

00550



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**CARACTERIZACIÓN DE UNA ARCILLA SUPERÁCIDA. EVALUACIÓN COMO
PROMOTOR EN LA CONDENSACIÓN DE ACETOFENONAS**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q.B LORENA BAUTISTA IBÁÑEZ



TUTOR: Dr. MANUEL SALMÓN SALAZAR 2004

AGRADECIMIENTOS

* A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el financiamiento otorgado a través de los proyectos DGAPA-PAPIIT IN104900, DGAPA-IN500597; DGAPA-IN215598 y CONACyT 25267-A.

* A mi asesor **Dr. Manuel Salmón Salazar** por la confianza y facilidades otorgadas para realizar mi trabajo

* A los miembros del jurado gracias por las sugerencias y el tiempo dedicado a la revisión del presente trabajo

* Por el apoyo técnico que me proporcionaron de manera eficiente y desinteresadamente:

I.Q Leticia Baños (Rayos-X, Instituto de Materiales); **M. en C Isabel Chávez** (RMN-sólidos, Instituto de Química); **M. en C Héctor Ríos** (RMN-sólidos, Instituto de Química); **Q.F.B Rocío Patiño** (IR, Instituto de Química); **M. en C Virginia Gómez** (RPE, Instituto de Química); **M. en C Jorge Cárdenas** (Instituto de Química).

* Haciendo extensivo este agradecimiento al **Dr. Rubén Gaviño** y **Dr. René Miranda**, por el apoyo técnico y la paciencia que han tenido conmigo para la culminación de este trabajo

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.
NOMBRE: Lorena Bautista
Ida Ace
FECHA: 02/02/04
FIRMA: [Firma]

DEDICATORIA

A mis padres **Prof. Alvaro Bautista** y **Profa. Aurea Ibáñez**; a mis hermanos **Auri, Hita, Alvaro**, a mi sobrino **Hammurabi**. A todas aquellas personas que compartieron esta etapa de mi vida

MIEMBROS DEL JURADO

| | |
|------------------|---|
| Presidente | Dr. Cecilio Álvarez Toledano |
| Vocal | Dr. Dwight Roberto Acosta Najarro |
| Secretario | M. en C. María Asunción Castellanos Román |
| Primer suplente | Dr. René Miranda Ruvalcaba |
| Segundo Suplente | Dr. Rubén Gaviño Ramírez |

El presente trabajo de tesis se realizó en el laboratorio 1-6 del Instituto de Química, UNAM, bajo la dirección del Dr. Manuel Salmón Salazar.

INDICE

| | |
|--|-----|
| RESUMEN | IV |
| ABSTRACT | IV |
| GLOSARIO | V |
| INTRODUCCIÓN | VII |
| HIPÓTESIS | X |
| OBJETIVOS | X |
| 1.- ANTECEDENTES | |
| 1.1.- Minerales arcillosos | 1 |
| 1.1.1.- Unidades de coordinación | 2 |
| 1.1.2.- Estructura de los minerales arcillosos | 3 |
| 1.1.2.1.- <i>Estructura 2:1</i> | 4 |
| 1.1.2.2.- <i>Capacidad de expansión (Swelling)</i> | 5 |
| 1.1.2.3.- <i>Acidez</i> | 6 |
| 1.2.- Sales de pirilio | 9 |
| 1.2.1.- Métodos de síntesis | 9 |
| 1.3.- β-Metil chalconas y trifenilbencenos | 13 |

| | |
|---|----|
| 2.- PARTE EXPERIMENTAL | |
| 2.1 Reactivos, Material y Equipo | 14 |
| 2.2 Condensación de alquilarilcetonas | 18 |
| 2.2.1.- Purificación de los productos de condensación | 19 |
| 2.2.2.- Obtención de las sales de pirilio | 19 |
| 2.2.3.- Obtención de las muestras de SASC | 21 |
| 2.3.- Datos espectroscópicos para SASC modificada | 22 |
| 3.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS | |
| 3.1.- Obtención de productos | 44 |
| 3.2.- Caracterización de productos | 47 |
| 3.2.1.- β -Metil chalconas y trifenil bencenos | 47 |
| 3.2.2.- Caracterización de sales de pirilio | 54 |
| 3.3.- SASC modificada por las sales de pirilio | 57 |
| 3.3.1.- Análisis por difracción de rayos-X de polvos | 60 |
| 3.3.2.- Resultados por RMN-sólidos | 65 |
| 3.3.2.1.- <i>RMN-MAS para ^{29}Si</i> | 65 |
| 3.3.2.2.- <i>RMN-MAS para ^{27}Al</i> | 69 |

| | |
|--|-----------|
| 3.3.3.- Análisis por espectrofotometría de absorción infrarroja | 73 |
| 3.3.4.- Análisis por resonancia paramagnética electrónica (RPE) | 76 |
| 3.3.5.- SASC-4 SAS-75 | 79 |
| 4.- CONCLUSIONES | 82 |
| 5.- REFERENCIAS | 85 |
| 6.- APÉNDICE | |
| 6.1.- Espectros: RMN ²⁹ Si, ²⁷ Al, ¹ H, ¹³ C, IR y RPE | 90 |

RESUMEN

El acrónimo SASC, esta referido para una arcilla montmorillonítica modificada por la adsorción de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$; en este trabajo, su actividad fue evaluada en la promoción de reacciones de condensación aldólica. Al respecto, los productos obtenidos fueron una serie de β -metil chalconas y trifenil bencenos, así como cuatro sales de pirilio, estas últimas se impregnaron en la arcilla causándole modificaciones estructurales y físicas que dependen de la posición y naturaleza de los sustituyentes; lo anterior fue comprobado por medio de los datos de cuatro técnicas analíticas: difracción de Rayos-X, RMN-sólidos para ^{29}Si y ^{27}Al , resonancia paramagnética electrónica así como espectrofotometría de absorción infrarroja, obtenidos para cada una de las muestras de arcilla adsorbidas con las sales de pirilio.

Finalmente las moléculas orgánicas fueron identificadas por sus respectivos datos espectroscópicos (IR; EM-FAB; RMN: ^1H , ^{13}C y ^{19}F ; UV).

ABSTRACT

The SASC acronym, it's referred for a montmorillonite clay modified by the adsorption of $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$; in this work, its activity was evaluated in reactions of aldolic condensation. In the matter, the obtained products were a series of β -methyl chalcones y triphenyl benzenes, as well as four pyrylium salts, these last were impregnated in the clay causing it physical and structural modifications that depend on the nature and the position of the substituents; the above-mentioned was proven by means of the data of five analytical techniques; X-ray diffraction, NMR-MAS for ^{29}Si and ^{27}Al nuclei, electronic paramagnetic resonance and infrared spectroscopy, obtained for each one of the samples of clay adsorbed with the pyrylium salts.

Finally the organic molecules were identified by their spectroscopical data (IR; MS-FAB; NMR: ^1H , ^{13}C and ^{19}F ; UV).

GLOSARIO

| | |
|----------------|---|
| a | constante de acoplamiento en resonancia paramagnética electrónica |
| B_0 | campo magnético externo aplicado en RMN |
| β_e | magnetón de Bohr |
| BET | isotermas de Brunauer, Emmett y Teller |
| cc | centímetro cúbico |
| <i>ccf</i> | cromatografía en capa fina |
| CEC* | concentración de cationes intercambiables |
| C_7H_8 | tolueno |
| crist. | crystalita |
| DA | donador-aceptor |
| d (Å) | distancia interlaminar en Angstroms |
| Δ_{p-p} | distancia pico-pico en resonancia paramagnética electrónica |
| δ | desplazamiento isotrópico |
| DMSO | dimetil sulfóxido |
| EFG* | gradiente de campo eléctrico |
| EM | espectrometría de masas |
| FAB* | bombardeo con átomos rápidos |
| G | gauss |
| g | factor de desplazamiento en resonancia paramagnética |
| γ_n | constante magnetogirica |
| $(h k l)$ | índices de Miller |
| H_0 | función de acidez de Hammett |
| \hbar | constante de Planck normalizada |
| I | spin nuclear |
| IR | infrarrojo |

*Acrónimos en idioma inglés

| | |
|------------------|---|
| MAS* | giro con ángulo mágico |
| mont. | montmorillonita |
| MV ²⁺ | <i>N,N'</i> -dimetil-4,4'-bipiridina |
| μ_n | momento magnético de un núcleo |
| μ | micras |
| n.i | no identificado |
| O | hojas octaédricas de silicatos |
| PET* | transferencia electrónica fotoinducida |
| π | radical pi |
| ppm | partes por millón |
| QCC* | constante de acoplamiento cuadrupolar |
| q | momento cuadrupolar |
| RMN | resonancia magnética nuclear |
| RPE | resonancia paramagnética electrónica |
| S | spin electrónico |
| SASC* | arcilla superácida sulfónica |
| sex. | señal séxtuple |
| σ | radical sigma |
| T | hojas tetraédricas de silicatos |
| TP ⁺ | catión 2,4,6-trifenilpirilio |
| TPY | complejo zeolita Y-catión pirilio |
| $t_{1/2}$ | tiempo de vida media |
| XRD* | difracción de rayos X |
| 1:1 | empaquetamiento de una capa octaédrica y una tetraédrica |
| 2:1 | empaquetamiento de dos capas tetraédricas y una octaédrica |
| 1c | trifluorometansulfonato de 2,4,6-trifenil pirilio |
| 2c | trifluorometansulfonato de 2,4,6- <i>tris</i> (4-metoxi) fenilpirilio |
| 4c | trifluorometansulfonato de 2,4,6- <i>tris</i> (3-metil) fenilpirilio |
| 5c | trifluorometansulfonato de 2,4,6- <i>tris</i> (4-fenil) fenilpirilio |

INTRODUCCIÓN

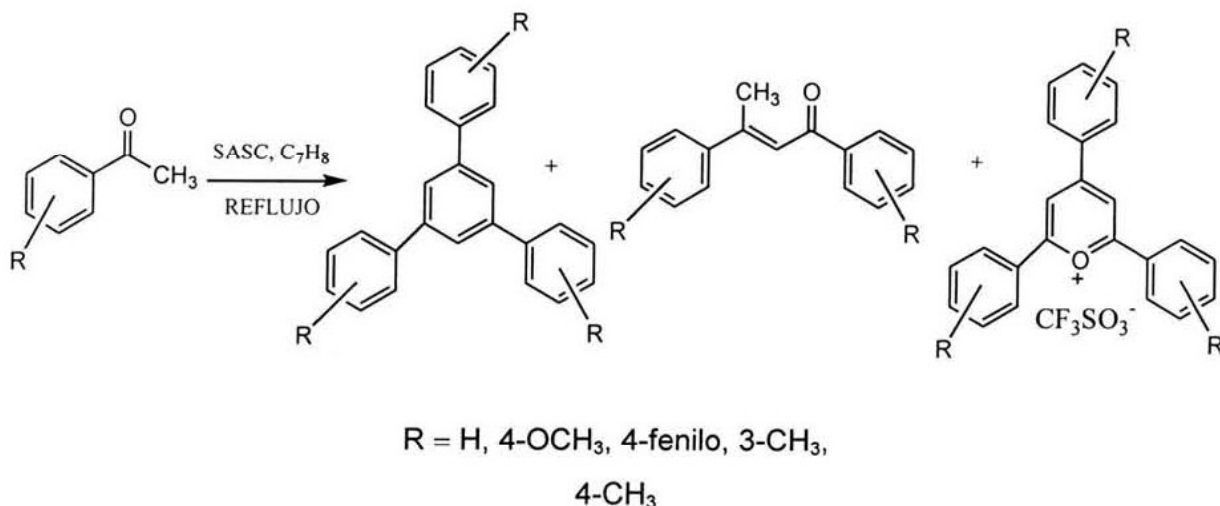
Los minerales arcillosos son aluminosilicatos laminares con tamaño de grano menor a 2μ , algunos como las montmorillonitas, poseen la característica de contener en su espacio interlaminar agua, debido a su estructura 2:1 (Figura 3), en la cual una capa octaédrica se encuentra formando un "sándwich" entre 2 capas tetraédricas de silicatos (T), además de agua poseen cationes interlaminares para balancear la carga de las laminas, pues en la capa octaédrica (O), se encuentran Al^{3+} ó Mg^{2+} creando un exceso electrostático en ellas¹.

En el empaquetamiento de las unidades silicato-aluminato-silicato (capa T:O:T), los átomos de oxígeno de cada capa se encuentran adyacentes a los átomos de la misma especie de las laminas vecinas, como consecuencia existen enlaces muy débiles entre ellas. Esto provoca que la estructura montmorillonítica sea muy afín al agua y a ciertas moléculas orgánicas, las cuales pueden entrar entre las unidades laminares, y dependiendo de la geometría y tamaño de la molécula² provocan una expansión en el parámetro de red (espacio interlaminar). En el tratamiento con ácidos minerales bajo condiciones fuertes, se rompe la estructura octaédrica y los iones Al^{3+} o Mg^{2+} pasan al espacio interlaminar resultando en un incremento en el área superficial y en el número de sitios ácidos, la fuerza de estos sitios depende de la acidez de los ácidos utilizados, sin embargo tenemos que una elevada acidez deja una gran actividad catalítica, pero una pobre selectividad³.

Los minerales arcillosos solo se pueden encontrar en forma de polvos policristalinos, por lo que para determinar los cambios ocurridos en su estructura, se utilizan diversas técnicas espectroscópicas para su análisis.

En este caso utilizamos la difracción de R-X en polvos, RMN-sólidos para los núcleos ^{29}Si y ^{27}Al , espectrofotometría de absorción infrarroja y resonancia paramagnética electrónica⁴ (RPE).

La arcilla montmorillonítica, utilizada en este trabajo fue tratada previamente con $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, resultando una arcilla superácida sulfónica⁵ (**SASC**), la cual presenta una acidez $\text{H}_0=-12.7$. Su actividad fue evaluada en la promoción de reacciones tipo aldólica,⁶ tal como se resume en el **Esquema 1**.



Esquema 1

Así, los productos obtenidos fueron del tipo de las β -metil chalconas, 1,3,5-trifenil bencenos y sales de pirilio, estas últimas con propiedades fluorescentes y coloridas, las cuales, al quedar atrapadas en la arcilla ocasionaron cambios físicos y estructurales en la misma. Lo anterior se demostró, dado que las muestras se analizaron por diversos métodos analíticos (R-X polvos, RMN-sólidos ²⁹Si y ²⁷Al, IR-pastilla), obteniéndose la información que se presenta a continuación de manera resumida.

- ♣ Por difracción de rayos-X de polvos se determinó el porcentaje y tipo de componentes principales de la arcilla natural, la arcilla modificada con el ácido así como de las distintas muestras después de la promoción de las reacciones aldólicas, momento en el que se observó la adsorción de las sales de pirilio en SASC, se cuantificó el porcentaje del área cristalina y

amorfa, se comprueba un aumento en el parámetro de red, también en algunas muestras se observó la destrucción total de la estructura laminar de la arcilla.

- ♣ En resonancia magnética nuclear para el análisis de sólidos, se observan los diferentes ambientes químicos y cristalográficos para los núcleos de ^{29}Si y ^{27}Al .
- ♣ Los núcleos paramagnéticos presentes en la arcilla se detectaron por resonancia paramagnética electrónica, Fe^{3+} y Mn^{2+} , un hallazgo importante a través de esta técnica espectroscópica es la señal asignada para un radical libre en las muestras de arcilla después de promover la obtención de sales de pirilio con sustituyentes electroattractores, en las cuales la estructura laminar se destruyó en su totalidad, sin embargo los compuestos aislados también presentan esta señal.
- ♣ Las vibraciones observadas en la espectrofotometría de absorción infrarroja muestran los cambios efectuados en la estructura de la arcilla modificada, respecto de la arcilla natural, comprobando que después de la modificación que sufre la arcilla por la adsorción del ácido trifluorometansulfónico, ocurre una segunda transformación debida a la adsorción de las sales de pirilio.

HIPÓTESIS

El SASC, una arcilla superácida, en un estudio previo mostró excelentes y novedosas propiedades catalíticas; en consecuencia, su empleo como catalizador para realizar reacciones de Condensación tipo Claisen-Schmith⁹¹ brindará buenas expectativas.

OBJETIVOS

GENERAL

- Evaluar la actividad catalítica del SASC, en la condensación de una serie de cinco acetofenonas sustituidas.

PARTICULARES

- ▲ Estudiar una serie de trece reacciones químicas con cinco diferentes acetofenonas como sustratos en presencia del SASC.
- ▲ Separar, purificar y caracterizar los correspondientes productos de reacción, mediante diversos métodos físicos y espectroscópicos.
- ▲ Analizar las modificaciones de la arcilla superácida, haciendo comparaciones de la misma, antes y después de las transformaciones químicas realizadas.
- ▲ Para satisfacer el objetivo anterior se determinaron, para cada caso, los datos analíticos siguientes:
 - * Difracción de rayos-X (en polvos)
 - * Resonancia magnética nuclear-MAS para ²⁹Si y ²⁷Al.
 - * Espectrofotometría de absorción infrarroja.
 - * Resonancia paramagnética electrónica.

1.- ANTECEDENTES

1.1.- Minerales arcillosos

A pesar del número tan grande de áreas en que son utilizados los minerales arcillosos, los investigadores o técnicos con poco o mucho conocimiento de la mineralogía de estos materiales en su mayoría los ocupan en sus experimentos sin realizar una caracterización previa, por lo que son utilizados de igual manera como rellenos, aditamentos o catalizadores porque se tiene la remota creencia de que todas las arcillas son iguales y/o que son materiales inertes.¹⁰

Por ejemplo, los resultados obtenidos con esmectitas de carga baja o elevada son totalmente distintos, sin embargo la importancia de usar minerales correctamente identificados y bien caracterizados no siempre es una prioridad en los distintos ámbitos de investigación.

Los minerales arcillosos están compuestos por capas de silicatos, son materiales cristalinos con tamaño de partícula muy fino que van desde los 150 hasta menos de 1 μ . Poseen dos bloques estructurales básicos, capas tetraédricas y octaédricas de bordes compartidos. Las hojas tetraédricas con unidad [SiO₄] se unen a otras ocupando así 3 de sus vértices, formando una hoja continua de fórmula general (Si₂O₅)_n²ⁿ⁻.

Los vértices del tetraedro no enlazados de la hoja apuntan a la misma dirección. Los átomos de oxígeno de estos vértices se enlazan a los átomos adyacentes de la misma especie de las láminas octaédricas.¹⁶

En las capas octaédricas el catión central se coordina a seis oxígenos o grupos hidroxilo formando un octaedro, como en el caso de los tetraedros, los cationes octaédricos comparten los aniones de sus vértices para entrelazarse formando una hoja de estructura bidimensional.

Los cationes octaédricos se encuentran también enlazados con la hoja tetraédrica a través de oxígenos compartidos, el oxígeno apical de los tetraedros de silicio. En la estructura de las arcillas existen dos direcciones de los oxígenos

compartidos; en dirección de la hoja, y entre las unidades tetraédricas y octaédricas.¹⁷

1.1.1.- Unidades de coordinación

Tetraedro.- El átomo encontrado en las hojas de coordinación tetraédricas es principalmente Si, la sustitución más común de este átomo se da por Al^{3+} , y ocasionalmente Fe^{3+} . Se asume por convención que todos los sitios en la capa tetraédrica están ocupados estequiométricamente. Todos los aniones en los dos planos fundamentales son átomos de oxígeno (Figura 1).

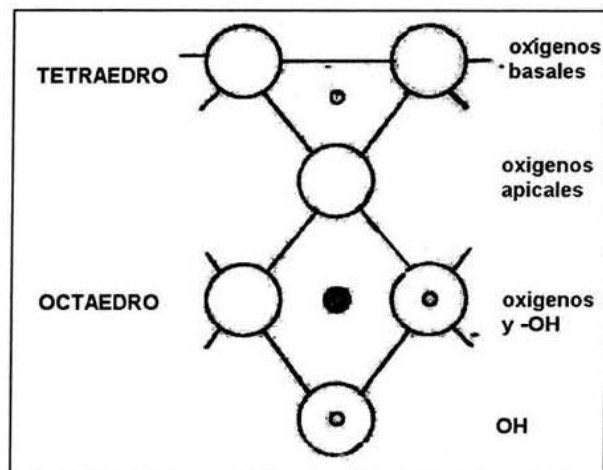


Figura 1. - Unión entre tetraedros y octaedros a través de un anión oxígeno en común. Los octaedros contienen como aniones grupos hidroxilo y oxígenos mientras los tetraedros únicamente átomos de oxígeno. (Velde B., *Introduction to Clays Minerals*, 1992, 47)

Octaedro.- Los octaedros pueden tener varias especies de cationes centrales siendo los más comunes; Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , sin embargo especies como Fe^{3+} , Ti^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} y Mn^{2+} pueden estar presentes. La capa de cationes octaédricos no solo se completa con átomos de oxígeno sino también de grupos

hidroxilo como aniones los cuales son compartidos con otro catión coordinado octaédricamente para formar así la estructura de la hoja.

Las unidades aniónicas hidroxilo pueden ser reemplazadas fácilmente en algunos minerales arcillosos por aniones F^{-1} o Cl^{-1} .

Iones interlaminares.- La sustitución isomórfica de cationes en la red por iones de menor valencia, por ejemplo, aluminio por silicio, magnesio y/o fierro por aluminio o en ocasiones litio por magnesio, resulta en una carga negativa residual en las láminas la cual es balanceada por otros cationes.¹⁶ Estos cationes pueden estar fuertemente fijos en un lugar (en el espacio interlaminar, como los iones K^{+}), o ser susceptibles al intercambio por otros iones.

Los iones intercambiables son muy variados, pudiendo ser monovalentes o divalentes y normalmente se encuentran rodeados por moléculas de agua, virtualmente cada catión hidratado puede encontrarse en los sitios de intercambio de la arcilla,¹⁸ en las arcillas naturales el Ca^{2+} es el catión predominante, sin embargo también es común encontrar Na^{+} y Mg^{2+} .

El intercambio catiónico de las arcillas puede llevarse a cabo cuando la muestra entra en contacto con los iones en solución acuosa.

1.1.2.- Estructura de los minerales arcillosos

Como mencionamos anteriormente los minerales arcillosos son aluminosilicatos, llamados también filosilicatos los cuales se pueden clasificar en ocho grupos basándose principalmente en tres factores; tipo de capa (1:1 o 2:1), carga laminar por celda unitaria, y tipo de interlámina. Estos grupos son: serpentina-caolinita, talco-pirofilita, esmectita, vermiculita, mica, mica frágil, clorita y sepiolita-paligorskita.

Estos grupos a la vez pueden dividirse en subgrupos y ulteriormente en especies.

1.1.2.1.- Estructura 2:1

Esta estructura es utilizada para describir a los minerales de los grupos esméctitas dioctaédricas y micas. Las unidades básicas de coordinación son dos tetraedros y un octaedro. La unidad o capa octaédrica esta coordinada a través de átomos de oxígeno a dos capas de iones coordinados tetraédricamente, una arriba y la otra abajo en forma de "sandwich".

Debido a esta estructura 2:1 las montmorillonitas en particular poseen la característica de contener en su espacio interlaminar agua, además de cationes interlaminares para balancear la carga de las láminas, en la capa octaédrica (O), el Al^{3+} ó Mg^{2+} crean un déficit de carga entre 0.6 y 1.2, (Figura 2).

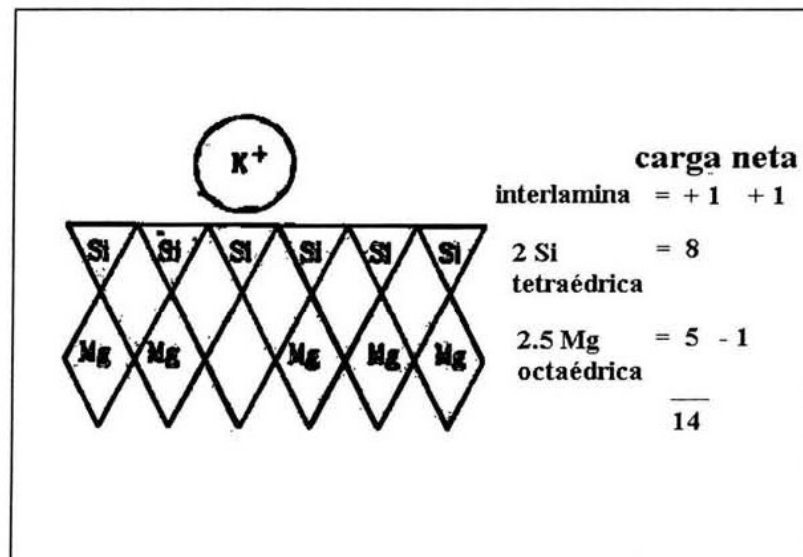


Figura 2. - Déficit de carga ocasionado por los iones negativos, (Velde B., *Introduction to Clays Minerals*, 1992, 47)

Cuando la capa octaédrica contiene Al^{3+} como átomo central, y 2 de las 3 posiciones de la celda unitaria están ocupadas, entonces tanto la capa como el mineral son dioctaédricos. En cambio, si el Mg^{2+} ocupa el centro del octaedro y las 3 posiciones estas ocupadas, tanto la capa como el mineral son trioctaédricos, en esta categoría encontramos a los minerales del grupo talco-pirofilita.

La fórmula general de un mineral montmorillonítico es $\text{Ca}_{0.2}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, con 22 cargas negativas (de diez O y 2 unidades OH), los 2 grupos –OH se encuentran a la mitad del plano de la capa octaédrica, y están coordinados únicamente a los cationes Al^{3+} .

1.1.2.2.- *Capacidad de expansión (Swelling)*

Como se mencionó anteriormente en el empaquetamiento de las unidades silicato-alúminato-silicato (capa T: O: T), los átomos de oxígeno de cada capa se encuentran adyacentes a los átomos de la misma especie de las láminas vecinas, como consecuencia los enlaces entre ellas son muy débiles. Esto provoca que la estructura de las arcillas sea muy afín al agua y a ciertas moléculas orgánicas, las cuales pueden entrar entre las unidades laminares, provocando una expansión entre ellas.

En una expansión eficiente, la energía permitida para la solvatación de los cationes y/o láminas puede ser suficiente para vencer las fuerzas atractivas (ejemplo, puentes de hidrógeno y Van der Waals) entre las láminas adyacentes.

En los minerales arcillosos 1:1 (O: T) como la caolinita, el agua forma fuertes puentes de hidrógeno con los grupos hidroxilo de las capas octaédricas altamente hidrofílicas, por consiguiente la expansión no ocurre.

Volviendo a los minerales arcillosos tipo 2:1, se hace hincapié que la capacidad de expansión depende de la solvatación de los cationes interlaminares y de la carga de la lámina. Cuando este tipo de minerales presenta una baja carga laminar (talco y pirofilita), se encuentra una muy baja concentración de cationes interlaminares y por lo tanto no se expande fácilmente.

En el otro extremo tenemos a los minerales con una carga laminar muy elevada (mica), los cuales presentan fuerzas electrostáticas muy fuertes alternando así capas aniónicas y cationes interlaminares muy juntos, impidiendo la expansión.

Cuando los cationes interlaminares son univalentes la expansión del mineral se lleva a cabo fácilmente, disminuyendo esta capacidad cuando están presentes cationes di, tri y polivalentes. El grado de expansión de un mineral arcilloso se observa cuando se mide la separación interlaminar utilizando difracción de rayos-X de polvos.

La concentración de cationes intercambiables, CEC (concentration of exchangeable cations), se mide usualmente en mili equivalentes por 100 g de arcilla seca, las esméctitas son los minerales con una concentración de cationes intercambiables más alta que existe, 70-120 mequiv./100 g.

La estructura 2:1 de las arcillas montmorilloníticas es la responsable de la gran afinidad que presentan estos minerales por las moléculas orgánicas polares,¹⁹ las cuales pueden introducirse entre las unidades laminares, y dependiendo de la geometría y tamaño de la molécula provocarán una expansión en el parámetro de red (espacio interlaminar).

1.1.2.3.- *Acidez*

Los cationes interlaminares contribuyen a la acidez de los minerales arcillosos. Siendo algunos protones o cationes polarizables (Ej., Al^{3+}) los cuales resultan en una fuerte acidez de Brönsted.¹⁹ Entre mayor sea la electronegatividad del metal (M^+), mayor será la fuerza de los sitios ácidos generados, la acidez de Brönsted se origina de los grupos hidroxilo terminales y de los átomos de oxígeno enlazados.

Los minerales arcillosos tienen defectos en la superficie laminar y en los bordes, lo cual resulta en una disminución en la acidez de Brönsted y/o de Lewis. Para los materiales sólidos la fuerza ácida se expresa generalmente en la escala de Hammett.

Basándose en esta escala la acidez de los minerales arcillosos puede ser comparable a la que presenta el ácido sulfúrico concentrado. La acidez en la escala de Hammett para las arcillas naturales con Na^+ o NH_4^+ como cationes

intersticiales va desde +1.5 a -3. Un simple lavado de la arcilla con ácidos minerales, por ejemplo HCl, disminuye la función Hammett (H_0) hasta -6 a -8, la cual esta entre el HNO_3 concentrado, (-5) y el H_2SO_4 .

El tratamiento ácido de las arcillas trae como consecuencia cambio en el área superficial, porosidad y en el tipo y concentración de los iones en los sitios de intercambio. Durante la activación ácida, los iones Al^{3+} y Mg^{2+} son removidos de los sitios octaédricos en las láminas de la arcilla por acción del ácido. Estos cationes pasan al espacio interlaminar, en donde actúan como centros ácidos.²⁰

Este procedimiento promueve la actividad catalítica debido al incremento del número de sitios ácidos de Brønsted y de Lewis (Figura 3).

Una gran fuerza ácida efectivamente produce una actividad catalítica muy elevada, sin embargo se observa baja selectividad.

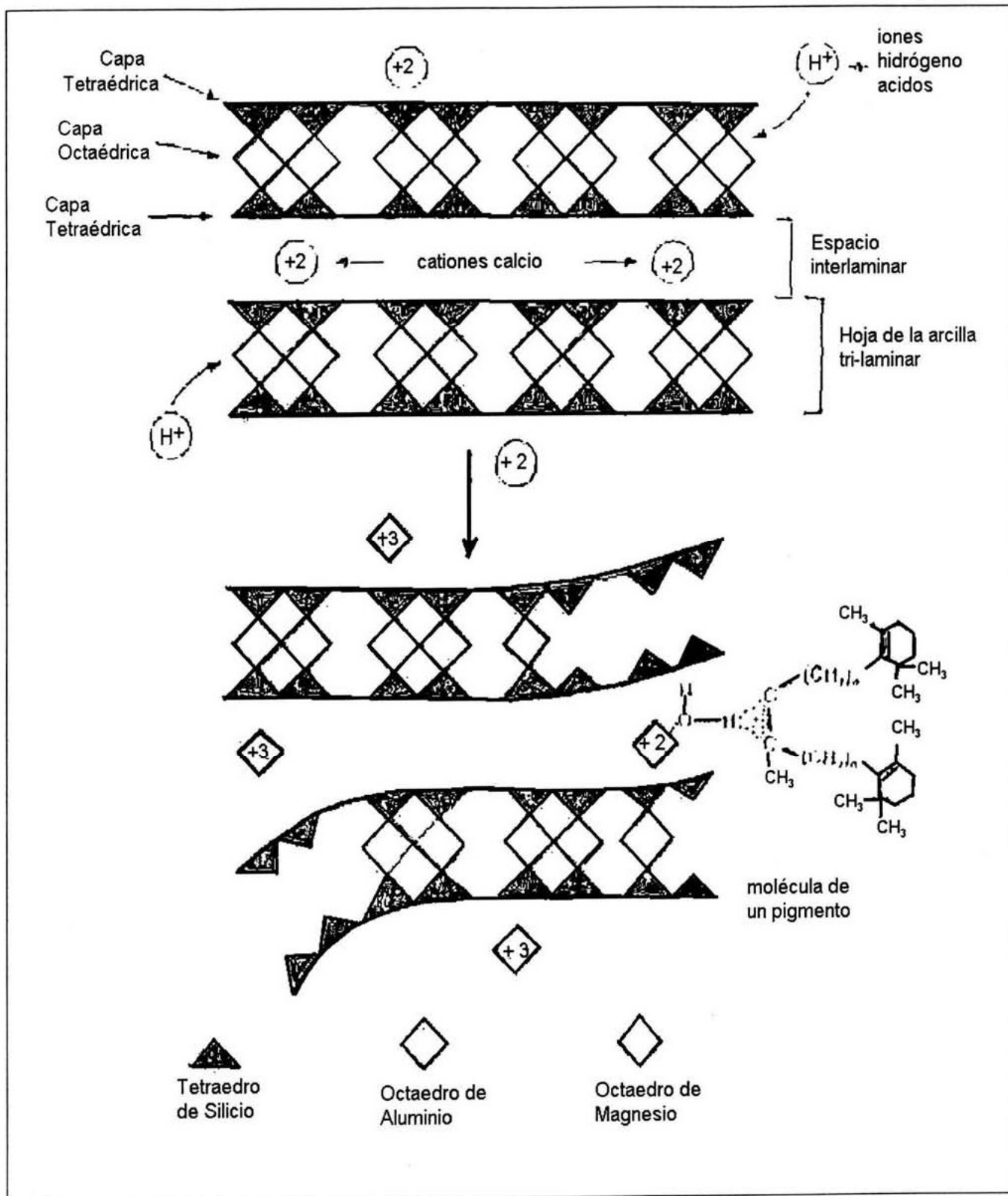


Figura 3. - Efecto del tratamiento ácido en la estructura laminar de una arcilla.
 (Chitnis R.S., Sharma M.M., *Reactive and Functional Polymers*, 1997, 32, 93).

1.2.- Sales de pirilio

Las sales de pirilio son de considerable interés teórico y práctico, en el campo de la investigación este tipo de compuestos son materiales interesantes como objeto de estudio porque representan el caso extremo de una perturbación a un anillo bencénico. Esto se debe a la introducción de un heteroátomo, que reemplaza a un metino modificando la distribución electrónica del anillo central.

En el ámbito industrial, las sales de pirilio tienen diversos usos, las empresas fotograficas²¹ las requieren como:

- a) fotosintetizadores para emulsiones positivas, que permiten la generación directa de imágenes positivas en un intervalo amplio de longitud de onda.
- b) en electrofotografía actúan como fotosintetizadores que permiten el uso de fuentes de luz ordinaria.
- c) películas libres de plata, los cuales después de la exposición a la luz dan directamente imágenes visibles por coloración o blanqueado.

Debido a las propiedades fluorescentes antes mencionadas, su utilidad se ha extendido a otros campos como la medicina,²² en donde han sido utilizados como trazadores para estudiar el metabolismo y distribución de fluidos como sangre, plasma y orina.

También industrialmente se les emplea como carga fluorescente en materiales plásticos o pinturas luminiscentes y en hidrología como trazadores de corriente en agua.

1.2.1.- Métodos de síntesis

Existe una gran variedad en los métodos de síntesis de las sales de pirilio, estos pueden ser clasificados en forma general como reacciones de condensación, promovidas por diferentes ácidos (Tabla 1).

Estos compuestos han sido objeto de una gran variedad de estudios que abarcan como se observa, distintos métodos de síntesis, evaluación de sus propiedades espectroscópicas y fotoelectrónicas, aplicaciones industriales varias.^{37,43-46,47-49}

En el modelaje molecular se ha determinado su conformación tridimensional y los diferentes estados electrónicos que posee para explicar los procesos de transferencia electrónica fotoinducida (PET) eficazmente promovidos por estas sales.⁵⁰⁻⁵⁴ En fase homogénea se ven involucradas especies donador-aceptor (DA), separación de cargas y distancia intermolecular DA, mecanismo que ha sido detallado anteriormente.⁵⁵⁻⁵⁷

La eficiencia del proceso en sistemas foto activados depende principalmente de la minimización de la transferencia electrónica reversible, un proceso crítico influenciado por las variaciones ambientales.

En los últimos años, las cavidades de las zeolitas se han empleado como reactores microscópicos para controlar el comportamiento fotoquímico de moléculas orgánicas y generar cationes radicales de vida larga a partir de sus precursores neutros.

Intercambiando la zeolita-NaY con diferentes cationes orgánicos (tropílo, *N,N'*-dimetil-4,4'-bipiridina MV^{2+} , etc.), se obtienen zeolitas modificadas las cuales, después de una excitación fotoquímica, se comportan como aceptores electrónicos de donadores arénicos, el par iónico de radicales resultante es fuertemente estabilizado en las supercavidades de la zeolita, y su $t_{1/2}$ es inusualmente mas alto cuando se compara con los tiempos medidos en solución.⁵⁸

Tabla 1. - Síntesis de sales de pirilio con diferentes sustratos y catalizadores.

| SUSTRATO | CATALIZADOR | RENDIMIENTO | REFERENCIA |
|---|---|------------------|--------------------------|
| Chalconas | $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ | 11 | Elderfield ²³ |
| R-acetofenona | $KBF_4 : B_2O_3 : H_2SO_4$ | 22 | Dovey ²⁴ |
| R-acetofenona + R-benzaldehído | $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ | 40 | Lombard ²⁵ |
| R-OH + $(CH_3CO)_2O$ | $HClO_4$ | 50-54 | Balaban ²⁶ |
| R-cetona + Ac_2O | $HC(OEt)_3 : HClO_4$ | 57 | Chen ²⁷ |
| OHC(C ₆ H ₅)CHO + acetofenona (KOH/EtOH) | 1) $(C_6H_5)_3COH : Ac_2O$ 2) CF_3SO_3H | 99 (bis-pirilio) | Huang ²⁸ |
| Acetofenona + estiril-t-butil cetona | $HClO_4 : Et_2O$ | 42 | Katritzky ²⁹ |
| R-acetofenona + R-benzaldehído | $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3 : ClCH_2C$ H_2Cl | 16-81 | Fakis ³⁰ |
| R-acetofenona + R-benzaldehído | 1) H_2SO_4 2) p.p con $HClO_4$ | - | Bak ³¹ |
| Halogenuro de alquilo + halogenuro de acilo | 1) $AlCl_3$ 2) p.p con $HClO_4$ | - | Uncuta ³² |
| Cetona α, β -insaturada + R-cetona | $HClO_4$ | 71 | Katritzky ²⁹ |
| R-acetofenona + R-benzaldehído | H_2SO_4 ó $POCl_3 \Delta$: $HClO_4$ | - | Wizinger ³³ |
| Acetofenona + benzaldehído | $FeCl_3 / Ac_2O$ | - | Dilthey ³⁴ |
| R-acetofenona + R-cetona | 1) $FeCl_3 / Ac_2O$ 2) $HClO_4$ | - | Le Fèvre ³⁵ |
| Olefina | $HClO_4$ | 70-78 | Prail ³⁶ |

Con este precedente Miranda y cols.,⁵⁹ por síntesis directa a partir de chalcona y acetofenona (2:1) con zeolita-HY como promotor, a través de sus sitios Brønsted, atrapan al catión 2,4,6-trifenil pirilio (TP⁺) dentro de la zeolita-Y (Figura 4). Probando este nuevo material (TPY) como fotosensibilizador en la reacción de isomerización de *cis*-estilbeno a *trans*-estilbeno, *vía* el correspondiente catión radical.

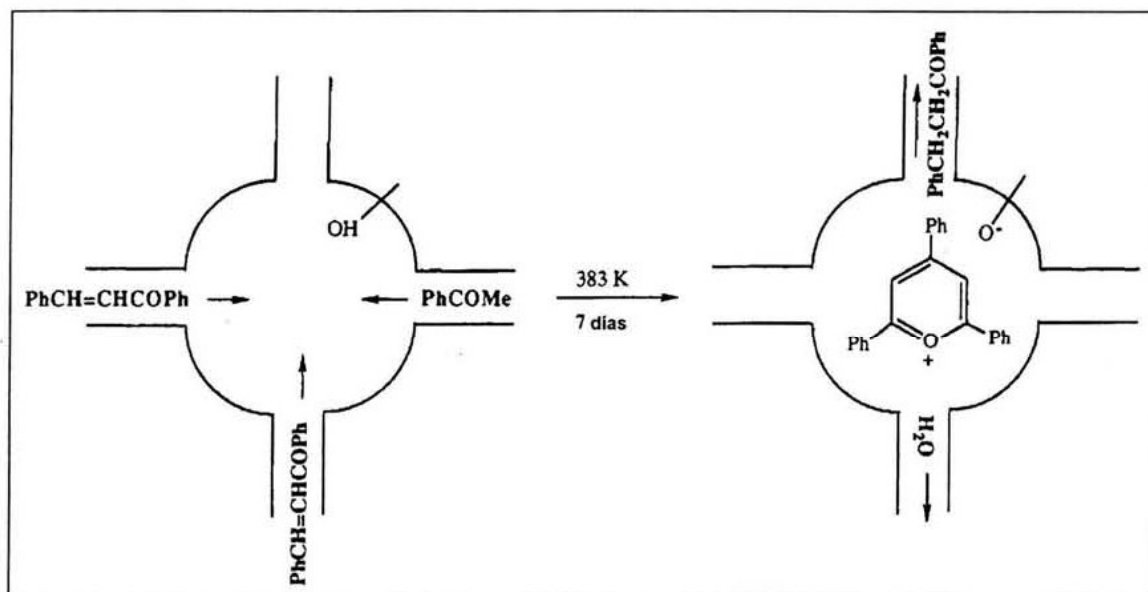


Figura 4.- Catión trifenil pirilio atrapado en la estructura de la zeolita HY, por síntesis directa a partir de chalcona y acetofenona. (Corma A., Fornés V., García H., Miranda M.A., Primo J., Sabater M-J. , *J. Am. Chem. Soc.* , **1994**, 116, 2276)

Debido a la relativa estabilidad de las sales de pirilio en disolución, en estudios posteriores nuevamente se recurrió a un soporte sólido para catalizar la fotodegradación de contaminantes fenólicos en el aceite de oliva, se emplearon placas de silica gel como soporte inorgánico del catión pirilio, comprobando la elevada estabilidad del catalizador bajo estas condiciones (solución acuosa y fotoirradiación).⁶⁰⁻⁶¹

1.3.- β -Metil chalconas y trifenilbencenos

Se ha comprobado que la catálisis ácida, en acetofenonas, favorece en gran medida la obtención de productos α,β -insaturados así como derivados poliaromáticos del tipo de los representados en la Figura 5.

