

BIBLIOTECA FAC. DE QUIMICA



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**ESPECTROMETRIA DE MASAS
DE ALGUNOS FURANOIDES**

TESIS PROFESIONAL

MARTHA ELENA QUIROZ ARRIAGA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

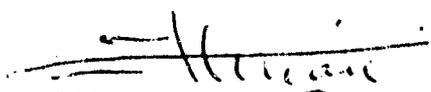
ESPECTROMETRIA DE MASAS
DE ALGUNOS FURANOIDES

MARTHA ELENA QUIROZ ARRIAGA

Q U I M I C O

- 1969 -

JURADO ASIGNADO OFICIALMENTE

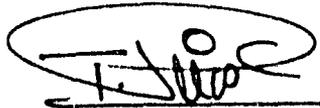
PRESIDENTE	Prof.	 JOSE F. HERRAN ARELLANO
VOCAL	"	 RAUL CETINA ROSADO
SECRETARIO	"	 TIRSO RÍOS CASTILLO
1er. SUPLENTE		<u>HELIO FLORES</u>
2o. SUPLENTE		<u>ELVIRA SANTOS SANTOS</u>

ESTA TESIS SE LLEVO A CABO EN LA FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS.

SUSTENTANTE


MARTHA E. QUIROZ ARRIAGA.

ASESOR DEL TEMA


DR. TIRSO RÍOS C.

A mi Padre Francisco Quiroz Bernal
In Memoriam.

A mi Madre Guadalupe A. Vda. de Quiroz
con mi más grande devoción.

A mis hermanos:

Salvador y

Francisco.

Al Dr. Tirso Ríos C.
Con profunda admiración y respeto
por sus sabios consejos en la di-
rección de éste trabajo.

A mis amigas y compañeras del Labora-
torio de la Junta Técnica Calificadora -
de Alcoholes de la Secretaría de Hacia-
da y C. P., con profundo agradecimiento-
por su sincera colaboración.

A mis Maestros, amigos y a todas aquellas
personas que me unen lazos de amistad.

A mi Esposo Arq. Oscar Reyes Yescas
Por su gran ayuda moral y su colaboración
material en este trabajo.

Con ternura a mis hijas:

Rossana

Marissa y

Sandra.

I N D I C E .

- I. - INTRODUCCION
- II. - GENERALIDADES
 - A). - FUNDAMENTO DEL METODO
 - B). - FRAGMENTACION DEL NUCLEO FURANOIDE
- III. - PARTE TEORICA
- IV. - PARTE EXPERIMENTAL
- V. - CONCLUSIONES
- VI. - BIBLIOGRAFIA.

CAPITULO I.

INTRODUCCION.

Los recientes estudios sobre Espectrometría de Masas han demostrado que es una técnica analítica de un valor -- inestimable para el Químico Orgánico en la Determinación de - Análisis Cualitativo, Análisis Cuantitativo, Determinación de Pesos Moleculares, Mecanismos de fragmentación, Determinación de Isótopos, etc.

Básicamente el Espectrómetro de Masas es un instrumento para la clasificación e identificación de los iones positivos obtenidos al fragmentar la molécula orgánica.

Esta clasificación se hace conforme a sus masas ó más propiamente de acuerdo con la razón de la masa a la carga, m/e .

Considerando lo anteriormente dicho se creyó interesante estudiar una serie de substancias con núcleo furanoide de peso molecular pequeño con objeto de determinar sus mecanismos y sus patrones de fragmentación; de tal manera que los datos obtenidos permitan determinar la estructura de otros derivados furanoideos.

CAPITULO II. - GENERALIDADES.^(2, 3, 4)

A). -FUNDAMENTO DEL METODO.

La aplicación del Espectrómetro de Masas en la determinación de los mecanismos de fragmentación de las moléculas orgánicas, se base en la disociación de las moléculas en partículas más pequeñas que puedan conservar una carga eléctrica. Esta ionización se efectúa por medio de un bombardeo, con un haz de electrones de energía media sobre las moléculas orgánicas.

Los iones adquieren una gran velocidad debido al impacto del haz de electrones, a la aceleración dada por unos discos cargados negativamente que generan una diferencia de potencial y al alto vacío que existe en el aparato; consecuentemente las partículas positivas son aceleradas y forzadas a tomar una trayectoria circular.

El más pesado de los iones genera un arco de radio mayor que el más ligero y hará blanco en posición diferente.

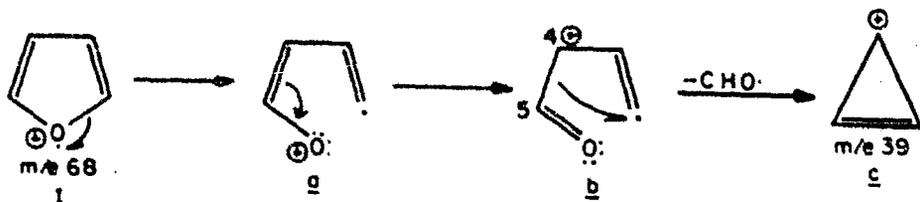
El aparato fácilmente separa iones con muy ligera diferencia en peso y puesto que la velocidad de las partículas, fuerza del campo magnético y trayectoria de vuelo son todas conocidas, es fácil calcular las masas relativas de distintos iones.

Los resultados obtenidos se registran en una gráfica llamada espectro, en la cual únicamente se trazan los pesos de los fragmentos de iones positivos y su abundancia relativa.

El espectro obtenido nos permite determinar el mecanismo de fragmentación que una vez generalizado se utiliza en la determinación de estructuras más complejas.

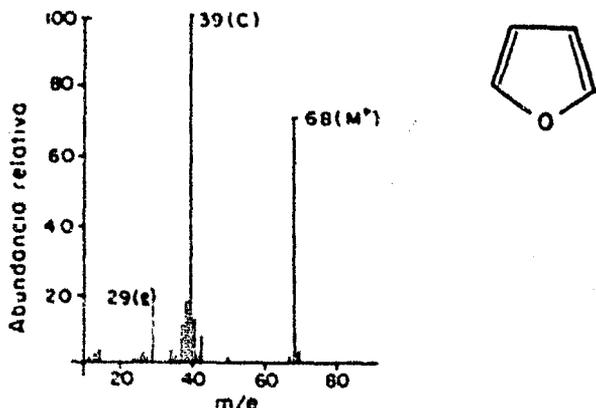
B). - FRAGMENTACION DEL NUCLEO FURANOIDE.⁽⁹⁾

La estabilidad del Furano se debe a la energía de -- resonancia del éter divinil cíclico, y se refleja en el hecho de -- que el ión molecular m/e 68 tiene el 25% del total de iones en -- el espectro del furano. La teoría indica que la ruptura más fa-- vorable del ión molecular I es de la unión carbono -oxígeno, co-- mo se ve a continuación:

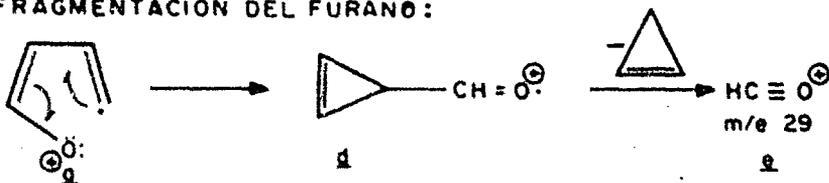


Se sugiere por lo tanto un desplazamiento electrónico -- de $a \rightarrow b$ seguido por una ruptura homolítica entre los carbonos -- 4 y 5 resultando la expulsión del radical formilo y la formación de -- un catión muy estable, derivado del ciclo propenilo c m/e 39. -- Este ión es en efecto uno de los más abundantes del espectro y es -- el que da por lo menos el 39% del total de iones que se encuentran -- en el remanente. Los fragmentos restantes que se encuentran en -- el espectro (fig. 1) son pocos y de muy poca intensidad aunque el -- pico de masa m/e 29(e) es característico de éstos núcleos.

