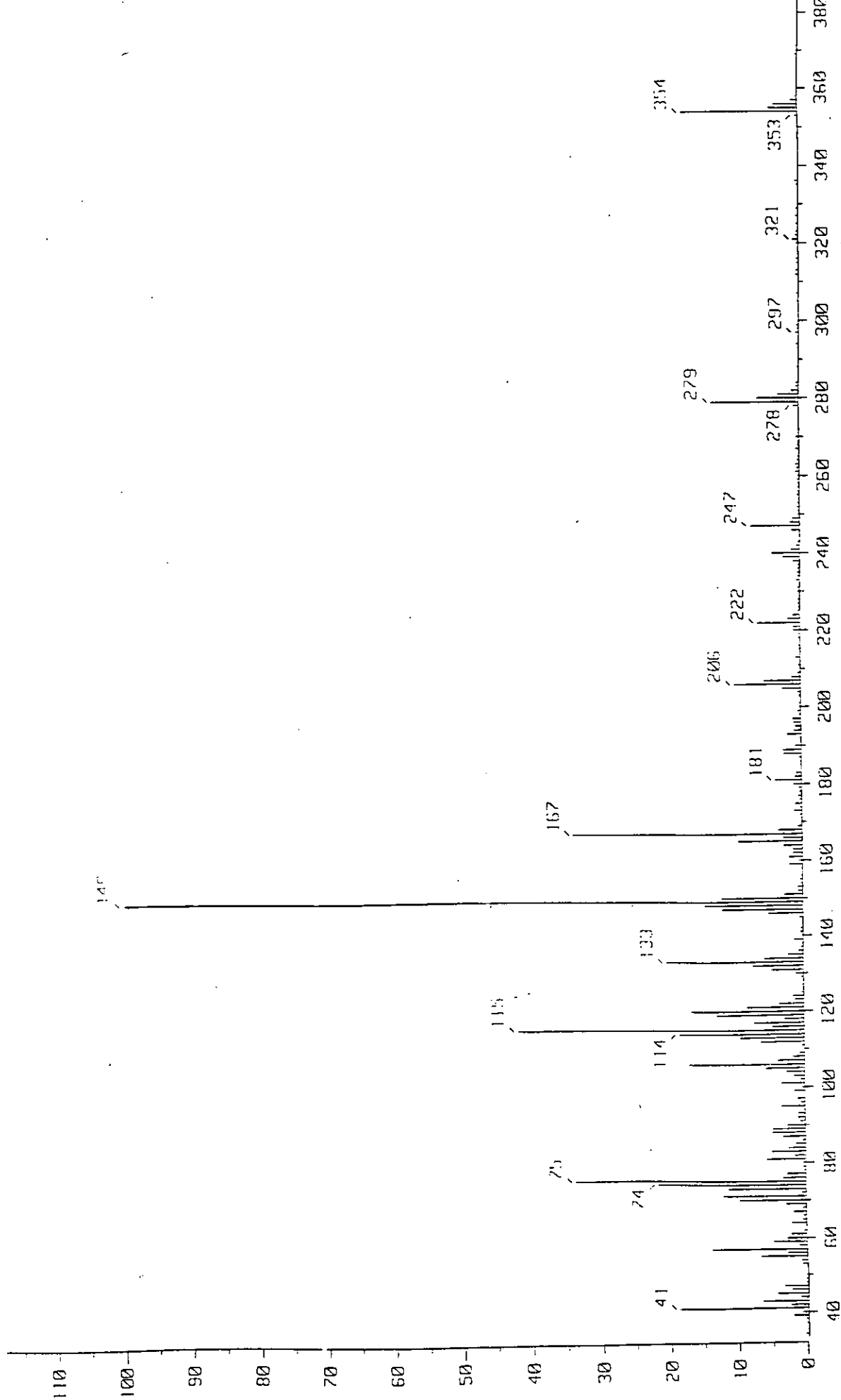
M⁺ 370



Espectro N° 5.- Espectro de masas adquirido por impacto electrónico para el 2,5,8,11,14- pentametil-1,4,7,10,13-pentatiaciclopedecano.