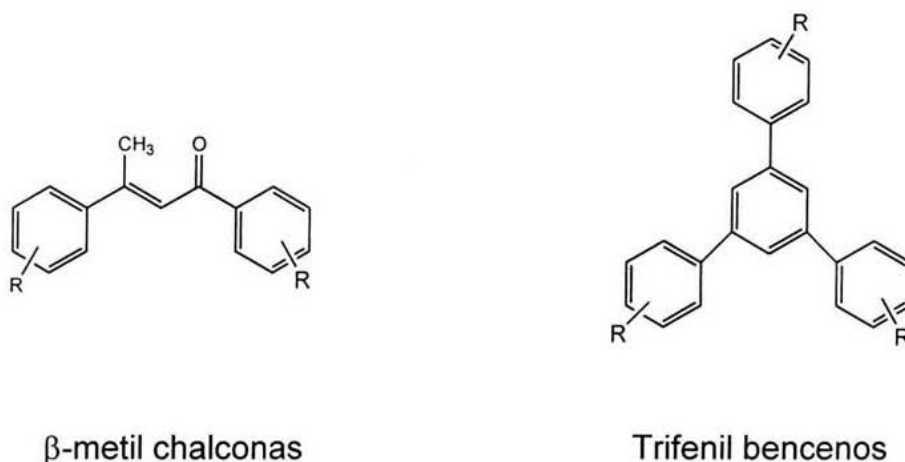


Figura 5.

El interés en estos últimos compuestos se debe en gran medida a la importancia de sus aplicaciones; en dispositivos electroluminiscentes,⁸⁵ sustituyendo a otros sistemas cristalinos gracias a su excelente eficacia en la emisión de luz azul.

Otro campo es la industria de reactores, debido a su elevada estabilidad a altas temperaturas, los derivados poliaromáticos en su mayoría son utilizados como parte de los sistemas enfriadores de los reactores nucleares.⁸⁶

En el área de la síntesis orgánica se les considera como intermediarios muy versátiles para la obtención de fulerenos (C_{60}) ramificados, diversos fármacos, sensibilizadores en procesos fotográficos así como para la preparación de sistemas poliaromáticos conjugados.⁸⁷

2.- PARTE EXPERIMENTAL

2.1.- Reactivos, Material y Equipo

Disolventes.- Tolueno grado analítico, 99.5% Productos Químicos Monterrey.

Acetona, Acetato de etilo, metanol, n-hexano grado técnico, se pasaron por una columna con tonsil con ulterior destilación fraccionada.

Reactivos.- Cetonas aromáticas grado analítico, 99% Aldrich, excepto la 4-amido acetofenona, la cual se obtuvo de la reacción entre 4-amino acetofenona y anhídrido acético en una relación 1:2.

Material.- El desarrollo de las reacciones se monitoreo por cromatografía en capa fina utilizando placas de aluminio cubiertas de gel de sílice 60 F254 con revelador, Merck Co. Como reveladores se utilizaron una lámpara de luz ultravioleta Mineralight® Lamp, Multiband UV-254/366NM, disolución de sulfato cérico al 1% en H₂SO₄ 1N y una solución de 2,4-di nitro fenil hidrazina en H₂SO₄/EtOH/H₂O.

Como fase estacionaria para la cromatografía en columna se utilizo gel de sílice 60G Merck 70-230 Mesh.

La extracción de las sales de pirilio se realiza en un equipo microSoxhlet, conteniendo la muestra en cartuchos de celulosa single thickness 10 mm * 50 mm, Whatman.

Equipo.- Los espectros de resonancia magnética para ¹H y ¹³C se efectuaron en un espectrómetro Varian Unity a 300 MHz y 75 MHz respectivamente. Mediante las técnicas FAB⁺ y FAB⁻ se determinó el peso molecular de los compuestos obtenidos, empleando un espectrómetro JEOL JMS AX 505 HA.

Se utilizó un espectrofotómetro Perkin-Elmer 552 para obtener los espectros de absorción infrarroja por la técnica de pastilla (KBr).

*IR:*¹ Los átomos enlazados en un sistema molecular vibran a frecuencias entre 10^{12} y 10^{14} Hz. Las fuerzas interatómicas entre los átomos enlazados controlan la frecuencia exacta de vibración, de la misma manera que un resorte conectado a dos masas vibratorias. Pares de átomos o grupos moleculares tienen un número fundamental de frecuencias de vibración, o modos vibracionales, a las cuales pueden vibrar y esto corresponde a estados de energía específicos de la molécula. Estas energías están en el rango del infrarrojo por lo tanto las transiciones entre los niveles de energía vibracional de una molécula pueden ser inducidas por irradiación infrarroja la cual es absorbida a la correspondiente frecuencia de los modos vibracionales en la muestra.

En un experimento de absorción infrarroja, la radiación infrarroja con un rango de frecuencia se pasa a través de la muestra, la cual puede ser un polvo o un monocristal, se grafica la intensidad de la absorción como una función de la frecuencia o número de onda, las frecuencias son tan altas que las unidades comunes de frecuencia como los hertz (ciclos/s), no son convenientes, la unidad utilizada es el número de onda con unidades de cm^{-1} , la cual es definido como el inverso de la longitud de onda de la radiación en cm, $1 \text{ cm}^{-1} = 3 \times 10^{10}$ Hz. El espectro de absorción IR representa el conjunto de modos vibracionales IR-activos en una muestra, los cuales son característicos de la química y estructura de los grupos moleculares presentes en dicha muestra.

Para el análisis de difracción de rayos X-polvos se utilizó un difractómetro Siemens D5000 con el software Diffract AT v3.2 de Socabim-Siemens y la base de datos del ICDD, empleando radiación $K\alpha$ de Cu, 1.54 \AA , y como referencia externa una montmorillonita de 15 \AA . Los respectivos difractogramas se adquirieron en un intervalo de 2 a 70° del ángulo 2θ , con una rapidez de barrido de 1° de $2\theta/\text{min}$.

*XRD:*¹ La difracción de rayos-X es una prueba usual para determinar la estructura cristalina promedio de los minerales a partir de los patrones de difracción obtenidos. Los rayos-X son absorbidos por la materia y su energía es tal que la absorción produce transiciones electrónicas desde las capas internas de

electrones, la expulsión de un electrón de la capa interna K (1s) de un átomo involucra la energía más elevada, necesitando menor energía para ionizar a los electrones de la capa L (2s,2p).

La expulsión de estos fotoelectrones por un haz incidente de rayos-X incrementa la energía de un ion a un estado excitado, la relajación (estado basal), puede ocurrir de dos formas: por la emisión de los rayos-X como resultado de la transferencia de electrones desde orbitales externos a las capas internas, cercanas al núcleo, vacías, o bien por la expulsión de otro electrón (electrón de Auger), cuando parte de esta emisión es absorbida para expulsar un electrón de la capa mas alta. La expulsión de un electrón de Auger, la cual deja al átomo doblemente ionizado, es acompañada por una nueva emisión de rayos-x que promueve electrones del nivel más alto hacia los niveles cercanos al núcleo.

Los espectros de RMN en estado sólido se obtuvieron mediante el empleo de una sonda para MAS de 7 mm, a 78 MHz para ^{27}Al y 56 MHz para ^{29}Si de frecuencia, utilizando un campo magnético externo de 7.04 Tesla. La magnitud de rotación de la muestra fue de 8 y 12 KHz para ^{29}Si y ^{27}Al , respectivamente.

*RMN:*⁹⁰ La espectroscopia de resonancia magnética nuclear se basa en la interacción del momento magnético μ_n de un núcleo con un campo magnético.

La interacción de μ_n con un campo magnético externo B_0 es responsable de la precesión del momento magnético y el desdoblamiento de los niveles de energía del núcleo $2I+1$ (I = spin nuclear).

La diferencia energética entre los niveles esta dada por:

$$\Delta E = \gamma_n \cdot \hbar \cdot B_0$$

donde γ_n es la constante magnetogirica del núcleo y \hbar es la constante de Planck normalizada. En el equilibrio térmico los spines del núcleo son distribuidos en los diferentes niveles energéticos de acuerdo a la distribución de Boltzmann.

La irradiación de la muestra con pulsos de la radiofrecuencia $\omega_0 = \gamma_n \cdot B_0$, produce la absorción de la energía resonante entre los niveles energéticos adyacentes, como consecuencia se modifica la población de los niveles

energéticos, dicho de otra manera la resonancia magnética ocurre cuando la radiofrecuencia ω_0 aplicada es igual a $\Delta E/h$. Después de la irradiación los spines nucleares tienden a regresar a la distribución de equilibrio con una constante de tiempo T_1 , conocida como el tiempo de relajación del spin. Las interacciones del núcleo con otros spines induce un equilibrio térmico de los sistemas nucleares que interactúan con una constante de tiempo T_2 , (tiempo de relajación spin-spin).

Las señales finas en RMN se producen por la movilidad de los átomos dentro de la muestra o bien por técnicas de alta resolución, en ambos casos el tiempo promedio de las interacciones magnéticas produce una disminución en el ancho de las señales.

En el primer caso, el estudio de las señales de RMN se caracteriza como una función de la temperatura utilizada para determinar la movilidad de las moléculas en la superficie de una arcilla, por lo tanto los tiempos T_1 y T_2 se determinan como una función de la temperatura y la energía de activación de diferentes movimientos analizados.

En el uso de técnicas de alta resolución se utilizan dos técnicas experimentales: 1) el giro de la muestra, la cual depende de una posición angular, y 2) el empleo de técnicas de desacoplamiento, las que van a reducir las interacciones magnéticas del spin.

Cuando la muestra rota alrededor de un eje inclinado a $54^\circ 44'$ con respecto al campo magnético aplicado (técnica MAS), el termino angular de las interacciones estáticas dipolares entre los núcleos es fuertemente reducida.

$$H_D = \gamma_i \gamma_j h^2 / r_{ij}^3 \cdot (I_i I_j - 3 \cdot I_{is} \cdot I_{jz}) \cdot (3 \cdot \cos^2 \theta_{ij} - 1)$$

En esta expresión θ_{ij} es el ángulo ente el vector r_{ij} y el campo magnético externo.

Los núcleos paramagnéticos se detectaron con un espectrómetro JEOL JES-TE 300, con cavidad cilíndrica TE₀₁₁ en Banda X a una frecuencia de 8.5-9.5 GHz, campo magnético promedio de 1.4 Tesla, con el software ESPRIT-382.

RPE:¹ La resonancia paramagnética electrónica es similar en principio a la RMN. Un electrón tiene un spin S de $\frac{1}{2}$ y un momento magnético asociado, en un campo magnético los dos estados de spin $S = +1/2$ y $S = -1/2$ tienen energías diferentes igual que en el caso análogo para un núcleo, aunque para los electrones la energía de los estados de spin ($+1/2 \leftrightarrow -1/2$) es reversible, el spin y los vectores magnéticos son opuestos para el electrón, haciendo del estado $-1/2$ el de mas baja energía. La diferencia energética para el spin del electrón se encuentra en la región de las microondas, por lo tanto las transiciones entre los estados de spin pueden ser inducidas aplicando una radiación de microondas a la muestra en un campo magnético.

El espectro de RPE se obtiene manteniendo la frecuencia de microondas fija y variando el campo magnético hasta alcanzar la resonancia, en donde la diferencia energética entre los dos estados de spin esta dada por:

$$\Delta E = h\nu = g \beta_e H_0$$

donde β_e es el magnetón de Bohr (momento magnético de un electrón libre), H_0 el campo magnético aplicado, ν es la frecuencia y g es la constante de proporcionalidad denominada factor- g .

La diferencia más importante entre la resonancia magnética y electrónica es que la resonancia electrónica puede ser inducida solo por microondas cuando esta presente un electrón desapareado, por ejemplo en iones metálicos, radicales orgánicos y ciertos tipos de defectos, en mineralogía la RPE es primordialmente aplicada para el estudio de iones metálicos de transición y su ambiente.

2.2.- Condensación de alquil aril cetonas

Se disolvieron 500 mg de la respectiva cetona en 20 ml de tolueno anhidro, posteriormente se adicionaron 100 mg de la arcilla superácida (**SASC**), en una relación del 20% en peso con relación al sustrato utilizado, con agitación magnética la mezcla se calentó hasta alcanzar la temperatura de reflujo del

tolueno ~ 100°C, el desarrollo de las reacciones se siguió a través de *ccf*, cada 2 horas hasta la conversión casi total de la materia prima (80-95%).

Los tiempos de reacción variaron desde 12 hs hasta incluso 113 hs aproximadamente.

La mezcla de reacción se filtro al vacío para recuperar la arcilla superácida, lavando esta con acetona y metanol. Obteniendo así las distintas muestras de **SASC** doblemente modificada y las mezclas de reacción.

2.2.1.- Purificación de los productos de condensación

La mezcla de reacción se llevo a sequedad a presión reducida, eliminando todo residuo de disolventes, posteriormente se soporto en celita para separar y purificar sus distintos componentes por cromatografía en columna con silica gel como fase estacionaria y sistemas de disolventes con diferentes polaridades (hexano:acetato de etilo o hexano:acetona). Obteniendo así los productos de condensación esperados: β -metil chalconas; 1,3,5-trifenil bencenos, sin embargo es importante recalcar que el residuo de las sales de pirilio que se tenia en la mezcla de reacción se descompone en estas condiciones de trabajo. Por lo que se decidió precipitar estos compuestos antes de purificar por cromatografía en columna.

2.2.2.- Obtención de las sales de pirilio

Trifluorometansulfonato de 2,4,6-tris (4-metoxi)-fenil-pirilio (2c).- Después de evaporar el disolvente de la mezcla de reacción de la 4-metoxi acetofenona con SASC, se adiciona metanol en frío (~5°C) manteniéndose a esta temperatura por 6 hs para precipitar el producto **2c**, ulteriormente se filtra al vacío lavando con hexano el pirilio obtenido, color naranja fluorescente con luz visible, descompone a 320-325 °C. A través de la extracción Soxhlet se obtiene un porcentaje mas de

este compuesto, en total 150 mg. En RPE se observa una señal para radical libre en 2.0042 (H:328.159) (Δ_{p-p} = 10.96 G).

Trifluorometansulfonato de 2,4,6-tris (4-fenil)-fenil-pirilio (5c).- Utilizando como sustrato α -bromo-4-fenil acetofenona, SASC como agente condensante y tolueno como disolvente se obtiene el producto **5c**. En este caso la adición de metanol a la mezcla obtenida después de filtrar y evaporar cualquier rastro de disolvente, no tuvo el mismo éxito, así que se procede a realizar una extracción Soxhlet a la arcilla con metanol (grado analítico), durante 72 hs continuas.

Posteriormente se elimina el disolvente del extracto a presión reducida obteniendo un polvo color vino (210 mg) identificado como el compuesto **5c**, en solución con metanol se observa fluorescencia en presencia de luz UV. En RPE se detecta una señal asignada a un radical libre en g = 2.0026 (H:329.059) (Δ_{p-p} = 5.4736 G).

Trifluorometansulfonato de 2,4,6-tri fenil pirilio (1c).- La arcilla recuperada por filtración (SASC-H) se somete directamente a una extracción Soxhlet con metanol, la cantidad obtenida es muy pobre (20 mg) pues no existe desorción total del compuesto, es un compuesto color verde también presenta fluorescencia. La señal para un radical libre en RPE se centra en 2.0643 (H:318.849) (Δ_{p-p} = 27.37 G).

Trifluorometansulfonato de 2,4,6-tris (3-metil)-fenil-pirilio (4c).- Este compuesto se aísla de la misma forma que el compuesto **1c**, el rendimiento de la extracción igualmente es bajo, se obtuvieron 18 mg de un polvo color verde menos intenso que el compuesto anterior, e igualmente presenta fluorescencia.

2.2.3.- Obtención de las muestras de SASC

Las diferentes muestras de SASC se sometieron a la extracción Soxhlet antes mencionada, sin embargo este procedimiento solo resultó en los casos mencionados en el punto anterior.

El análisis espectroscópico de las muestras de SASC se realizó después del siguiente procedimiento: filtrar al vacío las mezclas de reacción, lavando con acetona y metanol, dejando secar a temperatura ambiente durante tres días, posteriormente se colocaron en una estufa a 100°C para eliminar cualquier rastro de humedad o disolvente por 12 hs, se llevaron a temperatura ambiente en un desecador conectado a una red de vacío aproximadamente 2 hs, se pulverizaron y enviaron a los distintos análisis espectroscópicos.

2.3.- Datos espectroscópicos para SASC modificada

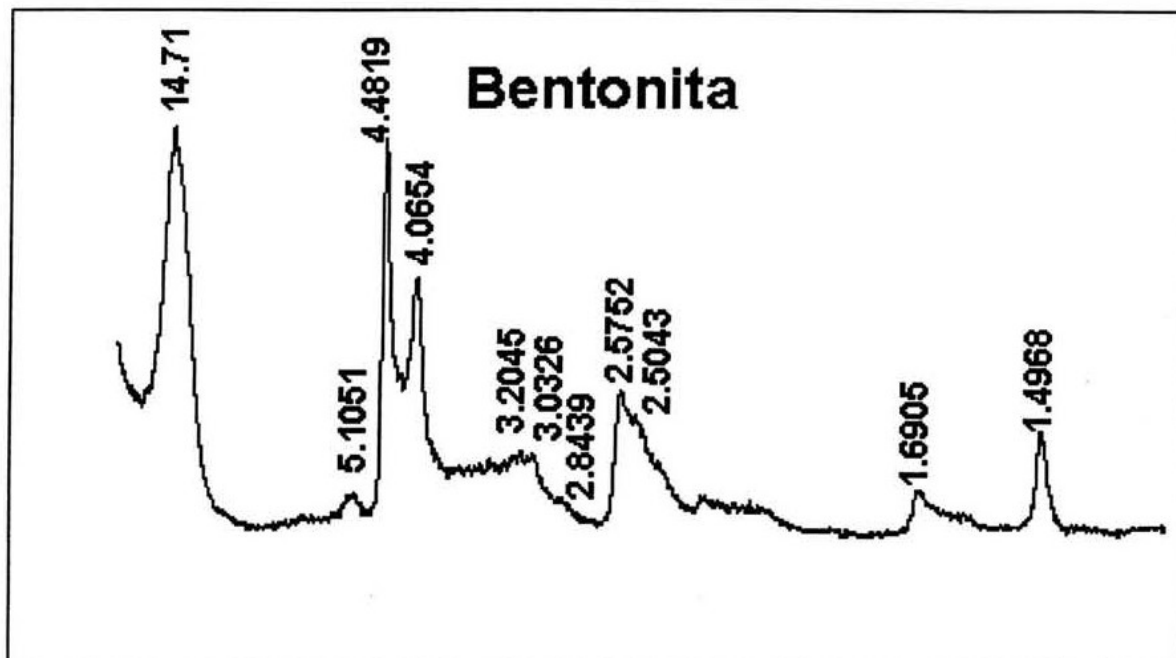


Figura 13.- Arcilla natural lavada con agua deionizada y tratada con NH_4OH , secada a 100°C durante dos semanas, con vacío.

Rayos X [d (Å)] (hkl): 14.7 (001) mont.; 5.1051 (003) mont.; 4.4819 (100) mont.; 4.0654 (101) crist.; 3.2045 (103) mont.; 3.0326 (005) mont.; 2.8439 (102) crist.; 2.5752 (110) mont.; 2.5557 (006) mont.; 2.5043 (200) crist.; 2.2772 (200) mont.; 1.6905 (210) mont.; 1.5005 (0010) mont.; 1.4968 (0010) mont.; 1.4016 (204) crist.

RMN ^{27}Al [δ (ppm)] espectro 15: 100.8 (24.58 % de AlO_4^- o Al^{III}); 61.5 (6.83% Al^{IV}); 47.8 (8.33 % Al^{V} o Al^{IV}).

RMN ^{29}Si [δ (ppm)] espectro 16: -113.7 (Si (0Al)) crist.; -96.6 (Q^3 (0Al)) mont.

IR [KBr (cm⁻¹)] espectro 17: 3623.5 (-OH); 3421.5 (H₂O ú -OH); 1427.4 (T-O) mont.; 1028.9 (Si-O) crist.; 916.2 (Si-O) mont.; 844.5 (Al^{IV}-O) mont.; 794.8 (Si-O) crist.; 622.9 (Al^{VI} o Fe²⁺) mont.; 520.5 (Si-O-Si) mont.; 464.5 (Si-O-Al) mont.

RPE [g] (mT) espectro 18: 4.3619 (154.368) (Fe³⁺); 1.9955 (337.437) (Δ_{p-p} = 29.8 G, señal simple Mn²⁺).

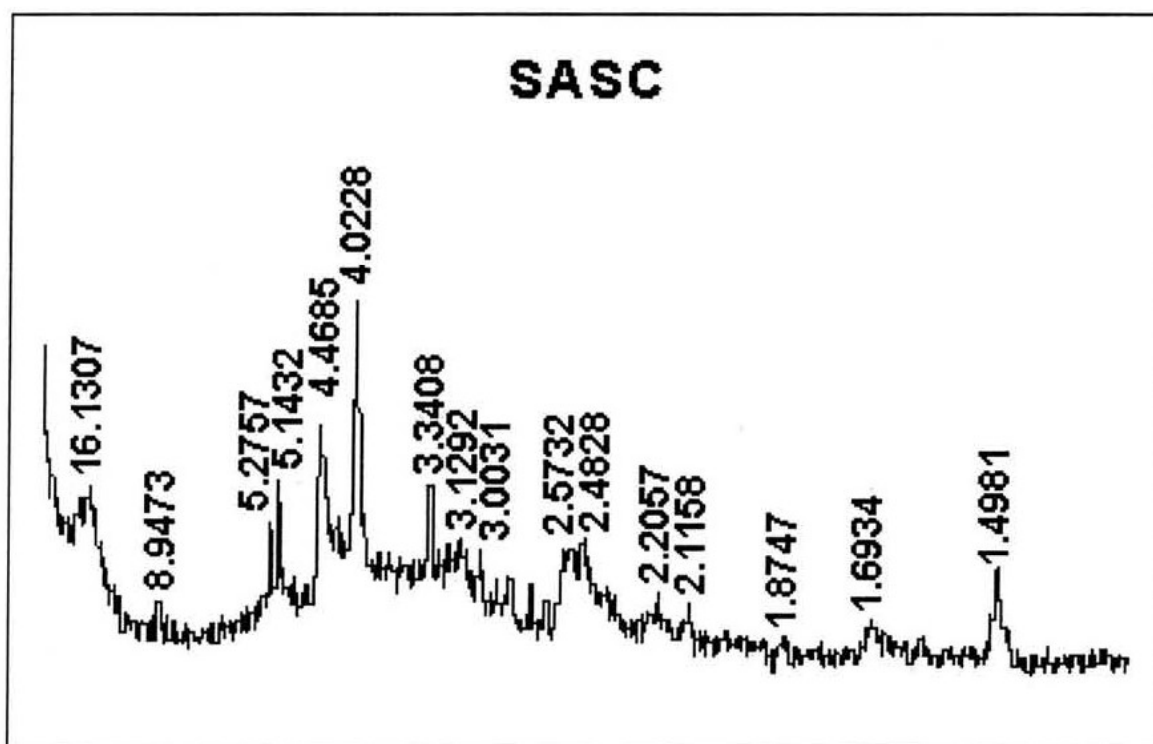


Figura 14.- Arcilla superácida sulfónica, contiene adsorbido el ácido trifluorometansulfónico (CF₃SO₃H).

Rayos X [d (Å)] (hkl): 16.1307 (001) mont.; 8.9473 (020) esterelita; 5.2757 (n.i); 5.1432 (n.i); 4.4685 (100) mont.; 4.0228 (101) crist.; 3.3408 (101) cuarzo; 3.1292 (111) crist.; 3.0031 (005) mont.; 2.8303 (102) crist.; 2.5732 (110) mont.; 2.4824 (200) crist.; 2.2057 (200) mont.; 2.1158 (211) crist.; 1.8747 (0010) mont.; 1.6934 (210) mont.; 1.4981 (0010) mont.

RMN ^{27}Al [δ (ppm)] espectro 19: 98.6 (AlO_4^- o Al^{III}); -5.2 (Al^{VI}); -4.6 (Al^{VI}).

RMN ^{29}Si [δ (ppm)] espectro 20: -133.2 (Si (0Al)) cuarzo; -108.7 (Si (0Al)) crist.; -94.2 (Q^3 (0Al)) mont.

IR [KBr (cm^{-1})] espectro 21: 3 (-OH); 3422.6 (H_2O ú -OH); 1630.4 (H_2O); 1400 (T-O) mont.; 1254.1 (C-F); 1172.5 (Si-O; SO_3^-) cuarzo; 1036.2 (Si-O; C-F) crist.; 916.8 (Si-O) mont.; 844.5 (Al^{IV} -O) mont.; 796.2 (Si-O) crist.; 647.3 (Al^{VI} o Fe^{2+} ; C-S) mont.; 519.5 (Si-O-Si) mont.; 465.2 (Si-O-Al) mont.

RPE [g] (mT) espectro 22: 4.3461 (151.379) (Fe^{3+}); 2.0027 (2.1705-1.8691) (328.507) ($\Delta_{p-p} = 488.6$ G, sex. Mn^{2+}).

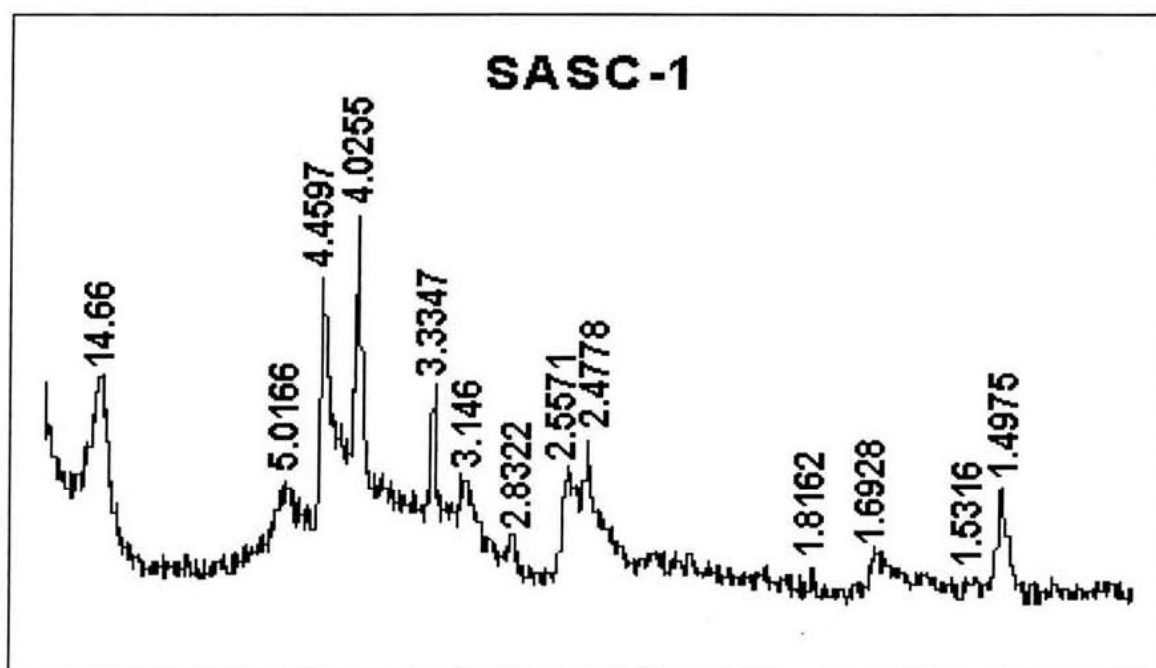


Figura 15.- Arcilla recuperada por filtración de la reacción con 4-amino acetofenona. Color vino

Rayos X [*d* (Å)] (*hkl*): 14.66 (001) mont.; 5.0166 (003) mont.; 4.4597 (100) mont.; 4.0255 (101) crist.; 3.3347 (101) cuarzo; 2.8322 (102) crist.; 2.5571 (110) mont.; 2.4778 (112) crist.; 1.8162 (112) cuarzo; 1.6928 (210) mont.; 1.5316 (211) cuarzo; 1.4975 (0010)mont.

RMN ²⁷Al [δ (ppm)] espectro 23: 99.3 (AlO₄⁻ o Al^{III}); 53.3 (Al^{IV}); -2.4 (Al^{VI}); -11.8 (Al^{VI}). -23.6 (Al^{VI}).

RMN ²⁹Si [δ (ppm)] espectro 24: -109.1 (1.2% de Si (0Al)) cuarzo; -107.6 (24.46% de Si (1Al)) crist.; -101.8 (4.3% de Si-OH); -93.3 (68.29% de Q³ (0Al)) mont.; -86.6 (1.73% de Q³ (1Al)).

IR [KBr (cm⁻¹)] espectro 25: 3625 (-OH); 3421.7 (H₂O ú -OH); 1632.9 (H₂O; SO₃⁻); 1400 (T-O); 1097.3 (Si-O; C-F) cuarzo; 1037.6 (Si-O) crist.; 917.4 (Si-O) mont.; 846.0 (Al^{IV}-O) mont.; 797 (Si-O) crist.; 622.6 (Al^{VI} o Fe²⁺; C-S) mont.; 518.7 (Si-O-Si) mont.; 465.8 (Si-O-Al) mont.

RPE [g] (mT) espectro 26: 4.1332 (159.278) (Fe³⁺); 2.0157-2.0014 (326.593-328.929) (*a*= 16.98 G, radical libre acoplado a N); 2.0014-1.9826 (328.929-332.044) (*a*= 23.7 G, radical libre acoplado a N).

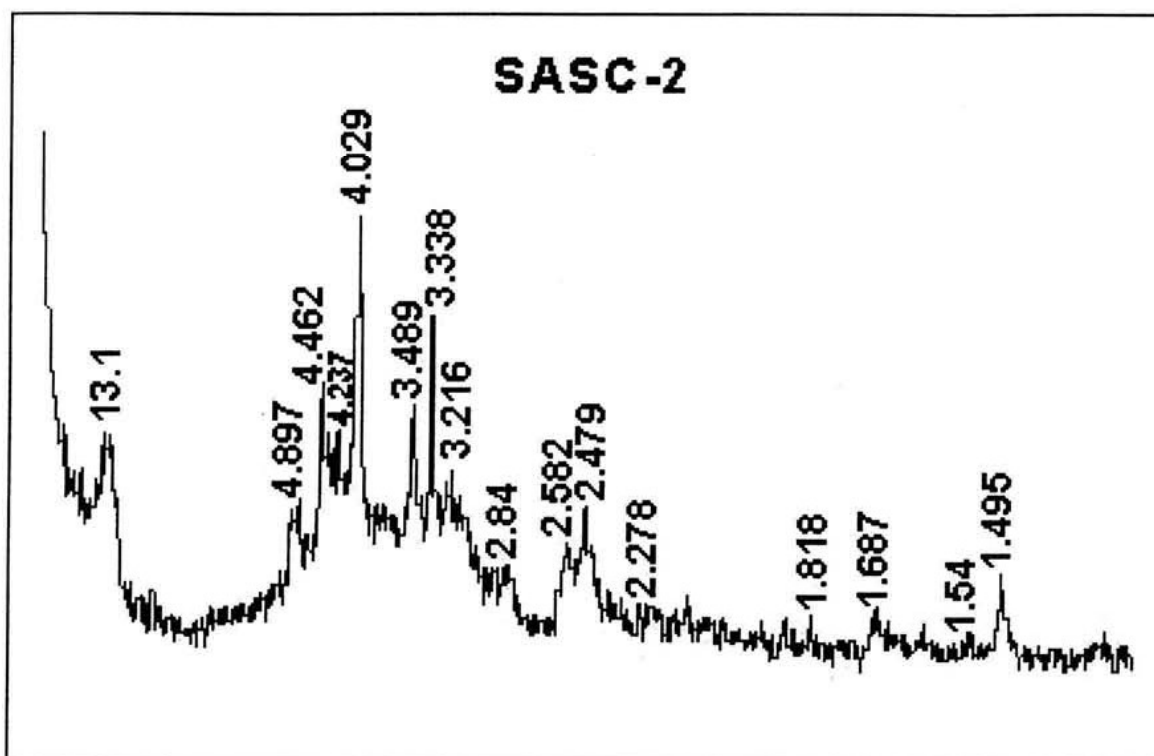


Figura 16.- Arcilla recuperada después de condensar a la α -bromo, 4-cloro acetofenona. Color verde seco.

Rayos X [d (Å)] (hkl): 13.1 (001) mont.; 4.897 (100) mont.; 4.462 (100) mont.; 4.237 (100) cuarzo; 4.029 (101) crist.; 3.489 (n.i); 3.338 (101) cuarzo; 3.216 (111) crist.; 3.133 (103) mont.; 2.84 (102) crist.; 2.582 (110) mont.; 2.479 (200) crist.; 2.278 (102) cuarzo; 2.234 (200) mont.; 1.818 (112) cuarzo; 1.687 (210) mont.; 1.54 (211) cuarzo; 1.495 (300) mont.

RMN ^{27}Al [δ (ppm)] espectro 27: 97.1 (AlO_4^- o Al^{III}); 52.1 (Al^{IV}); 27.4 (Al^{VI} o Al^{V}); -6.8 (Al^{VI}); -22.9 (Al^{VI}).

RMN ^{29}Si [δ (ppm)] espectro 28: -113.4 (14.32% de Si (0Al)) cuarzo; -110.1 (9.40% de Si (0Al)) crist.; -98.2 (8.83% de Si (0Al)) crist.; -96.3 (65.57% de Q^3 (0Al)) mont.; -95.2 (1.8% de Q^3 (0Al)) mont.

IR [KBr (cm⁻¹)] espectro 29: 3613.9 (-OH); 3413.1 (H₂O; C_{sp}²); 1700.7 (*ar*-1,4-disustituido); 1608.3 (H₂O; *ar*-1,4-disustituido); 1562.7 (SO₃⁻); 1510.6 (SO₃⁻); 1488.7 (T-O; C-S); 1091.5 (Si-O; C-Cl) cuarzo; 1045.3 (Si-O; C-F) crist.; 797 (Si-O) crist.; 622 (Al^{VI} o Fe²⁺; C-S) mont.; 519.7 (Si-O-Si) mont.; 468.4 (Si-O-Al) mont.

RPE [g] (mT) espectro 30: 4.3560 (150.907) (Fe³⁺); 2.0013 (328.460) (Δ_{p-p} = 6.31 G, radical libre).

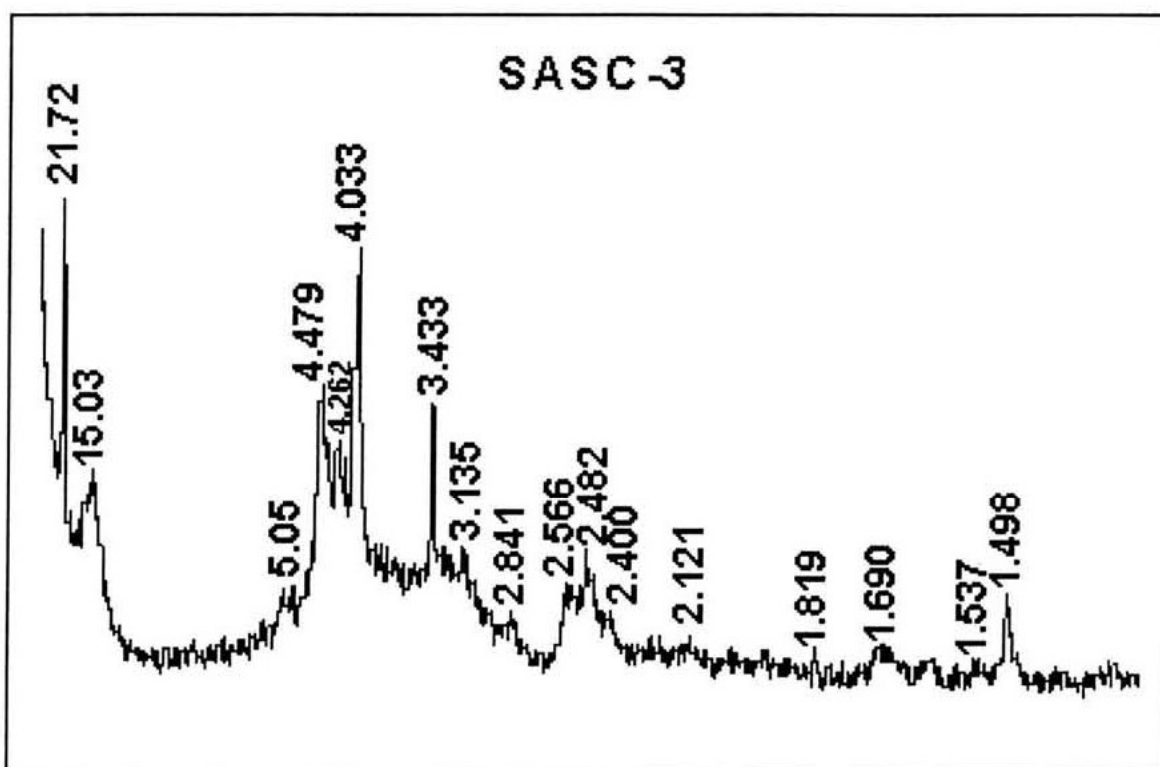


Figura 17.- Arcilla recuperada de la reacción con α -bromo, 4-fenil acetofenona; con el compuesto III absorbido. Color vino.

Rayos X [d (Å)] (hkl): 21.72 (001) mont.; 15.03 (001) mont.; 5.05 (003) mont.; 4.479 (100) mont.; 4.262 (100) cuarzo; 4.033 (101) crist.; 3.343 (101) cuarzo; 3.135 (111) crist.; 2.841 (102) crist.; 2.566 (110) mont.; 2.482 (200) crist.; 2.40

(006) mont.; 2.121 (200) cuarzo; 1.819 (112) cuarzo; 1.69 (210) mont.; 1.537 (211) cuarzo; 1.498 (0010) mont.

RMN ^{27}Al [δ (ppm)] espectro 31: 98.2 (AlO_4^- o Al^{III}); 92.3 (AlO_4^- o Al^{III}); 47.4 (Al^{IV} o Al^{V}); -1.2 (Al^{VI}); -5.7 (Al^{VI}); -11.9 (Al^{VI}).

RMN ^{29}Si [δ (ppm)] espectro 32: -113.2 (18.63% de Si (0Al)) cuarzo; -108.9 (28% de Si (0Al)) crist.; -106.5 (1.65% de Si (1Al)) crist.; -101.1 (11.9% de Si-OH); -94.9 (24.93% de Q^3 (0Al)) mont.; -71.2 (14.84% de Q^1).

IR [KBr (cm^{-1})] espectro 33: 3625.5 (-OH); 3405.2 (H_2O ; C_{sp^2}); 3031 (C_{sp^2}); 1621.8 (H_2O ; *ar*-1,4-disustituido); 1597.5 (SO_3^-); 1484 (T-O; C-S); 1093.4 (Si-O) cuarzo; 1041.1 (Si-O; C-F) crist.; 921.4 (Si-O) mont.; 841 (Al^{IV} -O; C-O-C) mont.; 798.8 (Si-O) crist.; 764.5 (C-O-C); 694.4 (Al^{VI} o Fe^{2+}) mont.; 518.1 (Si-O-Si) mont.; 465.2 (Si-O-Al) mont.

RPE [*g*] (mT) espectro 34: 4.3512 (151.143) (Fe^{3+}); 1.9996 (328.891) ($\Delta_{p-p} = 11.2$ G, radical libre).

RPE [*g*] (mT) espectro 35, **compuesto 5c**: 2.0026 (329.059) ($\Delta_{p-p} = 5.4736$ G, radical libre).

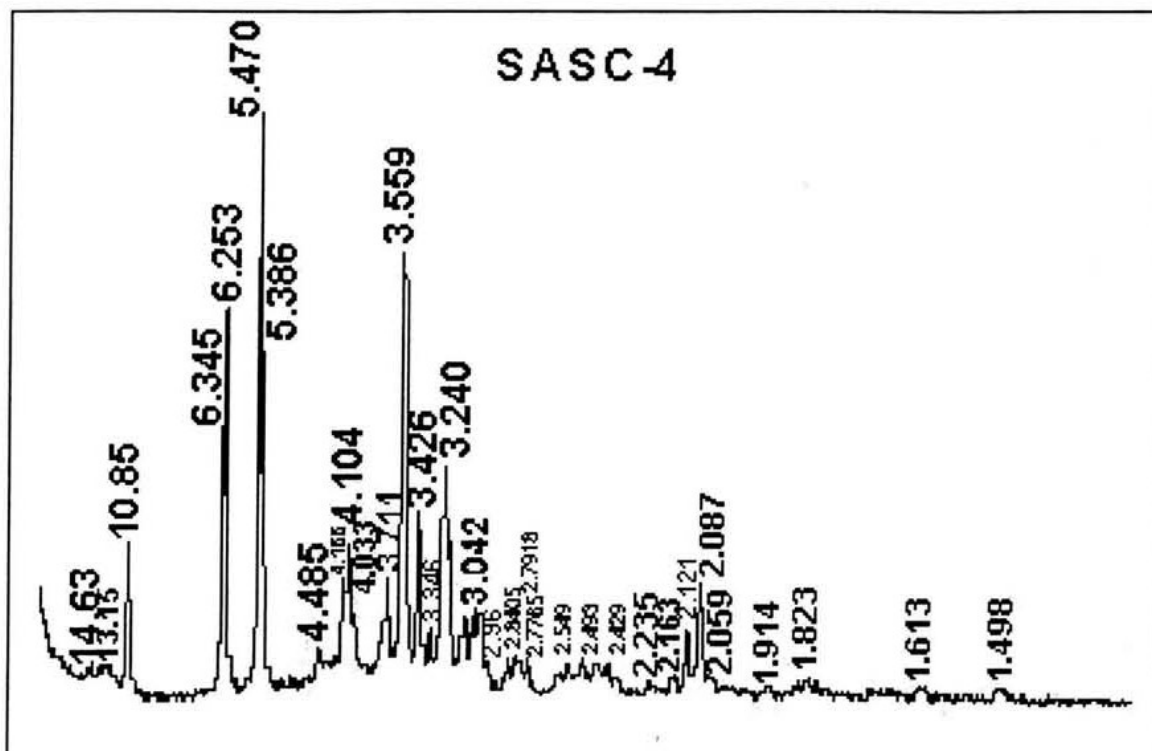


Figura 18.- SASC después de la reacción con 4-nitro acetofenona. Color crema

Rayos X [d (Å)] (hkl): 14.63 (trazas) mont.; 13.15 (trazas) mont.; 10.85 ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \bullet 8\text{H}_2\text{O}$); 6.345 (SiO_2); 6.253 ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \bullet 4\text{H}_2\text{O}$); 5.470 ($\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$); 5.386 ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \bullet 8\text{H}_2\text{O}$); 4.485 (SiO_2) keatita; 4.439 (SiO_2); 4.155 ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \bullet 4\text{H}_2\text{O}$); 4.104 (SiO_2); 4.033 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$); 3.765 ($(\text{Na,K})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$); 3.711 (SiO_2) keatita; 3.456 ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \bullet 8\text{H}_2\text{O}$); 3.346 (SiO_2) keatita; 3.240 ($(\text{Na,K})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$); 3.103 (SiO_2) keatita; 3.042 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$); 2.96 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$); 2.7918 ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \bullet 4\text{H}_2\text{O}$); 2.7765 ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \bullet 4\text{H}_2\text{O}$); 2.549 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$); 2.163 ($(\text{Na,K})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$); 2.087 ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \bullet 4\text{H}_2\text{O}$); 2.059 (trazas) mont.