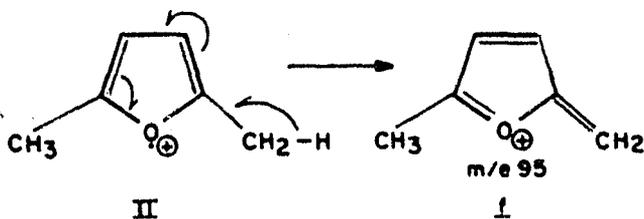
Fig. 1

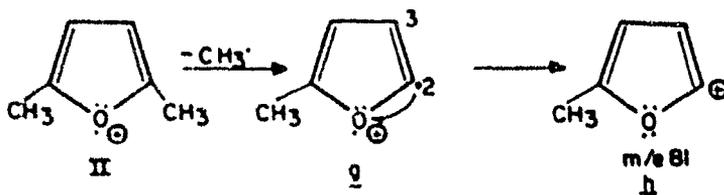


FRAGMENTACION DEL FURANO:



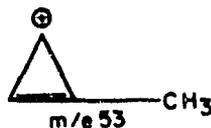
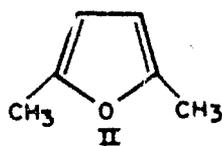
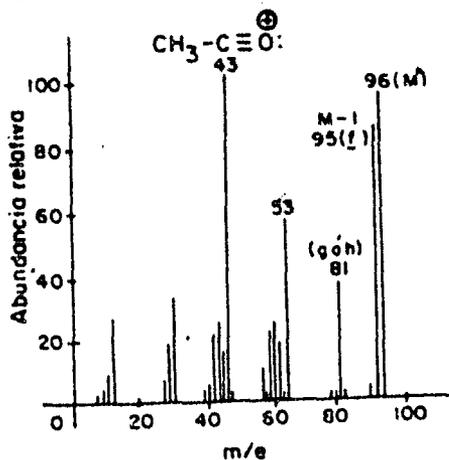
Este fragmento es útil para la determinación de los alfa sustituyentes. En contraste con el furano (I) el espectro del dimetil 2-5 furano (II) Fig. 2) muestra un fragmento abundante M-1(m/e 95). Esta pérdida de un radical hidrógeno no es sorprendente, puesto que la ruptura normalmente inducida por el átomo de oxígeno -- deficiente de electrones, puede ser transmitida a través de dos - dobles ligaduras conjugadas para dar el catión f completamente conjugado.





En contraste con la pérdida de un grupo metilo es un poco menos favorable porque el producto de la ruptura debe existir como un catión vinilo (h) o un birradical (g). Como un rearrreglo lineal entre el oxígeno y los carbonos 2 y 3, no es permitido en un anillo de cinco miembros, los picos más grandes restantes en el espectro del dimetil 2, 5 furano (Fig. 2) se encuentran en m/e 43 y m/e 53 y se deben a los homólogos metilados de los iones c, y los cuales son los más prominentes en el espectro del furano.

Fig. 2



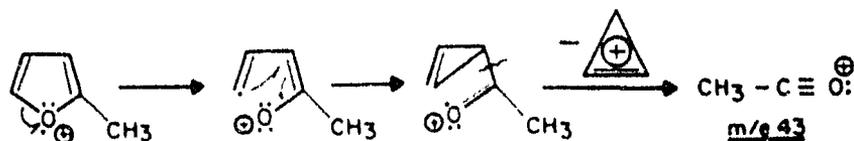
C A P I T U L O III

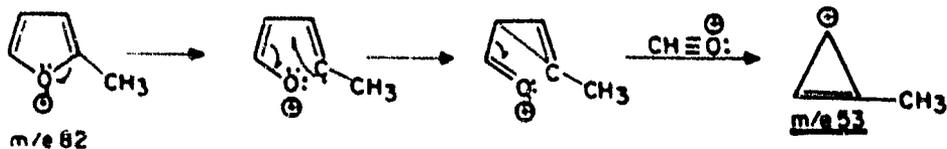
PARTE TEORICA.

Los avances alcanzados en la Espectrometría de Masas han hecho que los mecanismos de fragmentación de las moléculas orgánicas se faciliten notablemente de tal manera que en algunos casos se pueda asignar una estructura con el espectro -- obtenido.

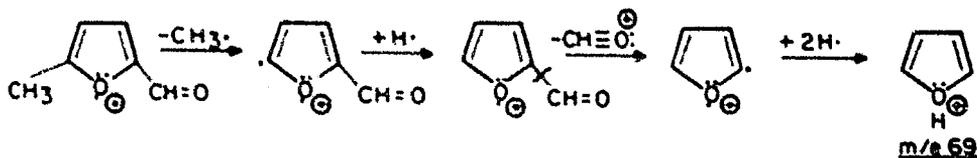
En el presente trabajo se sintetizaron los compuestos I, II, III, IV, V, VI y VII como se describe en la parte experimental según los esquemas A y B. De estos compuestos furánicos se determinaron los espectros de Masas con la idea de -- obtener una serie de datos generales que pudieran ser utilizados en el futuro para identificar sustancias de este tipo.

Como se ha mencionado en las generalidades el anillo furánico al fragmentarse origina un ión muy estable de m/e 39 -- que es bastante abundante (5)(40%) y que permite predecir la -- existencia de heterociclo. Así en los espectros de todas las -- sustancias aquí estudiadas, se encuentra presente (Ver tabla I). Además, en dicho fragmento también encontramos iones de m/e 43 y m/e 53. El origen de estos iones se puede ver a continuación:





La presencia del ión m/e 53 permite determinar el -- grupo metilo en la posición α del anillo. Esto se refuerza al estudiar el espectro del furoato de metilo (II) que no muestra este pico. Otra señal importante es el ión m/e 69, como se puede ver a continuación:



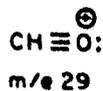
que se encuentra presente en los compuestos III, IV, VI, y VII, y que permite determinar la substitución $\alpha - \alpha'$ en el heterociclo y que no aparece en el compuesto V que tiene una substitución $\alpha - \beta$ y en el caso del furoato de metilo II que tiene solamente un substituyente en α muestra un pico con m/e 68).

Por lo anteriormente mencionado se ve que es posible detectar la presencia de anillos furanoides y ciertos detalles estructurales de éstos en una determinada substancia por la espectrometría de masas.

Además es posible diferencias entre furanos y los -- heterociclos con N o S que son el pirrol y el tiofeno respectivamente, ya que, aunque todos presentan un pico de m/e 39

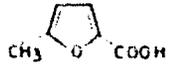
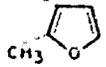
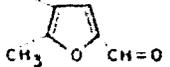
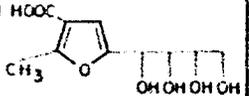


existen picos característicos como el de m/e 58 para el tiofeno, y de m/e 41 para el pirrol, y el de m/e 29 para el furano. ⁽⁵⁾ como podemos ver en seguida:



Es preciso hacer notar que es necesario ampliar el presente estudio obteniendo un mayor número de espectros de substancias de éste tipo para sí poder hacer una generalización más amplia que pueda ser de mayor utilidad.

TABLA I

NOMBRE	COMPUESTO	FURANO \oplus		SUBSTITUCION α - (Me)		SUBST α - α'
		CH=O [⊕]		43	53	69
		29	39			
α METIL FURANO	I 	+	+	+	+	-
FUROATO DE METILO	II 	+	+	-	-	(m/e 68)
α METIL, α' FURALDEHIDO	III 	+	+	+	+	+
ACIDO α METIL α' FUROICO	IV 	+	+	+	+	+
ACIDO α METIL, β FUROICO	V 	+	+	+	+	-
ALDEHIDO α Me α' ALDEIDO, β FUROATO DE ETILO	VI 	+	+	+	+	+
Ac α Me α' (ARABINO TETRA- HIDROXI BUTIL) β FUROICO	VI R 	+	+	+	+	+

C A P I T U L O IV.

PARTE EXPERIMENTAL

La determinación del punto de fusión se hizo en un bloque de Kofler. Los derivados de las muestras comerciales - así como los obtenidos en el laboratorio resultaron ser mezclas de varios componentes, que fueron separados por cromatografía.

Las cromatografías se llevaron a efecto en alúmina - Alcoa grado F-20 de 80 a 200 mallas. La pureza de los productos y desarrollo de las reacciones se siguió a base de cromatoplasmas determinando la pureza basándose en el número de manchas que aparecen al revelar con vapores de yodo o sulfato cérico al 1% en ácido sulfúrico 2N o una combinación de los dos: - revelando con vapores de yodo y después con sulfato cérico.