$C_{15}H_{30}OS_4$

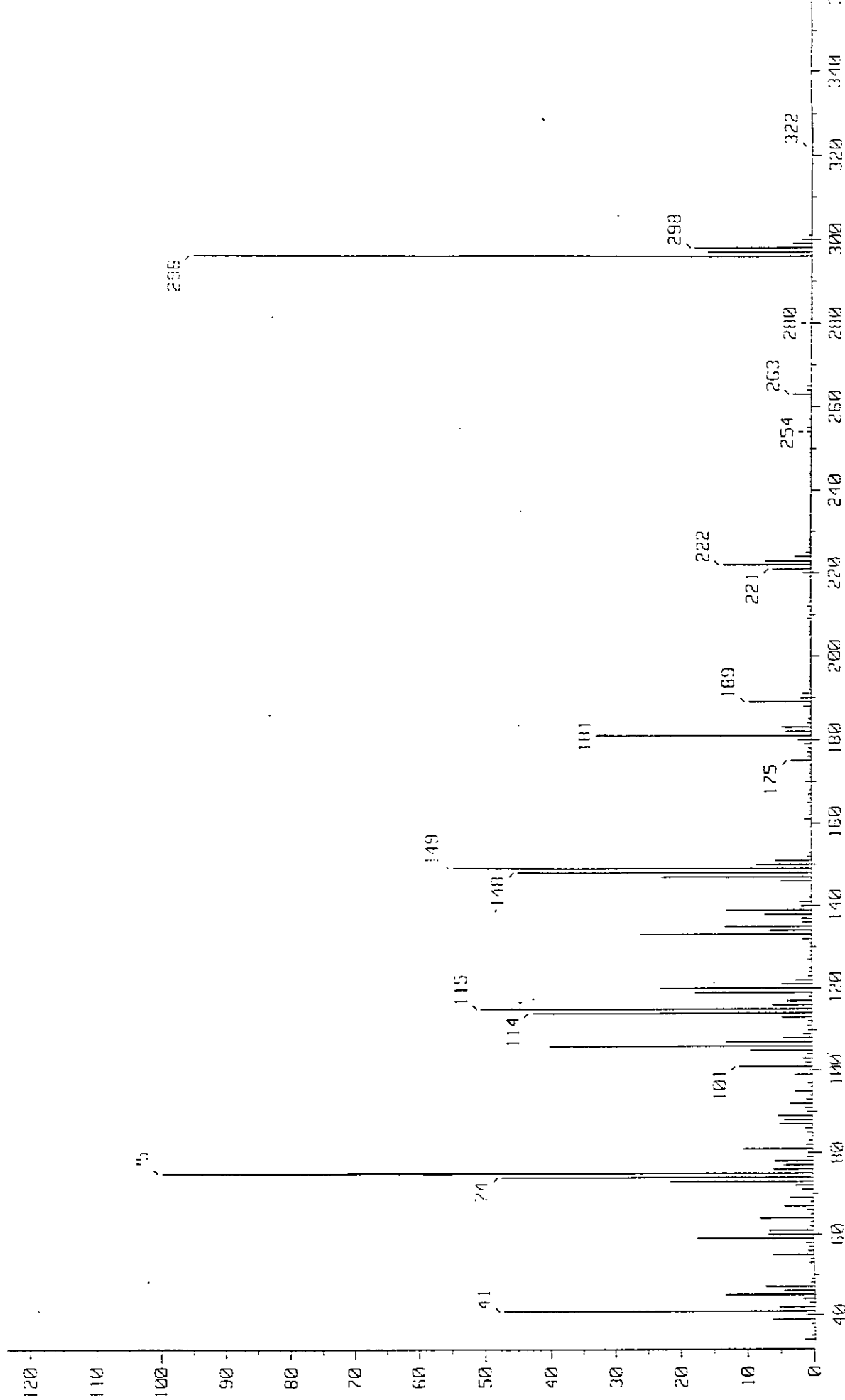
$M^+ 354$



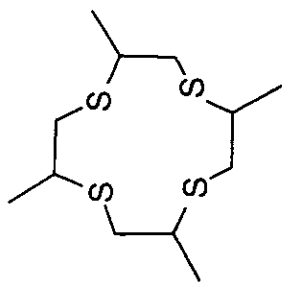
Espectro N° 6.- Espectro de masas adquirido por impacto electrónico para el 2,5,8,1,1,14- pentametil-1,4,7,10-tetratia-1,3-oxaciclopentadecano.