RMN ^{27}Al [δ (ppm)] espectro 36: 94.9 (38.65% de AlO_4^- o Al^{III}); 50.1 (22.62% de Al^{IV}); -6.2 (10.06% de Al^{VI}); -18.8 (28.65% de Al^{VI}).

RMN ^{29}Si [δ (ppm)] espectro 37: -117.9 (Si (0Al)) sílice; -113.7 (Si (0Al)) sílice; -109.7 (Si-OH) $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$; -107 (Si (1Al)) $(\text{Na,K})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$ feldspatos; -104.8 (Si (1Al)) $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; -97 (de Q^3 (0Al)) trazas mont.

IR [KBr (cm^{-1})] espectro 38: 3500 (-OH); 3079.8 (C_{sp^2} ; -OH); 2935.1 (C_{sp^2}); 1595.3 (H_2O ; SO_3^-); 1512.8 (NO_2); 1492.7 (C-S); 1448.3 (*ar*-1,4-disustituido); 1391 (NO_2); 1347.5 (NO_2); 1249.3 (C-O-C); 1107.3 (Si-O); 1041.3 (Si-O); 860.5 (*ar*-1,4-disustituido); 843 (Al^{IV} -O); 815.7 (C-O-C); 748.8 (Si-O); 691.5 (Al^{VI} o Fe^{2+}); 518.6 (Si-O-Si); 466.1 (Si-O-Al).

RPE [g] (mT) espectro 39: 4.3487 (151.231) (Fe^{3+}); 2.0022 (328.471) ($\Delta_{p-p} = 5.55$ G, radical libre).

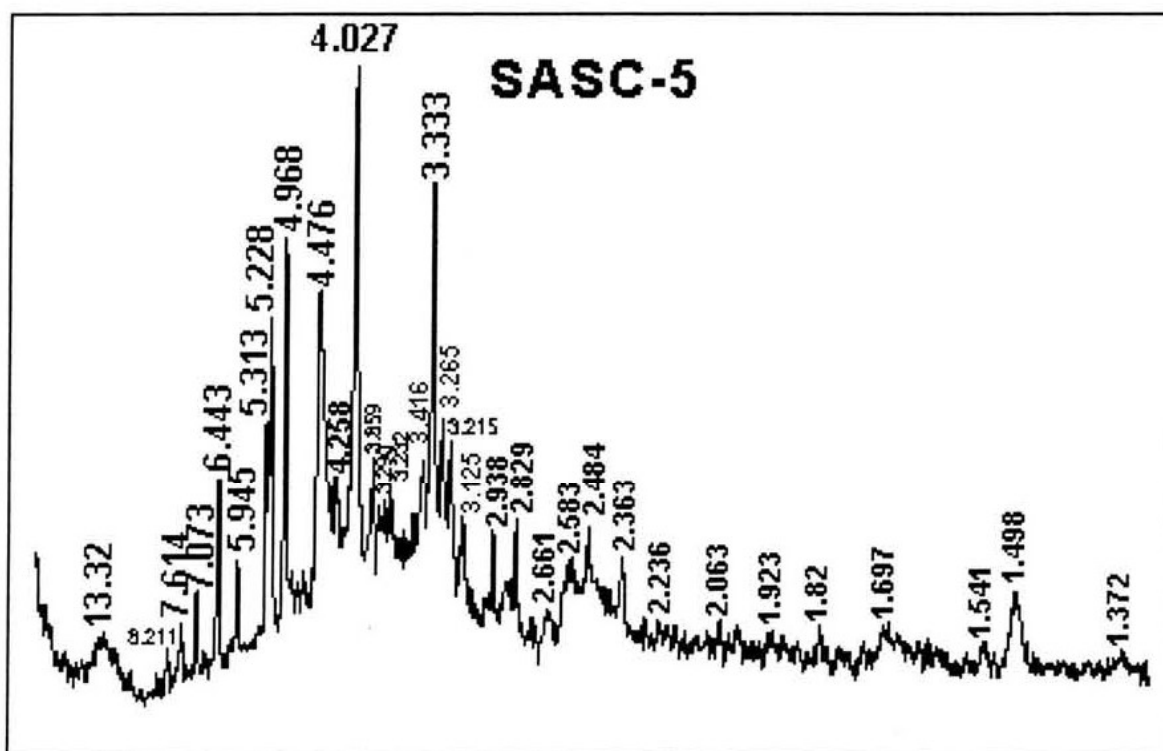


Figura 19.- El sustrato utilizado fue 2,4-di bromo acetofenona, con SASC como catalizador. Color verde.

Rayos X [*d* (Å)] (*hkl*): 13.32 (trazas) mont.; 13.8 (trazas) mont.; 6.443 (KAlSi₃O₈); 5.945 ((Na,K)(Si₃Al)O₈); 4.476 (trazas) mont.; 4.258 (SiO₂) cuarzo; 4.106 ((Na,K)(Si₃Al)O₈); 4.027 (SiO₂) crist.; 3.859 ((Na,K)(Si₃Al)O₈); 3.290 (SiO₂); 3.232 ((Na,K)(Si₃Al)O₈); 3.416 ((Na,K)(Si₃Al)O₈); 3.333 (SiO₂); 3.265 ((Na,K)(Si₃Al)O₈); 3.125 (SiO₂) crist.; 2.938 ((Na,K)(Si₃Al)O₈); 2.829 (SiO₂) crist.; 2.661 (SiO₂); 2.583 ((Na,K)(Si₃Al)O₈); 2.562 (trazas) mont.; 2.527 (SiO₂); 2.498 (trazas) mont.; 2.484 (SiO₂) crist.; 2.363 (trazas) mont.; 2.236 (SiO₂) cuarzo; 1.82 (SiO₂) cuarzo; 1.697 (trazas) mont.; 1.541 (SiO₂) cuarzo; 1.498 (trazas) mont.; 1.372 (SiO₂).

RMN ²⁷Al [δ (ppm)] espectro 40: 95.4 (AlO₄⁻ o Al^{III}); 52.2 (Al^{IV}); -8 (Al^{VI}); -21.8 (Al^{VI}).

RMN ²⁹Si [δ (ppm)] espectro 41: -111.9 (Si (0Al)) sílice; -97.3 (Q⁴ (2Al)) (Na,K)(Si₃Al)O₈ feldespatos; -95.1 (Q³ (0Al)) trazas mont.

IR [KBr (cm⁻¹)] espectro 42: 3624.6 (-OH); 3405.6 (C_{sp}²-OH); 1696.8 (H₂O); 1629.3 (*ar*-1,2,4-tri sustituido); 1517 (SO₃⁻); 1481.6 (*ar*-1,2,4-tri sustituido); 1348.3 (C-Br); 1095.3 (Si-O) cuarzo; 1040.2 (Si-O) crist.; 923.1 (Si-O) mont.; 801.6 (Al^{IV}-O) mont.; 622.5 (Al^{VI} o Fe²⁺); 518.5 (Si-O-Si) mont.; 465.8 (Si-O-Al) mont.

RPE [g] (mT) espectro 43: 4.3557 (150.991) (Fe³⁺); 2.0074-1.9990 (327.622-329.002) (Δ_{p-p}= 13.8 G); 2.0025 (328.420) (radical libre); 1.9990 (329.002) (Mn²⁺)

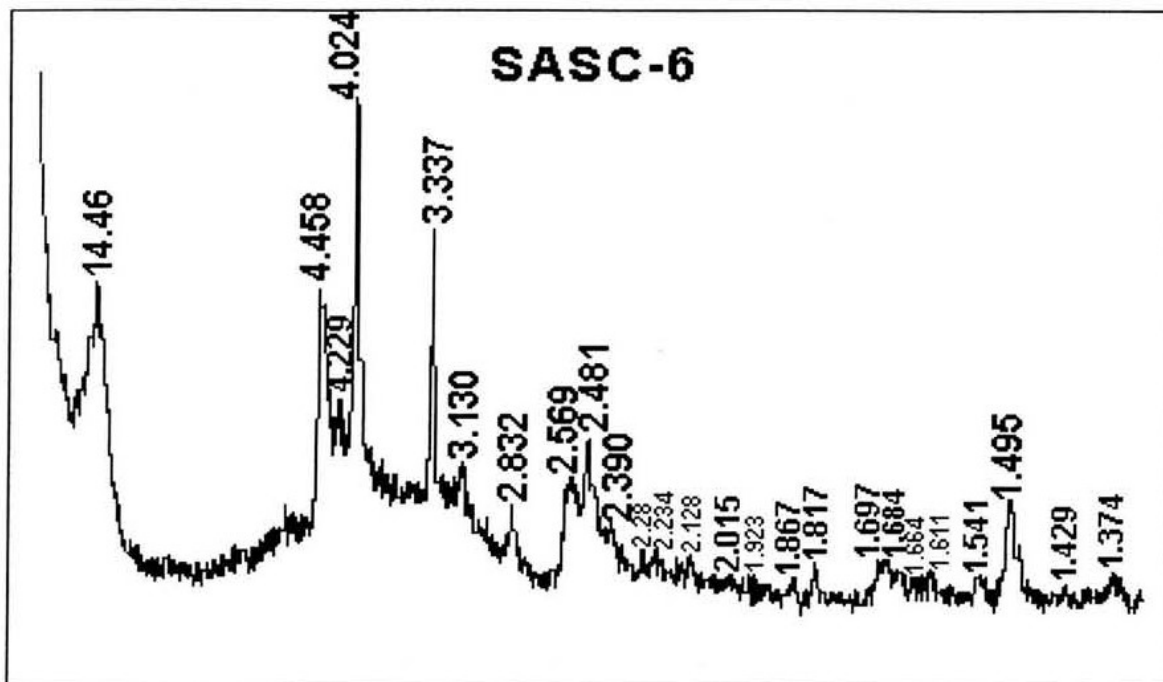


Figura 20.- Arcilla recuperada de la reacción con 4-cloro acetofenona. Color verde.

Rayos X [d (Å)] (hkl): 14.46 (001) mont.; 4.458 (100) mont.; 4.229 (100) cuarzo; 4.024 (101) crist.; 3.337 (101) cuarzo; 3.130 (111) crist.; 2.832 (102) crist.; 2.569 (110) mont.; 2.481 (200) crist.; 2.39 (200) mont.; 2.28 (102) cuarzo; 2.234 (111) cuarzo; 2.128 (200) cuarzo; 2.015 (202) crist.; 1.923 (113) crist.; 1.867 (212) crist.; 1.817 (112) cuarzo; 1.697 (210) mont.; 1.684 (203) crist.; 1.664 (103) cuarzo; 1.611 (301) crist.; 1.541 (211) cuarzo; 1.495 (300) mont.; 1.429 (312) crist.; 1.374 (203) cuarzo.

RMN ^{27}Al [δ (ppm)] espectro 44: 96.9 (AlO_4^- o Al^{III}); 52.1 (Al^{IV}); -5.9 (Al^{VI}); -19.5 (Al^{VI}).

RMN ^{29}Si [δ (ppm)] espectro 45: -114.5 (18.13% de Si (0Al)) cuarzo; -110.7 (35.8% de Si (0Al)) crist.; -99.2 (12.46% de Q^3 (0Al)) mont.; -96.2 (35.23% de Q^3 (0Al)) mont.

IR [KBr (cm⁻¹)] espectro 46: 3623.9 (-OH); 3416 (C_{sp}²; -OH); 1630.1 (H₂O); 1515.1 (SO₃); 1348 (*ar*-1,4-di sustituido); 1089.5 (Si-O; C-Cl) cuarzo; 1040.8 (Si-O; C-F) crist.; 917.9 (Si-O) mont.; 844.5 (Al^{IV}-O) mont.; 797.7 (Si-O) crist.; 622.6 (Al^{VI} o Fe²⁺) mont.; 519 (Si-O-Si) mont.; 464.9 (Si-O-Al) mont.

RPE [g] (mT) espectro 47: 4.3602 (150.751) (Fe³⁺); 2.5196 (260.896) (?); 2.0019 (328.373) (Δ_{p-p}= 13.74 G, radical libre).

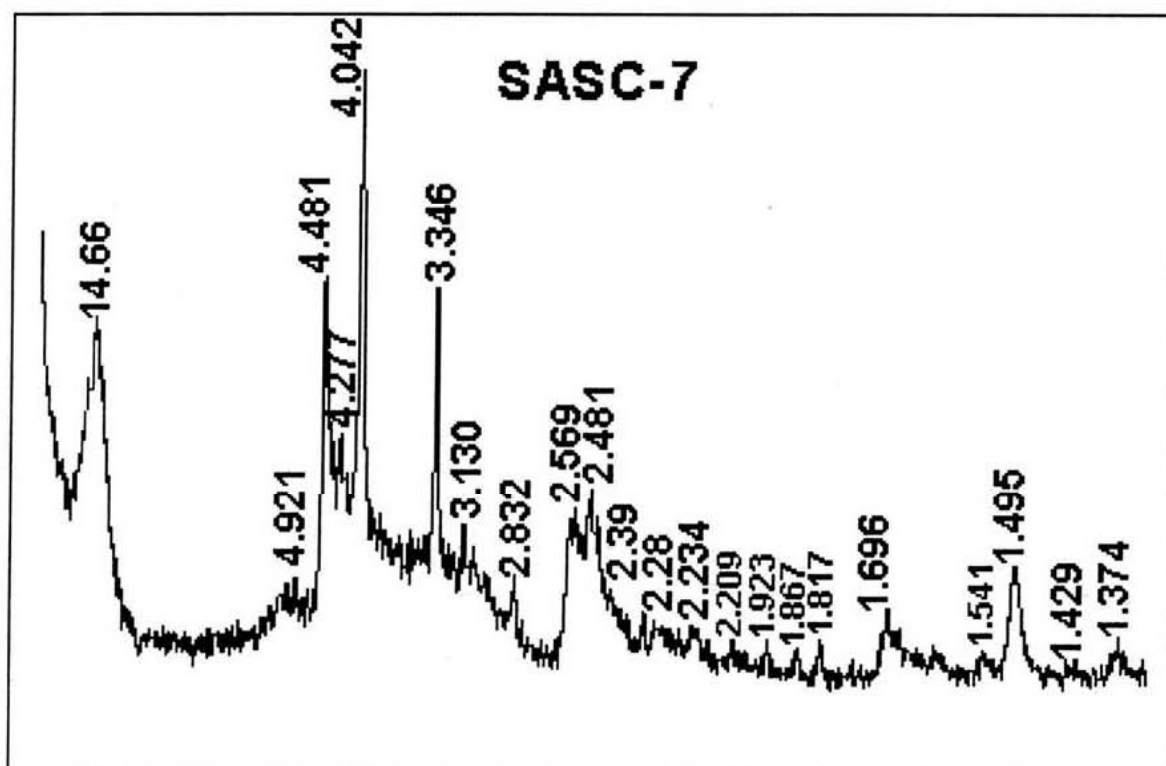


Figura 21.- SASC después de la condensación de 3-metil acetofenona; adsorbido el compuesto **4c**. Color gris.

Rayos X [*d* (Å)] (*hkl*): 14.66 (001) mont.; 4.921 (003) mont.; 4.481 (100) mont.; 4.277 (102) cuarzo; 4.042 (101) crist.; 3.346 (101) cuarzo; 3.133 (111) crist.; 2.844 (102) crist.; 2.559 (110) mont.; 2.485 (200) crist.; 2.234 (200) mont.; 1.928 (113) crist.; 1.869 (008) mont.; 1.818 (112) cuarzo; 1.696 (210) mont.; 1.543 (211)

cuarzo; 1.499 (112) cuarzo; 1.697 (210) mont.; 1.684 (203) crist.; 1.664 (103) cuarzo; 1.611 (301) crist.; 1.541 (211) cuarzo; 1.499 (0010) mont.

RMN ^{27}Al [δ (ppm)] espectro 48: 95.6 (AlO_4^- o Al^{III}); 89.2 (AlO_4^- o Al^{III}); 54.3 (Al^{IV}); -4.2 (Al^{VI}); -8 (Al^{VI}); -18.4 (Al^{VI}).

RMN ^{29}Si [δ (ppm)] espectro 49: -119.9 (6.71% de Si (0Al)) cuarzo; -117.2 (5.13% de Si (0Al)) cuarzo; -115.4 (5.8% de Si (0Al)) crist.; -112.4 (12.22% de Si (0Al)) crist.; -108.3 (3.9% de Si-OH); -105.4 (8.34% de Si-OH); -102.4 (7.11% de Q^3 (0Al)) mont.; -98.4 (50.75% de Q^3 (0Al)) mont.

IR [KBr (cm^{-1})] espectro 50: 3621.5 (-OH); 3416 (C_{sp}^2 ; -OH); 1635.3 (H_2O ; *ar*-1,3-di sustituido); 1401.4 (T-O; $\text{CH}_3\text{-C}=\text{C}$); 1095.4 (Si-O; *ar*-1,3-di sustituido) cuarzo; 1038.2 (Si-O; C-F) crist.; 916.8 (Si-O) mont.; 844.5 ($\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O}$) mont.; 796.6 (Si-O) crist.; 623.4 (Al^{VI} o Fe^{2+}) mont.; 519.1 (Si-O-Si) mont.; 466 (Si-O-Al) mont.

RPE [g] (mT) espectro 51: 4.2367 (159.326) (Fe^{3+}).

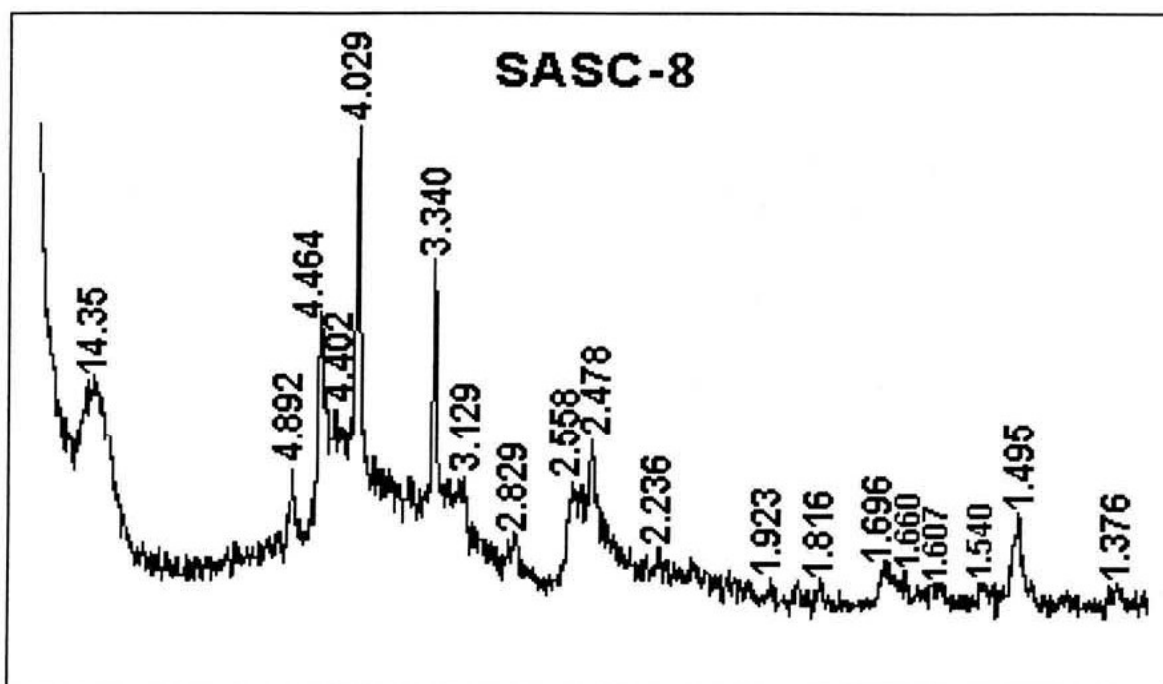


Figura 22.- SASC recuperada después de la reacción con 2-amino acetofenona. Color mostaza

Rayos X [d (Å)] (hkl): 14.35 (001) mont.; 4.892 lutecita; 4.464 (100) mont.; 4.402 (100) cuarzo; 4.029 (101) crist.; 3.340 (101) cuarzo; 3.129 (111) crist.; 2.829 (102) crist.; 2.558 (110) mont.; 2.478 (200) crist.; 2.236 (111) cuarzo; 1.816 (112) cuarzo; 1.696 (210) mont.; 1.660 (103) cuarzo; 1.540 (211) cuarzo; 1.495 (300) mont.; 1.376 (203) cuarzo.

RMN ^{27}Al [δ (ppm)] espectro 52: 92.7 (AlO_4^- o Al^{III}); 51.8 (Al^{IV}); -5.3 (Al^{VI}).

RMN ^{29}Si [δ (ppm)] espectro 53: -113.3 (1.72% de Si (0Al)) cuarzo; -110.5 (4.39% de Si (0Al) o Si-OH) crist.; -107.4 (10.08% de Si (1Al)) crist.; -103.8 (2.9% de Si (1Al)) crist.; -99 (10.05% de Q^3 (0Al)) mont.; -96.6 (2.19% de Q^3 (0Al)) mont.; -92.7 (60.54% de Q^3 (1Al)) mont.

IR [KBr (cm⁻¹)] espectro 54: 3616.6 (-OH; *ar*-NH₂); 3414 (C_{sp}²; -OH); 1618.8 (H₂O; *ar*-1,2-di sustituido; *ar*-NH₂); 1094 (Si-O; *ar*-1,2-di sustituido) cuarzo; 1039.7 (Si-O; C-F) crist.; 917 (Si-O) mont.; 844.2 (Al^{IV}-O) mont.; 796.7 (Si-O) crist.; 623.7 (Al^{VI} o Fe²⁺) mont.; 519.1 (Si-O-Si) mont.; 465.8 (Si-O-Al) mont.

RPE [g] (mT) espectro 55: 4.3440 (151.510) (Fe³⁺); 2.0054 (328.197) (Δ_{p-p} = 17.39 ó 15.21 G, radical libre).

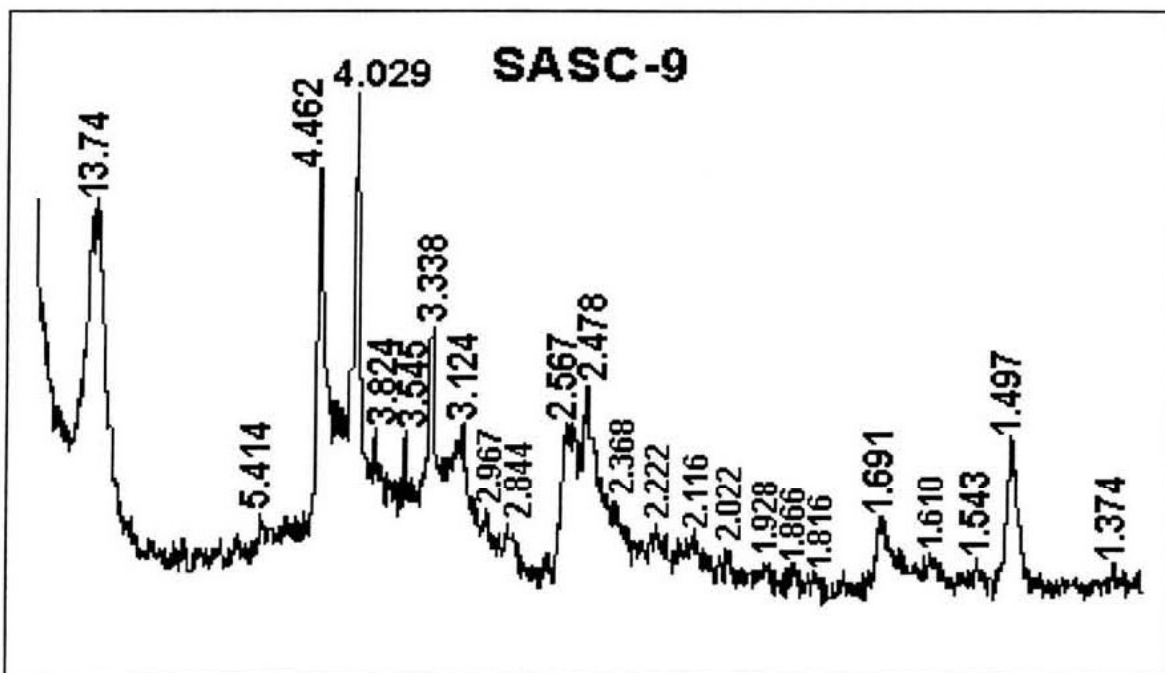


Figura 23.- Arcilla recuperada de la reacción con 4-amido acetofenona. Color naranja con tinte amarillo.

Rayos X [d (Å)] (hkl): 13.74 (001) mont.; 5.414 (003) mont.; 4.462 (100) mont.; 4.029 (101) crist.; 3.545 (110) crist.; 3.338 (101) cuarzo; 3.124 (111) crist.; 2.844 (102) crist.; 2.567 (110) mont.; 2.478 (200) mont.; 2.368 (200) mont.; 2.222 (200) mont.; 2.116 (211) crist.; 2.022 (202) crist.; 1.928 (113) mont.; 1.866 (008) mont.; 1.816 (112) cuarzo; 1.691 (210) mont.; 1.543 (211) cuarzo; 1.497 (0010) mont.; 1.374 (203) cuarzo.

RMN ^{27}Al [δ (ppm)] espectro 56: 98.7 (AlO_4^- o Al^{III}); 54 (Al^{IV}); -2.8 (Al^{VI}); -9.4 (Al^{VI}); -20 (Al^{VI}).

RMN ^{29}Si [δ (ppm)] espectro 57: -111.7 (2.36% de Si (0Al)) cuarzo; -109.5 (2.96% de Si (0Al) crist.); -107.6 (8.31% de Si-OH); -104.8 (3.77% de Si (1Al)) crist.; -100.5 (0.69% de Q^3 (0Al)) mont.; -93.2 (81.88% de Q^3 (0Al)) mont.

IR [KBr (cm^{-1})] espectro 58: 3624.8 (-OH); 3414.2 (C_{sp}^2 ; -OH); 1632.1 (H_2O ; -C=O); 1593.3 (NH-CO; SO_3^-); 1517.6 (*ar*-1,4-di sustituido); 1489.2 (*ar*-1,4-di sustituido); 1238 (C-N; C-O-C); 1174.4 (Si-O) cuarzo; 1039.7 (Si-O; C-F) crist.; 917.8 (Si-O) mont.; 838.3 (Al^{IV} -O) mont.; 796.4 (Si-O) crist.; 622.1 (Al^{VI} o Fe^{2+}) mont.; 519.1 (Si-O-Si) mont.; 464.5 (Si-O-Al) mont.

RPE [g] (mT) espectro 59: 4.3982 (149.623) (Fe^{3+}); 2.0028 (328.570) ($\Delta_{\text{p-p}} = 13.74$ G, radical libre).

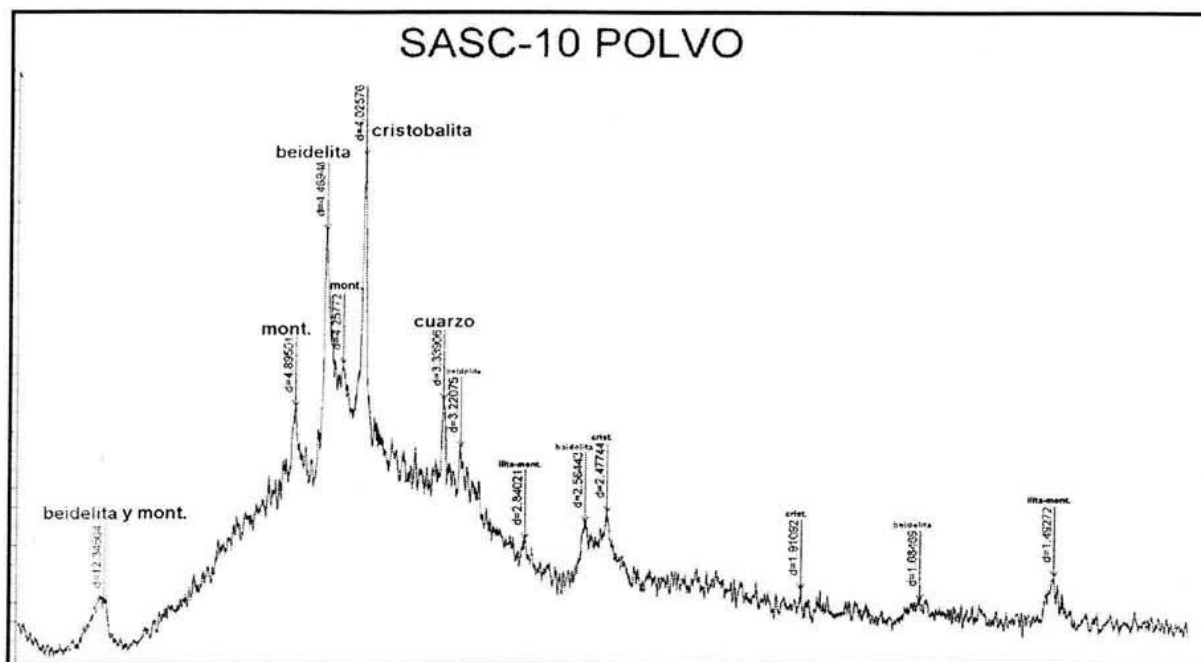


Figura 24.- Arcilla de la reacción con 4-acetil acetofenona (1,4-di acetil benceno). Polvo y costra color café oscuro.

Rayos X [d (Å)] (hkl): 12.3504 beidelita-mont.; 4.89501 mont.; 4.46948 beidelita; 4.25772 mont.; 4.02576 crist.; 3.33906 cuarzo; 3.22075 beidelita; 2.84021 ilita-mont.; 2.56443 beidelita; 2.47744 crist.; 1.91092 crist.; 1.68469 beidelita; 1.49272 ilita-mont.

RMN ²⁷Al [δ (ppm)] espectro 60: 99 (AlO₄⁻ o Al^{III}); 58.4 (Al^{IV}); -1.3 (Al^{VI}); -1.3 (Al^{VI}).

RMN ²⁹Si [δ (ppm)] espectro 61: -111.2 (Si (0Al)) cuarzo; -108.2 (de Si (0Al) o Si-OH) crist.; -103.7 (Si (1Al)) ilita; -93.5 (Si (2Al) o Q³ (0Al)) mont.

IR [KBr (cm⁻¹)] espectro 62: 3429 (-OH); 3037.3 (C_{sp}²; -OH); 2916.5 (C_{sp}²); 1919 (C_{sp}²); 1766.2 (*ar*-1,4-di sustituido); 1681.6 (*ar*-C=O); 1656.2 (H₂O; *ar*-1,4-di sustituido); 1597 (SO₃⁻); 1505.6 (C-S); 1403.9 (*ar*-1,4-di sustituido); 1266.5 (C-O-C); 1214 (*ar*-1,4-di sustituido; C-O-C); 1044 (Si-O); 821.6 (Al^{IV}-O); 703 (Si-O); 634.9 (Al^{VI} o Fe²⁺); 516.3 (Si-O-Si); 463.6 (Si-O-Al).

RPE [g] polvo (mT) espectro 63: 4.3398 (155.426) (Fe^{3+}); 3.1299 (215.509) (?); 2.4100 (279.884) (?); 2.0041 (336.575) ($\Delta_{p-p}= 6.5625$ G, radical libre).

Costra (mT) espectro 64: 4.2118 (160.158) (Fe^{3+}); 2.0041 (336.589) ($\Delta_{p-p}= 6.25$ G, radical libre).

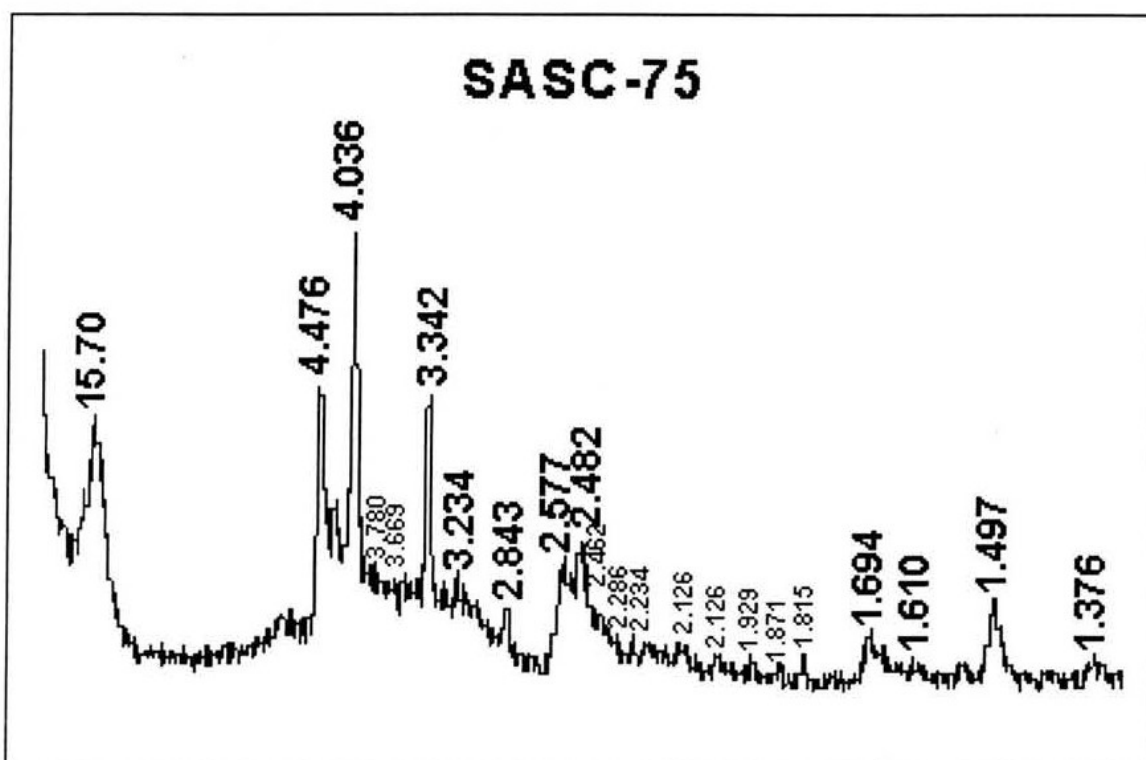


Figura 25.- La materia prima empleada fue 4-metoxi acetofenona y SASC como catalizador; contiene adsorbida la sal **2c**. Color naranja.

Rayos X [d (Å)] (hkl): 15.70 (001) mont.; 4.476 (100) mont.; 4.036 (101) crist.; 3.78 feldespatos; 3.669 feldespatos; 3.342 (101) cuarzo; 3.234 feldespatos; 2.843 (102) crist.; 2.577 (110) mont.; 2.482 (200) crist.; 2.462 (006) mont.; 2.286 (102) cuarzo; 2.234 (200) mont.; 2.126 (202) cuarzo; 1.929 (113) crist.; 1.871 (212) crist.; 1.815 (112) cuarzo; 1.694 (210) mont.; 1.610 (301) crist.; 1.497 (0010) mont.; 1.376 (203) cuarzo.

RMN ^{27}Al [δ (ppm)] espectro 65: 98.3 (AlO_4^- o Al^{III}); 92.3 (AlO_4^- o Al^{III}); 51.8 (Al^{IV}); -5.6 (Al^{VI}); -16.8 (Al^{VI}).

RMN ^{29}Si [δ (ppm)] espectro 66: -111.7 (23.95% de Si (0Al)) cuarzo; -107.6 (34.27% de Si (1Al) crist.); -100.2 (14.84% de Si-OH); -93.7 (34.93% de Q^3 (0Al)) mont.

IR [KBr (cm^{-1})] espectro 67: 3630.7 (-OH); 3423.1 (C_{sp^2} ; -OH); 1631.7 (H_2O ; *ar*-1,4-di sustituido); 1593 (C-O-C); 1514.7 (SO_3^-); 1490.8 (C-O-C); 1438.5 (*ar*-1,4-di sustituido); 1243.5 (C-O-C); 1180.5 (Si-O) cuarzo; 1038.9 (Si-O; C-F) crist.; 833 (Al^{IV} -O) mont.; 795.7 (Si-O) crist.; 627.8 (Al^{VI} o Fe^{2+}) mont.; 520.4 (Si-O-Si) mont.; 464.6 (Si-O-Al) mont.

RPE [g] (mT) espectro 68: 4.3346 (151.676) (Fe^{3+}); 2.4276 (270.820) (?); 2.0024 (328.324) ($\Delta_{\text{p-p}} = 10.96$ G, radical libre).

RPE [g] (mT) espectro 69, **compuesto 2c**: 2.0042 (328.159) ($\Delta_{\text{p-p}} = 10.96$ G, radical libre).

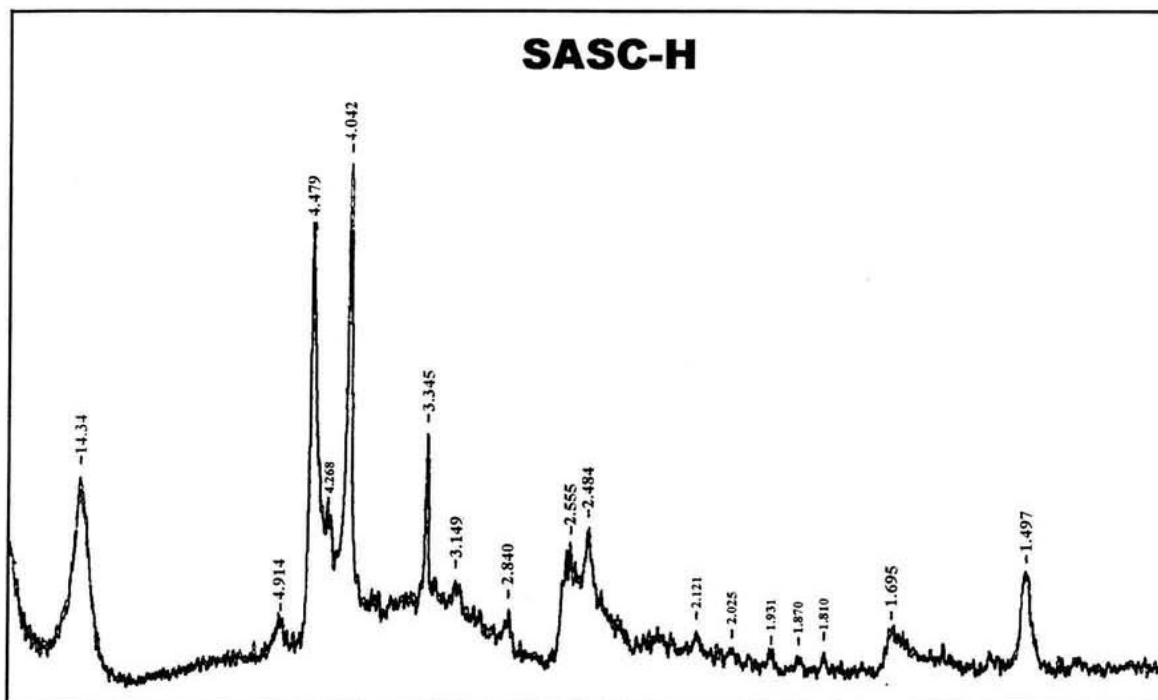


Figura 26.- La arcilla superácida con el compuesto **1c** adsorbido, el sustrato fue acetofenona. Color verde tenue.

Rayos X [d (Å)] (hkl): 14.3442 (001) mont.; 4.9140 (003) mont.; 4.479 (100) mont.; 4.2678 (100) cuarzo; 4.0417 (101) crist.; 3.34520 (101) cuarzo; 3.1488 (111) crist.; 2.8403 (102) crist.; 2.5554 (110) mont.; 2.4836 (200) mont.; 2.1212 (200) cuarzo; 2.0298 (202) crist.; 1.9314 (113) crist.; 1.8704 (212) crist.; 1.8177 (112) cuarzo; 1.6950 (210) mont.; 1.4969 (0010) mont.

RMN ^{27}Al [δ (ppm)] espectro 70: 95.6 (AlO_4^- o Al^{III}); 89.2 (AlO_4^- o Al^{III}); 54.3 (Al^{IV}); -4.2 (Al^{VI}); -8 (Al^{VI}); -18.4 (Al^{VI}).

RMN ^{29}Si [δ (ppm)] espectro 71: -118.1 (Si (0Al)) cuarzo; -114.6 (Si (0Al) crist.); -112.8 (de Si (0Al) cuarzo; -111.3 (Si (0Al) crist.); -107.8 (Si-OH); -104.9 (Si-OH); -98.2 (Q^3 (0Al)) mont.