Estas muestras fueron recrystalizadas posteriormente e introducidas en un espectrómetro de Masas Hitachi Perkin - Elmer RMU-6D 75 ev y con corriente total de emisión de 80 A^o - a un vacío de 1×10^{-6} mm Hg.

El metil furano y el ácido furóico fueron obtenidos - de muestras comerciales y los demás se obtuvieron por síntesis.

CONDENSACION DE GLUCOSA CON ACETILACETATO DE ETILO.

En un mortero se mezclan 10g de glucosa con 5g. de cloruro de zinc. Se pasan a un matraz donde se agregan 5 ml. - de acetil acetato de etilo con 5 ml. de etanol de 96% y se hierve a reflujo durante una hora. El líquido obtenido se vierte en 30 g. de hielo obteniéndose un producto cristalino, que se filtra y re-cristaliza de agua caliente dando unas agujas incoloras de punto - de fusión de 148^o (reportando 148-149^o) y un rendimiento de 60% (A)⁶

Agradezco al Sr. E. Cortez el haber obtenido los espectros aquí estudiados.

OXIDACION DE A CON HIO_4

1 g de la sustancia A se disolvió en agua y se le fue adicionando poco a poco y agitando 2.14 g de HIO_4 disueltos en 25 ml de agua, se dejó reposar 24 horas después de este tiempo se le agregó carbonato de sodio hasta pH ligeramente alcalino, se extrajo con éter, se concentró y el aceite obtenido se pasó por una columna de alúmina. De los eluatos con éter se obtuvo un sólido que se recristalizó de pentano, punto de fusión 57° (reportado 57°) (VI)⁶

OXIDACION DE VI

A 0.395 g de VI se le agregó una solución de nitrato de plata (1.17 g. en 10 ml de agua), luego poco a poco y agitando se agregaron 0.775 g de KOH disueltos en 10 ml de agua destilada, la adición duró aproximadamente una hora. La mezcla de reacción se filtró, la solución se aciduló y se extrajo con éter, la solución etérea se lavó se secó y por evaporación del éter se obtuvo un sólido que recristalizado de acetona hexano tuvo un punto de fusión de $270-272^\circ$ (rep. $270-275^\circ$) (VIII)⁶

DESCARBOXILACION DE VIII

La sustancia VIII se colocó en un tubo de ensaye y se calentó a 260° , sublimó en cristales grandes el ácido 2 metil 3- furbico cuyo punto de fusión es de $102-103^{\circ}$ (Reportado -- $102-103^{\circ}$) (IV)⁽⁸⁾

SAPONIFICACION DE A

1.5 g de la sustancia A se calentó durante 10 minutos con una solución de NaOH/MeOH al 10%, se dejó reposar - durante 24 horas se evaporó al vacío el disolvente y al residuo sólido se le agregó gota a gota una solución al 20% de HCl hasta pH ácido se lavó varias veces con éter, éste se evaporó -- quedando un residuo café que se disolvió en éter y se pasó por una columna de alúmina ácida, el sólido así obtenido se recris-- talizó de acetona-hexano dando un sólido de color blanco con punto de fusión de $125-127^{\circ}$ (VII)⁽⁶⁾ (Reportado $132-134^{\circ}$)

OBTENCION DE 5-METIL FURFURAL III.

Se disuelve 1 kg. de sacarosa en 6 litros de HCl -- conc. (32%) y se calienta a 50° en seguida se elevó la temperatura rápidamente hasta $70-72^{\circ}$ y se conservó durante 10 minutos al cabo de los cuales se vierte la solución en $3\frac{1}{2}$ kg. de hielo -- hasta llegar a la temperatura ambiente, se disuelven 600 g de -

cloruro estannoso en la mezcla y se deja reposar durante 24 horas, despues se filtra y el filtrado se extrae tres veces con -- benceno, la solución bencénica es arrastrada con vapor de agua a la fracción arrastrada se le elimina el agua por decantación y despues de secar con Na_2SO_4 se elimina el benceno (por evaporación a presión ordinaria), el residuo es destilado al vacío obteniéndose 70 g de metil furfural (p. c. $83-4^\circ/15$ mmHg) (III)⁷

OXIDACION DE III

A 0.395 g de 5-metil furfuraldehído se le agregó una solución de nitrato de plata (1.17 g en 10 ml de agua) en seguida se le agregaron poco a poco y agitando 0.775 g de KOH disueltos en 10 ml de agua destilada (la adición duró aproximadamente una hora). La mezcla de reacción se filtró, la solución se aciduló y se extrajo con éter, la solución etérea se lavó se secó y por -- evaporación de éter se obtuvo el ácido 5-metil - 2 - furoico que recristalizado de acetona-hexano tuvo un punto de fusión de 103° (reportado $108-109^\circ$) (IV)⁸

ESTERIFICACION DEL ACIDO FUROICO

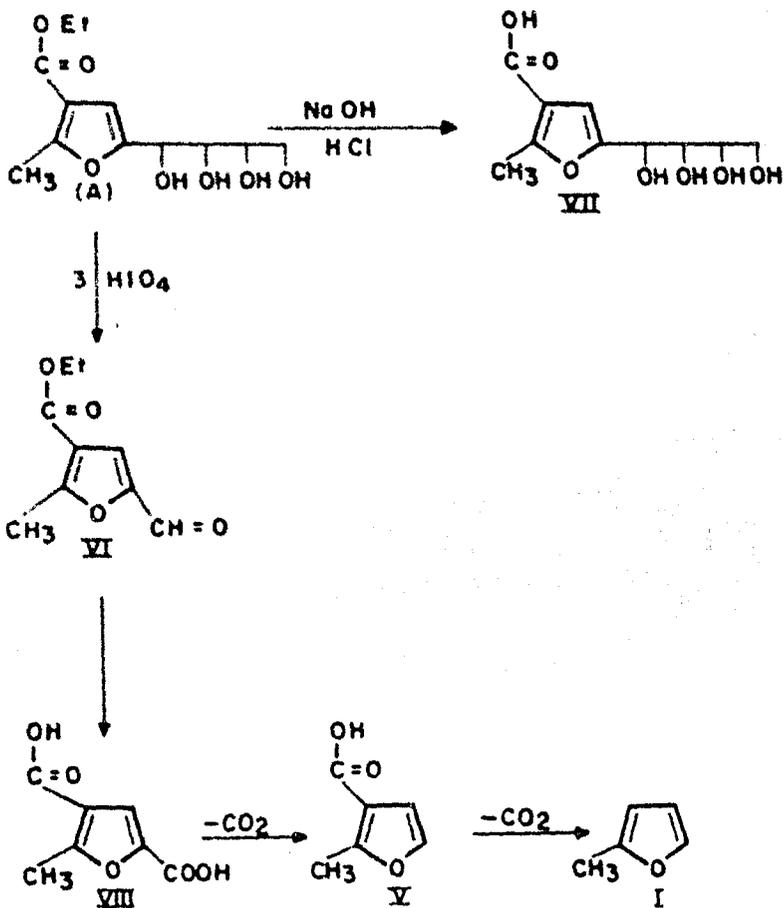
2 g de ácido furóico se disolvieron en éter seco y se le agregó una solución de diazometato en éter, se dejó reposar - 20 minutos, despues se lavó la solución etérea con una solución -

de NaOH al 10% y despues con agua, se secó y se eliminó el disolvente por evaporación obteniéndose un producto con punto de ebullición de 170-172°/585 mm (reportado 181-5°/760 mm Hg) (II)⁽⁹⁾