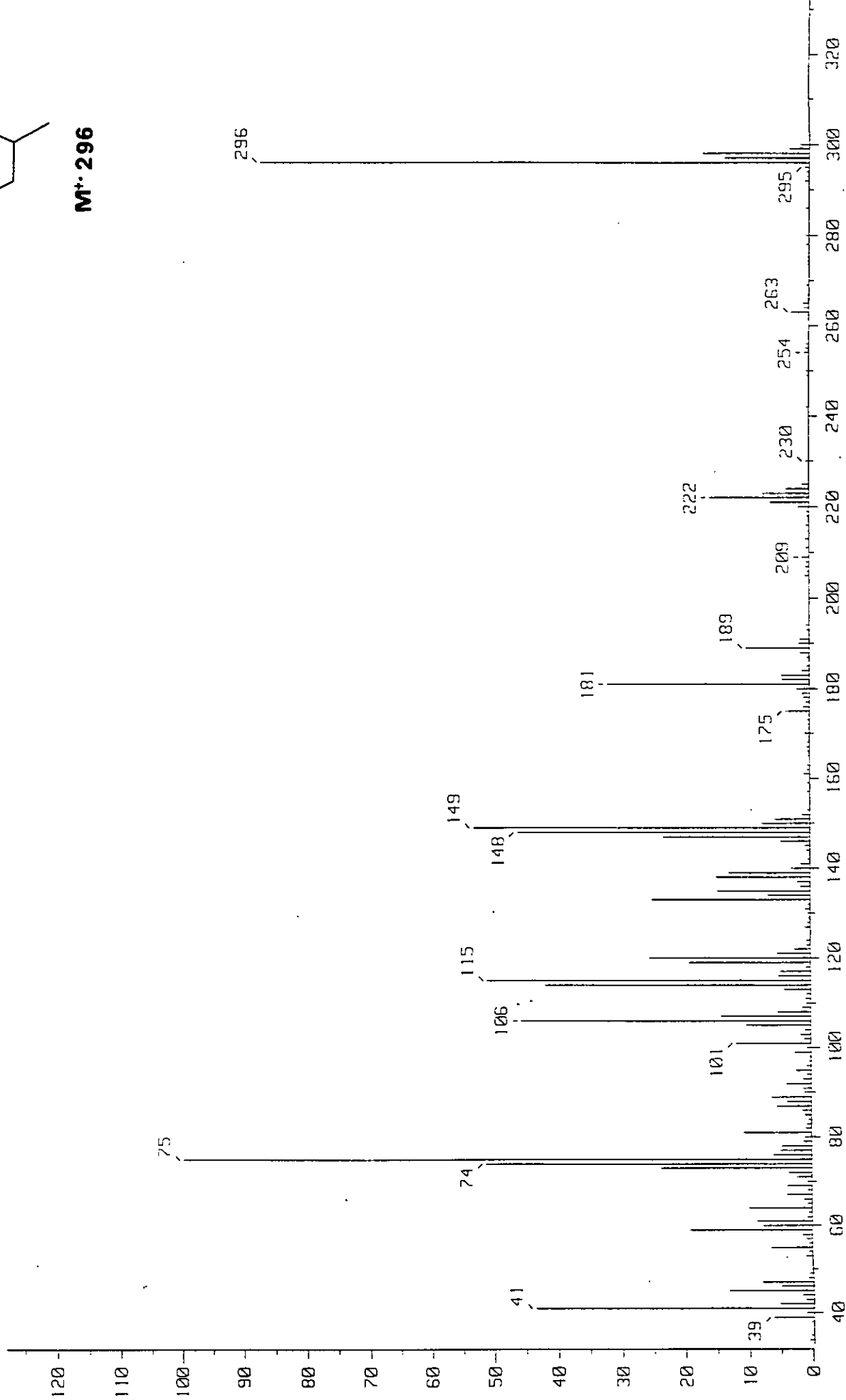
M⁺ 322



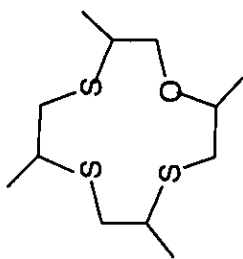
Espectro N° 7.- Espectro de masas adquirido por impacto electrónico para el 2,5,8,11,14- pentametil-1,4-ditio-7,10,13-trioxaciclopentadecano