IR [KBr (cm⁻¹)] espectro 72: 3625 (-OH); 3415.4 (C_{sp}²; -OH); 1628 (H₂O; *ar*-mono sustituido); 1038 (Si-O; C-F) crist.; 916.8 (Si-O) mont.; 844.5 (Al^{IV}-O) mont.; 796.6 (Si-O) crist.; 623.1 (Al^{VI} o Fe²⁺; C-S) mont.; 519.5 (Si-O-Si) mont.; 464.9 (Si-O-Al) mont.

RPE [g] (mT) espectro 73: 4.3104 (152.633) (Fe³⁺); 2.0607 (319.260) (?); 2.0031 (328.439) (Δ_{p-p} = 5.55 G, radical libre).

RPE [g] (mT) espectro 74, **compuesto 1c**: 2.0643 (318.849) (Δ_{p-p} = 27.37 G, radical libre).

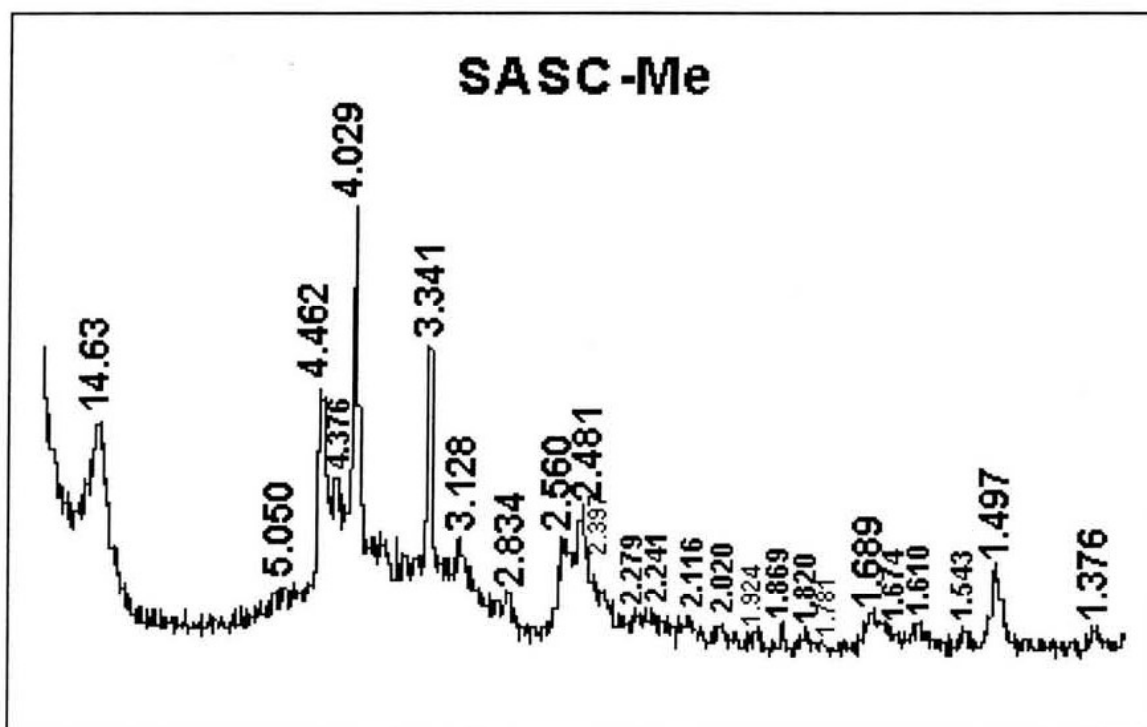


Figura 27.- SASC recuperada de la reacción con 4-metil acetofenona. Color amarillo con tinte verdoso.

Rayos X [d (Å)] (hkl): 14.63 (001) mont.; 5.050 (003) mont.; 4.462 (100) mont.; 4.376 (100) cuarzo; 4.029 (101) crist.; 3.341 (101) cuarzo; 3.128 (111) crist.; 2.834

(102) crist.; 2.560 (110) mont.; 2.481 (200) crist.; 2.397 (006) mont.; 2.279 (102) cuarzo; 2.241 (200) mont.; 2.116 (200) cuarzo; 2.020 (202) crist.; 1.924 (201) cuarzo; 1.869 (212) crist.; 1.820 (212) crist.; 1.781 (003) cuarzo; 1.689 (210) mont.; 1.674 (202) cuarzo; 1.610 (301) crist.; 1.543 (211) cuarzo; 1.497 (0010) mont.; 1.376 (203) cuarzo.

RMN ^{27}Al [δ (ppm)] espectro 75: 98.6 (AlO_4^- o Al^{III}); 93.2 (AlO_4^- o Al^{III}); 51.8 (Al^{IV}); -5.6 (Al^{VI}); -14.9 (Al^{VI}); -24.1 (Al^{VI}).

RMN ^{29}Si [δ (ppm)] espectro 76: -112.9 (8.54% de Si (0Al)) cuarzo; -110.5 (18.08% de Si (0Al) crist.); -107.7 (13.5% de Si-OH); -106.3 (0.96% de Si (1Al)) crist.; -105.1 (2.77% de Si-OH); -103.3 (1.91% de Si (1Al)) crist.; -100.7 (6.39% de Si-OH); -98.5 (1.5% de Q^3 (0Al)) mont.; -96.7 (1.11% de Q^3 (0Al)) mont.; -94.3 (10.16% de Q^3 (0Al)) mont.; -92.6 (36.02% de Q^3 (1Al)) mont.

IR [KBr (cm^{-1})] espectro 77: 3431.9 (-OH); 2925.5 (C_{sp^2}); 2856.1 (C_{sp^3} -H); 1628.9 (H_2O ; *ar*-1,4-di sustituido); 1429 ($\text{CH}_3\text{-C=C}$); 1344.1 (C-O-C); 1088.4 (Si-O) cuarzo; 1039.1 (Si-O; C-F) crist.; 910.3 (Si-O) mont.; 850.2 (Al^{IV} -O) mont.; 674.9 (Al^{VI} o Fe^{2+}) mont.; 518.5 (Si-O-Si) mont.; 466.2 (Si-O-Al) mont.

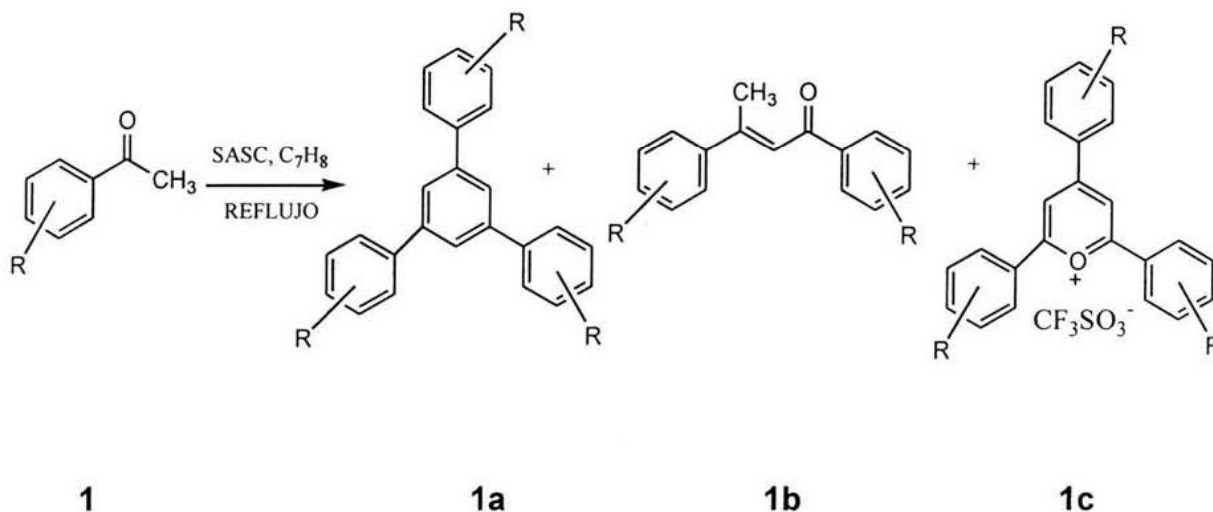
RPE [g] (mT) espectro 78: 4.3609 (150.933) (Fe^{3+}); 1.9938 (330.128) (Δ_{p-p} = 23.5 G, radical libre).

3.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1.- Obtención de productos

Como ya se mencionó, el objetivo principal de este trabajo fue establecer un método alternativo para la condensación de alquil aril cetonas empleando una arcilla bentonítica sulfónica como catalizador, y con los resultados obtenidos demostrar sus ventajas.

Al respecto, la condensación de la acetofenona (**1**) en presencia de SASC, generó los productos: 1,3,5-trifenil benceno (**1a**) con un rendimiento del 15.15 %, como cristales blancos de p.f = 173 °C; el siguiente compuesto obtenido fue la β-metil chalcona (**1b**), con una consistencia aceitosa de color verde con un rendimiento del 70.70 %, así como su respectiva sal de pirilio (**1c**).



Esquema 2.- Condensación de la acetofenona

Durante el desarrollo de la reacción la acetofenona manifestó una condensación, tipo Claisen-Schmit, obteniéndose **1b**, el cual a su vez fue propuesto como precursor de **1a**; este último, fue el producto de la condensación de 3 moléculas de acetofenona seguida por una ciclización culminando con una aromatización. Ambos productos se separaron y purificaron mediante

cromatografía en columna, empleando gel de sílice como fase estacionaria; acto seguido, mediante extracción sobre el material sólido se aisló la respectiva sal de pirilio **1c**.

Así mismo, al llevar a cabo la condensación de la 4-metoxiacetofenona (**2**), 4-metilacetofenona (**3**), 3-metilacetofenona (**4**) y α -Br-4-fenilacetofenona (**5**), también se generaron los productos esperados en analogía al caso anterior. Al respecto, en la tabla 2 se describen los correspondientes rendimientos y respectivos tiempos de reacción:

Tabla 2. - Rendimientos y tiempos de reacción en la condensación de acetofenonas sustituidas, con-SASC como catalizador.

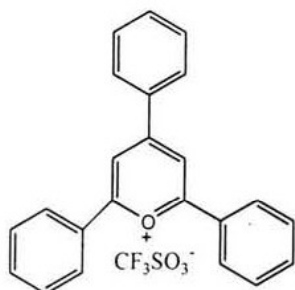
| Sustrato | Chalcona % | a % | Sal de pirilio % | Tiempo de reacción (hs) |
|----------|---------------|--------|---------------------|----------------------------|
| 1 | 70.70 | 15.15 | 5 | 12 |
| 2 | 26 | 1.5 | 49 | 10 |
| 3 | 52 | 34 | - | 21 |
| 4 | 60 | 30 | 5 | 24 |
| 5 | - | - | 20 | 24 |

a) TFB= trifenil benceno

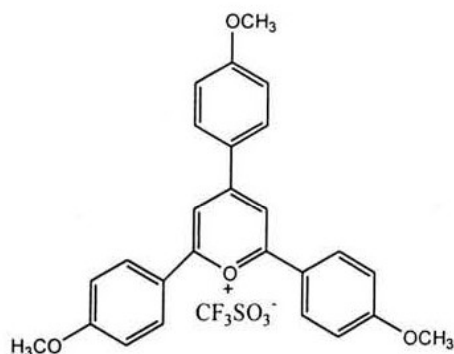
De acuerdo a la reacción general, indicada en el esquema 1, la arcilla superácida promovió condensaciones aldólicas a partir de sustratos carbonílicos aromáticos; así las tres clases de productos obtenidos en las cinco reacciones realizadas fueron: β - metil chalconas; 1,3,5-trifenil bencenos y sales de pirilio.¹¹ (Esquema 2)

Al respecto es necesario comentar que después de filtrar las mezclas de reacción, se observaron coloraciones diferentes en **SASC**, dependiendo de la sal adsorbida: verde compuesto **1c**; naranja **2c**; vino **5c**; amarillo con **4c**; todos fluorescentes.

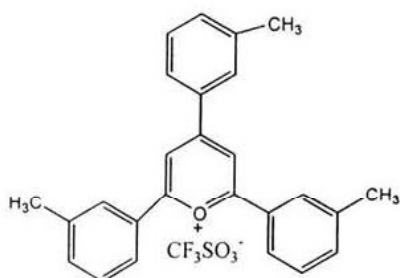
En consecuencia, utilizando un equipo Soxhlet se realizaron las correspondientes extracciones sólido-líquido a las diferentes muestras de arcilla, obteniéndose de esta manera las cuatro sales antes mencionadas.



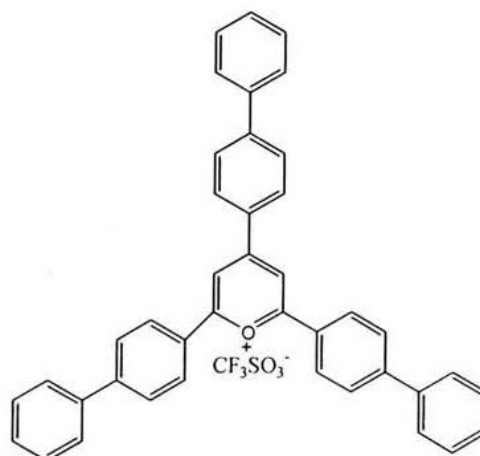
1c



2c



4c



5c

Esquema 3.- (1c) Trifluorometansulfonato de 2,4,6-trifenil pirilio; (4c) Trifluorometansulfonato de 2,4,6-*tris* (3-metil) fenilpirilio; (5c) Trifluorometansulfonato de 2,4,6-*tris* (4-fenil) fenilpirilio; (2c) Trifluorometansulfonato de 2,4,6-*tris* (4-metoxi) fenilpirilio.

En forma complementaria, es adecuado hacer de conocimiento, que respecto de la solubilidad es importante recalcar que los compuestos **1c,4c-5c**, son totalmente solubles en DMSO pero parcialmente en acetona y MeOH, mientras que **4c** fue muy soluble en CHCl₃.

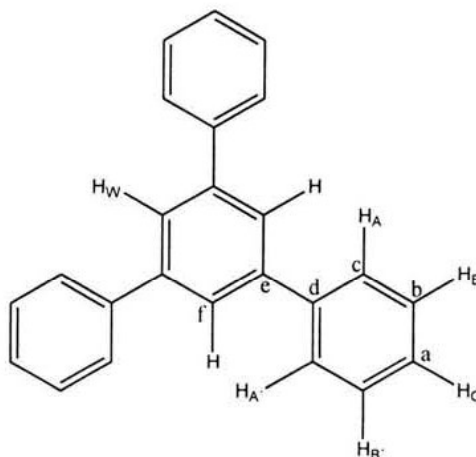
3.2.- Caracterización de productos

3.2.1.- Caracterización de β -metil Chalconas y Trifenil bencenos

Para la elucidación estructural de los productos finales se realizaron tres series de estudios espectroscópicos: espectrofotometría de absorción en el Infrarrojo (IR), espectrometría de masas (EM), espectroscopia de resonancia magnética nuclear de hidrógeno y carbono trece (RMN ^1H y RMN ^{13}C).

Los resultados adquiridos, mediante el análisis de los espectros correspondientes, se discuten a continuación validando de esta manera las estructuras propuestas.

1,3,5-trifenil benceno (1a).



Por un lado en el espectro de IR (espectro 1) se presentaron absorciones en 1594.5, 1576.8 y 697.5 cm^{-1} , características de sistemas aromáticos 1,3,5-trisustituídos.

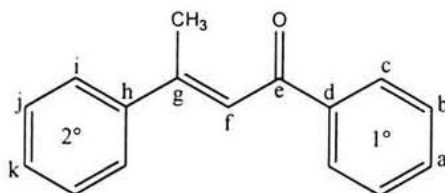
En el espectro de masas (espectro 2) se presentó el pico base en 306 u.m.a., congruente con el peso molecular esperado para la fórmula condensada de $C_{24}H_{18}$; a partir de este se observa la pérdida de un fenilo en m/z 228 (6 %) [$M-C_6H_6$]⁺, repitiéndose este proceso dos veces más: fragmentos m/z 153 (5 %) y m/z 77 (1 %). (Esquema 4)

En espectrometría de RMN 1H (espectro 3) se observan los siguientes desplazamientos químicos (ppm): En 7.9 una señal simple que integra para 3 protones del anillo aromático base, en 7.7 ppm, se encuentra un sistema que integra para 6 hidrógenos que corresponde a protones orto de anillo aromático, y a su vez 7.3-7.5 se encuentran las señales de 6 protones en posición *meta* y 3 en posición *para* de un sistema aromático monosustituido para un total de 18 hidrógenos.

En la espectrometría de RMN ^{13}C (espectro 4) observamos en 142.4 ppm, correspondiente al carbono ipso (C_d) de tres sistemas aromáticos monosustituidos.

En 141.2 ppm, una señal para 3 carbonos ipso (C_e), del sistema aromático trisustituido base. La señal en 129 ppm corresponde a 3 carbonos protonados del sistema aromático trisustituido (C_f). La señal en 127.5 ppm señal que corresponde a 6 carbonos protonados (C_c), de 3 sistemas aromáticos monosustituidos. δ 127.4 señal para 6 carbonos protonados (C_b), de 3 sistemas aromáticos monosustituidos. En 125.2 ppm señal correspondiente a 3 carbonos protonados (C_a), de 3 sistemas aromáticos monosustituidos, para un total de 6 señales que corresponden a 24 carbonos comprobando que se trata de una molécula simétrica.

β -metil chalcona (**1b**).



La estructura de **1b** fue propuesta con base en el espectro de IR (espectro 5); se observó una banda fina en 1656 cm^{-1} característica del grupo carbonilo de una cetona α,β -insaturada, además de bandas en $1600\text{-}1575\text{ cm}^{-1}$ características de sistemas aromáticos reforzadas por la banda en 952 cm^{-1} .

En el correspondiente espectro de masas (espectro 6) se manifestó un pico m/z 222 (85 %) asignado al ion molecular M^+ , de la molécula, debido a que este es congruente con el peso molecular esperado. Resalta en particular el pico base m/z 221 asignado a $[M-1]^+$. Así mismo se detectó la presencia de un fragmento m/z 145 (16 %) indicativo de la pérdida de un fenilo a partir del ion molecular, $[M-C_6H_5]^+$. Por otro lado, la presencia del ion m/z 105 (14 %) es indicativo de un ion benzoilo el cual mediante pérdida subsecuente de 28 u.m.a (CO) genera el carbocatión fenílico, m/z 77 (18 %). (Esquema 5)

A su vez, la espectroscopia de RMN ^1H (espectro 7) confirmó la estructura dado que se observaron los siguientes desplazamientos químicos (ppm): En 7.5-8, se centran dos sistemas AA' BB'C para 2 hidrógenos en posición *orto*, 4 protones en posición *meta* y 2 en posición *para* de los dos anillos aromáticos monosustituídos. En 7.2 ppm, una señal simple correspondiente al H vinílico α al grupo $-C=O$. La señal simple en 2.6 ppm que integra para los 3 hidrógenos metílicos del C_6 , para un total de 14 protones.

En el espectro de RMN ^{13}C (espectro 8) se observan 12 líneas con los siguientes desplazamientos químicos; en 192 señal para el carbono de la cetona α,β -insaturada. La señal en 155 ppm, se asigna al carbono ipso (C_d) del primer

sistema bencénico monosustituido. En 143 ppm, el carbono ipso (C_h) del segundo sistema bencénico. En 139.4 ppm, el carbono no protonado β del sistema conjugado. En 132.5, señal para dos carbonos protonados (C_c) del primer sistema bencénico. La señal en 129 ppm, es asignada a 2 carbonos protonados (C_i) del segundo sistema bencénico. La señal, que corresponde a los 2 carbonos protonados (C_b) del anillo bencénico uno se encuentra en 128.6 ppm. Los 2 carbonos protonados (C_j) del segundo sistema aromático corresponden a la señal en 128.5 ppm. En 128.3 ppm, el carbono protonado (C_a) del primer sistema aromático. En 126.5 ppm, señal para el carbono protonado (C_k) del anillo bencénico dos. Finalmente la señal en 19 ppm, asignada al carbono metílico (C_m), para un total de 16 carbonos.

En consecuencia, dada la similitud entre **1a-4a** y entre **1b-4b**, su identificación se realizó por correlación espectroscópica (IR, RMN, EM) con lo informado en la literatura; realizándose de manera análoga, como se mostró antes para **1a** y **2a**, el análisis correspondiente

En consecuencia en la tabla 3-5 se describen de manera general los correspondientes desplazamientos químicos en resonancia magnética de 1H y ^{13}C , así como los respectivos datos de EM-IE.

TABLA 3. Datos de RMN ^1H y ^{13}C para los trifenil bencenos

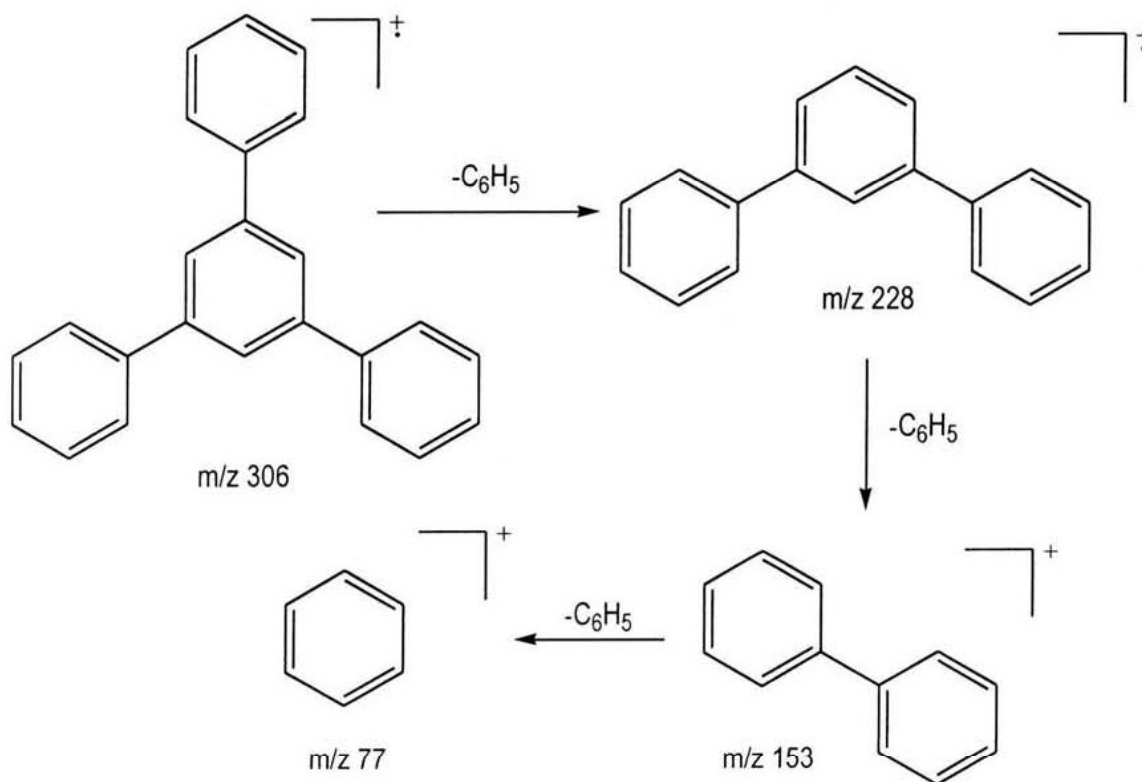
| ^1H | 1a | 2a | 3a | 4a | ^{13}C | 1a | 2a | 3a | 4a |
|---|---------|---------|---------|---------|---------------------|-------|-------|-------|-------|
| H_W | 7.7 | 7.7 | 7.7 | 7.7 | C_a | 125.2 | 133.9 | 137.2 | 128.8 |
| $\text{H}_{\text{AA}'\text{BB}'\text{X}}$ | 7.4-7.7 | 6.9-7.6 | 7.2-7.6 | 7.1-7.7 | C_b | 127.3 | 114.4 | 124.5 | 142.3 |
| 4- CH_3 , | | | 2.4 | | C_c | 127.5 | 124 | 129.5 | 128.1 |
| 4- OCH_3 | | 3.8 | | | C_d | 142.3 | 159.3 | 142.5 | 141.1 |
| 3- CH_3 | | | | 2.4 | C_e | 141.2 | 141.8 | 138.4 | 141.2 |
| | | | | | C_f | 129 | 128.4 | 127.1 | 125.1 |
| | | | | | C_g | | 55.3 | 21 | 21.5 |

TABLA 4. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para las β -metil chalconas.

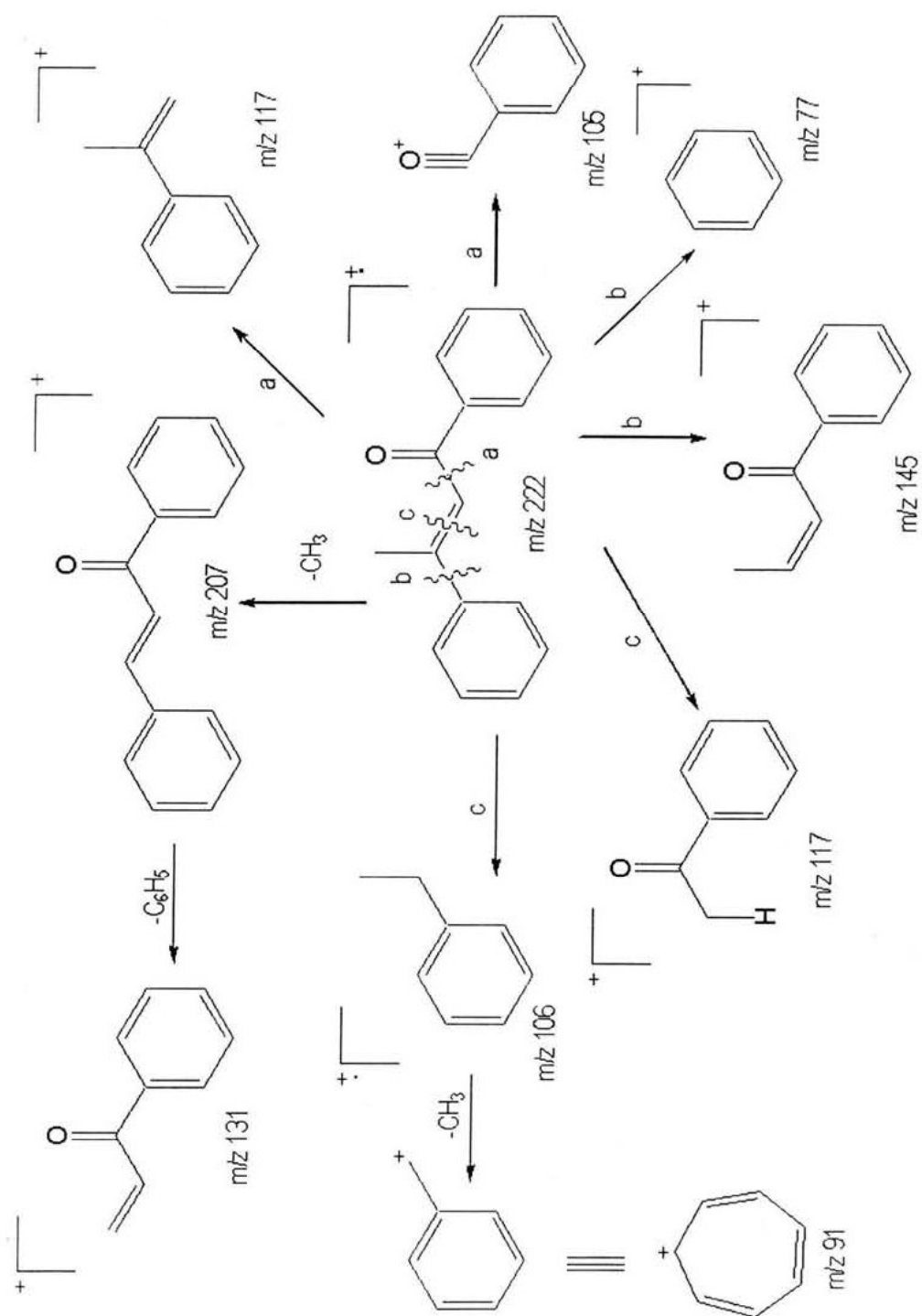
| ^1H | 1b | 2b | 3b | 4b | ^{13}C | 1b | 2b | 3b |
|---|-------|-------|---------|---------|-----------------------|-------|-------|--------|
| H_α | 7.22 | 7.1 | 7.1 | 7.28 | C_a | 128.2 | 160.5 | 143.03 |
| $\text{H}_{\text{AA}'\text{BB}'\text{C}}$ | 7.4-8 | 6.9-8 | 7.2-7.9 | 7.1-7.9 | C_b | 18.6 | 128 | 129.1 |
| β - CH_3 | 2.5 | 2.5 | 2.4 | 1.7 | C_c | 132.5 | 130.5 | 129.2 |
| 4- CH_3 , | | | 2.5-2.6 | | C_d | 155 | 163 | 154.3 |
| 4- OCH_3 | | 3.8 | | | C_e^* | 191.8 | 190.5 | 191.4 |
| 3- CH_3 | | | | 2.3 | C_f | 122.7 | 120.6 | 133.1 |
| | | | | | C_g | 139.4 | 132.6 | 136.9 |
| | | | | | C_h | 142.8 | 153.5 | 139.8 |
| | | | | | C_i | 129.1 | 113.7 | 126.3 |
| | | | | | C_j | 128.5 | 114 | 128.3 |
| | | | | | C_k | 126.5 | 135 | 139.1 |
| | | | | | C_m | | 55.4 | 21.1 |
| | | | | | C_n | | 55.5 | 21.5 |
| | | | | | C_o | 18.8 | 18.6 | 18.6 |

Tabla 5.- Fragmentos comunes, determinados por espectrometría de masas para los trifenil bencenos y β -metil chalconas

| Compuesto | M^{+} | $[M-R]^{+}$ |
|-----------|---------|-------------|
| 1a | 306 | 228 |
| 1b | 222 | 221 |
| 2a | 396 | 381 |
| 2b | 282 | 251 |
| 3a | 348 | - |
| 3b | 250 | 235 |
| 4a | 348 | - |
| 4b | 250 | 235 |



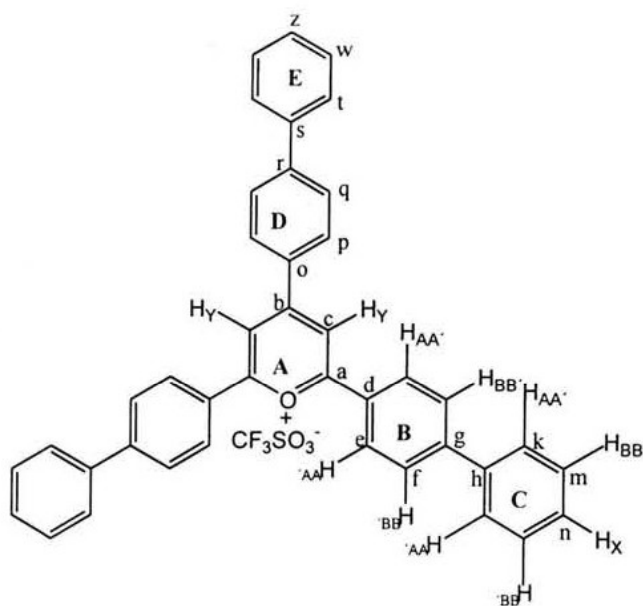
Esquema 4.- Patrón de fragmentación para el 1,3,5-trifenil benceno (1a).



Esquema 5.- Patrón de fragmentación para β -metil chalcona (**1b**).

3.2.2.- Caracterización de Sales de pirilio

En el caso particular del compuesto **5c** se analizaron los espectros correspondientes para validar la estructura propuesta (RMN: ^1H , ^{13}C , ^{19}F ; E.M: FAB^+ , FAB^- ; IR; UV).



5c

Figura 6.- Trifluorometansulfonato de 2,4,6-*tris* (4-fenil) fenilpirilio

Así en RMN ^1H (espectro 9) se observa en 9.2 ppm una señal simple que integra para dos protones correspondientes a las posiciones tres y cinco del heterociclo (H_Y), en 8.7 y 8.1 ppm se encuentra un sistema AA'BB' que corresponde a los protones del anillo **D**. En 8.6 y 8.1 se centra un sistema AA'BB' correspondiente a los protones de los anillos **B**, y en 7.6-7.5 un multiplete para los protones H_C de 3 sistemas AA'BB'C de los anillos **C**.

En relación a los carbonos protonados, estos se asignaron de acuerdo a las correlaciones determinadas mediante los experimentos HETCOR (espectro 10a) y DEPT (espectro 10b) observando que el C_c se encuentra en 114.4 ppm, señal que correlaciona con el singulete situado en 9.2 ppm en RMN ^1H , la señal en 130.8 ppm se asignó a C_p , la señal en 129.4 se asignó a C_q (anillo **D**), la señal en 129.2 se

asignó a C_e y la señal en 127.9 a C_f (estas asignaciones se pueden invertir). Las demás señales corresponden a los anillos **C** y al anillo **E**.

En ^{13}C (espectro 10) se observaron 17 señales, siete de las cuales corresponden a carbonos ipso indicativo que los anillos **D** y **E** poseen ambiente magnético diferente a los anillos **B** y **C** aspecto que no fue posible detectar en resonancia protónica; a su vez, en 169.2 ppm se desplaza el carbono base oxigenada del heterociclo (C_a), el siguiente carbono ipso correspondiente al C_b en 163.6. En 146.5 señal para el C_h , la señal para el C_g se encuentra en 146.1 ppm, en 138.0 ppm señal para el C_r , el C_o se asigna a la señal situada en 131.3, la señal para el carbono ipso C_d se encuentra en 128.0 ppm y finalmente el carbono no protonado del anión trifluorometansulfonato se asigna a la señal en 138.1 ppm

En espectrometría de masas (espectro 11) por la técnica de FAB^+ se observa el ion molecular en m/z 537 que corresponde a la formula molecular $\text{C}_{41}\text{H}_{29}\text{O}$ con una abundancia del 100%, en m/z 460 observamos la perdida de un grupo $-\text{C}_6\text{H}_5$ (5%). En m/z 307 (30) se detecto la presencia de un fragmento que corresponde a la perdida de dos fenilos, el fragmento de m/z 154 (80) asignado a el anillo de pirilio base con un sustituyente fenilo , con la perdida subsecuente del heterociclo se detecta en m/z 77 (12) el pico correspondiente a un grupo fenilo. (Esquema 6)

En la espectrofotometría de absorción infrarroja (espectro 12) observamos las bandas típicas de $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-O-C}_{\text{sp}^2}$ en 1252, 843 y 766 cm^{-1} , en 1622, 1625 y 3400 cm^{-1} , C_{sp^2} de sistemas aromáticos, 1515 y 1487 cm^{-1} para los enlaces C-S y 1595 cm^{-1} para el grupo SO_3 .

En ^{19}F (espectro 13) todos los espectros exhiben una señal en el intervalo de -78 a -79 ppm, característica de este núcleo, para el F contenido en el contraión CF_3SO_3^- .

Por ultimo la técnica de FAB^- (espectro 14) nos permitió conocer el peso molecular del anión trifluorometansulfonato.

En resumen, los datos espectroscópicos para los compuestos **1c**, **2c** y **4c** concuerdan con los informados en la literatura; estos para mayor objetividad se encuentran en forma resumida en las tablas 6 y 7.

Tabla 6.- Desplazamientos en RMN ¹H

| Sal de pirilio | H _γ | H _{AA'BB'} | R- | P.M |
|----------------|----------------|---------------------|------------|-----|
| 1c | 7.3 | 6.8-7.6 | - | 309 |
| 2c | 8.7 | 8.4-8.5 7.2-7.23 | 3.9 3.9 | 399 |
| 4c | 6.8 | 6.9-7.8 | 2.5 | 351 |
| 5c | 9.2 | 8.1-8.7 7.8-8.7 | 7.5-7.6 | 537 |

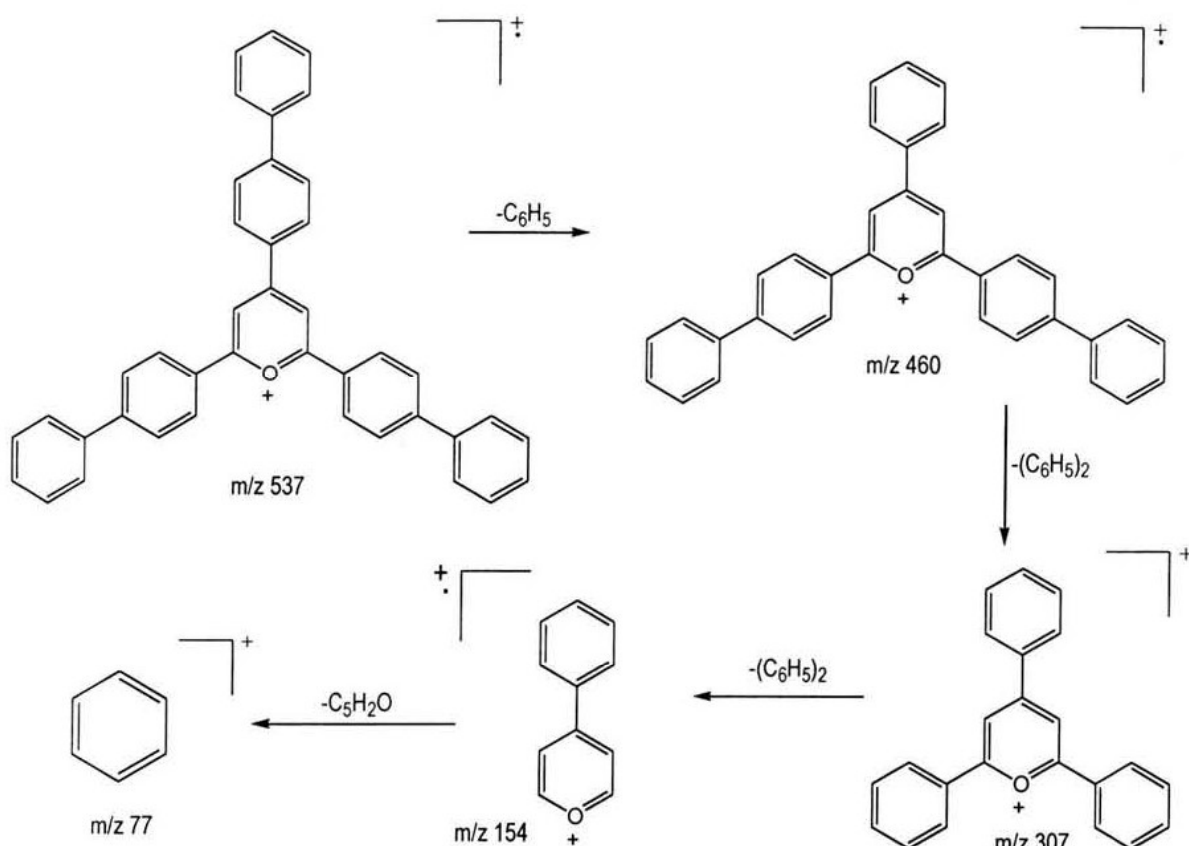
Tabla 7.- Desplazamientos en RMN ¹³C

| Sal de pirilio | C _a | C _b | CH _c | C _d | CH _e | CH _f | C _g | C _o | CH _p | CH _q |
|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| 1c | 170.3 | 165.7 | 115.1 | 135.1 | 128.8 | 129.8 | 130.10 | 135.1 | | |
| 2c | 167.8 | 165.1 | 115.1 | 121.2 | 132.1 | 130.4 | 164.4 | 124.4 | | |
| 4c | 151 | 149 | 116 | 132 | 126.9 | 128 | 129 | 134 | | |
| 5c | 169.2 | 163.6 | 114.4 | 128 | 129.2 | 127.9 | 146.1 | 131.3 | 130.8 | 129.4 |

Finalmente una de las características físicas importantes de la clase de compuesto **1c**, **2c**, **4c** y **5c** es la fluorescencia que ellos presentan. Para mayor entendimiento de este fenómeno se decidió realizar como últimos análisis la detección de los máximos de absorbancia en espectrofotometría de absorción en el ultravioleta; así los datos correspondientes para cada molécula se presentan en la tabla 8.

Tabla 8. - Máximos de absorbancia para las sales de pirilio.

| COMPUESTO | λ | Abs. | λ | Abs. | λ | Abs. | λ | Abs. | λ | Abs. |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|-------|
| 1c (MeOH) | 413.5 | 0.968 | 304 | 0.359 | 269.5 | 0.401 | 223.5 | 0.441 | 204 | 0.633 |
| 2c (DMSO) | 416 | 1.277 | 309 | 0.466 | 269.5 | 0.449 | - | - | - | - |
| 5c (MeOH) | 427.5 | 0.468 | 286 | 1.274 | 208.5 | 1.923 | - | - | - | - |
| 3c (MeOH) | 316 | 2.132 | 232.5 | 0.753 | 204.5 | 1.083 | - | - | - | - |



Esquema 6.- Patrón de fragmentación para Trifluorometansulfonato de 2,4,6-*tris* (4-fenil) fenilpirilio (**5c**).