PREPARACION DE DIAZOMETANO

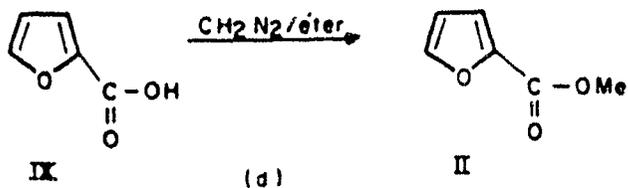
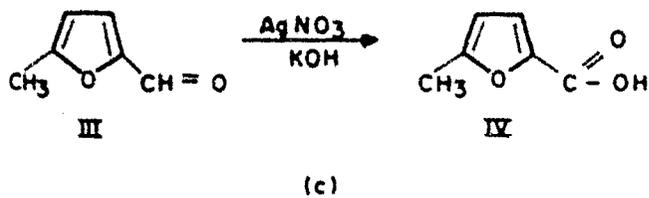
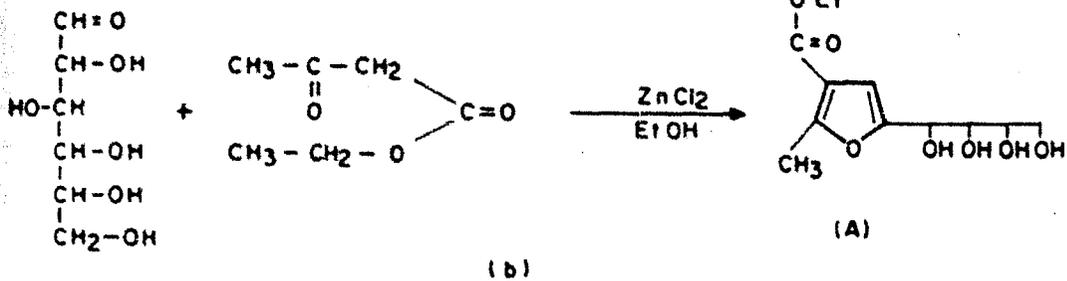
En un matraz de 500 ml se colocan 60 ml de KOH - al 40% y 200 ml de éter. La mezcla se enfría a 5° y se agregan 5 g de nitroso metil urea poco a poco, despues de ésto, se decanta la capa etérea en un embudo de separación y se agregan 10 g. de NaOH en lentejas, se deja reposar una hora y se vuelve a decantar la solución etérea (color verde limón) quedando lista para usarse. (10).

ESQUEMA A



(a)

ESQUEMA B

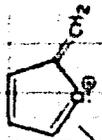


ESPECTRO N° 1

P. M. 82



100 %
MIB



(1-2)



61

CH₂=CH

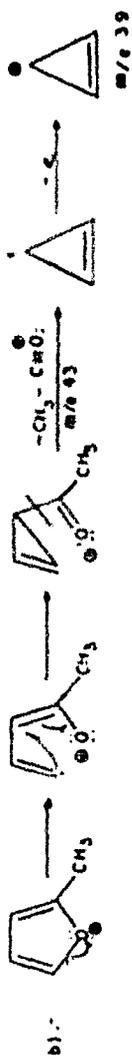
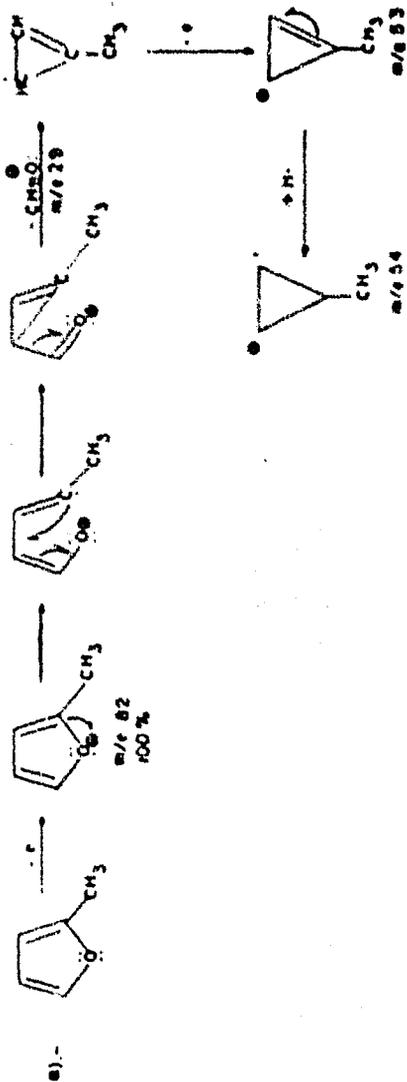
6

CH₃-C=O

0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100



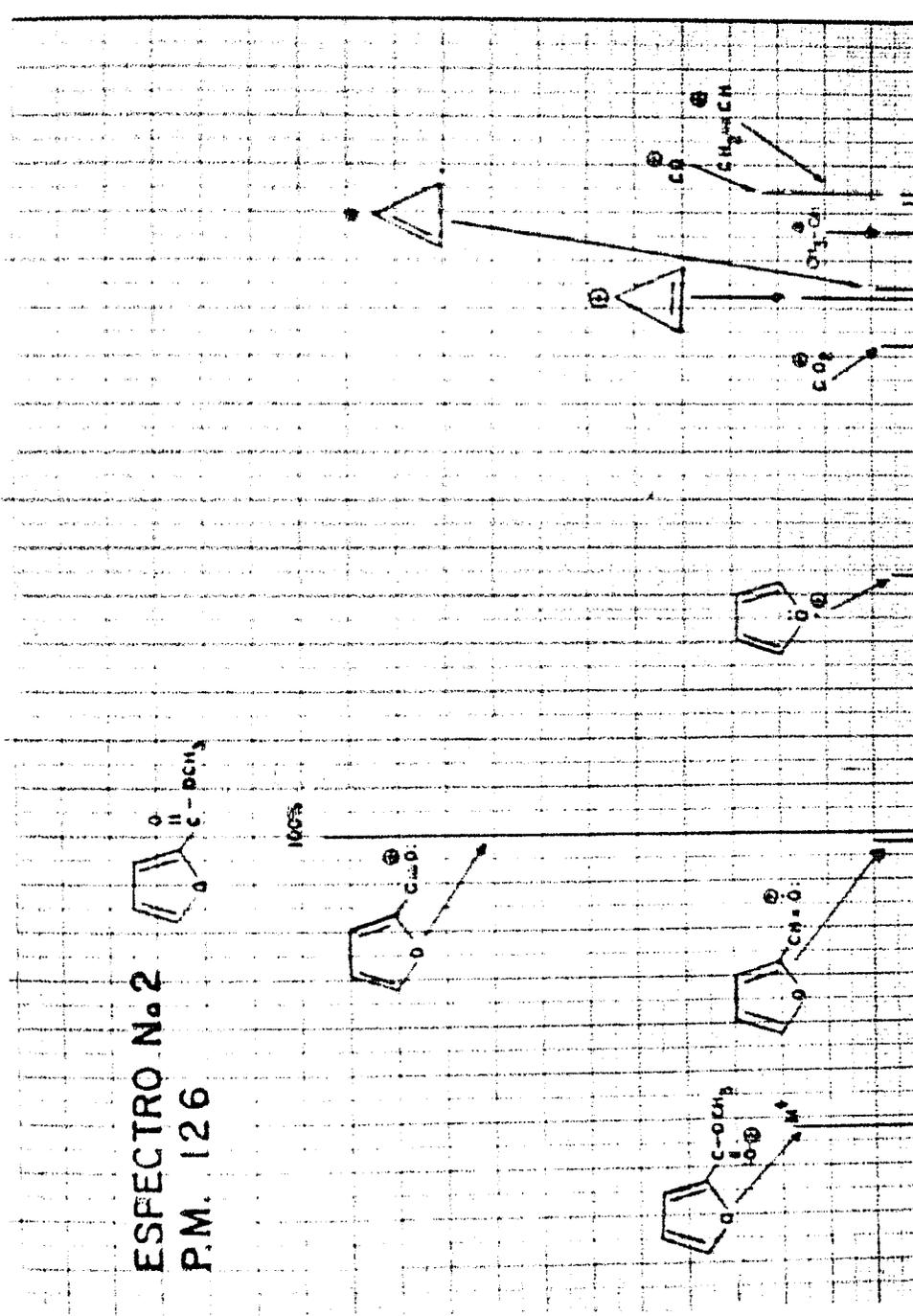
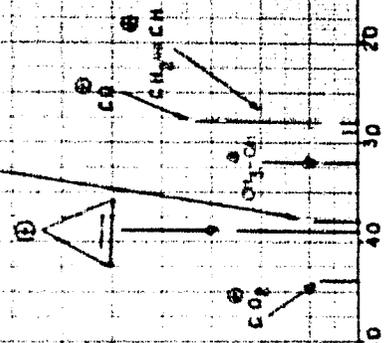
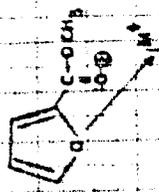
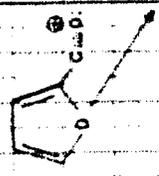
P.M. 82 ESPECTRO M.1