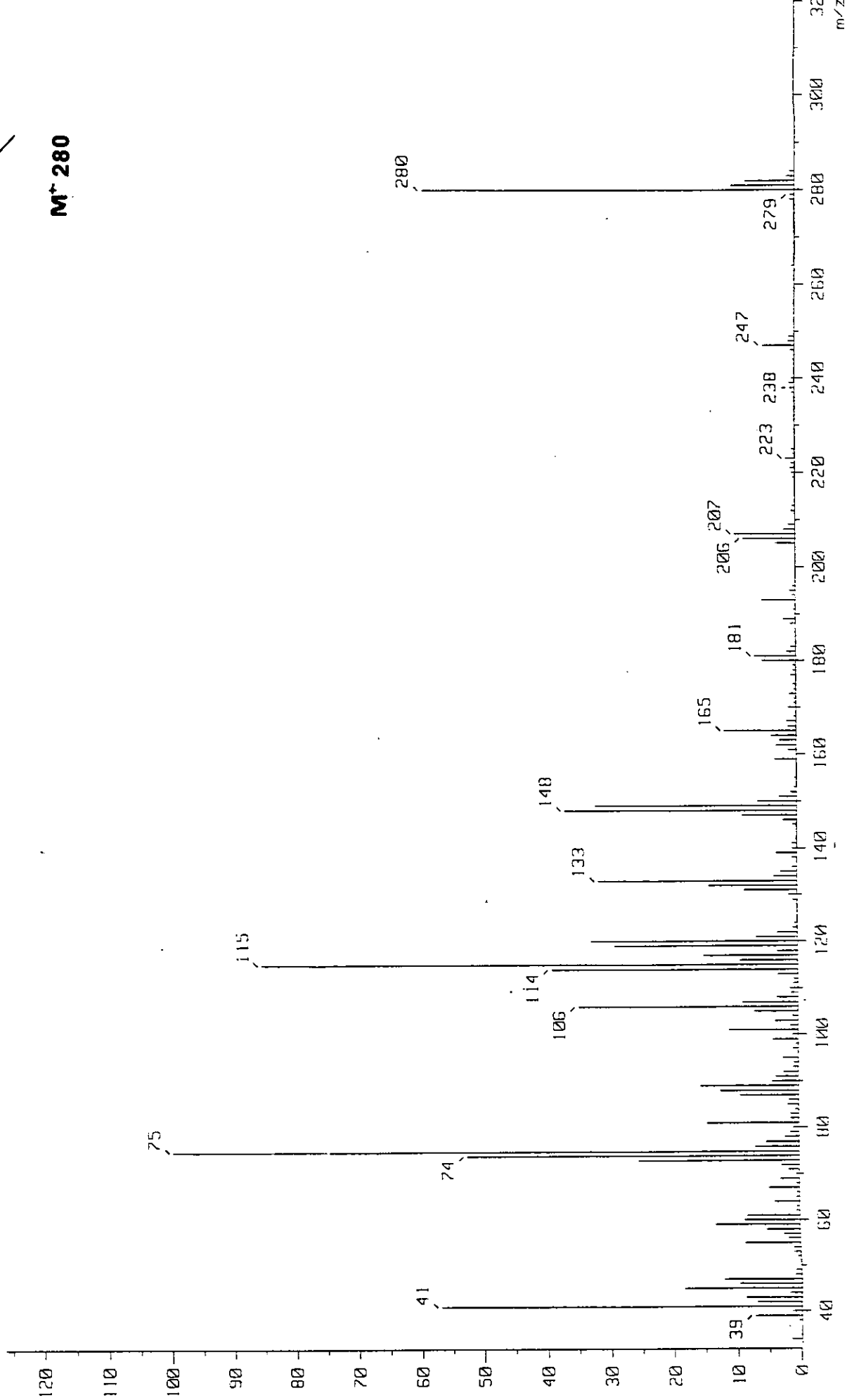
M⁺ 296



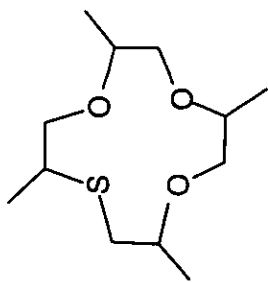
Espectro N° 8.- Espectro de masas adquirido por impacto electrónico para el 2,5,8,11-tetrametil-1,4,7,10-tetratiaciclodecano.