3.3.- SASC modificada por las sales de pirilio

La arcilla superácida sulfónica utilizada para la promoción de la condensación aldólica de cetonas aromáticas fue caracterizada por las técnicas de: indicadores de Hammett, isothermas de BET, EDS. Reportándose los siguientes parámetros: ²

Tabla 9.- Microanálisis por EDS

| Muestra | S | Si | Al | Mg | Ca | Fe | K | Na |
|------------------------|------|------|------|------|-----|-------|-----|----|
| Arcilla natural | - | 63.8 | 23.3 | 3.4 | 0.7 | 8.5 | 0.1 | - |
| SASC ^b (GL) | 18.4 | 60.5 | 10 | - | - | 11 | - | - |
| P1 ^c | 23.4 | 60 | 8.3 | 0.3 | - | 7.8 | - | - |
| FM ^d | 14.4 | 60 | 10.3 | 0.06 | 0.6 | 14.48 | - | - |
| EP ^e | 16.6 | 64.7 | 12 | - | - | 6.6 | - | - |

^b Global, ^c Puntual, ^d Caras, ^e Análisis químico local en bordes

Área superficial 185.8795 m²/g

Volumen de poro 0.562168 cc/g

Tamaño de poro 120.9746 Å

H₀ -12.75

Las reacciones se efectuaron utilizando 50 mg de **SASC** por cada 250 mg de sustrato, con tolueno anhidro como disolvente. Las reacciones fueron monitoreadas por *ccf*, al concluir la conversión de la materia prima (80-95 %), se procedió a filtrar al vacío la mezcla de reacción obteniendo así las distintas muestras de **SASC** modificada, las cuales se sometieron a los análisis de difracción de rayos-X de polvos, RMN-sólidos para los núcleos de ²⁷Al y ²⁹Si, RPE e IR, con las claves que a continuación se describen, el número indicado en la etiqueta se refiere únicamente al orden en que se efectuaron las reacciones:

Arcilla natural.- Arcilla del estado de Durango, purificada por sedimentación a partir de una suspensión con agua bidestilada para eliminar cuarzo y otros materiales sólidos. La suspensión de arcilla fue tratada con NH₄OH, posteriormente centrifugada y lavada en varias ocasiones con agua deionizada, se seco a 80°C y finalmente pulverizada manualmente.

SASC.- Es la arcilla superácida sulfónica, a la arcilla natural se le trató con ácido trifluorometansulfónico ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$), durante 72 hs, y secada al vacío a 100°C .

SASC-1.- Arcilla recuperada por filtración de la reacción con 4-amino acetofenona.

SASC-2.- Muestra resultante después de condensar a la α -bromo, 4-cloro acetofenona.

SASC-3.- Arcilla recuperada de la reacción con α -bromo, 4-fenil acetofenona; con el compuesto **5c** adsorbido.

SASC-4.- SASC después de la reacción con 4-nitro acetofenona.

SASC-5.- El sustrato utilizado fue 2,4-di bromo acetofenona, con SASC como catalizador.

SASC-6.- Muestra de la reacción con 4-cloro acetofenona.

SASC-7.- SASC después de la condensación de 3-metil acetofenona; adsorbido el compuesto **4c**.

SASC-8.- Como sustrato se utilizó 2-amino acetofenona.

SASC-9.- Arcilla recuperada de la reacción con 4-amido acetofenona.

SASC-10.- Arcilla de la reacción con 4-acetil acetofenona.

SASC-75.- La materia prima empleada fue 4-metoxi acetofenona; contiene adsorbida la sal **2c**.

SASC-Me.- SASC recuperada de la reacción con 4-metil acetofenona.

SASC-H.- La arcilla superácida con el compuesto **1c** adsorbido, el sustrato fue acetofenona.

Las muestras serán referidas en lo subsiguiente con estas claves, para mayor facilidad en la descripción del análisis espectroscópico realizado.

Como se puede notar elegimos sustratos carbonílicos con distintos sustituyentes (electrodonadores y electroattractores) y diferentes patrones de sustitución, discutiremos más adelante el efecto ocasionado en la estructura laminar de SASC por las distintas sales de pirilio formadas.

3.3.1.- Análisis por difracción de rayos-X de polvos

Para probar la hipótesis de que las sales de pirilio se intercalaron de alguna manera en la arcilla superácida, se inició con el análisis por el método de difracción de rayos-X de polvos.⁸⁸⁻⁸⁹

El primer experimento realizado fue la prueba de expansión a la arcilla natural con etilen glicol, el espacio basal interplanar inicial es de 14.2 Å, observando que el máximo de expansión es de 17.12 Å. (Figura 7)

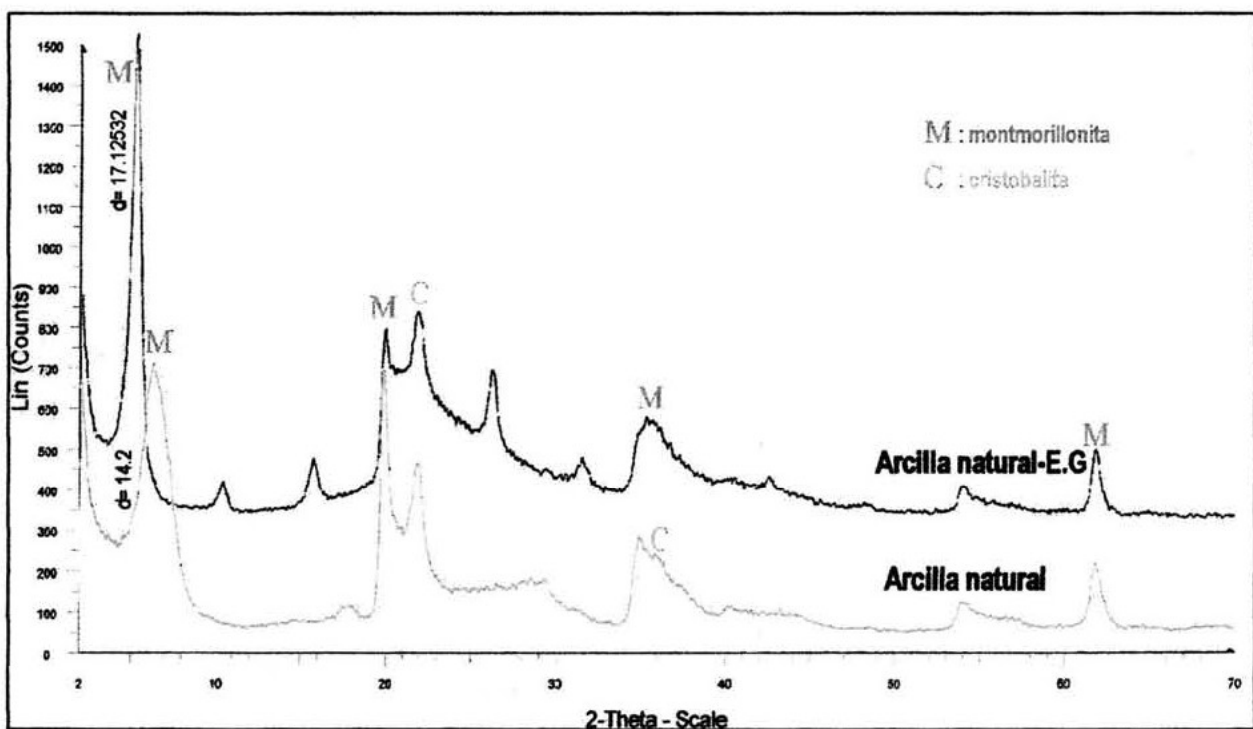


Figura 7.- Patrón de XRD para la arcilla natural después del tratamiento con etilen glicol.

Después de someterse al tratamiento con el ácido $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, el espacio interlaminar incrementó a 16.2 Å, sin llegar a su valor máximo de expansión. Este último valor se ve modificado dependiendo de la geometría y tamaño de la molécula intercalada, recalcando que en las muestras doblemente modificadas el parámetro de red disminuye (Tabla 10), sin embargo los valores observados son mayores al del espacio interlaminar en la arcilla natural.

La Figura 8 muestra el patrón de XRD para la **Arcilla natural**, **SASC** y sus respectivas muestras doblemente modificadas por la adsorción de las sales de pirilio.

Como se observa en los patrones de difracción y en los valores enlistados en la tabla 10; **SASC-3** la muestra que adsorbió la molécula **5c**, presenta dos máximos identificados como montmorillonita de 15.2 y 21.7 Å respectivamente, fuera de este caso se observa que las sales de pirilio con sustituyentes electrodonadores ocasionan el mismo efecto en la estructura laminar de **SASC**; la distancia interlaminar promedio $d= 14.7 \text{ \AA}$ (001).

Dado que las muestras fueron analizadas en la misma forma se observa que al cuantificar el área cristalina, existen cambios considerables, en todos los casos se incrementa este parámetro, pues partimos de una muestra con el 48.7 % de área cristalina, para **SASC** modificada por las sales de pirilio en general se tiene hasta un 64 % de esta.

Respecto al porcentaje de montmorillonita, cristobalita y cuarzo, los 3 minerales principalmente identificados, se recalca que la estructura montmorillonítica se conserva, más sin embargo el porcentaje de cristobalita (101) y cuarzo (100) incrementa, relacionando este hecho con el aumento en el porcentaje de área cristalina de la muestra podemos aseverar que no se trata de impurezas en la muestra de arcilla, sino que puede tratarse de un fenómeno de disolución-reprecipitación ocurrido en el transcurso de la reacción.⁶²

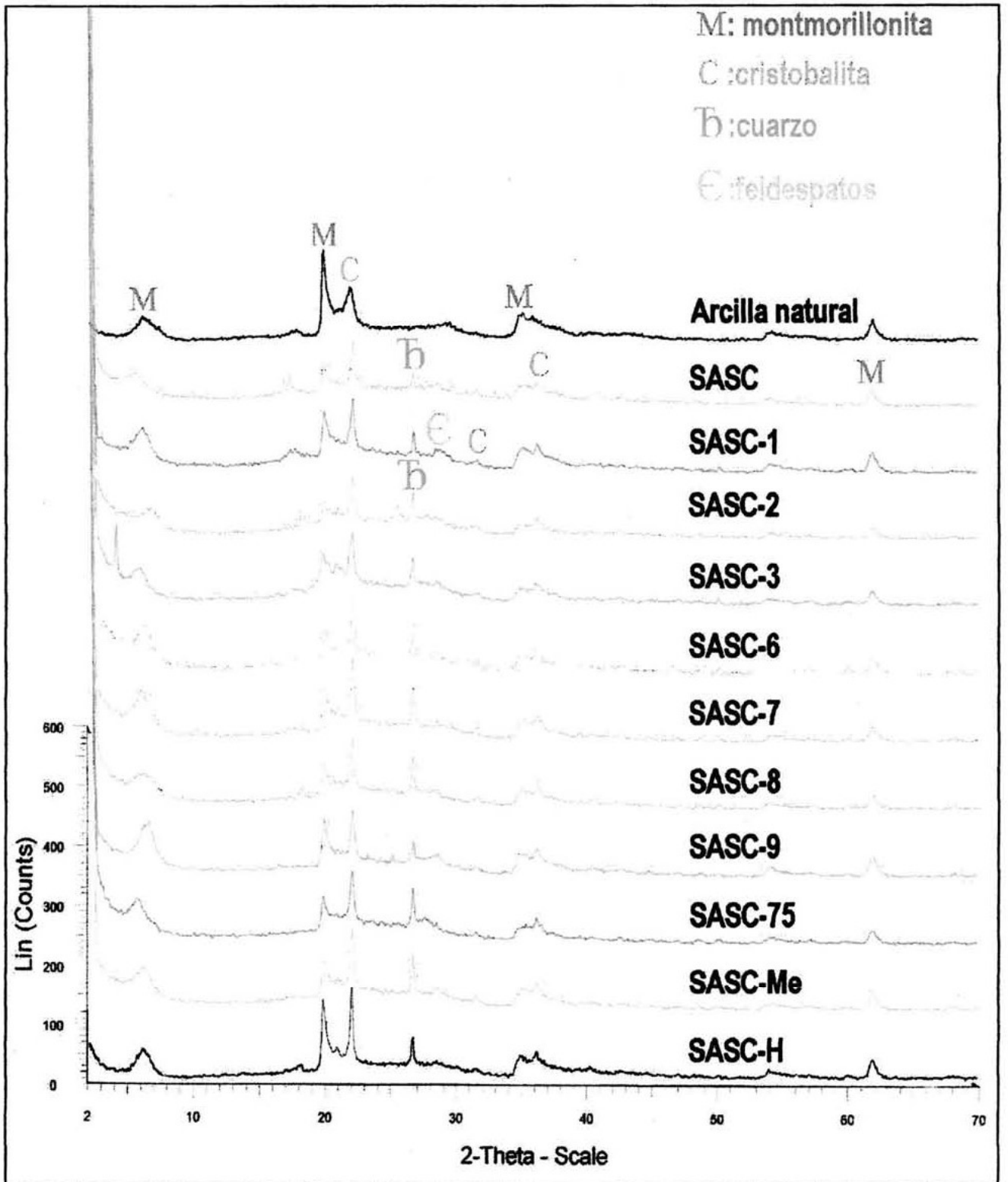


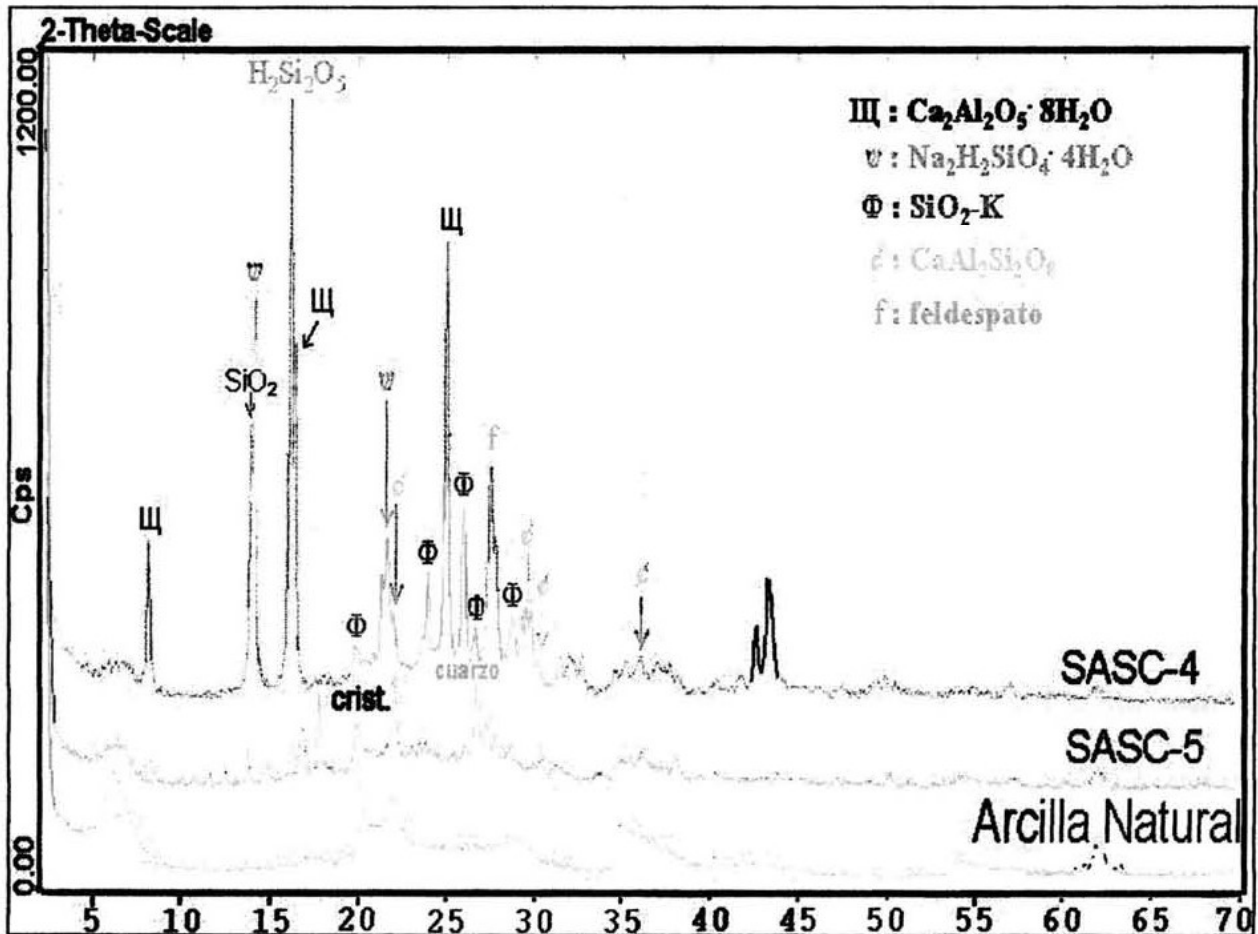
Figura 8.- Patrón de XRD para SASC modificada por la adsorción de sales de pirilio con sustituyentes electrodonadores.

Por otra parte tenemos a las muestras recuperadas de **SASC** en las reacciones con cetonas sustituidas por grupos electroattractores, lo más relevante en estos casos es que en las muestras **SASC-4**; **SASC-5** y **SASC-10** la estructura laminar de la arcilla fue destruida, únicamente se observan trazas de material montmorillonítico que podría ser considerado en el intervalo 12.9-15 Å, se identificaron también cristobalita, cuarzo, en su mayoría los máximos se asignaron a óxidos de Ca y Al hidratados, polimorfos de sílice, silicatos ácidos y feldespatos.

Tabla 10. - Análisis por difracción de rayos-X (polvos)

| MUESTRA | ESPACIO INTERLAMINAR (Å) | ÁREA CRISTALINA (%) | ÁREA NETA (cristalino + amorfo) | ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO DEL MATERIAL CRISTALINO | | |
|------------------|--------------------------|---------------------|---------------------------------|---|------------------|------------|
| | | | | Montmorillonita (%) | Cristobalita (%) | Cuarzo (%) |
| Arcilla natural | 14.2 | 52.5 | 1593.5 | 57.6 | 42.4 | - |
| An-E.G | 17.1 | | | 76.7 | 22.6 | |
| SASC | 16.2 | 48.7 | 1374.7 | 18.4 | 73.5 | 8.1 |
| SASC-1 | 14.6 | 47.8 | 1477.3 | 30.5 | 61 | 8.6 |
| SASC-2 | 13.1 | 49.4 | 1338.9 | 22.9 | 64.8 | 12.3 |
| SASC-3 | 15.2 (21.7) | 48.9 | 1523.8 | 13.6 (39) | 40.7 | 6.7 |
| SASC-4 | <i>13.1-14.6</i> | 62.1 | 2661.4 | - | - | - |
| SASC-5 | <i>13.1-13.8</i> | 51.9 | 1438.1 | - | - | - |
| SASC-6 | 14.5 | 52.9 | 1356.6 | 26.6 | 60.8 | 12.6 |
| SASC-7 | 14.9 | 56.0 | 1425.7 | 29 | 60.7 | 10.4 |
| SASC-8 | 14.3 | 57.6 | 1187.4 | 18.3 | 67.7 | 14 |
| SASC-9 | 13.7 | 64.0 | 1357.6 | 39.3 | 54.1 | 6.6 |
| SASC-10 (costra) | 12.9 | 12.8 | 3777.1 | 32.5 | 60.1 | 7.4 |
| SASC-10 (polvo) | 12.3 | 23.3 | 2194.3 | 19.7 | 73.6 | 6.7 |
| SASC-75 | 15.7 | 50.7 | 1430.0 | 21.9 | 58.4 | 12.5 |
| SASC-H | 14.34 | | | 19.7 | 73.6 | 6.7 |
| SASC-Me | 14.63 | 56.4 | 1221.9 | 21.9 | 65.6 | 12.5 |

En **SASC-6** y **SASC-2** la estructura laminar se conserva, sin embargo el espacio basal interplanar es de 13.1 y 14.5 Å respectivamente, similar al de los residuos identificados en las muestras descritas en el párrafo anterior (Figura 9).



20-0579 (C)- $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, DIFF plus B_S 2000, De Bruker-axs. 45-0564 (*)- $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, DIFF plus B_S 2000, De Bruker-axs. 13-0026 (N)- $\text{SiO}_2 \cdot \text{K}$, DIFF plus B_S 2000, De Bruker-axs. 12-0301 (D)- $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, DIFF plus B_S 2000, De Bruker-axs. 09-0478 (I)- $(\text{Na},\text{K})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$, feldspatos, DIFF plus B_S 2000, De Bruker-axs.

Figura 9.- La estructura de **SASC** se destruye después de promover la condensación de cetonas sustituidas con grupos electroattractores.

El porcentaje del área cristalina fue superior al calculado para **SASC**, excepto en **SASC-10** muestra que se recuperó por filtración obteniendo un polvo oscuro color café y una especie de costra con apariencia plástica, por XRD se identificaron los mismos componentes; cristobalita, cuarzo, montmorillonita, ílita y albita (Figura 10), e igual que en los casos de **SASC-4** y **SASC-5** trazas de una montmorillonita de 12.3-12.9 Å.

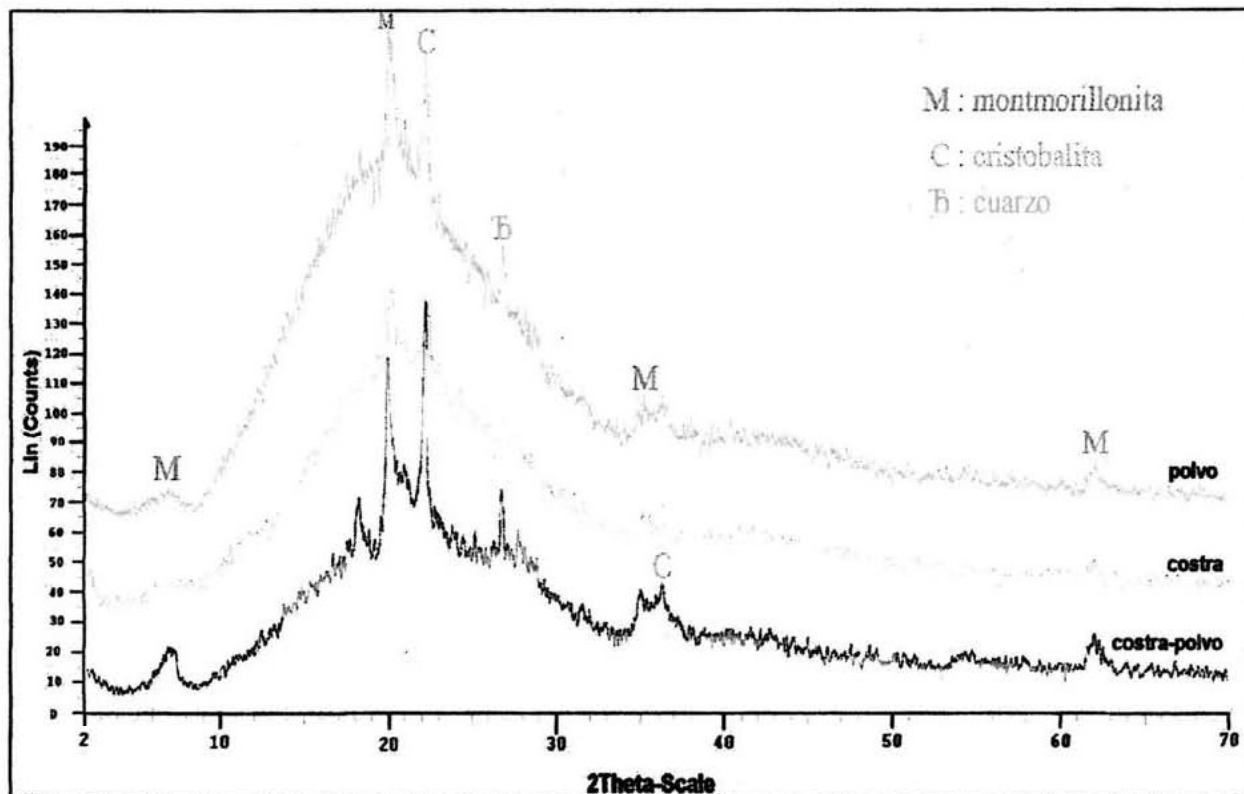


Figura 10.- Difracción de rayos-X para SASC-10.

3.3.2.- Resultados por RMN-sólidos

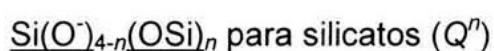
En Resonancia magnética nuclear para el análisis de sólidos, por la técnica de MAS, se realizaron los espectros para los núcleos de ^{27}Al y ^{29}Si detectando los cambios en su ambiente químico, respaldando en gran parte los resultados obtenidos en rayos X-polvos.

3.3.2.1.- RMN-MAS para ^{29}Si

El desplazamiento químico de ^{29}Si depende sobremanera del tipo y arreglo estructural del primero y segundo átomo vecino al átomo de silicio. Así como el

grado de polimerización de los tetraedros del mismo, en aluminosilicatos laminares o los del tipo framework cuando incrementa el número de uniones SiOT (T= Si, Al) observaremos señales a campo mas alto, mientras que los desplazamientos a campo bajo se derivan del reemplazo de ^{29}Si con ^{27}Al en la segunda esfera de coordinación del silicio con un número dado de uniones SiOT.

Los intervalos típicos de desplazamiento para los átomos centrales de Si en silicatos, aluminosilicatos laminares y aluminosilicatos tipo framework se derivan de los siguientes ambientes químicos:



Tomando en cuenta los datos recopilados en la literatura,⁶²⁻⁶⁴ asignamos las señales correspondientes a los minerales identificados en rayos X-polvos y a través del procedimiento conocido como deconvolución se asignan las señales de ^{29}Si con valores de desplazamiento muy cercano pero en diferente ambiente químico y cristalográfico.

Los porcentajes de cristobalita, cuarzo y montmorillonita calculados en XRD, se utilizaron como referencia para asignar los picos observados en RMN- ^{29}Si . Los átomos de ^{29}Si que se encuentran a campo mas alto son aquellos que conforman la estructura tipo framework (esqueleto o armazón) del cuarzo. En un intervalo de -109 a -113 ppm en siete de las muestras (Tabla 11), mientras que para **SASC-H** y **SASC-7** la señal para este mineral se sitúa en el intervalo (-117)-(-119) ppm. La muestra que presenta un comportamiento distinto es **SASC**, en donde la señal para cuarzo se asigno al pico centrado en -133.3 ppm de acuerdo al porcentaje calculado en la deconvolución y a través de rayos X. Mientras que la **Arcilla natural**, no presenta señal para cuarzo en ambas espectroscopias.

Para las muestras **SASC-6** y **SASC-2** cabe resaltar que en ambos casos el sustituyente en el anillo aromático del sustrato utilizado es 4-Cl, difiriendo en el sustituyente α - al carbonilo $\text{CH}_2\text{-H}$ y $\text{CH}_2\text{-Br}$, respectivamente, en ambas muestras se identifica cuarzo con una diferencia en desplazamiento de 1.1 ppm únicamente, **SASC-2** en -113.5 y para **SASC-6** en -114.6 ppm.

El siguiente ambiente químico identificado para ^{29}Si es cuando forma parte de la estructura de la cristobalita, también tipo framework.

En este caso los desplazamientos se ubican entre -107 a -110 ppm, pudiendo llegar incluso hasta -115 ppm (**SASC-7** y **SASC-H**).

La arcilla natural efectivamente solo presenta dos señales para ^{29}Si en diferente ambiente químico una de ellas asignada a cristobalita en -113.7 ppm y en -96.6 ppm, pico asignado a silicio presente en la red montmorillonítica sin ningún átomo de aluminio vecino.

Los grupos Si-OH en los aluminosilicatos también son observables en RMN-sólidos alrededor de -110 ppm, variando de acuerdo a la distancia entre los átomos de Si-H. Las señales para ^{29}Si en este tipo de ambiente se encontraron en el intervalo -98 a -108 ppm.

Finalmente los átomos de silicio que forman las laminas de estructura tetraédrica en una montmorillonita los encontramos en el intervalo de -92 ppm hasta -98 ppm.

En la tabla 11 se enlistan únicamente las señales de mayor intensidad, en la parte experimental se describirá detalladamente cada señal asignada.

Para las muestras **SASC-4** y **SASC-5** específicamente, asignamos las señales en -117.9 y -113.8 ppm para unidades de sílice (SiO_2) en **SASC-4**, en el caso de **SASC-5** el pico asignado a este mineral se encuentra en -111.9 ppm, de acuerdo a lo observado en rayos X-polvos.

Tabla 11. - Desplazamientos químicos (ppm) para ²⁹Si con diferentes ambientes químicos y cristalográficos.

| Muestra | Q⁴(nAl) (ppm) cuarzo | Q⁴(nAl) (ppm) cristobalita | Q³(nAl) (ppm) montmorillonita | Si-OH (ppm) | Si(nAl) (ppm) feldespatos |
|------------------------|---|---|--|------------------------------|--|
| Arcilla natural | | -113.7 (0Al) | -96.6 | | |
| SASC | -133.3 | -108.7 (0Al) | -94.3 | | |
| SASC-1 | -109.1 (0Al) | -107.6 (1Al) | -93.3 (0Al) -86.6 (1Al) | -101.8 | |
| SASC-2 | -113.5 (0Al) | -110.2 (0Al) | -96.4 (0Al) -95.3 (0Al) | | |
| SASC-3 | -113.2 (0Al) | -108.9 (0Al) | -94.9 (0Al) | -101.1 (ó Si(1Al)) | |
| SASC-4 | | | -97.0 (0Al) | -109.7 -104.8 | -107.0 (1Al) |
| SASC-5 | | | -95.2 (0Al) | | -97.3 (2Al) |
| SASC-6 | -114.6 (0Al) | -110.7 (0Al) | -99.3 (0Al) -96.3 (0Al) | | |
| SASC-7 | -119.9 (0Al) | -115.4 (0Al) | -98.4 (0Al) | -108.3 -105.4 | |
| SASC-8 | -113.3 (0Al) | -107.4 (1Al) | -99.0 (0Al) -92.7 (1Al) | -110.5 -99.0 | |
| SASC-9 | -111.7 (0Al) | -109.6 (0Al) | -93.3 (0Al) | -107.6 | |
| SASC-10 | -111.3 (0Al) | -108.2 (0Al) | | | |
| SASC-75 | -111.7 (0Al) | -107.6 (1Al) | -93.8 (0Al) | -100.2 | |
| SASC-Me | -112.9 (0Al) | -110.6 (0Al) -103.4(1Al) | -98.6 (0Al) -94.4 (0Al) -92.6 (1Al) | -107.7 -105.1 -100.725 | |
| SASC-H | -118.1(0Al) -112.9 (0Al) | -114.6 (0Al) -111.4 (0Al) | -98.2 (0Al) | -107.9 -104.9 | |

Los átomos de silicio de feldespatos con uno y dos átomos de aluminio como segundo átomo vecino se encuentran en -107 en **SASC-4** y -97.3 ppm para **SASC-5**. En ambos casos se detecta un pequeño porcentaje de silicio para un mineral montmorillonítico, reportado como trazas de este material en rayos X, en RMN los desplazamientos asignados están entre -97 y -95.2 ppm.

El tercer caso donde se observa la destrucción de la estructura montmorillonítica es **SASC-10** muestra que a pesar de la ausencia de este mineral contiene cantidades considerables de cuarzo y cristobalita. En -111.3 ppm aparece el cuarzo y en -108.2 ppm una señal asignada a cristobalita, esta última puede ser asignada también a un grupo Si-OH.

En todas las muestras encontramos varias señales correspondientes a ^{29}Si de un mismo mineral con diferente desplazamiento químico, comprobando que el ambiente estructural también influye en el desplazamiento observado en RMN para este núcleo.

3.3.2.2- RMN-MAS para ^{27}Al

El segundo núcleo más estudiado en RMN-sólidos es ^{27}Al con abundancia relativa del 100%, con número de spin $5/2$, el primer problema que se presenta es que pertenece a los núcleos cuadrupolares, el acoplamiento entre su momento cuadrupolar (q) y el gradiente de campo eléctrico (EFG), llamada constante de acoplamiento cuadrupolar (QCC), es fuertemente influenciada por cualquier modificación de la simetría de los átomos de oxígeno ligados alrededor del núcleo.

Por otro lado, el desplazamiento isotrópico (δ) provee información sobre la distribución electrónica de los núcleos.

Contrario a la RMN-sólidos para ^{29}Si que nos provee datos tan importantes como ambiente químico, distribución en la red cristalina e incluso la relación Si/Al en un mineral, al realizar estos experimentos para ^{27}Al nos encontramos que la información más relevante en un espectro normal es el grado de coordinación del ^{27}Al y con la deconvolución conseguimos asignar adecuadamente el tipo de

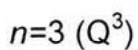
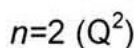
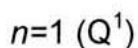
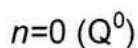
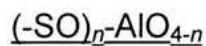
aluminio presente, la mayor de las veces los datos obtenidos en estos experimentos no permite relacionarla directamente con la obtenida para ^{29}Si .

Las especies químicas que comúnmente se encuentran en los aluminosilicatos son: Al^{IV} , Al^{VI} , con geometría tetraédrica y octaédrica respectivamente, sin embargo encontramos que es factible encontrar Al^{V} y Al^{III} , este ultimo número de coordinación no ha sido experimentalmente asignado, a pesar de que estudios teóricos afirman su existencia.

De acuerdo a la literatura existente, el aluminio tetraédrico (Al^{IV}) se encuentra en el intervalo de 50-80 ppm, dependiendo de su grado de polimerización. El aluminio octaédrico (Al^{VI}) se encuentra comúnmente entre -10 a +20 ppm. El Al^{V} o pentacoordinado aparece alrededor de +30 a +40 ppm.

Finalmente, la especie tricoordinada (Al^{III}) poco frecuente pero factible de ser observada principalmente como dímero o heteroaducto se ubica entre +90 a +100 ppm, intervalo en el cual podemos encontrar especies aniónicas con geometría tetraédrica de la forma $[\text{Al}(\text{O})_4]^-$.^{63,65-69}

El grado de polimerización para la especie tetracoordinada de aluminio se basa en lo siguiente:



Cuando disminuye el grado de polimerización los desplazamientos son hacia campos mas bajos, es decir hacia las 80 ppm. Cuando se detectan dos núcleos de esta geometría con el mismo grado de polimerización el desplazamiento químico incrementa (a campo mas alto), principalmente por dos factores: la disminución de la relación $\text{Si}/\text{Si}+\text{Al}^{\text{IV}}$, y la desprotección de los núcleos en los aluminosilicatos laminares contrario al ambiente fuertemente protegido en los minerales tipo framework.

En el caso de la geometría octaédrica, cuando aumenta la polimerización el núcleo de aluminio se desplaza hacia valores mas negativos incluso arriba de -20 ppm.

Las especies químicas de aluminio que encontramos en este trabajo están Al^{IV} y Al^{VI} frecuentes en los minerales arcillosos, sin embargo encontramos muestras que también presentan señales que proponemos para Al^V en 47.8 ppm (**arcilla natural**) y **SASC-3** en 47.4 ppm, por el valor tan cercano a 50 ppm podría considerarse como Al^{IV} , también es de considerar la señal en 27.4 ppm que presenta **SASC-2** caso en el que se considera la hipótesis anterior, solo que en este caso se trata de discernir si es Al^{VI} o se trata de la especie pentacoordinada.

Un pico excepcional, en todas las muestras, que aparece en el intervalo de 92-100 ppm, el cual se puede proponer como Al^{III} o $[AlO_4]^-$ de acuerdo a lo revisado en la literatura (Tabla 12).

Como se observa en los desplazamientos confinados en la tabla 12, **SASC** es la única muestra que no presenta aluminio tetracoordinado, se propone que al depositar el ácido en la arcilla este provoca un rearrreglo en la estructura laminar de la misma haciendo que el Al^{IV} incremente su numero de coordinación pasando a Al^{VI} , y al utilizar la arcilla superácida como promotora en la reacción de condensación de los sustratos carbonílicos para obtener las sales de pirilio correspondientes se provoque un nuevo arreglo en la estructura laminar y el aluminio vuelve a su estado original de coordinación tetraédrico.

Por lo tanto se puede intuir que el aluminio tetraédrico proviene de la estructura montmorillonítica, que en sus capas tetraédricas existan unidades tanto de SiO_4 como de AlO_4 , y no de la cristobalita.

Tabla 12.- Diferencia en el desplazamiento químico (ppm) para ^{27}Al , con diferente numero de coordinación.

| Muestra | Al^{IV} (ppm) | Al^{VI} (ppm) | Al^{III} ó $[\text{Al}(\text{O})_4]^-$ (ppm) |
|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|--|
| Arcilla natural | 61.5 | -9.7 | 100.8 |
| SASC | - | -5.3 -4.7 | 98.7 |
| SASC-1 | 53.4 | -23.6 -11.9 -2.5 | 99.4 |
| SASC-2 | 52.1 | -22.9 -6.8 | 97.1 |
| SASC-3 | - | -11.9 -5.7 -1.2 | 98.2 92.3 |
| SASC-4 | 50.1 | -18.9 -6.2 | 94.9 |
| SASC-5 | 52.3 | -21.9 -8.0 | 95.4 |
| SASC-6 | 52.1 | -19.5 -5.9 | 96.9 |
| SASC-7 | 49.9 | -18.8 -8.4 -3.9 | 94.6 |
| SASC-8 | 51.8 | -5.4 | 92.7 |
| SASC-9 | 54.0 | -20.0 -9.4 -2.9 | 98.7 |
| SASC-10 | 58.5 | -10.7 -1.3 | 99.0 |
| SASC-75 | 51.8 | -16.8 -5.7 | 98.3 92.4 |

Tabla 12 continua.....

| | | | |
|----------------|------|-------|------|
| SASC-Me | 51.8 | -24.1 | 98.7 |
| | | -14.9 | 93.3 |
| | | -5.7 | |
| SASC-H | 54.3 | -18.5 | 95.6 |
| | | -8.0 | 89.2 |
| | | -4.3 | |

3.3.3.- Análisis por espectrofotometría de absorción infrarroja

La espectroscopia infrarroja permitió determinar los cambios estructurales de la arcilla a través de las modificaciones en las vibraciones Si-O; Al^{IV}-O, que van a variar dependiendo de la molécula orgánica adsorbida, en la literatura se reporta que los cambios en los ocho picos de absorción para las vibraciones Si-O son indicativo de cambios en los ángulos O-Si-O y en longitudes de enlace Si-O, por consecuencia existen cambios en la estructura cristalina de la montmorillonita.⁷⁰⁻⁷⁷

Entre las bandas características de la montmorillonita utilizada se encuentran las vibraciones asignadas al enlace Al-OH en 3626 cm⁻¹, el agua interlamina absorbe en 1636 cm⁻¹. Respecto a las bandas originadas por las vibraciones Si-O asignamos en 1029 cm⁻¹ la señal para cristobalita, como es sabido son vibraciones de mayor energía que las observadas para la montmorillonita, esta última se desplazó en 916.2 cm⁻¹. Otra banda que reafirma la presencia de Al^{IV} en el mineral estudiado se ubica en 844 cm⁻¹ (Al^{IV}-O).

También observamos una banda en 622 cm⁻¹ para un átomo con geometría octaédrica de acuerdo con los datos analizados en RMN-²⁷Al y rayos X-polvos, se concluye que se trata de Al^{VI} en su forma AlO₆. Las vibraciones para Si-O-Si y Si-O-Al de la estructura montmorillonítica se localizan en 520 y 464 cm⁻¹ variando de 1-4 cm⁻¹ en las muestras doblemente modificadas.

Las primeras modificaciones a la estructura laminar de la arcilla y contenido del mineral estudiado se llevo a cabo mediante el deposito del ácido trifluorometansulfónico, como indicamos anteriormente el cambio mas notable es la presencia de cuarzo en la muestra cuya frecuencia de absorción en el infrarrojo es en 1172.5 cm^{-1} , banda ausente en el espectro de la arcilla natural, por otra parte la absorción correspondiente a la elongación Si-O de la cristobalita se desplaza a 1036.2 cm^{-1} (1028.9 cm^{-1} en la mont.).

La presencia de las bandas para los enlaces C-F (1254 cm^{-1}); SO_3^- (1172 cm^{-1}) y C-S (647 cm^{-1}) confirman la presencia del ácido en la estructura arcillosa.

Las absorciones observadas en la **Arcilla natural** para la estructura laminar sufren modificaciones en **SASC** de $\pm 1-20 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 11).

Después de promover la síntesis de las sales de pirilio se observa las bandas correspondientes a dobles enlaces C=C en el intervalo $3400-2925 \text{ cm}^{-1}$, reforzadas por señales ≈ 1700 , ≈ 1600 y $\approx 800 \text{ cm}^{-1}$ para sistemas aromáticos 1,4-di sustituidos. Alrededor de 840 cm^{-1} y 764 cm^{-1} , la transmitancia de los enlaces C-O-C para el anillo de pirilio. En **SASC-5** asignamos señales para sistemas aromáticos 1,2,4-tri sustituido (1629 cm^{-1}), las bandas mas sobresalientes concuerdan con elongaciones SO_3^- , C-Br y para trazas de los minerales identificados en rayos-X. Los sistemas aromáticos 1,3-di sustituidos y 1,2-di sustituidos se ubican en $1635-1095 \text{ cm}^{-1}$ y $1618-1094 \text{ cm}^{-1}$ en **SASC-7** y **SASC-8** respectivamente.

Los sustituyentes en los anillos bencénicos también son observados en cada caso, por ejemplo **SASC-4** presenta las bandas típicas para un grupo $-\text{NO}_2$ en 1513 ; 1391 y 1347 cm^{-1} (Figura 12).

De acuerdo con Yan y cols.,⁷⁷ las especies positivas de gran tamaño y elevada concentración que son adsorbidas por una arcilla impiden y/o reducen la capacidad de expansión (swelling) en una arcilla, por el desplazamiento del agua presente en la interlamina, además de cambiar la medida del parámetro de red, haciendo este mas grande o mas pequeño.