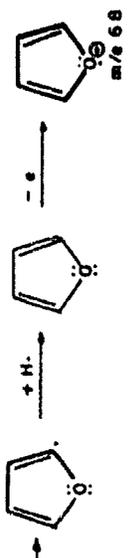
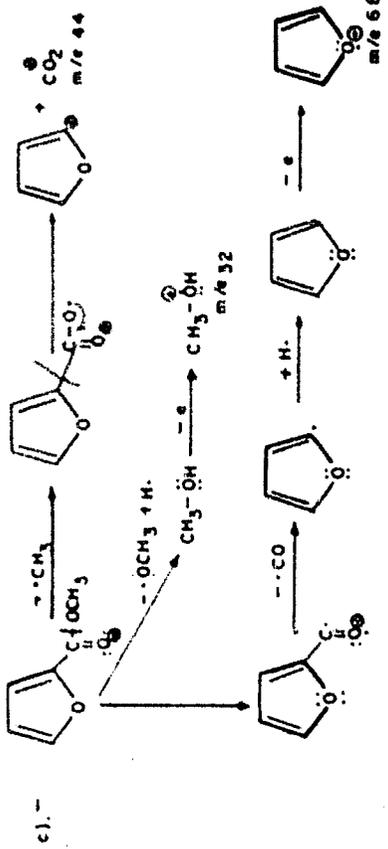
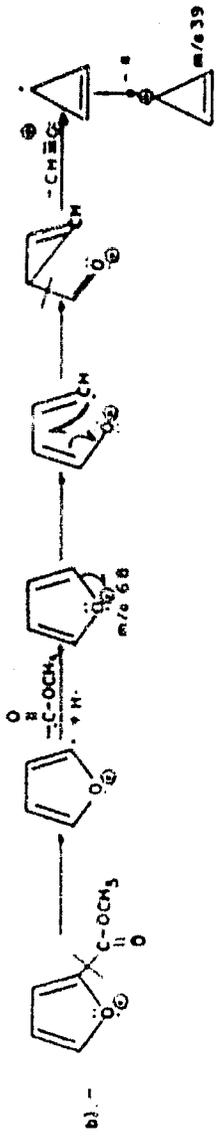
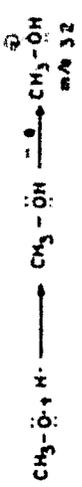
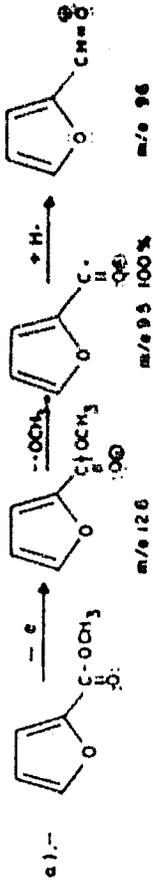
ESPECTRO No. 2
P.M. 126



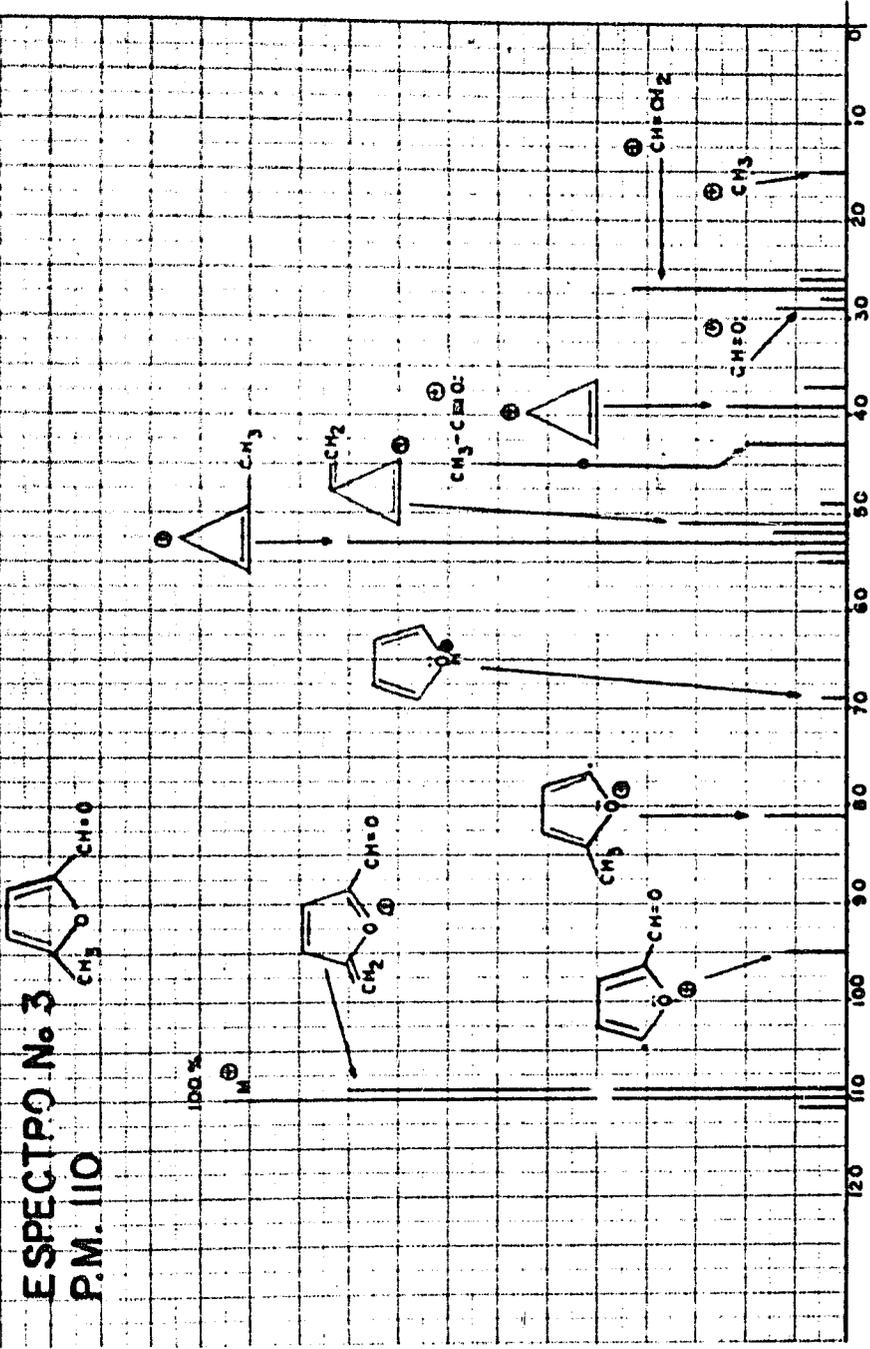
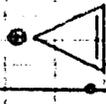
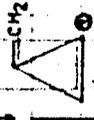
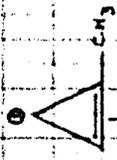
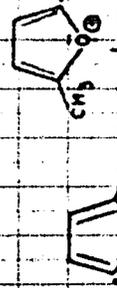
100%