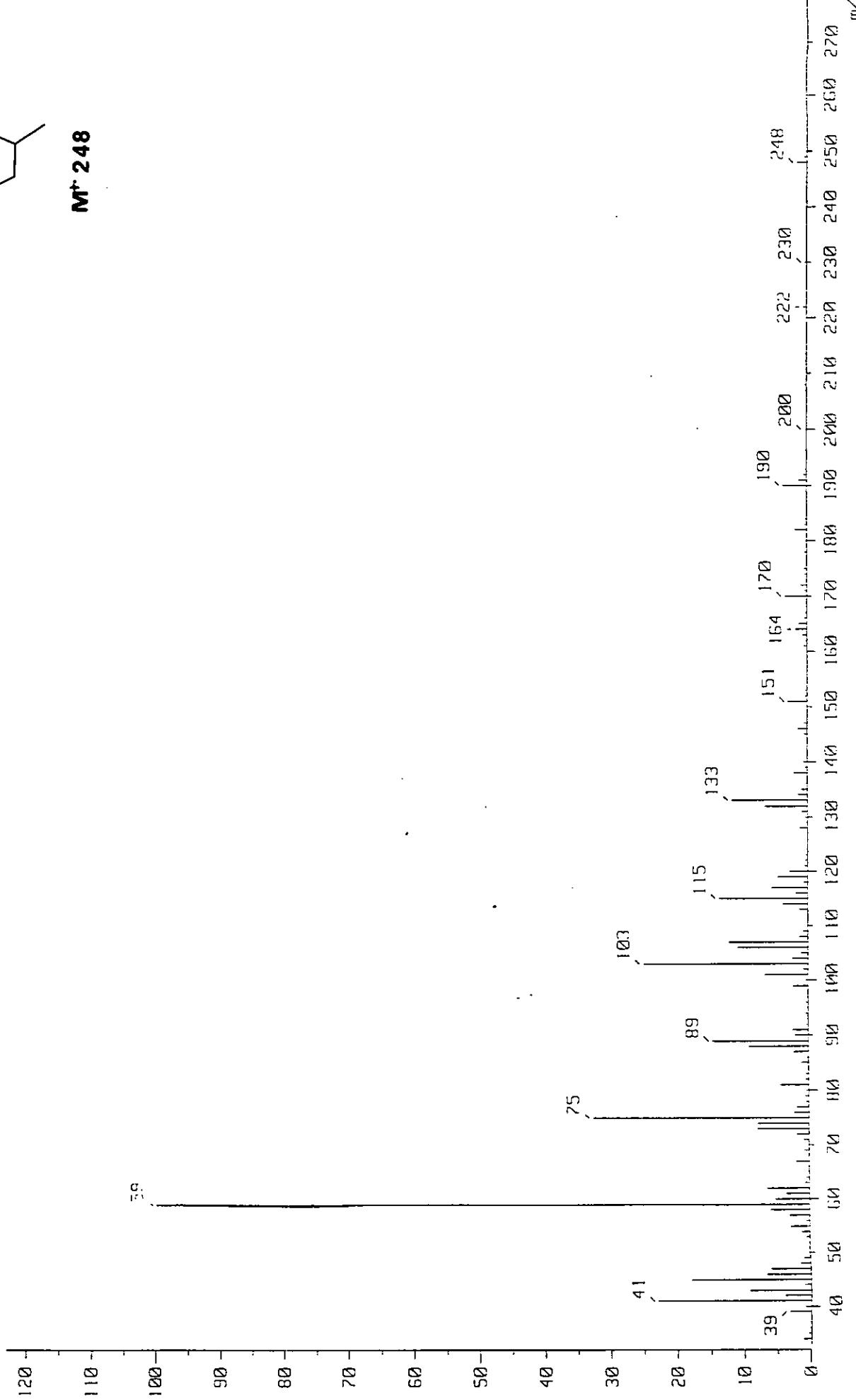
M⁺ 280



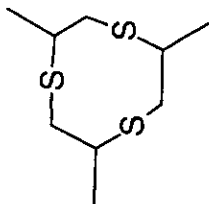
Espectro N° 9.- Espectro de masas adquirido por impacto electrónico para el 2,5,8,11-tetrametil-1,4,7-tritria-1-oxaciclododecano.