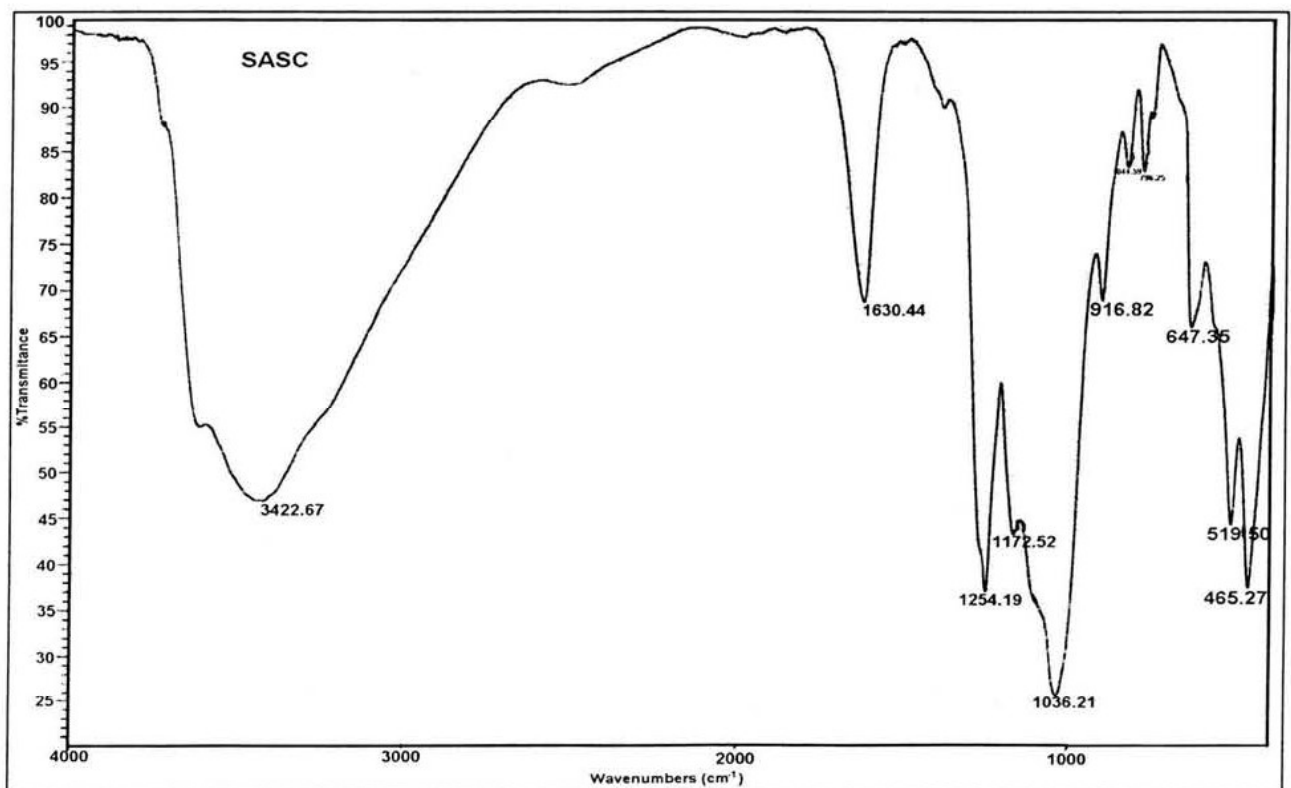
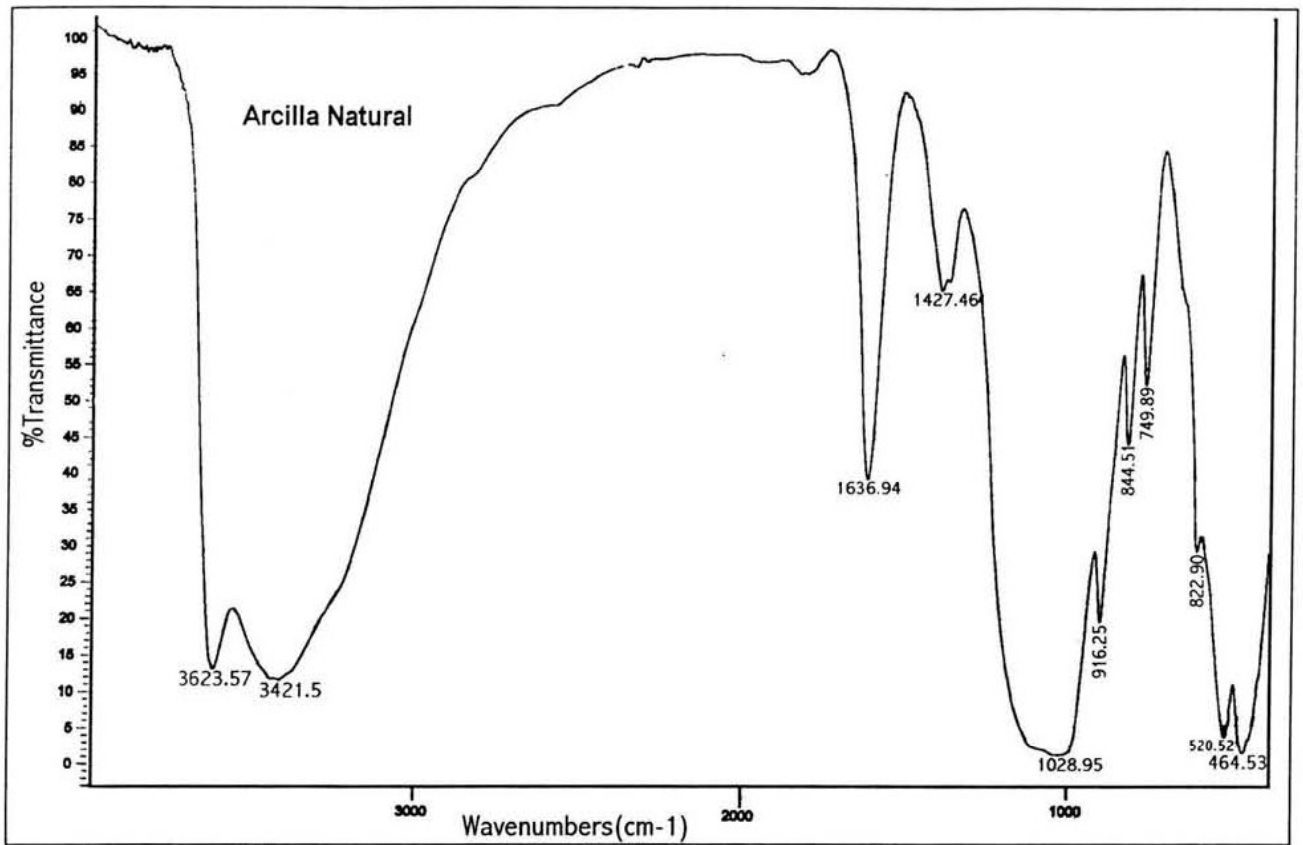


Figura 11.- Espectro de IR, para la arcilla natural y SASC

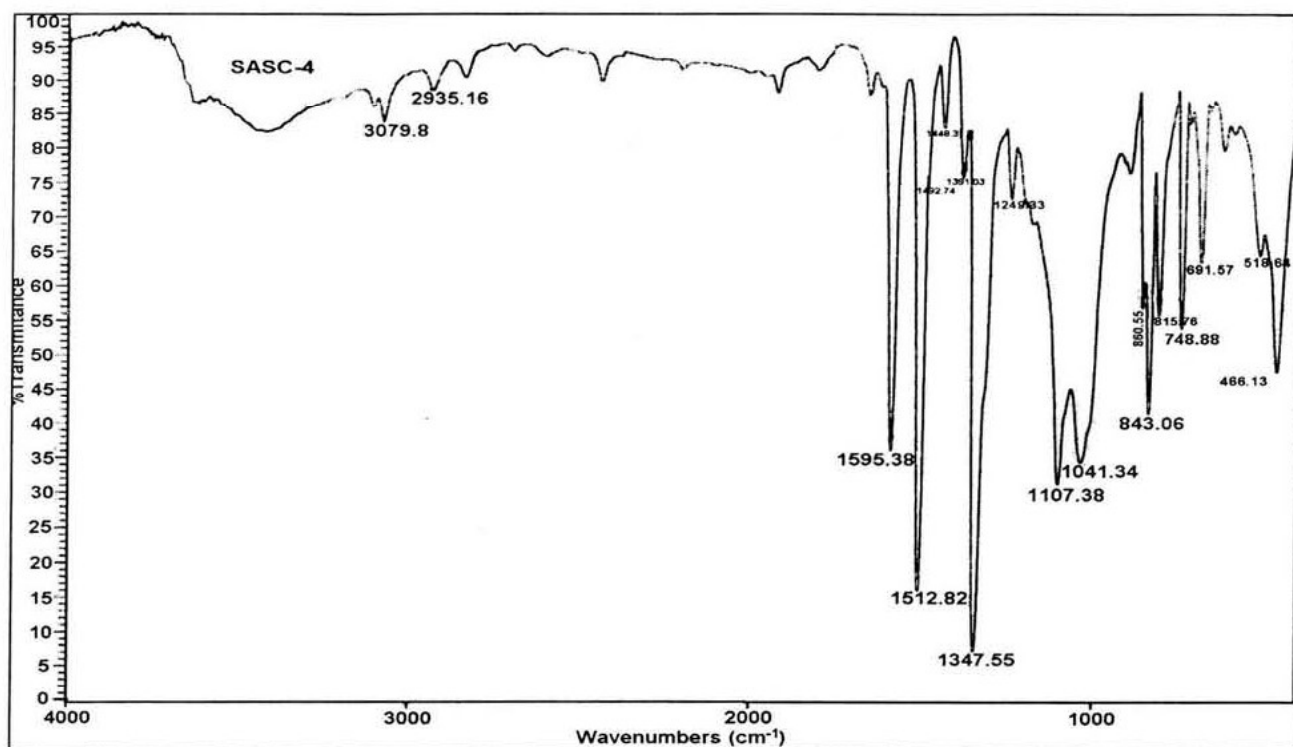


Figura 12.- Espectro de IR para SASC-4.

La posición e intensidad de la banda correspondiente al agua interlamina nos corrobora los datos a cerca del espacio interlamina obtenidos por rayos X-polvos, en donde encontramos que en todos los casos este parámetro disminuye, hecho que atribuimos a un desplazamiento del agua por las especies catiónicas (sales de pirilio) que adsorbe la arcilla, como consecuencia en los espectros de infrarrojo encontramos que la banda para el agua interlamina es menos intensa, se desplaza a regiones de menor energía alrededor de $1-8\text{ cm}^{-1}$, y en otros casos esta banda no aparece.

3.3.4.- Análisis por resonancia paramagnética electrónica (RPE).

Las especies paramagnéticas detectadas por RPE son principalmente Fe^{3+} , Mn^{2+} y radicales libres.

La primera señal identificada en las muestras de arcilla es para Fe^{3+} de alto spin (5/2) centrada en $g \approx 4.36$ con geometría tetraédrica, una impureza que normalmente sustituye a Si y/o Al en los sitios estructurales de una red cristalina.

El catión Mn^{2+} es otro metal detectable por RPE dando una señal múltiple (6) o una banda ancha que se puede deformar observándose solo una panza en el espectro, la forma de la señal depende en gran medida de la concentración de iones Mn^{2+} , los sitios donde se ubican y del grado de hidratación de la muestra. A bajas concentraciones de Mn^{2+} se pueden observar las cinco señales con sus acoplamientos hiperfinos (5 señales divididas en 6 cada una), sin embargo si el mineral está muy hidratado se pierde la señal.

La presencia de otras especies paramagnéticas como son radicales orgánicos que resuenan en valores de $g \approx 2.00$ pueden sobreponer sus señales a la de Mn^{2+} haciendo que esta no se identifique.⁷⁸⁻⁸³

Para la arcilla natural se observa una señal pequeña en $g = 1.9955$ asignada a Mn^{2+} , cuando ha sido modificada por el $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, observamos una señal múltiple (6), acoplamiento hiperfino de la señal central del acoplamiento fino, centrada en 2.0027 y $\Delta_{p-p} = 488$ G, después de las reacciones promovidas se identifica una señal para Mn^{2+} tan solo en una muestra, **SASC-5**, con un valor de $g = 1.9990$.

Las señales para radicales libres se observaron en los compuestos **1c**, **2c** y **5c** en valores de $g = 2.0643$; 2.0042 ; y 2.0026 , respectivamente. El valor g para un electrón desapareado es de 2.0023 el cual se verá afectado por la electronegatividad de los átomos vecinos, tipo de radical (σ o π) y la interacción con metales.

Especulamos que el valor tan elevado para el compuesto **1c** es debido a contaminantes en la muestra.

Retornando a las muestras de **SASC** doblemente modificadas observamos que independientemente de que se conserve o no la estructura laminar de la arcilla se observa una señal para radical libre.

Tomando como referencia el valor de $g = 2.0031$ de la muestra **SASC-H**, la cual contiene la sal de pirilio sin sustituyentes, proponemos lo siguiente: la

presencia de sales de pirilio con grupos electrodonadores en posición 4 de los anillos aromáticos disminuyen el valor de g para el radical libre presente en la arcilla, excepto cuando el grupo electrodonador se encuentra en posición 2 como es el caso de **SASC-8** cuyo valor de $g = 2.0054$ (Tabla 13).

Tabla 13.- Especies identificadas en RPE

| Muestra | Fe ³⁺ (g) | Mn ²⁺ (g) | Radical Libre (g) |
|----------------------|----------------------|----------------------|-------------------|
| Arcilla natural | 4.3619 | 1.9955 | - |
| SASC | 4.3461 | 2.0027 | - |
| SASC-1 | 4.1332 | - | 2.0014 |
| SASC-2 | 4.3560 | - | 2.0013 |
| SASC-3 | 4.3512 | - | 1.9996 |
| SASC-4 | 4.3487 | - | 2.0022 |
| SASC-5 | 4.3557 | 1.9990 | 2.0074 |
| SASC-6 | 4.3602 | - | 2.0019 |
| SASC-7 | 4.2367 | - | - |
| SASC-8 | 4.3440 | - | 2.0054 |
| SASC-9 | 4.3982 | - | 2.0028 |
| SASC-10 _p | 4.3982 | - | 2.0041 |
| SASC-10 _c | 4.2118 | - | 2.0041 |
| SASC-75 | 4.3346 | - | 2.0024 |
| SASC-H | 4.3104 | - | 2.0031 |
| SASC-Me | 4.3609 | - | 1.9938 |

Cuando se trabaja con sustituyentes electroattractores las muestras de arcilla presentan también una señal identificada para un radical libre, sin embargo en este caso no existe un patrón de comportamiento definido para el efecto ocasionado en el valor de g , es importante recalcar que la muestra que presenta el valor mas alto de g es **SASC-5**, en la cual se empleo como sustrato la cetona con sustitución 2,4-di bromo.

Con base en esto atribuimos el incremento al valor de g a la sustitución de la posición 2 del anillo aromático sin importar el tipo de sustituyente presente.

Cuando el valor de g disminuye por debajo de 2.0023 y se tiene la certeza de la existencia de un radical libre en una arcilla, se dice que este se encuentra interaccionando fuertemente con algún metal presente en el mineral como es el caso de **SASC-3** y **SASC-Me**.

Por los datos experimentales que indican que los compuestos aislados **1c**, **2c** y **5c** son radicales libres en estado basal se procedió a realizar los respectivos cálculos teóricos para corroborar la existencia del estado triplete en las moléculas.

3.3.5.- SASC-4 y SASC-75.

Para correlacionar los datos obtenidos en las diferentes espectroscopias analizamos particularmente las muestras SASC-75 y SASC-4, confinamos los resultados en la tabla 14.

Para determinar el efecto que el sustrato utilizado tiene en SASC, utilizamos 4-metoxiacetofenona (500 mg), tolueno anhidro como disolvente y 100 mg de SASC, después de 10 hs la reacción se filtro al vacío, la arcilla recuperada se coloco en la estufa a 100°C por tres días, enfriándose en un desecador, finalmente se pulverizo obteniendo así la muestra SASC-75 con una coloración naranja.

El primer punto a resaltar es que a través de la difracción de rayos-X observamos que SASC-75 conserva la estructura laminar de la arcilla siendo la montmorillonita el componente principal de la muestra, además de cuarzo, y cristobalita, el espacio interlaminar disminuye de 16.2 a 15.7 Å indicativo de un reacomodo de las laminas, a través de RMN observamos datos por demás interesantes que podemos correlacionar en este apartado; en la arcilla natural detectamos Al^{IV} , Al^{VI} (y otras especies), en SASC solamente Al^{VI} y para SASC-75 aparece nuevamente Al^{IV} , como se menciono con anterioridad es factible considerar un rearrreglo estructural en el seno de la reacción. Los componentes

principales se confirmaron en RMN de ^{29}Si donde los desplazamientos observados indican la presencia de este núcleo en ambientes tipo framework (cristobalita y cuarzo) y en silicatos laminares (montmorillonita) además de grupos Si-OH, silanol, estos grupos -OH terminales son observables en IR siendo atribuibles también a especies $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-OH}$, seguimos observando las bandas para enlaces C-F, SO_3^- , H_2O y nuevas bandas para C-O-C del anillo de pirilio, vibraciones para C_{sp}^2 de anillos aromáticos con patrones de sustitución 1,4. La banda correspondiente al agua interlaminar presenta cambios tanto en la posición como en la intensidad confirmando la absorción de la sal de pirilio **2c** en la estructura de la arcilla.

Finalmente las especies paramagnéticas detectadas son Fe^{3+} y Mn^{2+} para SASC antes de la reacción esta última especie (Mn^{2+}) no se observa en SASC-75, sin embargo aparece la señal para un radical orgánico en $g = 2.0024$, misma que presenta el compuesto **2c** en $g = 2.0042$, dato que nos indica la presencia del compuesto orgánico en la estructura laminar.

La muestra SASC-4, color crema, se obtiene después de filtrar la reacción de la 4-nitroacetofenona con SASC en las condiciones antes mencionadas.

El material se observa cristalino a diferencia de SASC que se presenta como un polvo. El análisis por difracción de rayos-X nos muestra que la estructura laminar de la montmorillonita ha sido destruida quedando solo trazas de este mineral, los componentes cristalinos identificados de SASC-4 son en su mayoría polimorfos de sílice y feldespatos. En RMN- ^{27}Al observamos nuevamente las especies tetra y octaédricas, en el caso de ^{29}Si observamos la señal para este núcleo con un átomo de Al vecino en su segunda esfera de coordinación asignada a los feldespatos, como observamos en la figura 12 y tabla 14 el espectro de IR presenta bandas para grupos funcionales característicos de la molécula orgánica esperada; NO_2 , C-O-C, C_{sp}^2 , C-S, C-F, y bandas para las vibraciones Si-O-Si, $\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O}$, y Al^{VI} o Fe^{2+} , todas bandas muy intensas y finas.

En el espectro de RPE se observa nuevamente la señal para Fe^{3+} , sin embargo la señal en $g = 2.0022$ por posición y amplitud $\Delta_{\text{p-p}} = 5.55 \text{ G}$ la identifica como un radical libre presente en la muestra.

Siendo que los compuestos aislados también exhiben la señal para un radical libre en RPE aunado a los resultados analizados para las muestras de SASC después de promover las reacciones de condensación, proponemos que los mismos están intercalados y/ú ocluidos en la estructura de la arcilla sin interactuar con los componentes de la misma.

Tabla 14.- SASC-4 y SASC-75

| Muestra | XRD | RMN ²⁷ Al | RMN ²⁹ Si | IR | RPE |
|------------------------|--|---|--|---|-------------------------------------|
| Arcilla natural | mont.; crist. | AlO ₄ ⁻ ; Al ^{IV} ; Al ^{VI} | Si (0Al) crist. Q ³ (0Al) mont. | crist.; mont.; H ₂ O; Al ^{VI} o Fe ²⁺ ; OH | Fe ³⁺ ; Mn ²⁺ |
| SASC | mont.; crist.; cuarzo | AlO ₄ ⁻ ; Al ^{VI} | Si (0Al) crist. Si (0Al) cuarzo Q ³ (0Al) mont. | mont.; crist.; cuarzo; C-F; SO ₃ ⁻ ; H ₂ O; Al ^{VI} o Fe ²⁺ ; OH | Fe ³⁺ ; Mn ²⁺ |
| SASC-4 | mont.; keatita; feldespatos | AlO ₄ ⁻ ; Al ^{IV} ; Al ^{VI} | Si (0Al) silice Si-OH Si (1Al) feldespatos Q ³ (0Al) mont | Si-O-Si; C-O-C; NO ₂ ; Al ^{IV} -O; C-S; Si-O-Al; SO ₃ ⁻ ; ar- 1,4; H ₂ O; Al ^{VI} o Fe ²⁺ ; OH | Fe ³⁺ ; R.L |
| SASC-75 | mont.; crist.; cuarzo; feldespatos | AlO ₄ ⁻ ; Al ^{IV} ; Al ^{VI} | Si (0Al) crist. Si (0Al) cuarzo Q ³ (0Al) mont. Si-OH | mont.; crist.; cuarzo; C-F; SO ₃ ⁻ ; H ₂ O; Al ^{VI} o Fe ²⁺ ; ar-1,4; C-O-C C _{sp} ² ; OH | Fe ³⁺ ; R.L |

4.- CONCLUSIONES

1. En el presente trabajo reportamos por primera ocasión, el uso de la arcilla superácida, identificada como una montmorillonita, como catalizador en la síntesis de sales de pirilio a partir de cetonas aromáticas.
2. Comprobamos la actividad de la arcilla superácida sulfónica como promotor de reacciones aldólicas, en cinco sustratos diferentes y como productos de reacción se identificaron; β -metil chalconas (20-40%), 1,3,5-trifenil bencenos (40-50%) y las sales de pirilio (10-50%).
3. Se aislaron cuatro sales de pirilio a partir de las acetofenonas sustituidas: Trifluorometansulfonato de 2,4,6-*tris* (4-metoxi)-fenil-pirilio (150 mg), color naranja fluorescente con luz visible, Trifluorometansulfonato de 2,4,6-*tris* (4-fenil)-fenil-pirilio (210 mg), color vino; Trifluorometansulfonato de 2,4,6-trifenil pirilio (20 mg), color verde; Trifluorometansulfonato de 2,4,6-*tris* (3-metil)-fenil-pirilio (18 mg), color verde.
4. Determinamos la estructura de la sal Trifluorometansulfonato de 2,4,6-*tris* (4-fenil)-fenil-pirilio, compuesto que no ha sido reportado en la literatura.
5. De acuerdo a los resultados obtenidos en la difracción de rayos X-polvos el espacio interlaminar de la arcilla superácida disminuye después de reaccionar con las cetonas aromáticas con sustituyentes electrodonadores para obtener las correspondientes sales de pirilio. Sin embargo cuando la arcilla reacciona con sustratos que poseen sustituyentes electroattractores la estructura laminar de esta se destruye.
6. El incremento en los porcentajes de área cristalina, cuarzo y cristobalita así como los cambios de la estructura montmorillonítica de las muestras de la arcilla superácida, doblemente modificadas, se explica mediante un fenómeno de disolución-reprecipitación el cual ocasiona una reconstrucción de la estructura cristalina vía una reacción química ordinaria, la condensación aldólica.
7. Los minerales principales identificados por difracción de rayos X en RMN- ^{29}Si , exhiben un desplazamiento químico para este núcleo, de campo

- alto a campo bajo, en el siguiente orden: cuarzo > cristobalita > montmorillonita.
8. Se identificaron señales para ^{29}Si en su forma Si-OH, presentes en la estructura de la montmorillonita.
 9. Se identificaron tres especies de ^{27}Al : Al^{IV} , Al^{VI} [AlO_4], esta última se observa en el mismo intervalo que el Al^{III} , de acuerdo a la literatura consultada para el análisis en suspensión de minerales arcillosos por resonancia de sólidos.
 10. Proponemos la especie [AlO_4] para la señal de ^{27}Al centrada en el intervalo 92-100 ppm, sin embargo no se descarta la posibilidad de que sea Al^{III} la especie presente, se recalca que no existe evidencia experimental para esta propuesta como lo indica Fripiat⁵⁷ y Kawakami,⁵⁶
 11. Por IR confirmamos la presencia de cuarzo, cristobalita y montmorillonita, además de las bandas para compuestos orgánicos.
 12. La disminución en la intensidad y desplazamiento en IR de la banda correspondiente al H_2O interlamilar indica el desplazamiento de esta por las especies catiónicas absorbidas (sales de pirilio).
 13. Correlacionando los resultados en resonancia magnética nuclear de ^{29}Si , donde observamos señales para dicho núcleo sin átomos de Al vecinos, y resonancia paramagnética electrónica proponemos que el Fe^{3+} tetraédrico, identificado por RPE, sustituye a los átomos de ^{29}Si y ^{27}Al en la estructura montmorillonítica.
 14. Dado que los compuestos aislados también exhiben la señal para un radical libre en RPE aunado a los resultados analizados para las muestras de SASC después de promover las reacciones de condensación, proponemos que los mismos están intercalados y/u ocluidos en la estructura de la arcilla sin interactuar con los componentes de la misma
 15. Tomando como referencia el valor de $g = 2.0031$ de la muestra SASC-H, la cual contiene la sal de pirilio sin sustituyentes, proponemos lo siguiente: la presencia de sales de pirilio con grupos electrodonadores en posición 4' de los anillos aromáticos disminuyen el valor de g para el radical libre

presente en la arcilla, excepto cuando el grupo electrodonador se encuentra en posición 2' como es el caso de SASC-8 cuyo valor $g = 2.0054$. Cuando se trabaja con sustratos con sustituyentes electroattractores no existe un patrón de comportamiento definido para el efecto ocasionado en el valor g , es importante recalcar que la muestra que presenta el valor mas alto de g es SASC-5, en la cual se empleo como sustrato la cetona con sustitución 2,4-di bromo.

Basándose en estos resultados atribuimos el incremento al valor g a la sustitución de la posición 2' del anillo aromático sin importar el tipo de sustituyente presente.

5.- REFERENCIAS

1. Putnis, A. *Introduction to Mineral Sciences*; Cambridge University Press, **1992**.
2. Salmón, M.; Pérez, L.M.; López, C.; Hernández, E.; Domínguez, J.M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, 122, 169.
3. Setton, R. *Chemical Reaction in Organic and Inorganic Constrained System*; Reidel: Dordrecht, **1986**.
4. Laszlo, P. *Preparative Chemistry using Supported Reagents*; Academic: San Diego, CA, **1987**.
5. Clark, J.H. *Catalysis of Organic Reactions by supported Inorganic Reagents*; VCH: New York, **1994**.
6. Izumi, Y.; Urabe, K.; Onaka, M. *Zeolite, Clay and Heteropolyacids in Organic Reactions*; VCH: New York, **1992**.
7. Nikalze, M.D.; Phukan, P.; Sudalai, A. *Org. Prep. Proced. Int.* **2000**, 32, 1.
8. Pinnavia, T.J. *Science.* **1983**, 220, 4595.
9. Laszlo, P. *Science.* **1987**, 235, 1473.
10. Costanzo, P.M. *Clays and Clay Minerals.* **2001**, 45, 5, 372.
11. Bautista, L. *Tesis Licenciatura*; UABJO, **1999**.
12. Ballantine, J.A.; Purnell, J.H.; Thomas, J.M. *Clay Miner.* **1983**, 18, 347.
13. Sohon, J.R.; Park, M.Y. *Appl. Catal. A.* **1993**, 101, 129.
14. Cabrera, A.; Peón, J.; Velasco, L.; Miranda, R.; Salmón, A.; Salmón, M. *J. Mol. Catal.* **1995**, 104, L5.
15. Billina, A.; Adams, J.M.; Graham, S.H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 1003.
16. Brown, G.; Brindley, G.W. *Crystal Structures of Clay Mineral and their X-ray Identification*; Mineralogical Society: London, **1980**.
17. Velde, B. *Introduction to Clay Minerals*; Chapman & Hall: London, **1992**.
18. Thomas, J.M. *In Intercalation Chemistry*; Whittingham M.S. Nacubson A.J., Eds: Academic: London, **1982**, 55.
19. Grim, E.R. *Clay Mineralogy*; McGraw Hill Com., **1953**.
20. Chitnis, R.S.; Sharma, M.M. *Reactive and Functional Polymers.* **1997**, 32, 93.

21. Balaban, A.T.; Schroth, W.; Fischer, G. *Advances in Heterocyclic Chemistry*; New York Academic Press, **1982**.
22. Dandliker, W.; Devlin, R.; Arrhenius, P.; Hsu, M. *PCT Int. Appl. W09641*, 114, (Chem. Abst. **1997**, 126, 145372c).
23. Elderfield, R.C.; Piao King, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 5437.
24. Dovey, W.C.; Robinson, R. *J. Chem. Soc.* **1935**, 1389.
25. Lombard, R.; Stephan, J.P. *Bull. Soc. Chem. France.* **1958**, 1458.
26. Balaban, A.T.; Nenitzescu, C.D.; *J. Chem. Soc.* **1961**, 3553.
27. Chen, J-G.; Huang D-Y.; Li, Y. *Dyes and Pigments.* **2000**, 46, 9396.
28. Huang, S.A.X.; Chuang, K.C.; Cheng, S.Z.D.; Harris, F.W. *Polymer.* **2000**, 41, 5001.
29. Katritzky, A.R.; Thind, S.S. *J. Chem. Soc. Perkin I.* **1980**, 1895.
30. Fakis, M.; Polyzos, J.; Mikroyannidis, J. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 323, 111.
31. Bak, T.; Rasala, D.; Gawinwcki. *Org. Prep. Proc. Int.* **1994**, 26, 101.
32. Uncuta, C.; Căproiu, M.T.; Balaban, A. *Tetrahedron.* **1998**, 54, 9747.
33. Wizinger, R.; Losinger, S.; Ulrich, P. *Helv. Chim. Acta.* **1952**, 2, 39, 5.
34. Dilthey, W. *J. Pr. Chem.* **1916**, 94, 53.
35. Le Fèvre, R.J.W.; Pearson, J. *J. Chem. Soc.* **1961**, 3573.
36. Praill, P.F.G.; Whitear, A.L. *J. Chem. Soc.* **1961**, 3573.
37. Manoj, N.; Gopidas, K.R. *J. Photochem. & Photobiol. A: Chem.* **1999**, 127, 31.
38. Manoj, N.; Gopidas, K.R. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 267, 567.
39. Manoj, N.; Ajit-Kumar, R.; Gopidas, K.R. *J. Photochem. & Photobiol.* **1997**, 109, 109.
40. Kawata, H.; Niizuma, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 2279.
41. Wintgens, V.; Pouliquen, J.; Koswsanyi, J.; Heintz, V. *New. J. Chem.* **1986**, 10, 345.
42. Niizuma, S.; Sato, N.; Kawata, H.; Suzuki, Y.; Toda, T.; Kokubum, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, 58, 2600.
43. Smeilmeier, A.; Kopinsky, B.; Kaise,r W. *Appl. Phys.* **1980**, 22, 355.
44. Tripathi, S.; Wintgens, V.; Valat, P.; Toscano, V.; Kossanyi, J.; Bos, F. *J. Lumin.* **1987**, 22, 149.

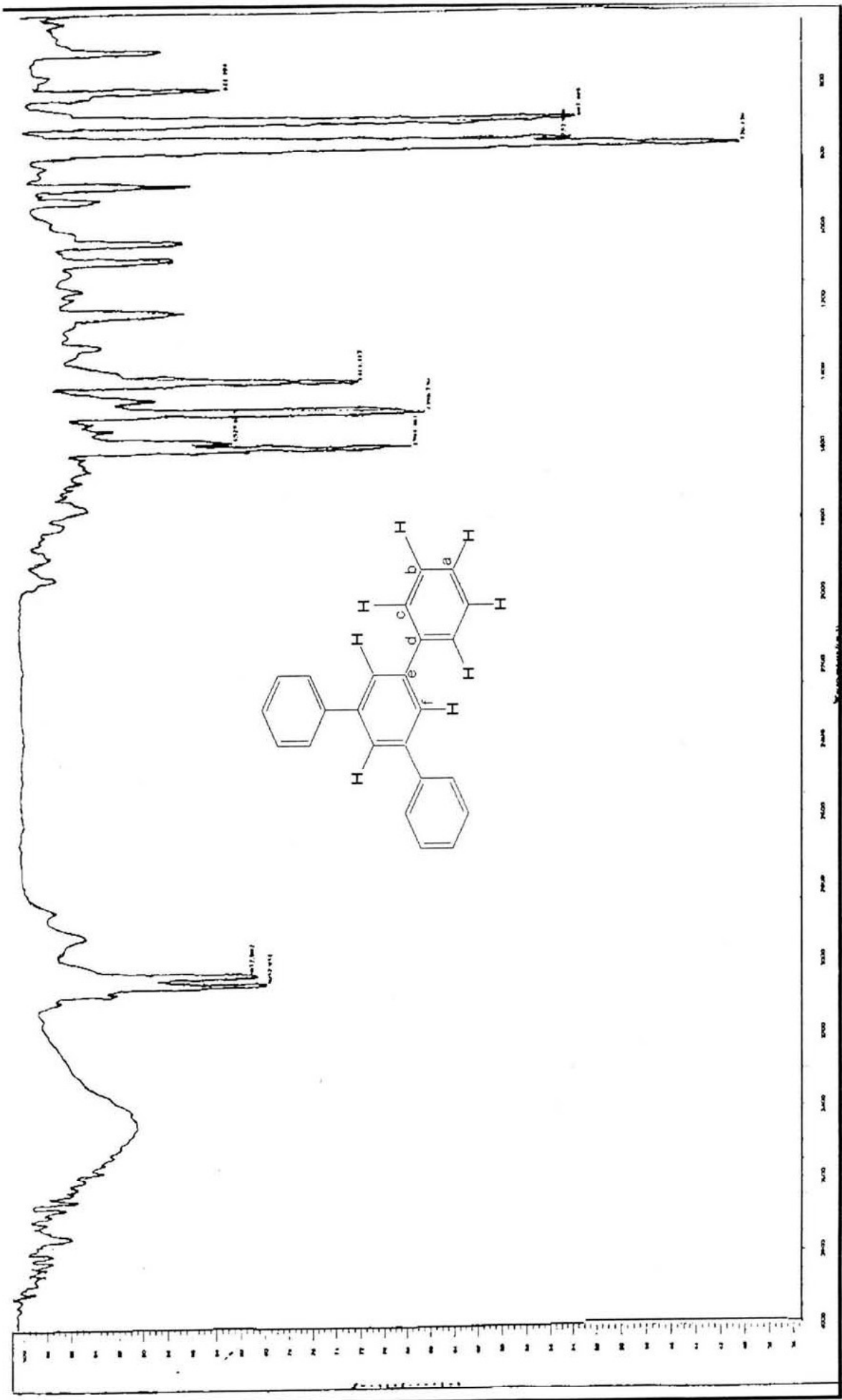
45. Kotowski, T.; Skubiszak, W.; Soroka, J.A.; Soroka, K.B.; Stacewicz, T. *J. Lumin.* **1991**, 50, 39.
46. Kopainsky, B.; Kaiser, W.; Drexhage, K.H. *Opt. Commun.* **1980**, 32, 451.
47. Chen, Y.; Wu, S.K. *J. Photochem. & Photobiol. A: Chem.* **1997**, 102, 203.
48. Markovitsi, D.; Sigal, H.; Ecoffet, C.; Millié, P.; Charra, F.; Fiorini, C.; Nunzi, J.M.; Strzelecka, H.; Veber, M.; Jallabert, C. *Chem. Phys.* **1994**, 182, 69.
49. Ecoffet, C.; Markovitsi, D.; Millié, P.; Jallabert, C.; Strzelecka, H.; Veber, M. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, 89, 457.
50. Akaba, R.; Aihara, S.; Sakuragi, H.; Tokumuru, K. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1262.
51. Miranda, M.A.; García, H. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1063.
52. Akaba, R.; Ohshima, K.; Kawai, Y.; Obuchi, Y.; Negishi, A.; Sakuragi, H.; Tokumaru, K. *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 1, 109.
53. Pragst, F.; Ziebig, R.; Seydewitz, U.; Driesel, G. *Electrochim. Acta.* **1980**, 25, 341.
54. Klima, J.; Volke, J.; Urban, J. *Electrochim. Acta.* **1991**, 36, 1, 73.
55. Kavarnos, G.J.; Turro, M.J. *Chem. Rev.* **1986**, 86, 401.
56. Matlay, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 825.
57. Fox, M.A.; Chanon, M., Eds. *Photoinduced Electron Transfer*; Elsevier: Amsterdam, **1988**, parte A-D.
58. Sankararaman, S.; Yoon, K.B.; Yabe, T.; Kochi, J.K. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1419.
59. Corma, A.; Fornés, V.; García, H.; Miranda, M.A.; Primo, J.; Sabater, M.-J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2276.
60. Miranda, M.A.; Amat, A.M.; Arques, A. *Catal. Today.* **2002**, 76, 113.
61. Sanjuán, A.; Aguirre, G.; Alvaro, M.; García, H. *Wat. Res.* **2000**, 34, 1, 320.
62. Grant, G.M.; Harris, R.K., Eds. *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance.* **1996**, 4, 746-750, 2194-2202.
63. Kirkpatrick, R.J.; In: Hawthorne FC., Ed., *Reviews in Mineralogy*; Mineralogical Society of America, Washington D.C, **1988**, 18, 341.

64. Diehl, P.; Fluck, E.; Günther, H.; Kosfeld, R.; Seeling, J., Eds. *Solid-state NMR II: Inorganic Matter*; Springer-Verlag, **1994**, NMR 31, 9.
65. Laszlo, P.; Ed., Delpuech, J.J. *NMR of Newly Accessible Nuclei: Chemically and Biochemically Important Elements*; Academic Press: New York, **1983**, 2, 167.
66. Kawakami, H.; Yoshida, S. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*. **1986**, 82, 1385.
67. Coster, D.; Blumenfeld; Fripiat, J.J. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 6201.
68. Nelson, W.O.; Karpishin, T.B.; Rettig, S.J.; Orvig, C. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1045.
69. Chen, F.R.; Davis, J.G.; Fripiat, J.J. *J. Catal.* **1992**, 133, 263.
70. Liese, H.C.; Clarence, K. Jr., Ed. *Infrared and Raman Spectroscopy of Lunar and Terrestrial Minerals: Selected terrestrial minerals and their infrared absorption spectral data*; Academic Press: N.Y, **1975**, 8, 197.
71. Nagy, N.M.; Kónya, J.; Beszeda, M.; Beszeda, L.; Kálmán, E.; Keresztes, Zs.; Papp, K.; Cserny, I. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 1, article in press.
72. Esmer, K. *Mat. Letters.* **1998**, 34, 398.
73. Wu; Q.; Liu, X.; Berglund, L.A. *Polymer.* **2002**, 43, 2445.
74. Ilic. M.; Koglin. E.; Pohlmeier, A.; Narres, H.D.; Schwuger, M.J. *Langmuir.* **2000**, 16, 8946.
75. Sohn, J.R.; Kim, J.T. *Langmuir.* **2000**, 16, 5430.
76. Sohn, J.R.; Lee, S.I. *Langmuir.* **2000**, 16, 5024.
77. Yan, L.; Roth, C.B.; Low, P.F. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 184, 663.
78. Quayle, W. H.; Peeters, G.; De Roy, G.; Vansant, E. F.; Lunsford, J.H. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2226.
79. Besimon, Y.; Deroide, B.; Zanchetta, J.V. *J. Phys. Chem. Solids.* **1999**, 60, 813.
80. Sur, S.K.; Heinsbergen, J. F.; Listinsky, J.J.; Bryant, R.G. *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, 157, 141.
81. Mortlock, R.F.; Bell, A.T.; Chakraborty, A.K.; Radke, C.J. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4501.
82. Bartoll, J.; Tani, A.; Ikeya, M.; Inada, T. *Appl. Magn. Reson.* **1996**, 11, 577.

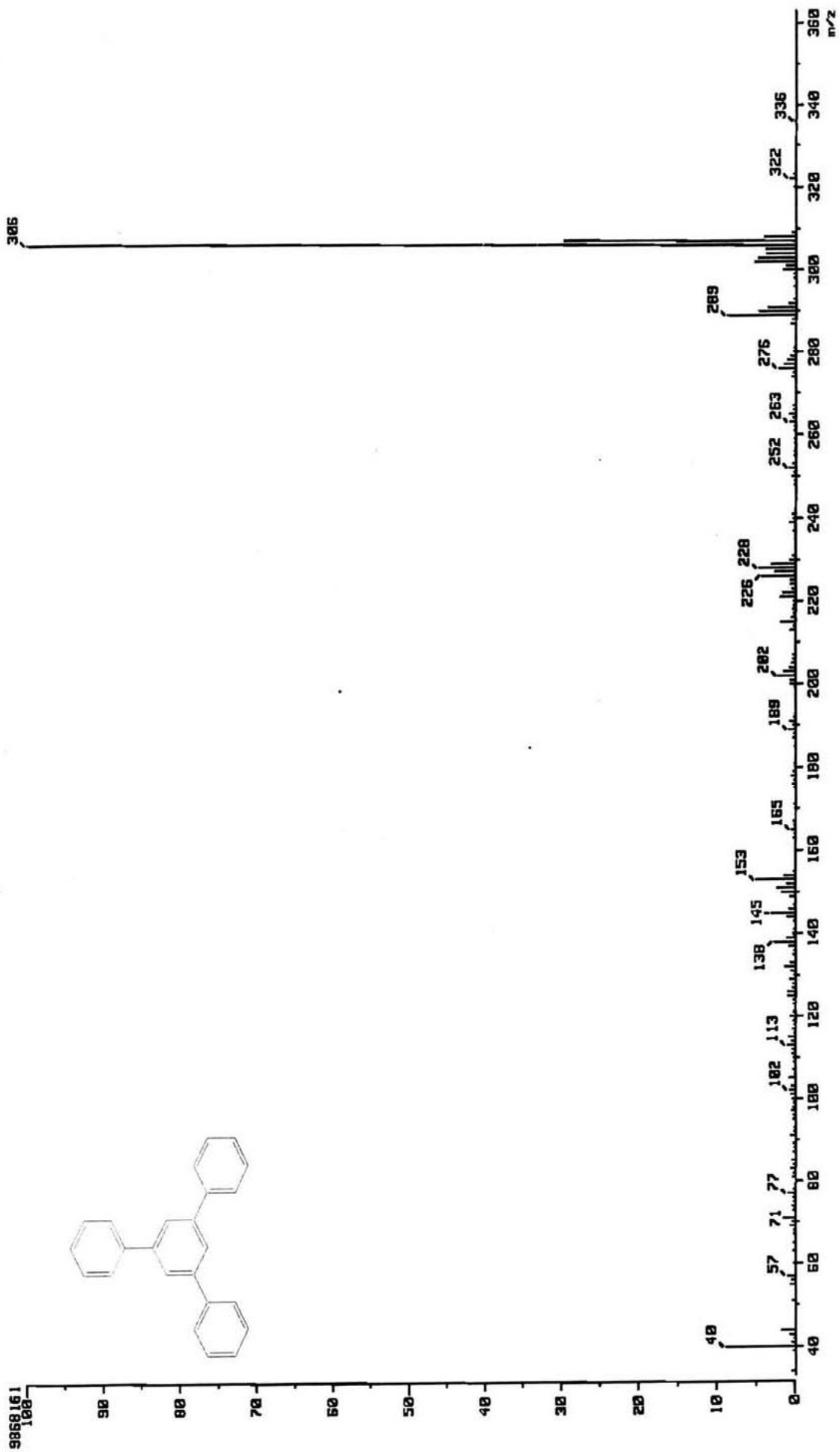
83. Fejes, P.; Nagy, J.B.; Lázár, K.; Halász, J. *Appl. Cat. A: General*. **2000**, 190, 117.
84. Wertz, J.R. *Electron spin resonance, elementary theory and practical applications*. **1986**.
85. Cade, J.A.; Pilbean, A. *Tetrahedron*. **1964**, 20, 519.
86. Elmorsy, S.S.; Galel, A.; Khalil, M.; Girges, M.M.; Salama, T.A. *Tetrahedron Lett*. **1997**, 36, 6, 1074.
87. Calloway, N.O.; Green Louis, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 809.
88. DIFF plus B_S 2000, De Bruker-axs.
89. 13-0135 (N)- DIFF plus B_S 2000, De Bruker-axs.
90. Sanz, J.; Serratosa, J.M.; Ed., Yariv, S.; Cross, H. *Organo-Clay Complexes and Interactions*; Marcel Dekker, Inc: N.Y, **2002**, 6, 223.
91. March, J.; Smith, M.B. *Advanced Organic Chemistry*; Mc Graw-Hill, N.Y, **2001**.