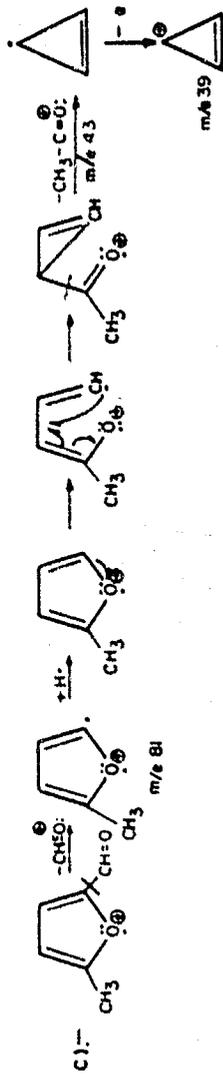
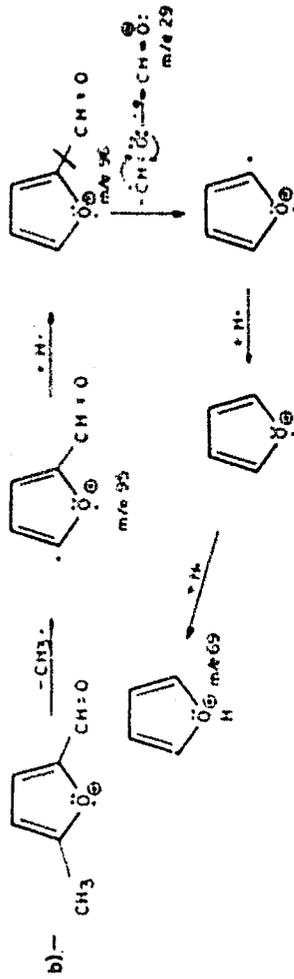
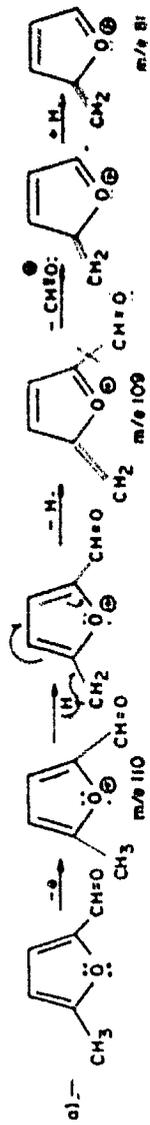
P.M. 126 Espectro N. 2



ESPECTRO N.º 3
P.M. 110

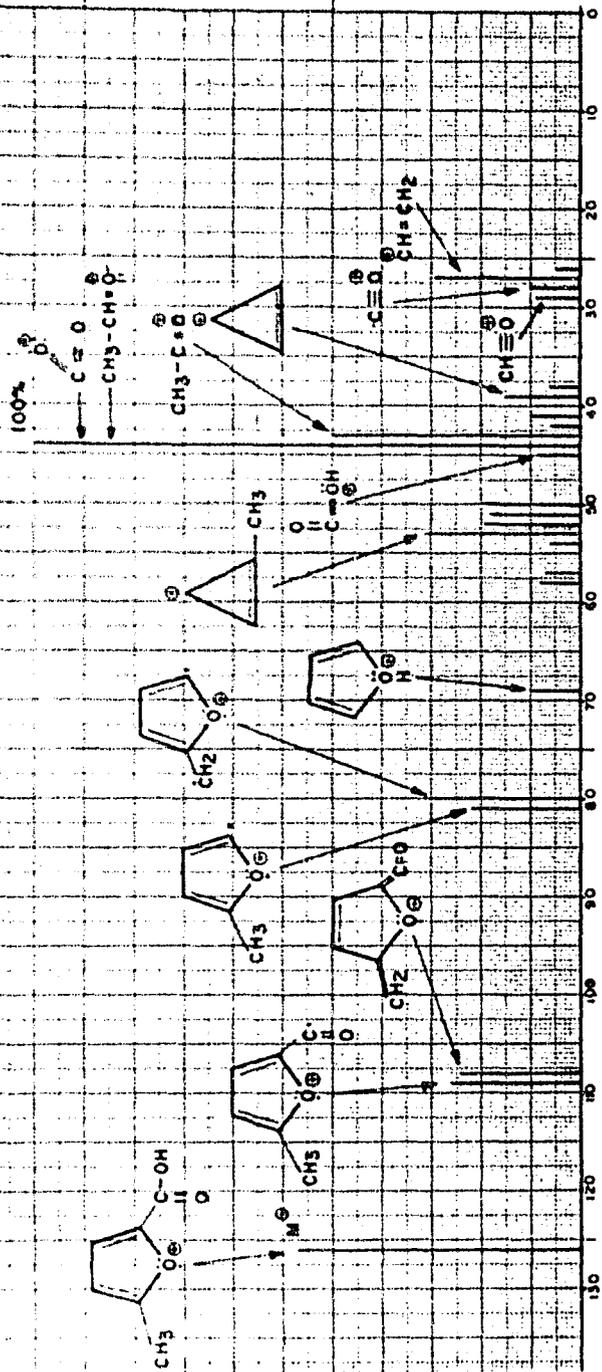


P. M. 110 Espectro N° 3

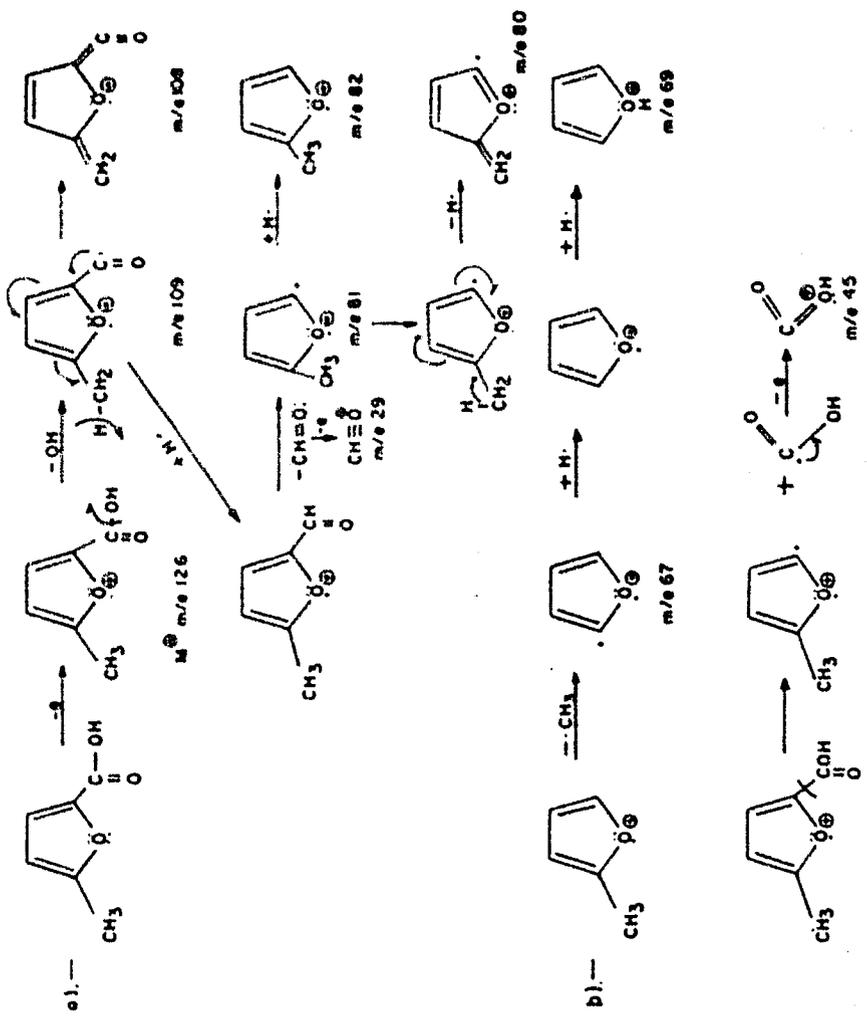


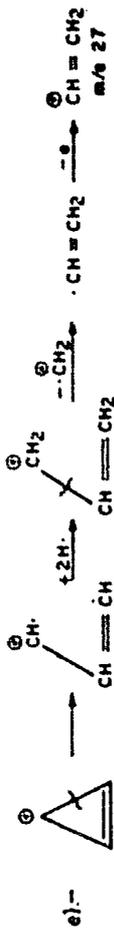
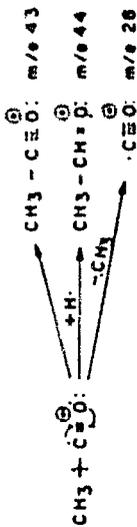
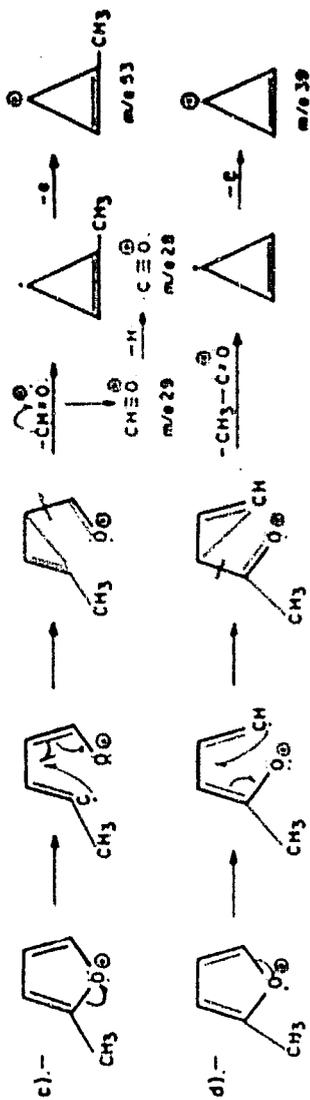
Espectro N°4