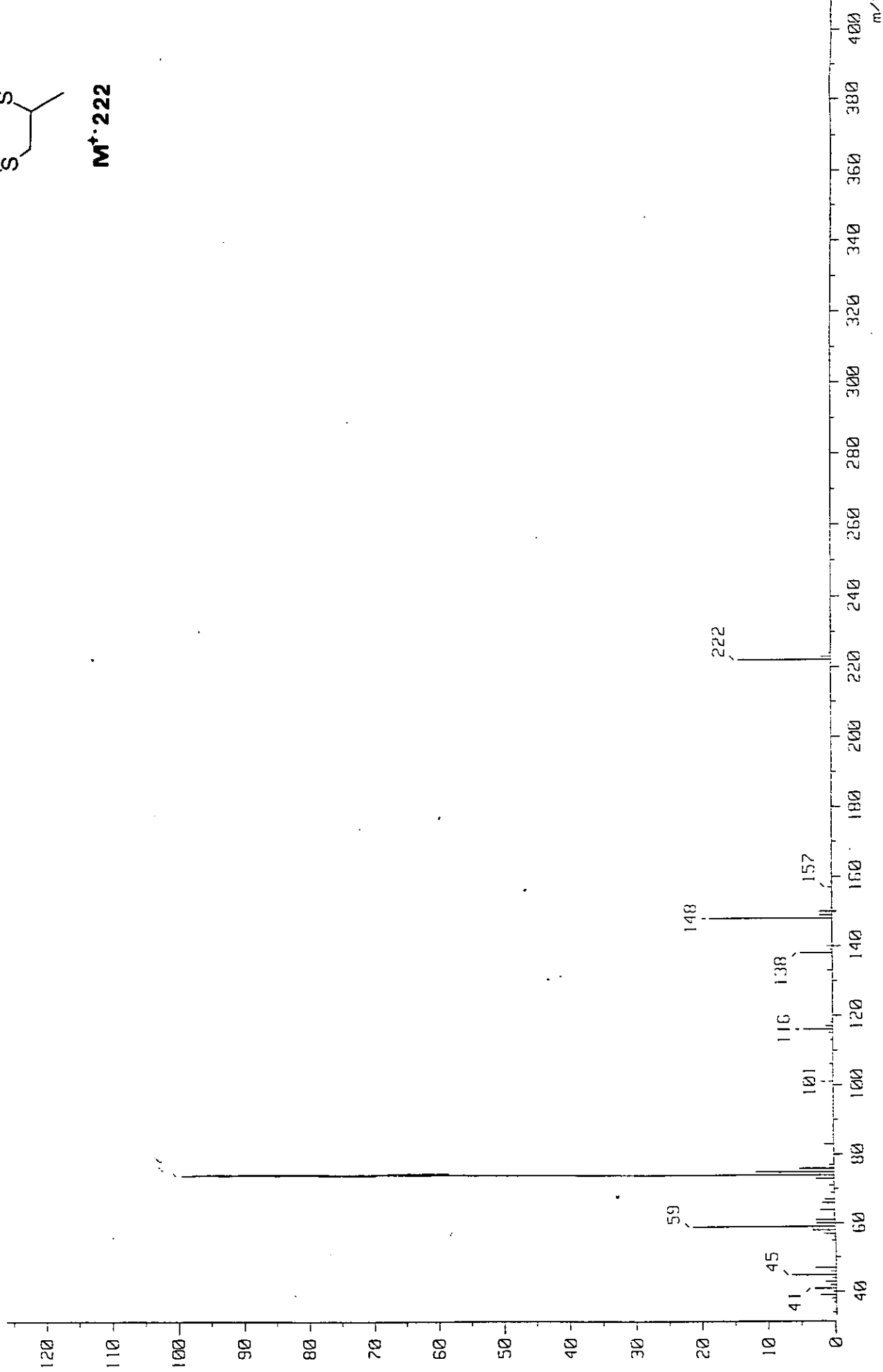
MT* 248



Espectro N° 10.- Espectro de masas adquirido por impacto electrónico para el 2,5,8,11-tetrametil-1,4,7,10-tetroxaspiro[5.5]undecano.



M⁺ 222



Espectro N° 11.- Espectro de masas adquirido por impacto electrónico para el 2,5,8- trimetil-1,4,7-tritriacilonano.