6.- APÉNDICE

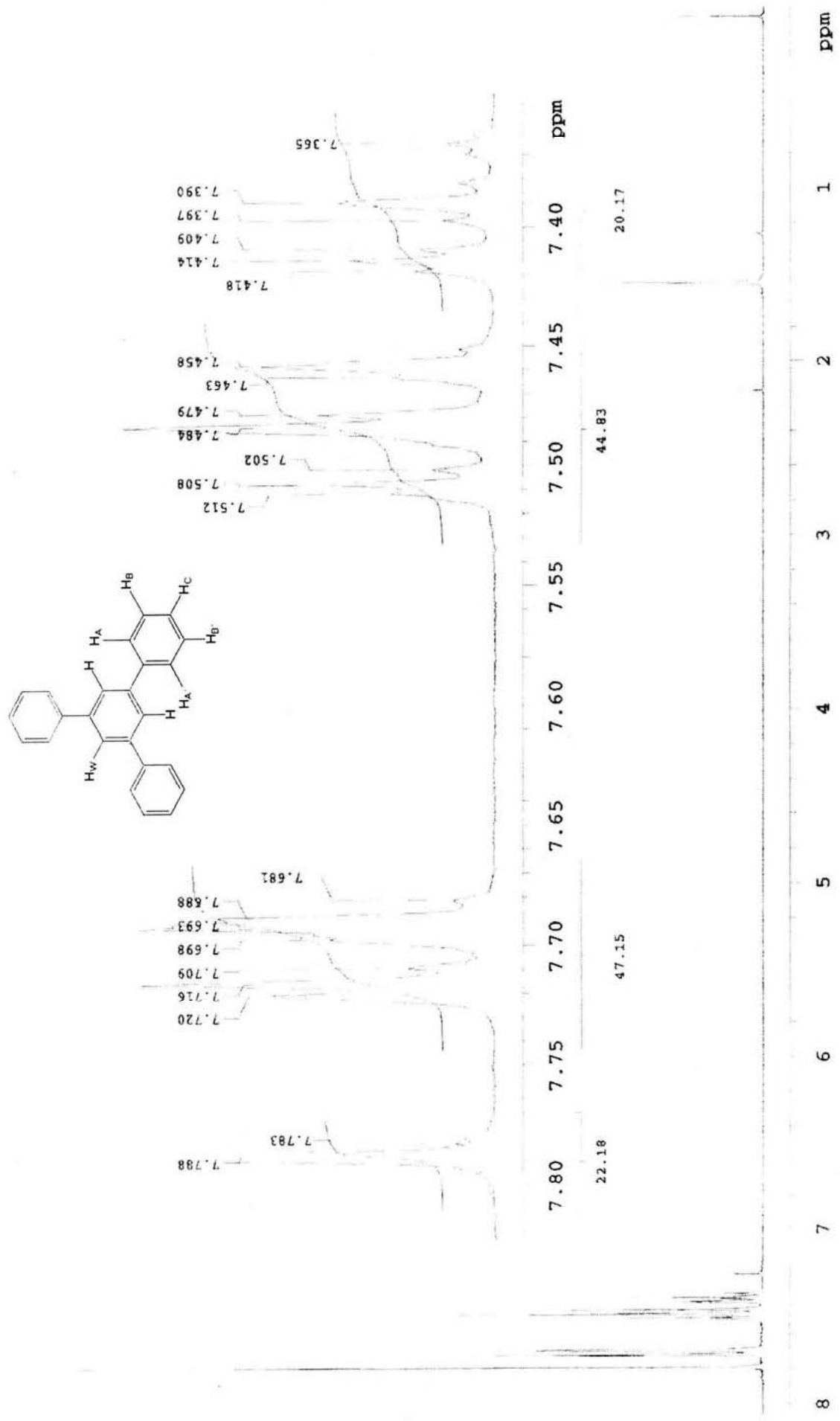
6.1.- Espectros: ^1H , ^{13}C , IR, RPE y RMN ^{29}Si , ^{27}Al



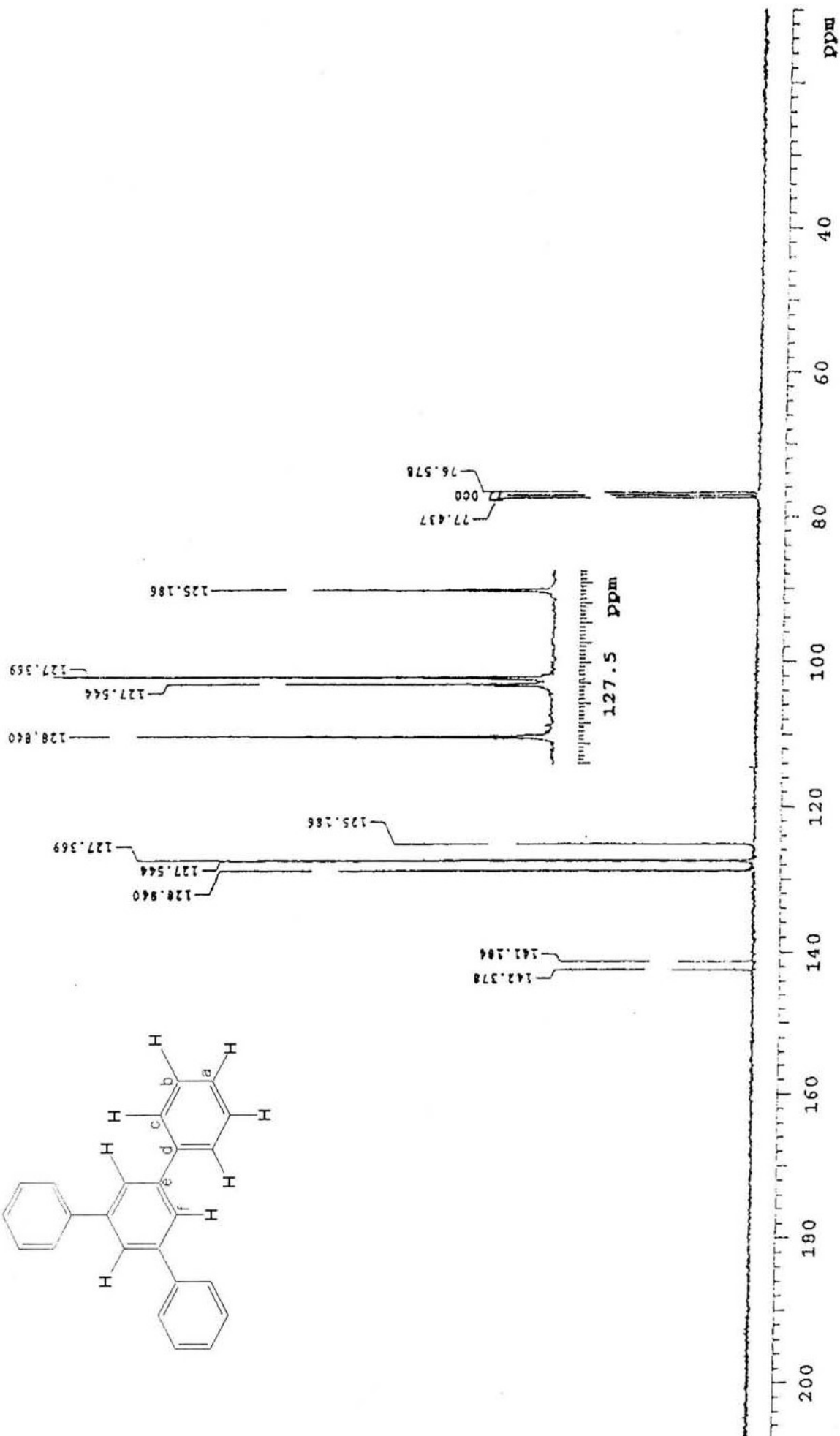
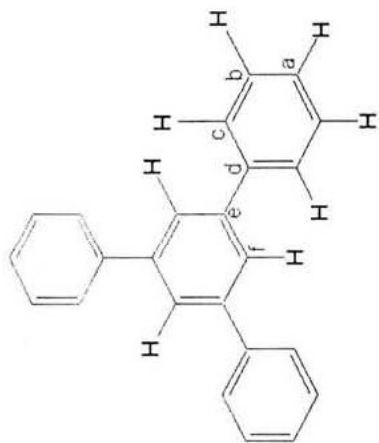
Espectro 1 (IR).- 1,3,5-trifenil benceno (1a).



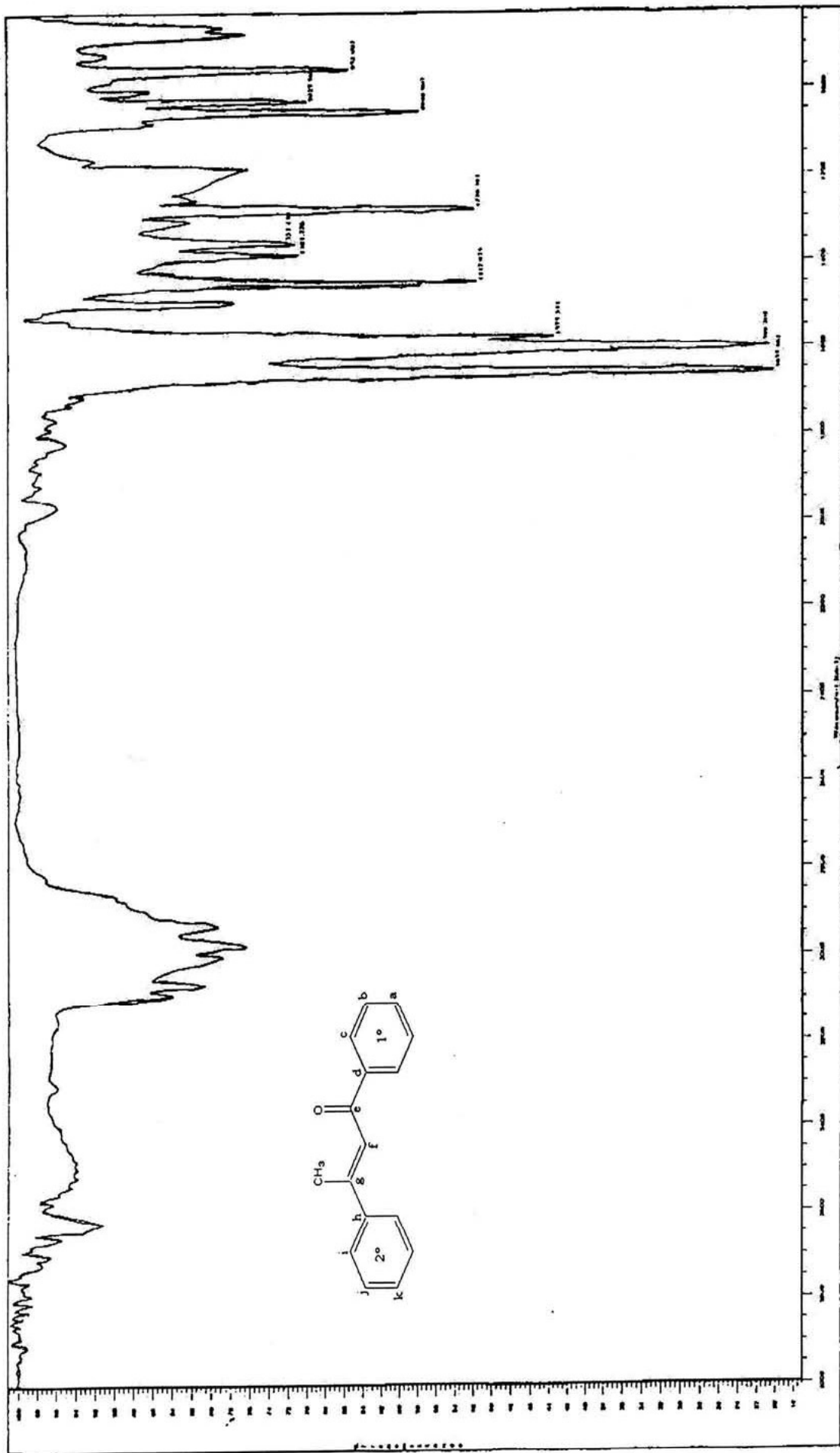
Espectro 2 (EM-IE).- 1,3,5-trifenil benceno (1a).



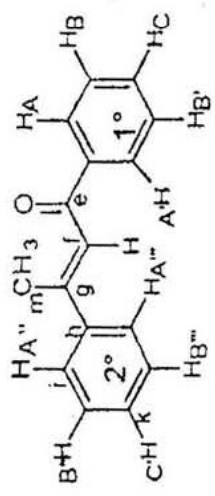
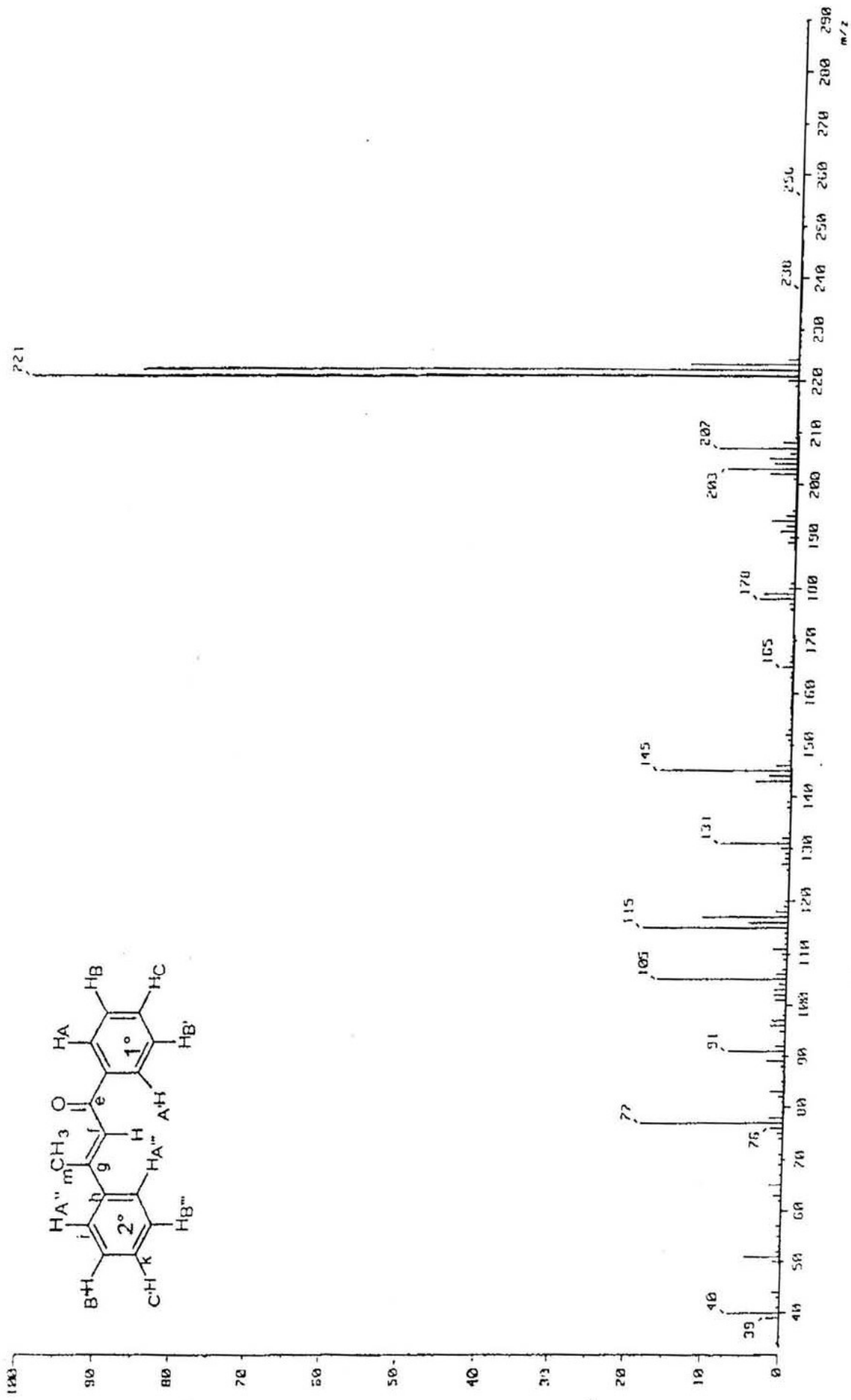
Espectro 3 (^1H).- 1,3,5-trifenil benceno (1a).



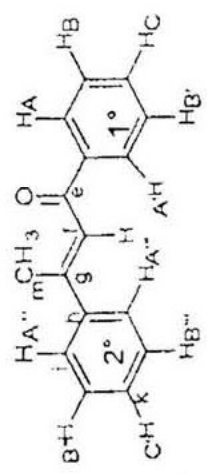
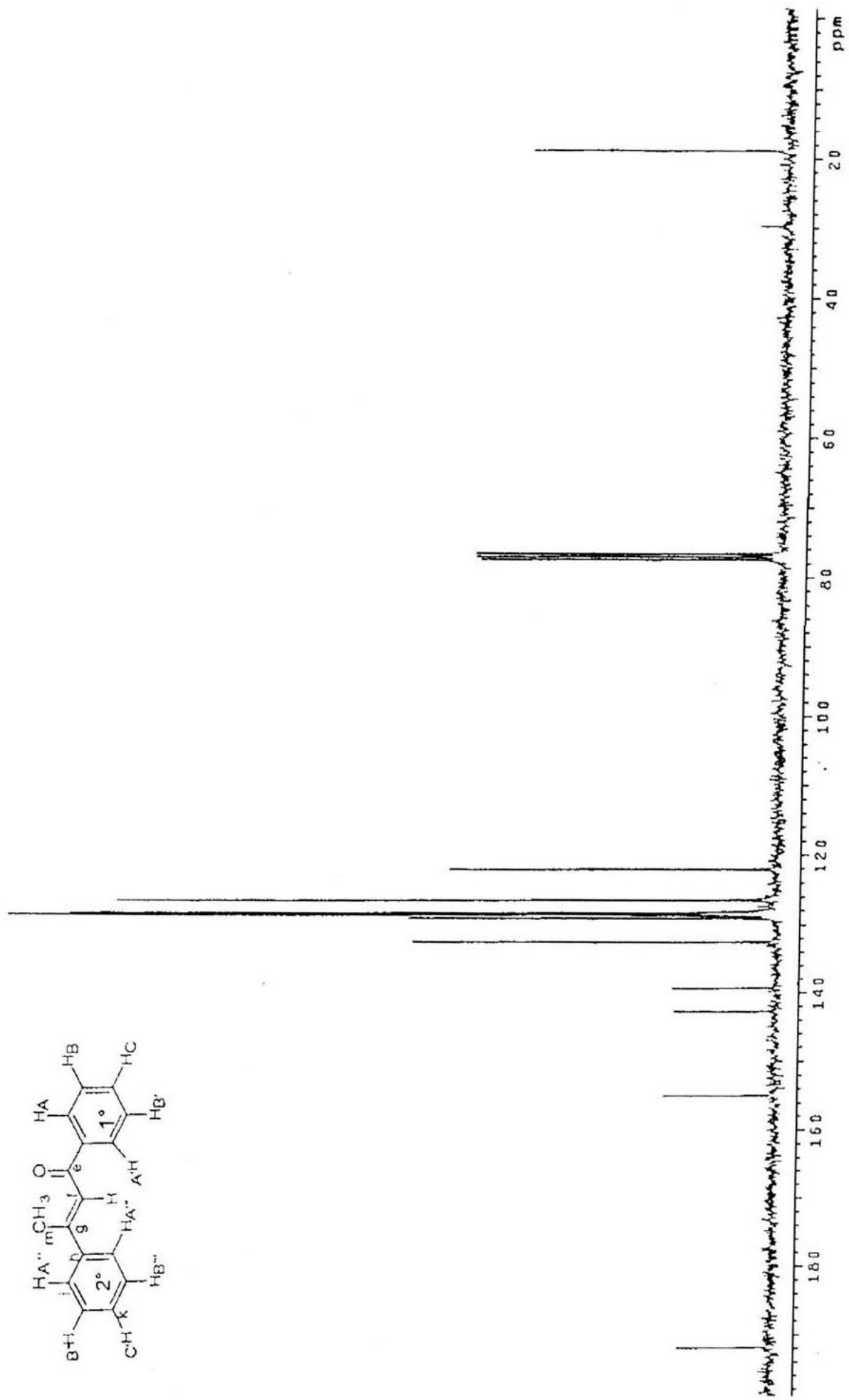
Espectro 4 (^{13}C)- 1,3,5-trifenil benceno (1a).



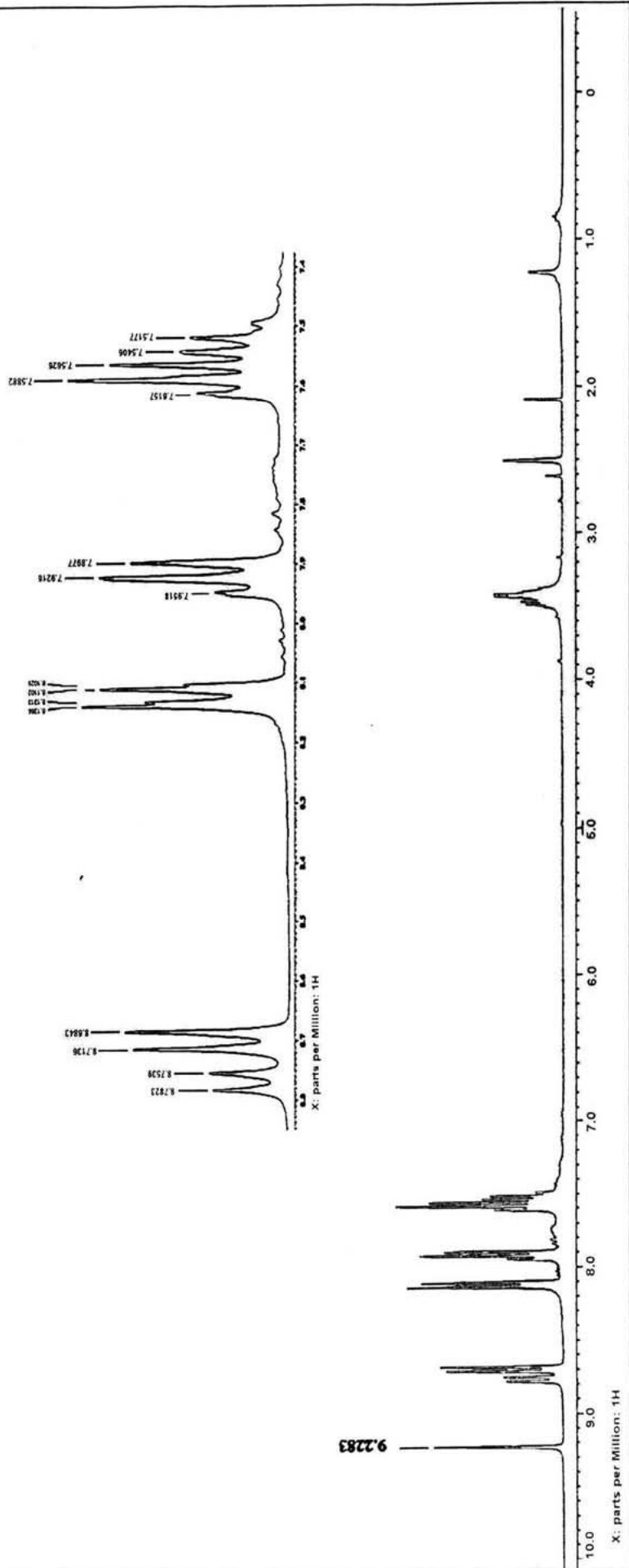
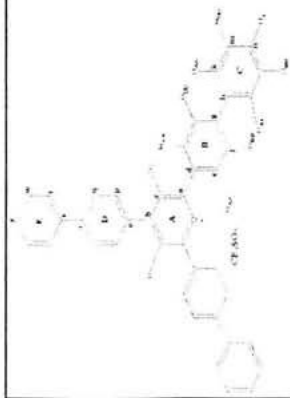
Espectro 5 (IR).- β -metil chalcona (1b).



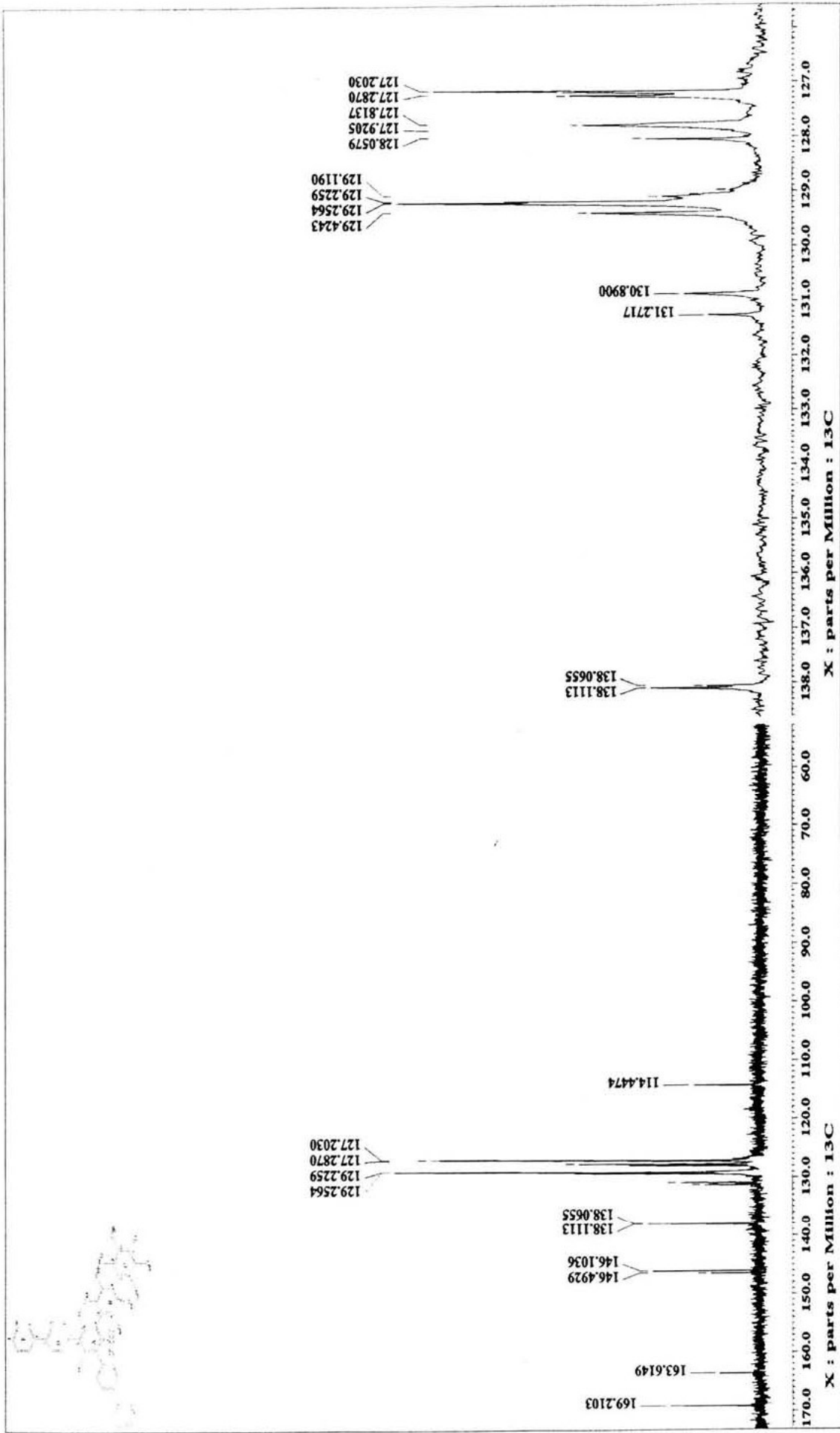
Espectro 6 (EM-IE).- β -metil chalcona (1b).



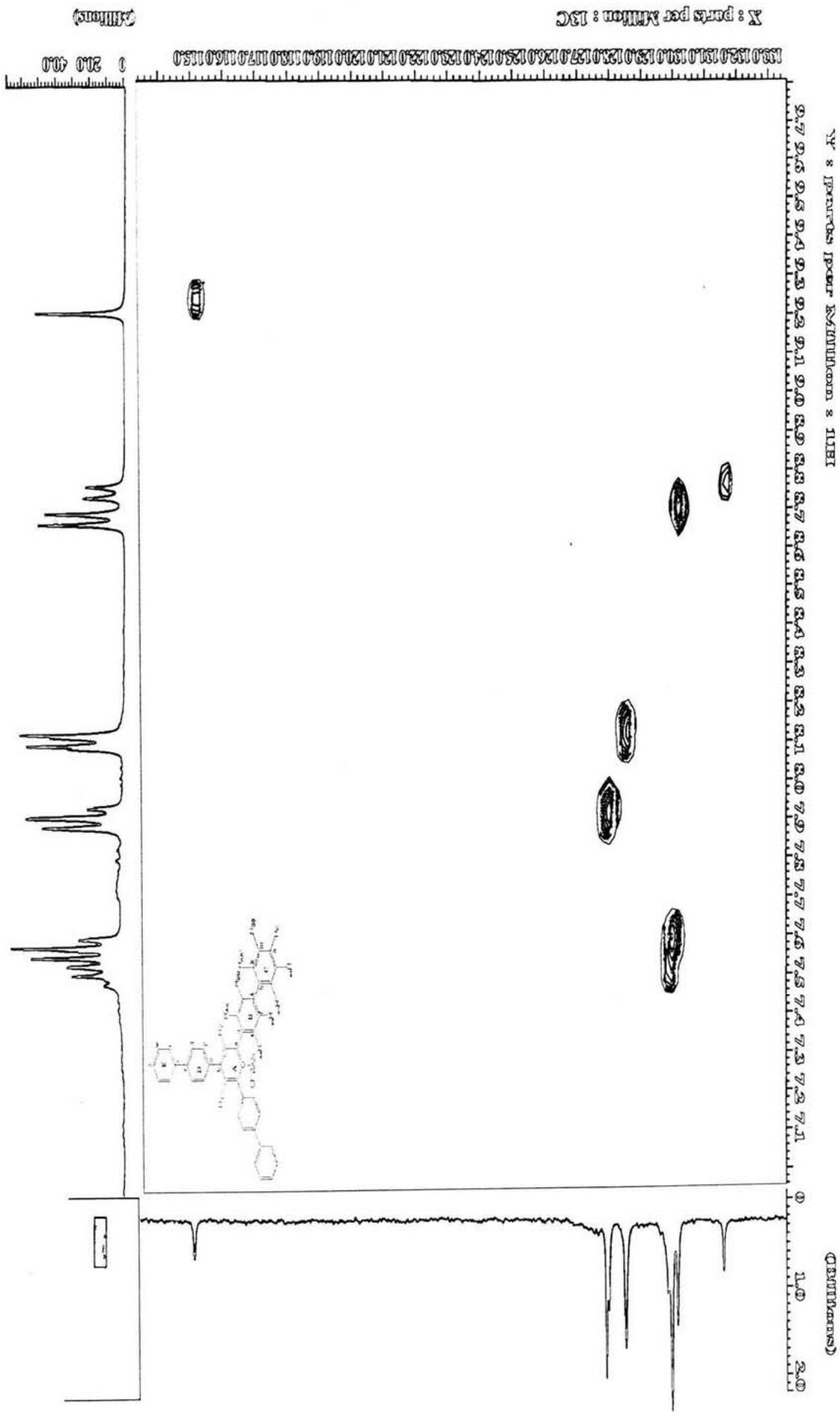
Espectro 8 (^{13}C)- β -metil chalcona (1b).



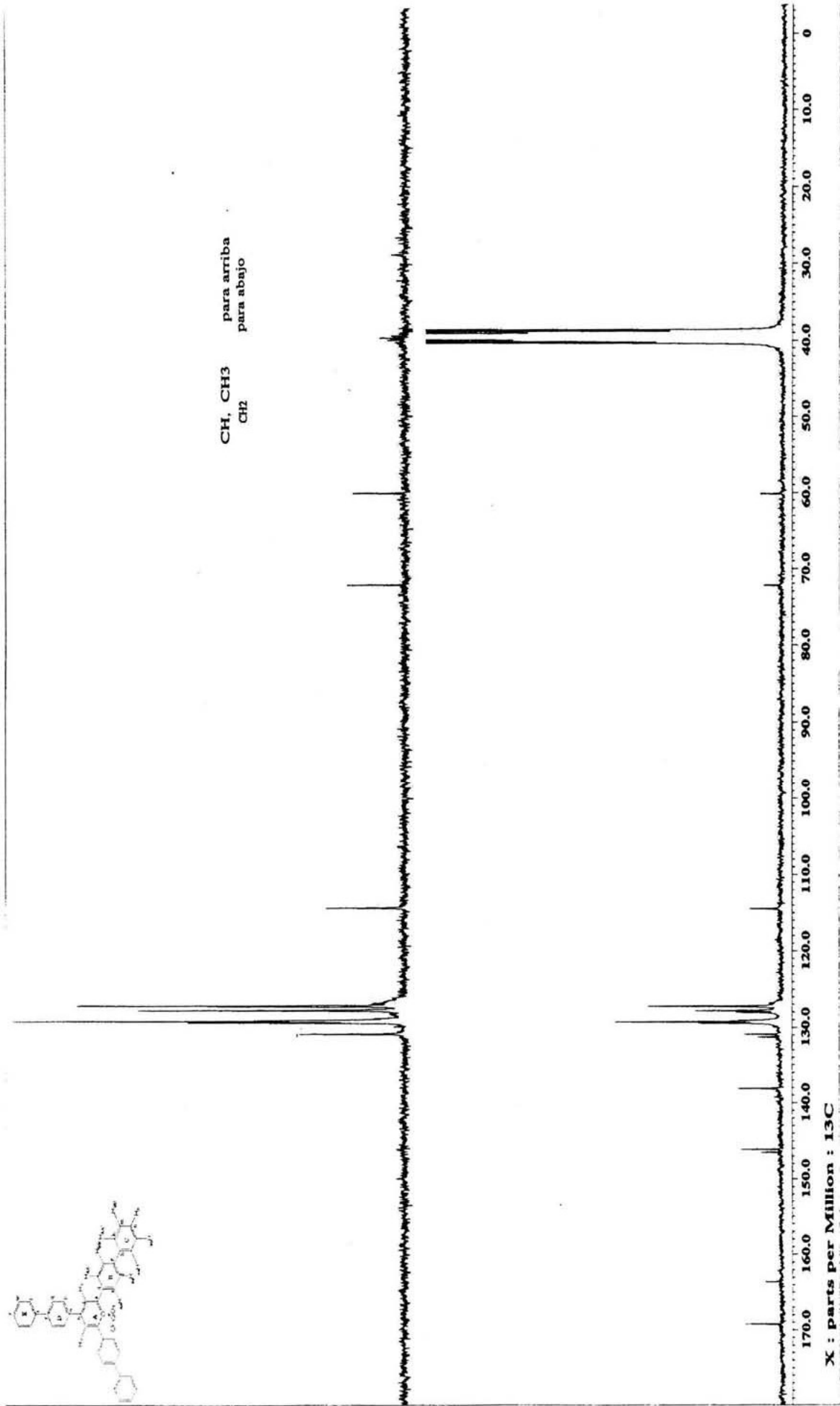
Espectro 9 (¹H).- Compuesto 5c: trifluorometansulfonato de 2,4,6-tris (4-fenil) fenil pirilio.



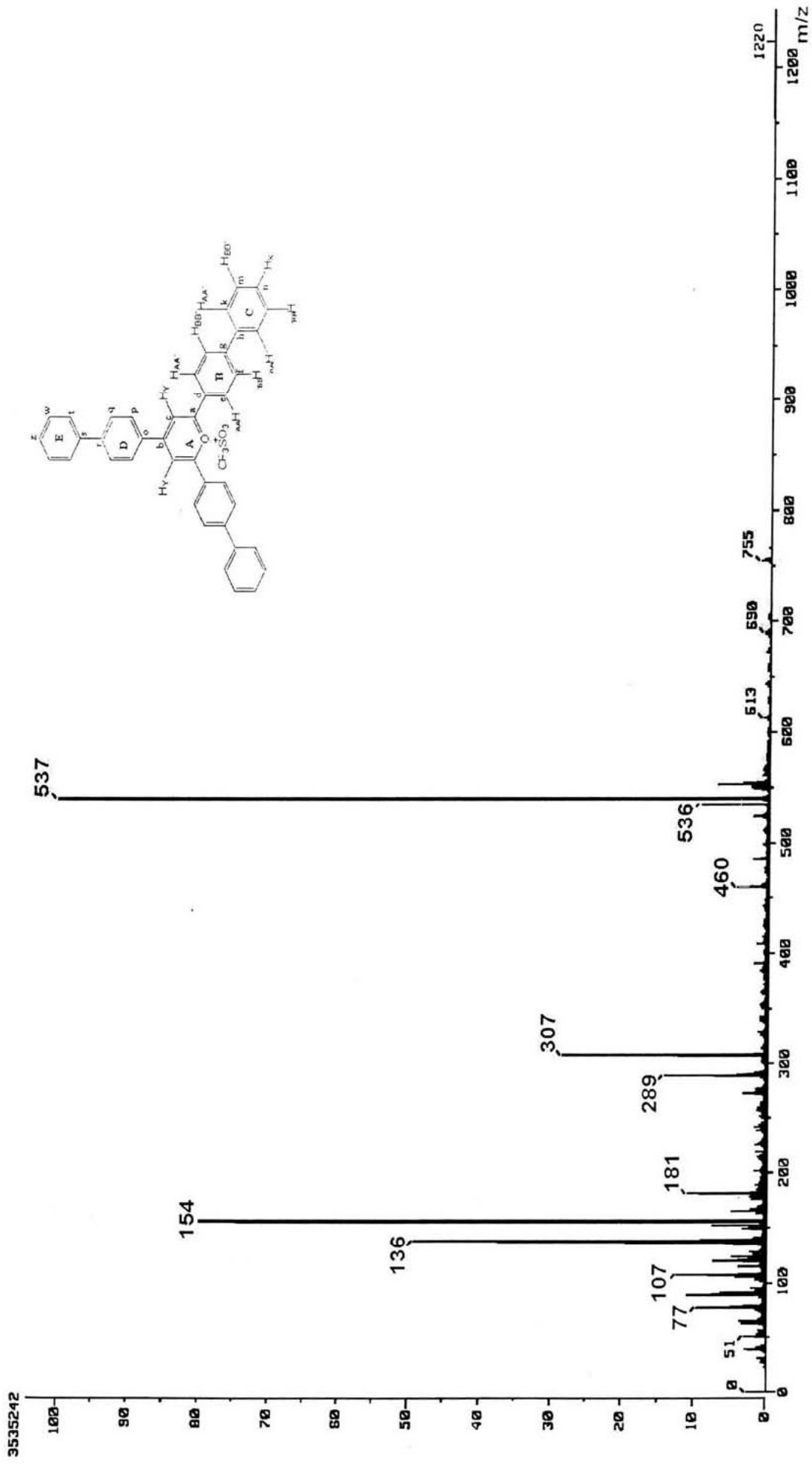
Espectro 10 (^{13}C).- Compuesto 5c: trifluorometansulfonato de 2,4,6-tris (4-fenil) fenil pirillio.