P.M. 126

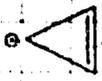
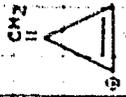
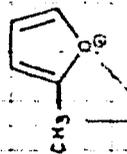
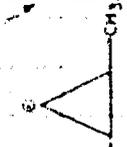
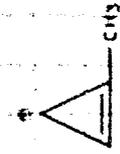
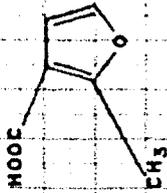


P.M. 126 Espectro N°4

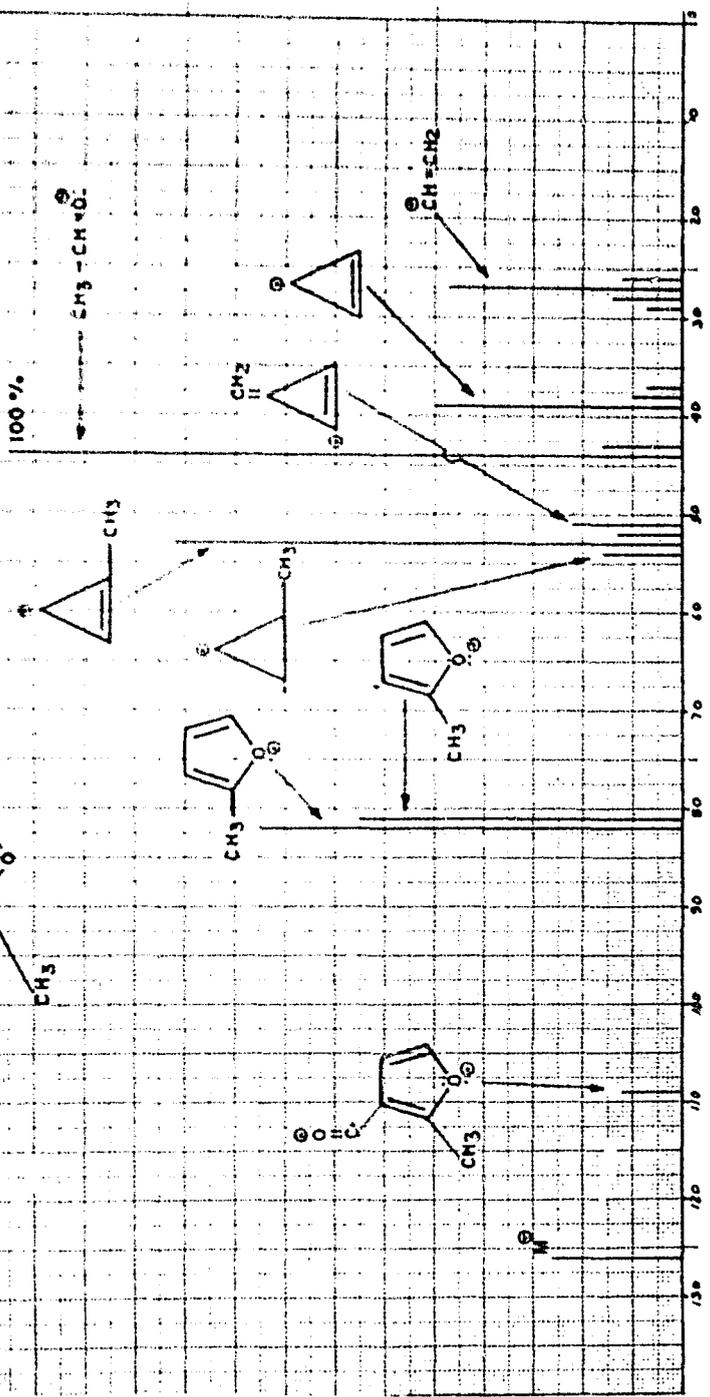




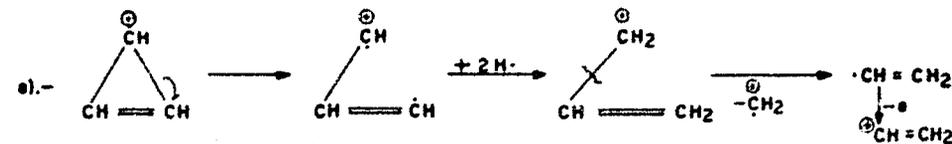
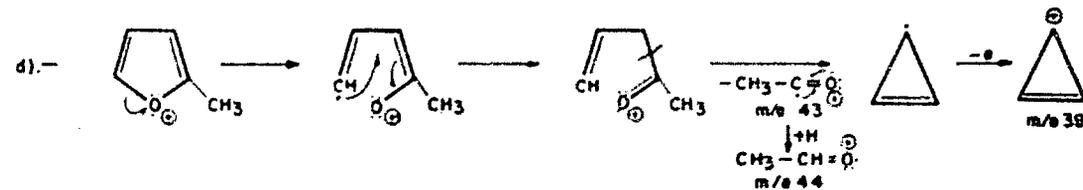
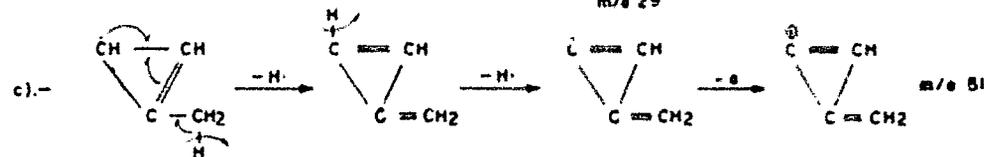
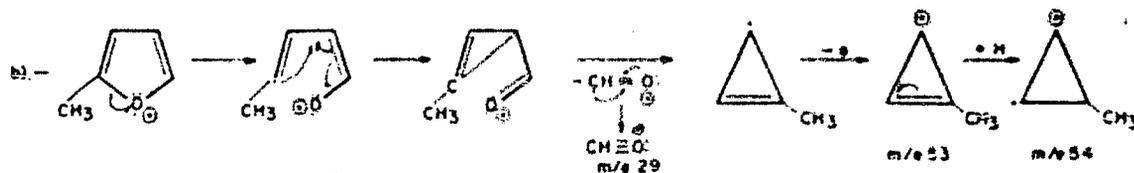
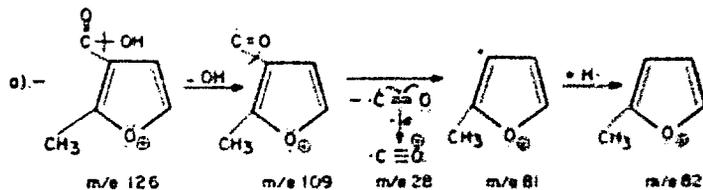
Espectro N° 5
P. M. 126



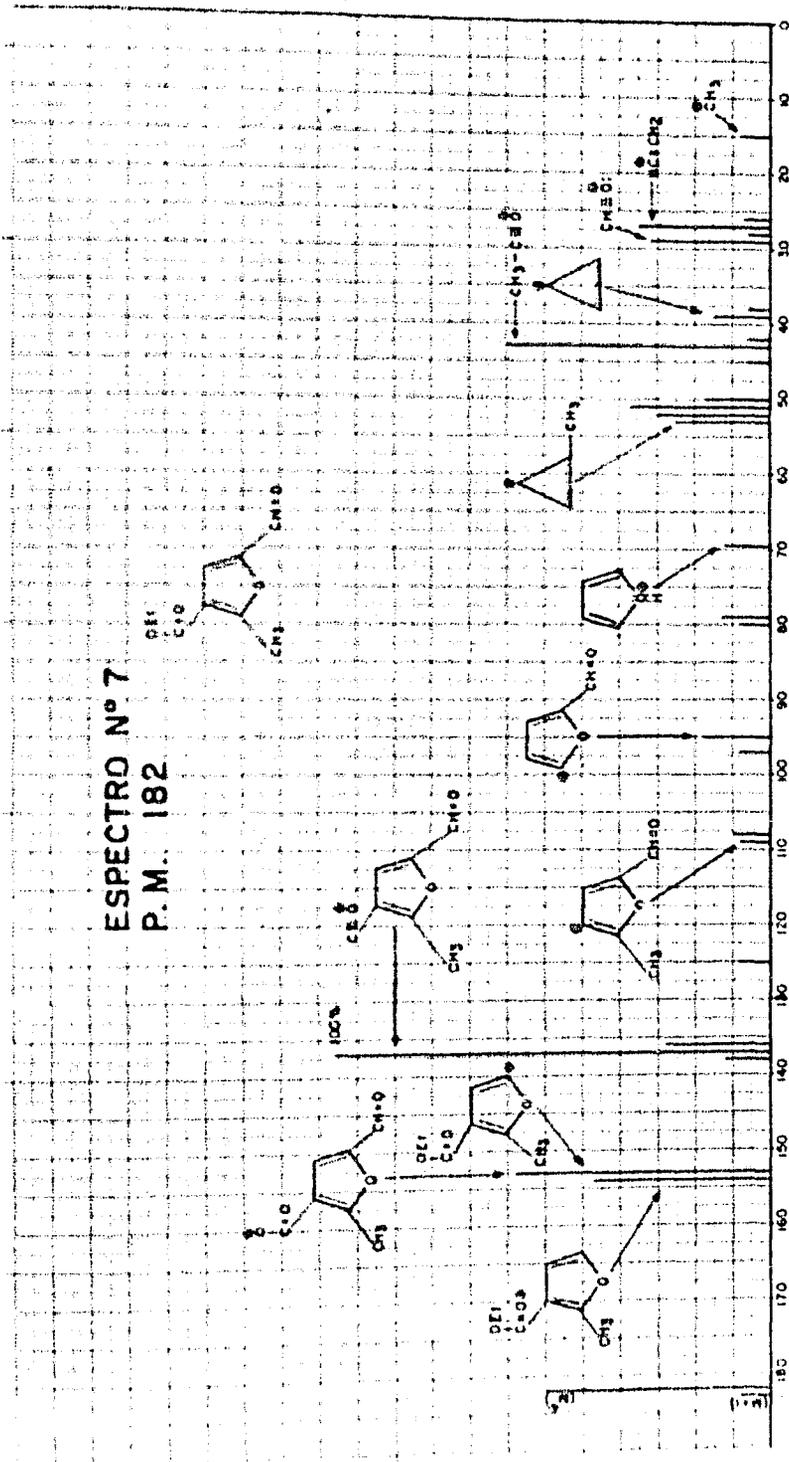
100%
CH₃-CH₂-O⁺



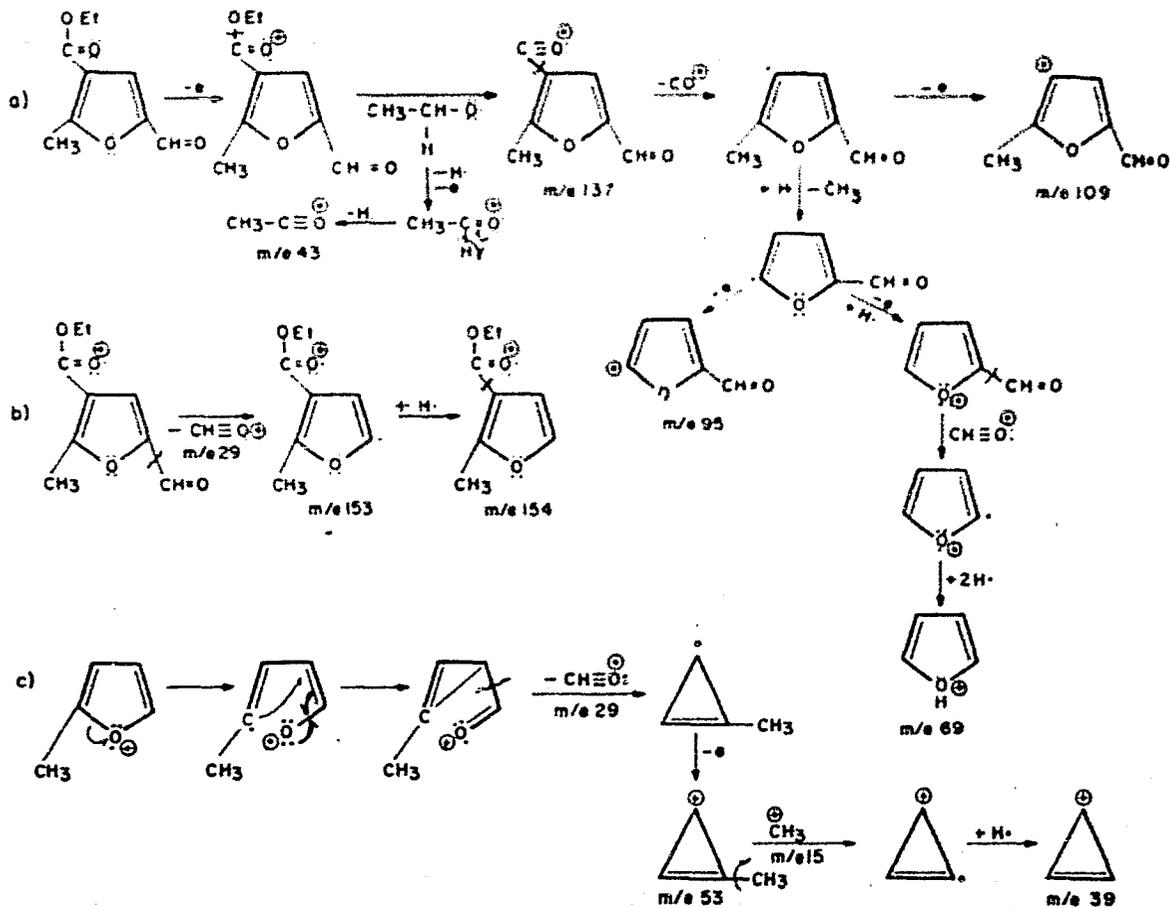
P. M. 126 Espectro N° 5



ESPECTRO N° 7
P.M. 182



P.M. 182 Espectro N° 7



CAPITULO V.

RESUMEN Y CONCLUSIONES.

I. - Fueron preparados los siguientes compuestos

furanoídes:

- 1). - α Metil Furano
- 2). - Furoato de Metilo
- 3). - α Metil α' Furaldehído
- 4). - Acido α Metil α' Furoico
- 5). - Acido α Metil β Furóico
- 6). - Aldehído α Metil α' Aldehído
Furoato de Etilo.
- 7). - Acido α Metil α' (Arabino Tetrahidroxi
butil) β Furóico.

II. - Se obtuvieron los Espectros de Masas en cada caso y se propone un patron de fragmentación para cada uno de los compuestos.

III. - El Espectro de Masas de los compuestos aquí estudiados, permiten identificar los anillos Furánicos así como algunas características estructurales (Substituciones en α , α - α').

C A P I T U L O V I.

B I B L I O G R A F I A.

1. - J. D. ROBERTS and MC. CASERIO
"BASIC PRINCIPLES OF ORGANIC CHEMISTRY"
NEW YORK, AMSTERDAM
1965.
2. - ROBERT M. SILVERSTEIN
G. CLAYTON BASSLER
"SPECTROMETRIC IDENTIFICATION OF ORGANIC
COMPOUNDS"
1964
3. - HOBART H. WILLARD and L. MERRIT
"METODOS INSTRUMENTALES DE ANALISIS"
3a. EDICION
COMPANIA EDITORIAL CONTINENTAL, S. A
1965
4. - HAMILL H. WILLIAM and WILLIAMS
"QUIMICA FISICA"
EDICIONES GRIJALVO, S. A.
1963
5. - H. BUDZIKIEWICZ. DJERASSI W.
"INTERPRETATION OF MASS SPECTRA OF
ORGANIC COMPOUNDS"
HOLDEN DAY INC. Sn. FCO.
1964.