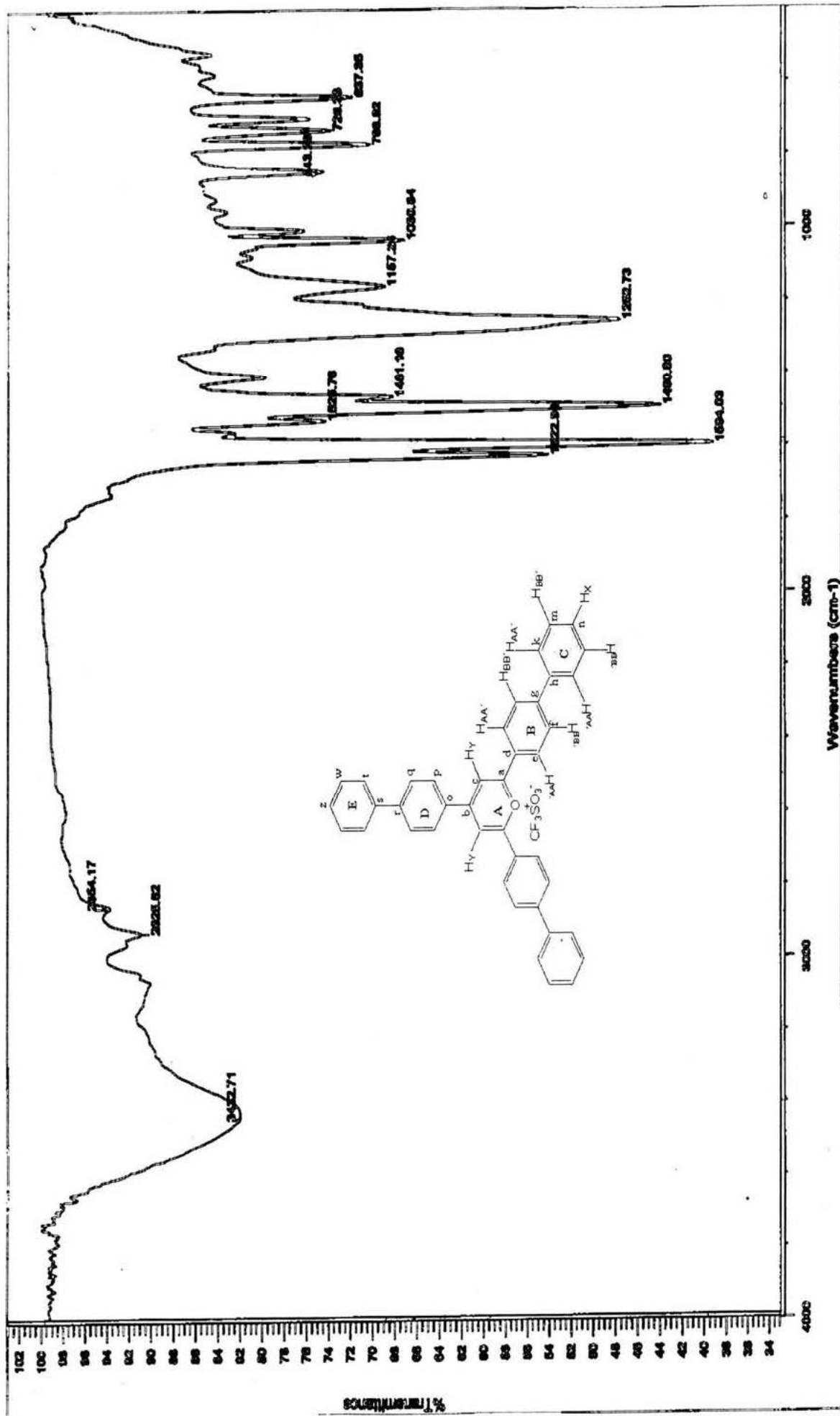
Espectro 10a (HETCOR).- Compuesto 5c: trifluorometansulfonato de 2,4,6-tris (4-fenil) fenil pirilio.



Espectro 10b (DEPT).- Compuesto 5c: trifluorometansulfonato de 2,4,6-tris (4-fenil) fenil pirilio.

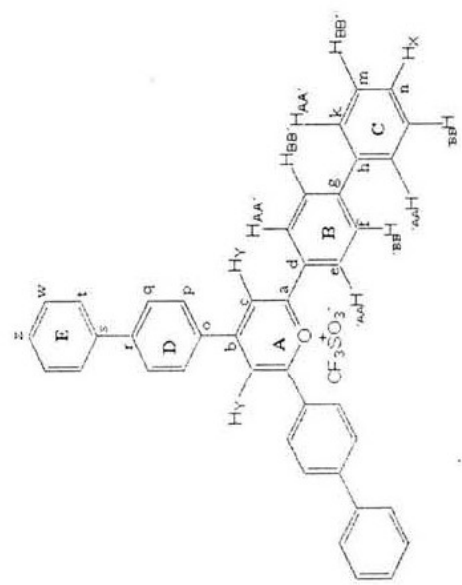


Espectro 11 (FAB⁺).- Compuesto 5c: trifluorometansulfonato de 2,4,6-tris (4-fenil) fenil pirilio.

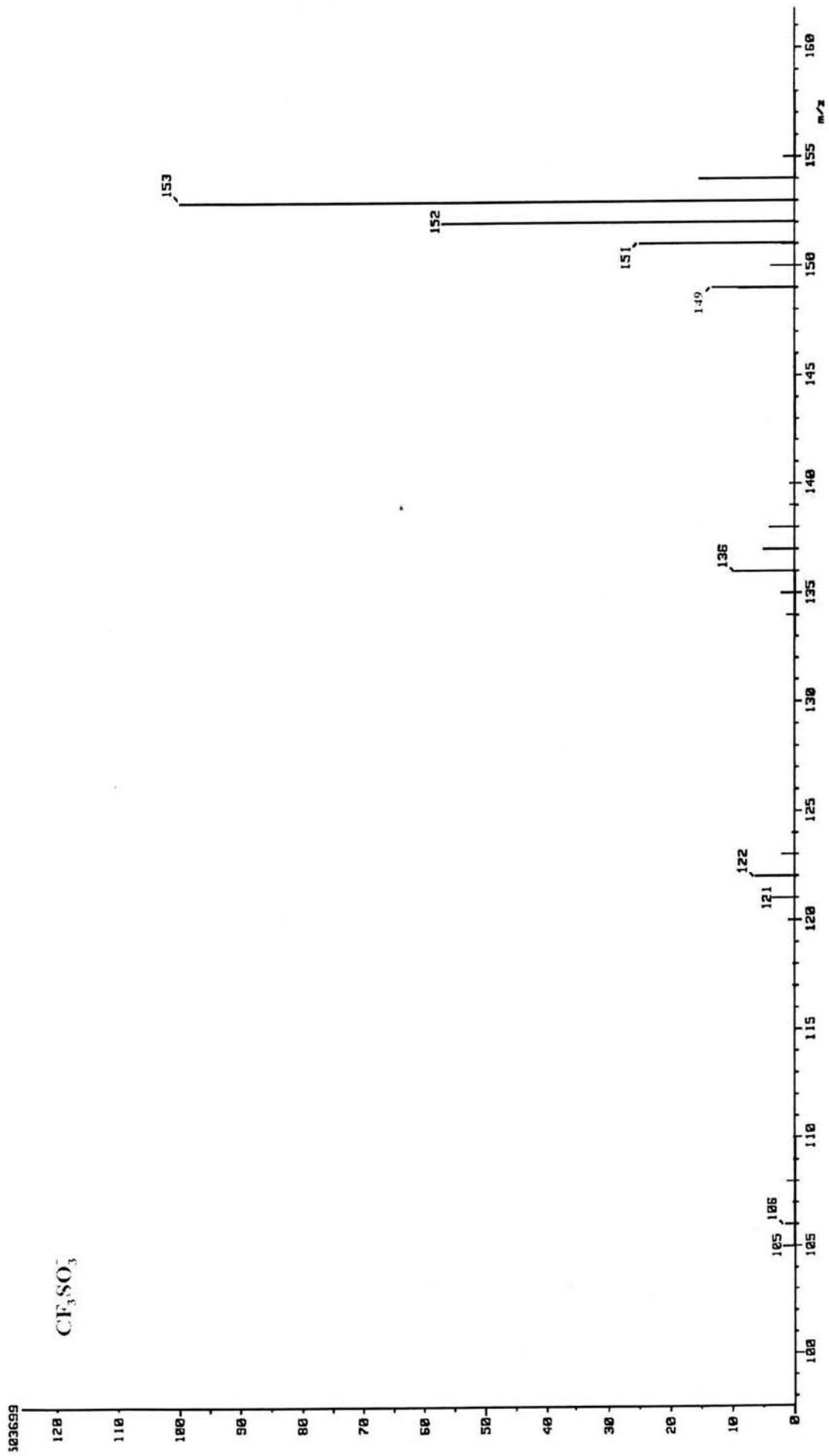


Espectro 12 (IR).- Compuesto 5c: trifluorometansulfonato de 2,4,6-tris (4-fenil) fenil pirilio

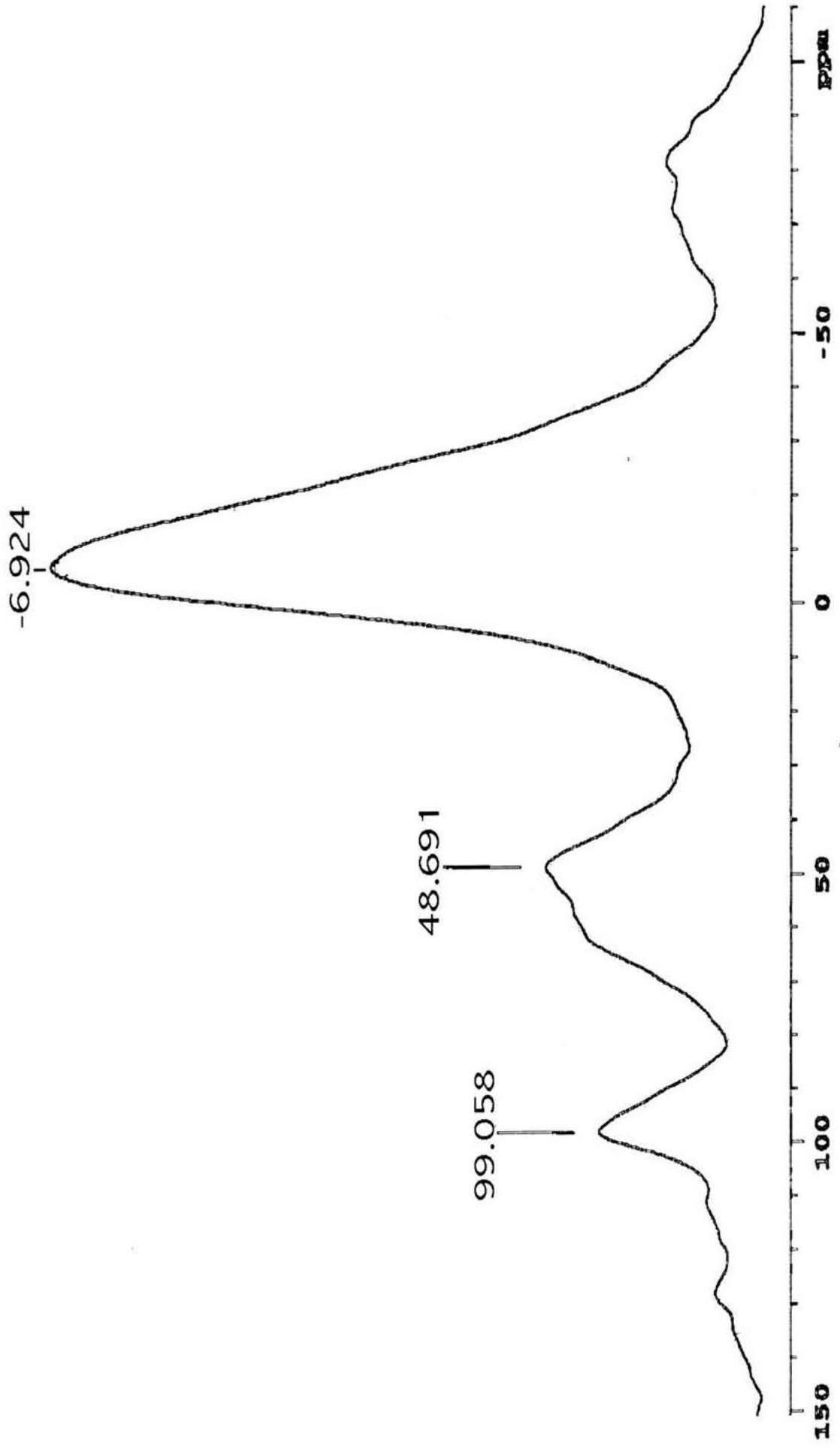
-78.665



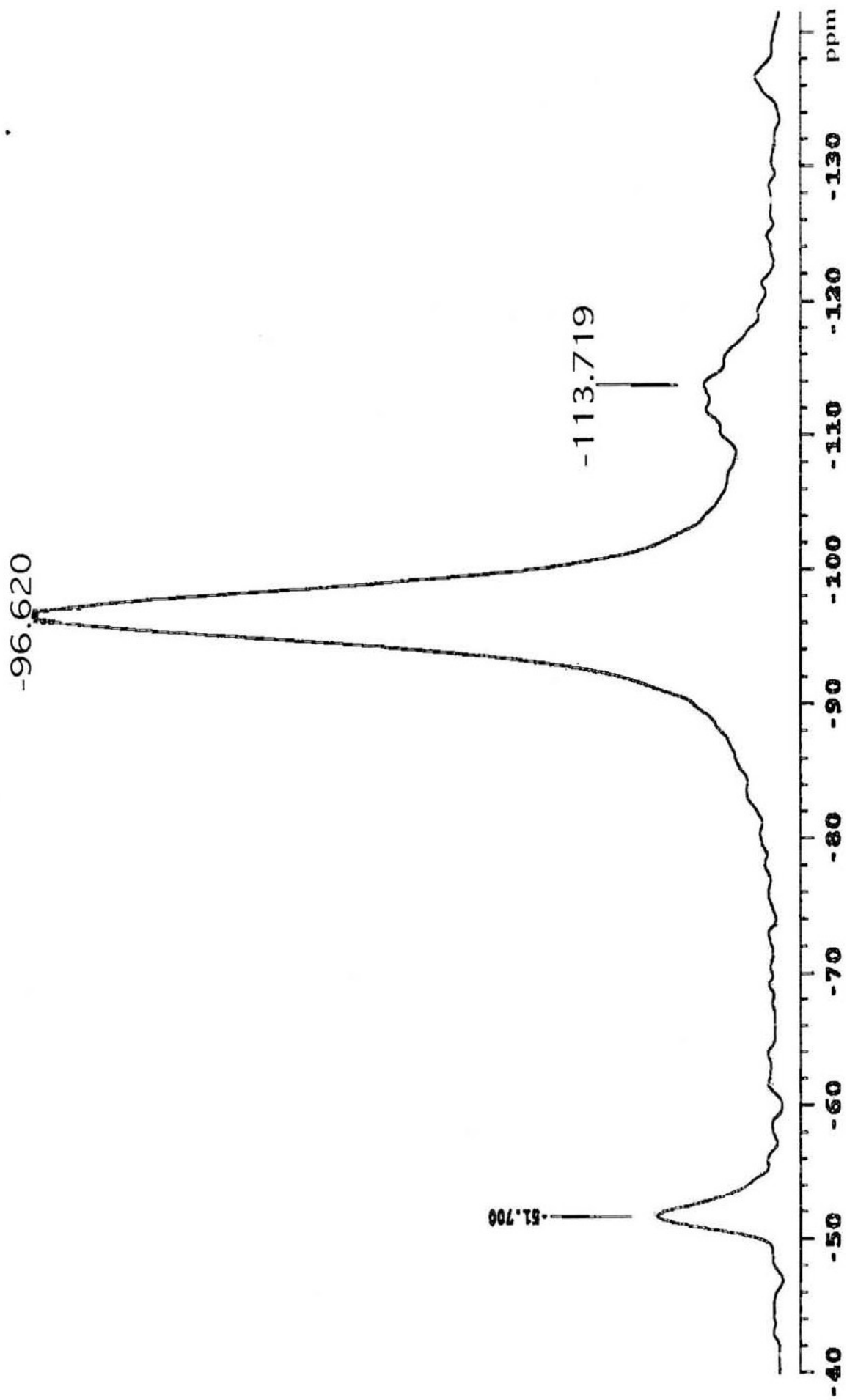
Espectro 13 (¹⁹F).- Compuesto 5c: trifluorometansulfonato de 2,4,6-tris (4-fenil) fenil pirilio.



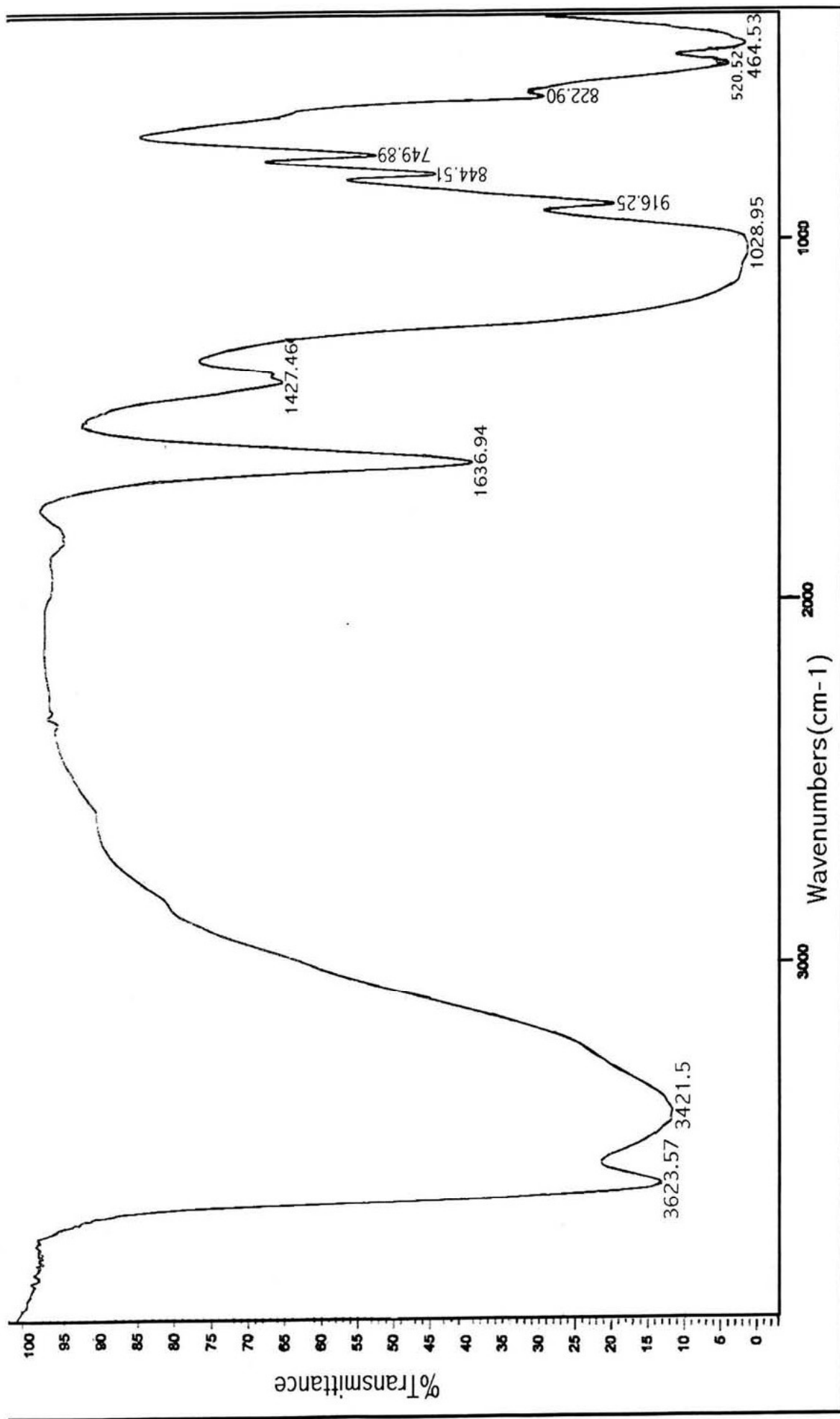
Espectro 14 (FAB).- Compuesto 5c: trifluorometansulfonato de 2,4,6-tris(4-fenil) fenil pirilio.



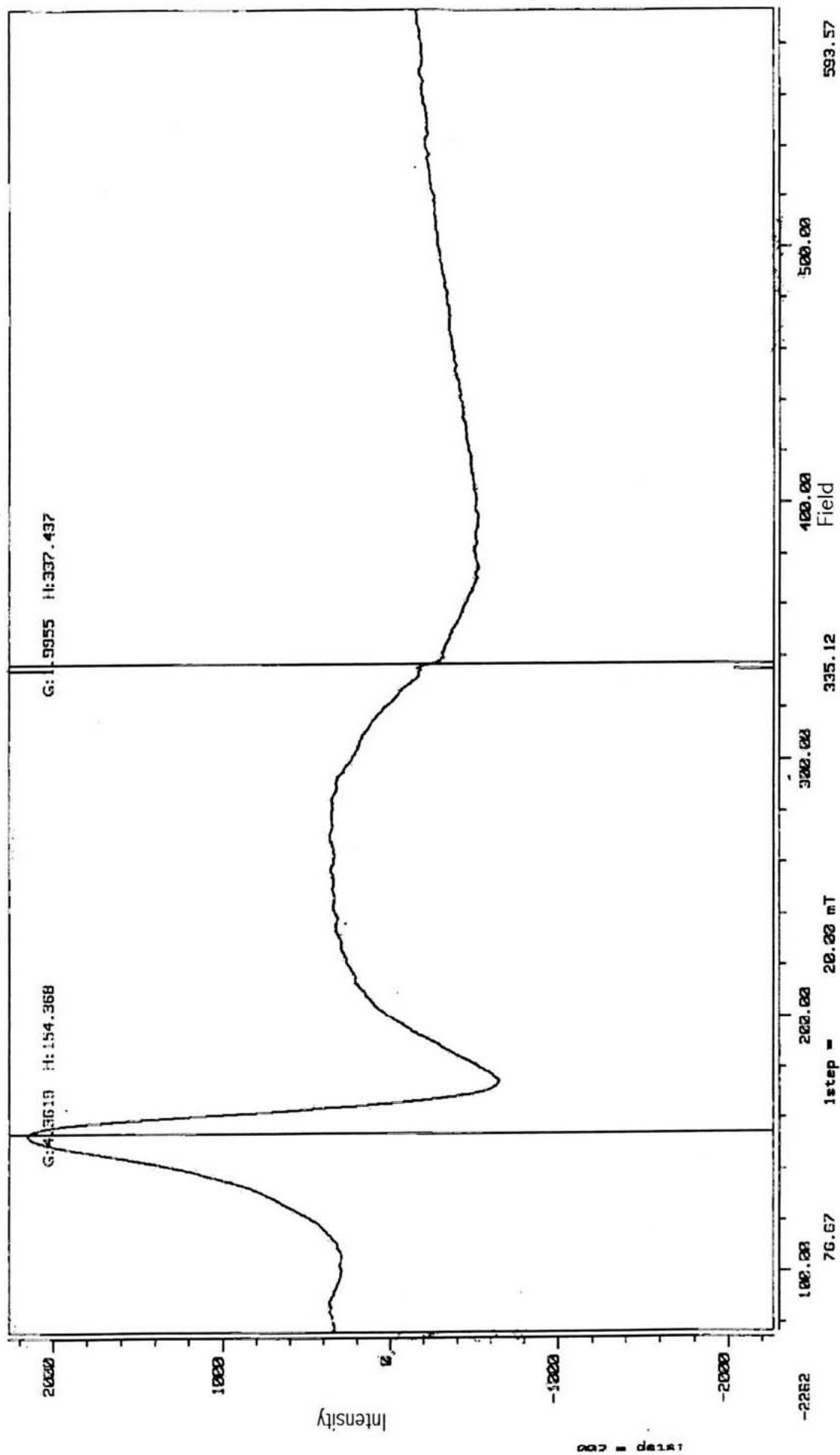
Espectro 15 (RMN $-\text{Al}^{27}$).- bentonita



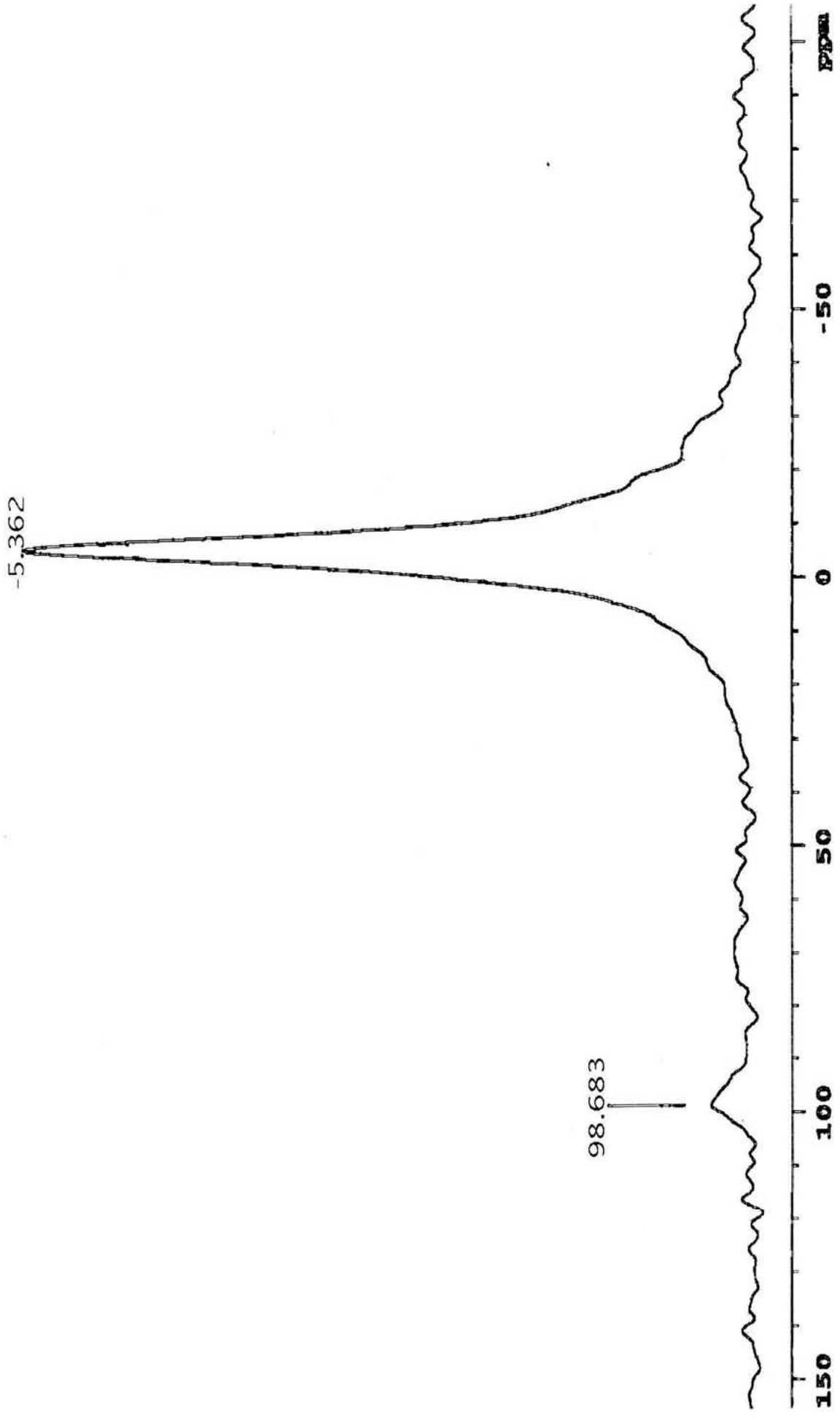
Espectro 16 (RMN- ^{29}Si).- bentonita



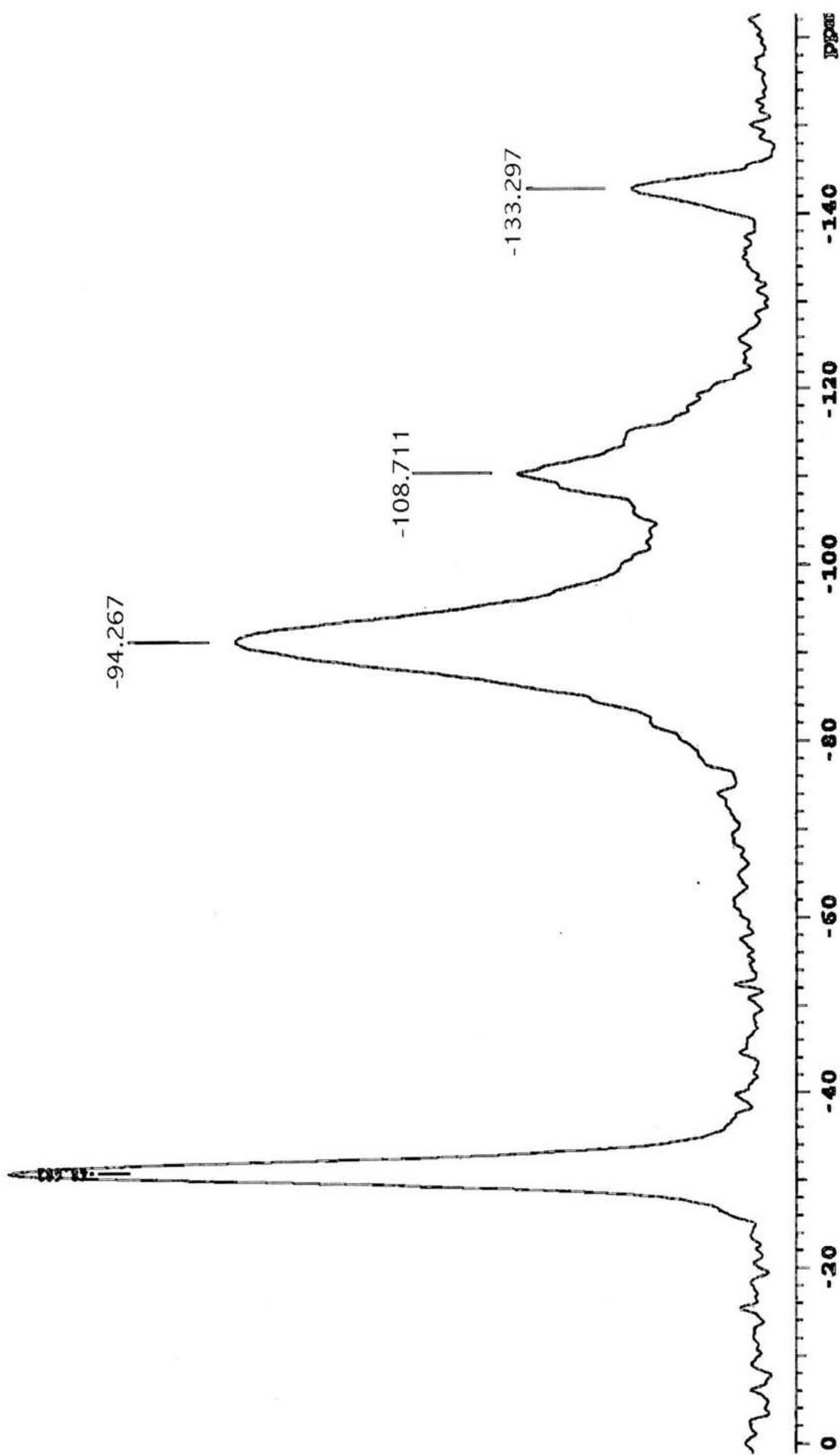
Espectro 17 (IR).- bentonita



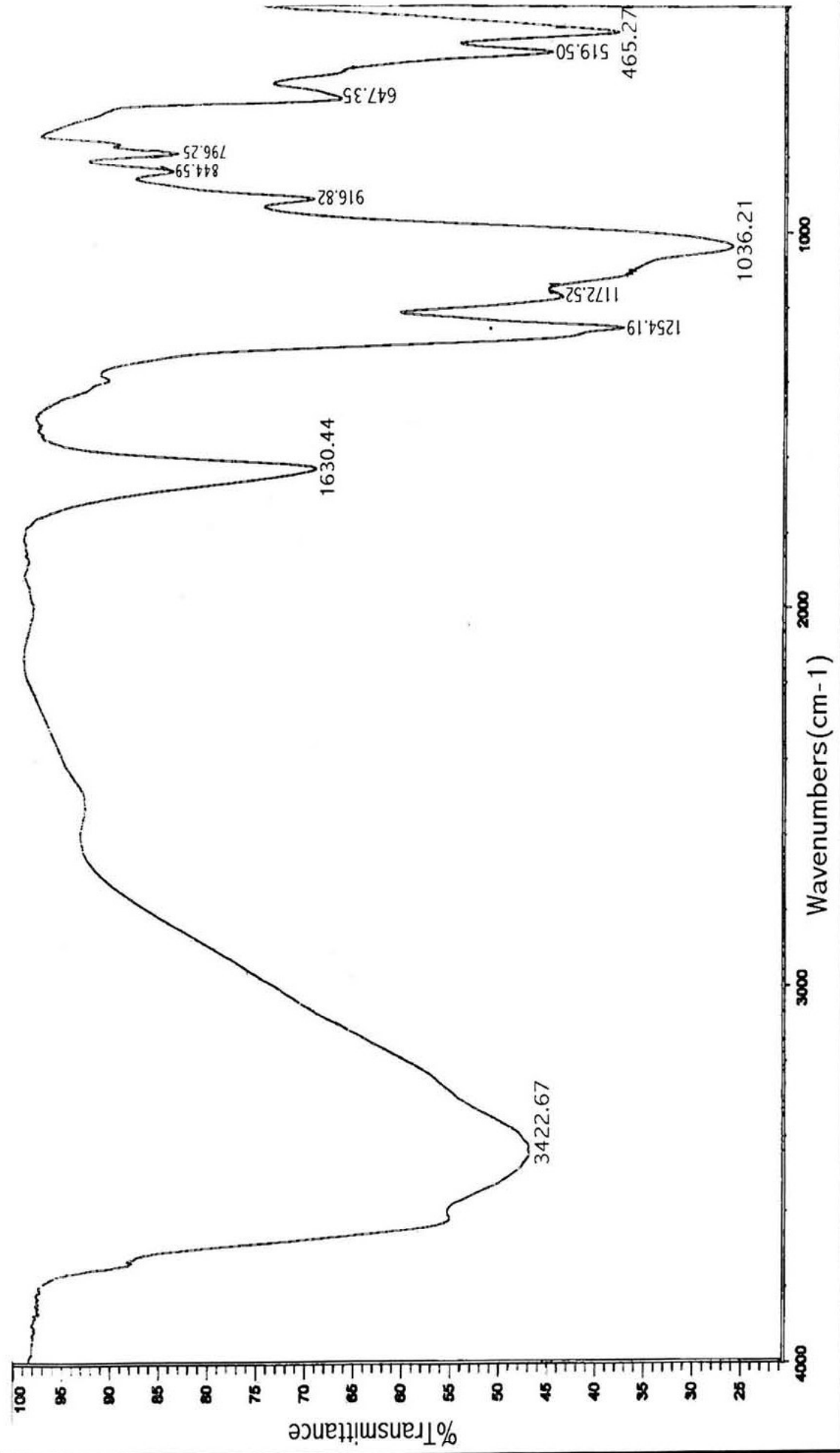
Espectro 18 (EPR).- bentonita



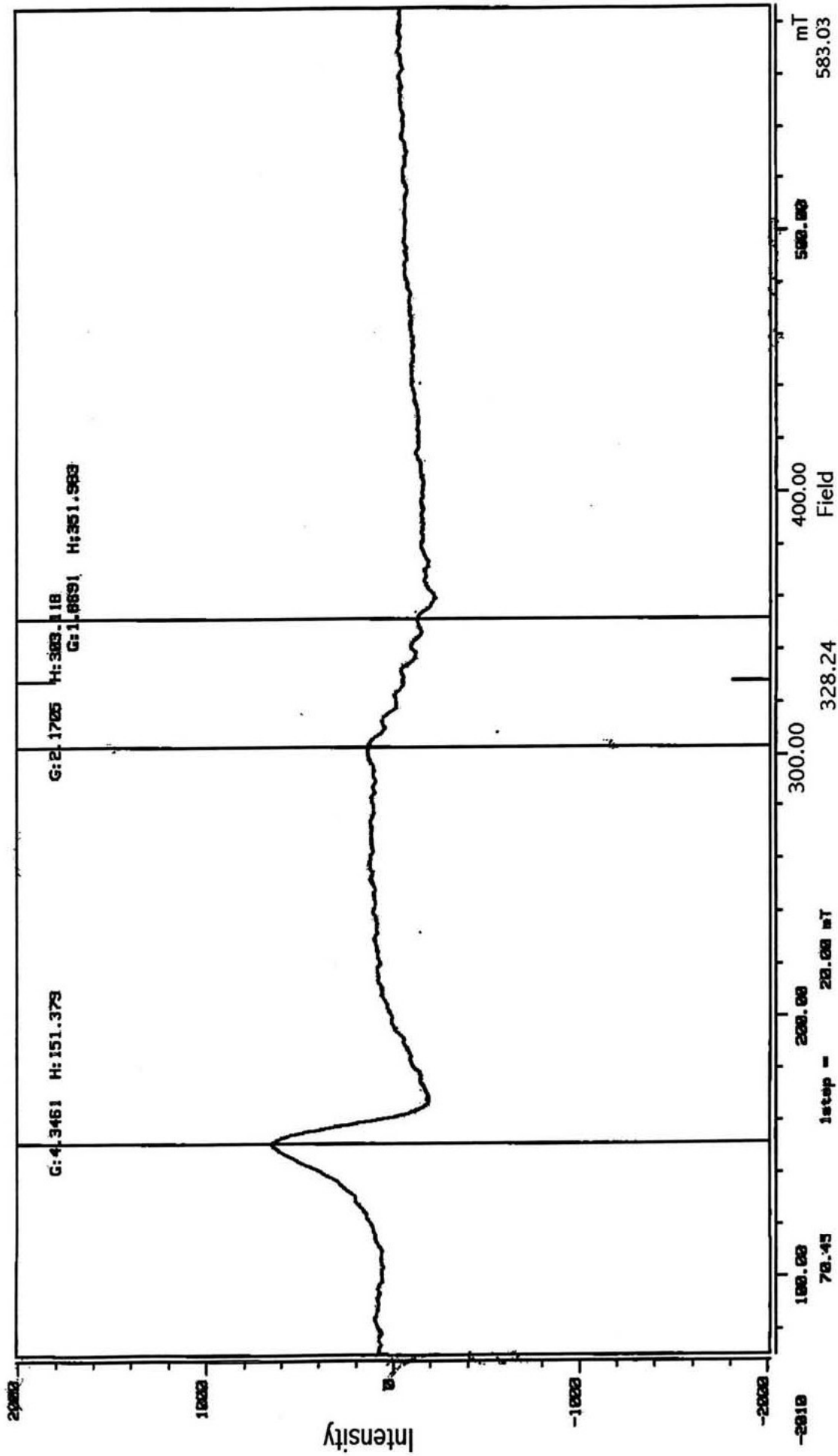
Espectro 19 (RMN- Al^{27})- SASC



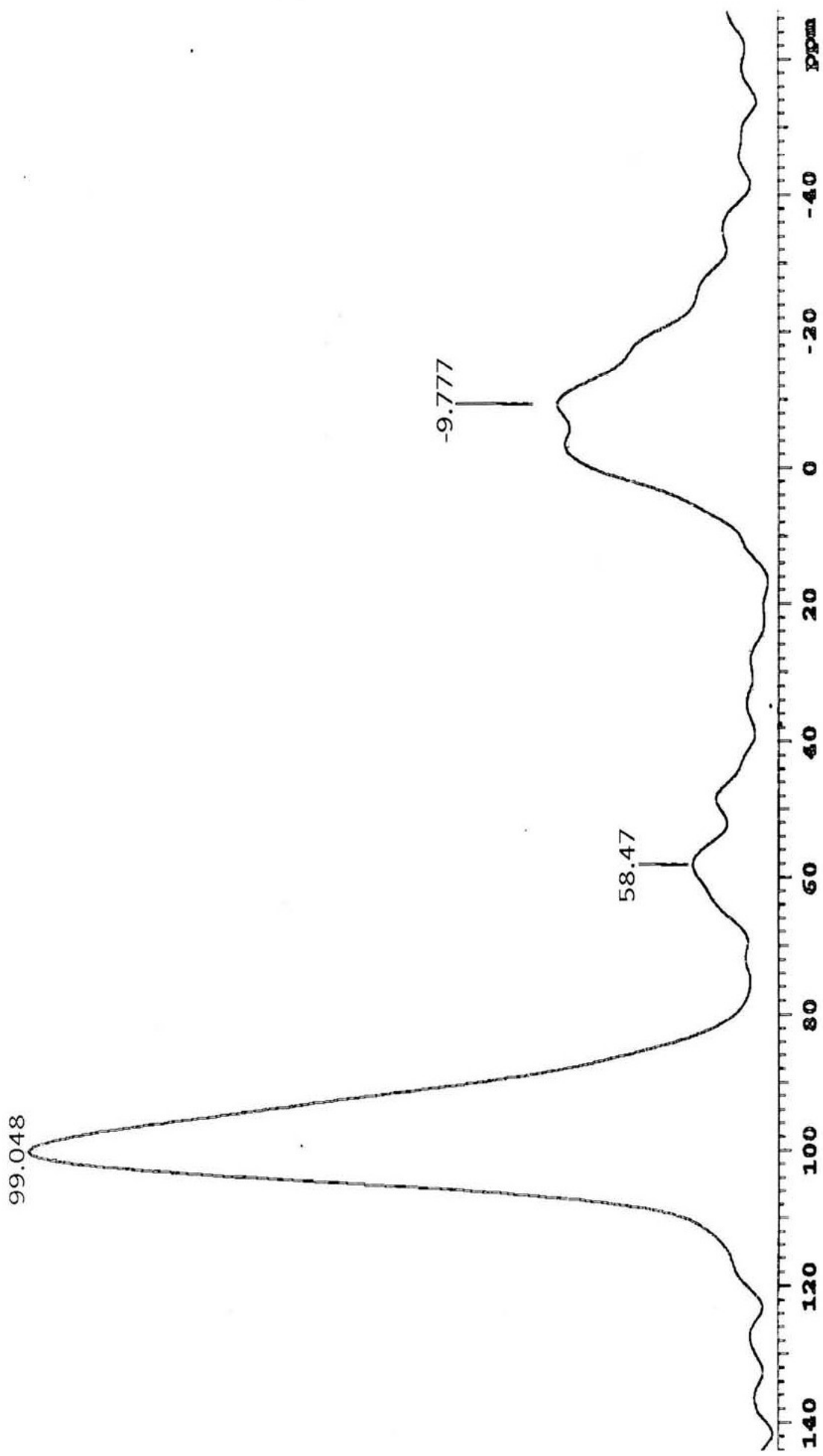
Espectro 20 (RMN- ^{29}Si).- SASC



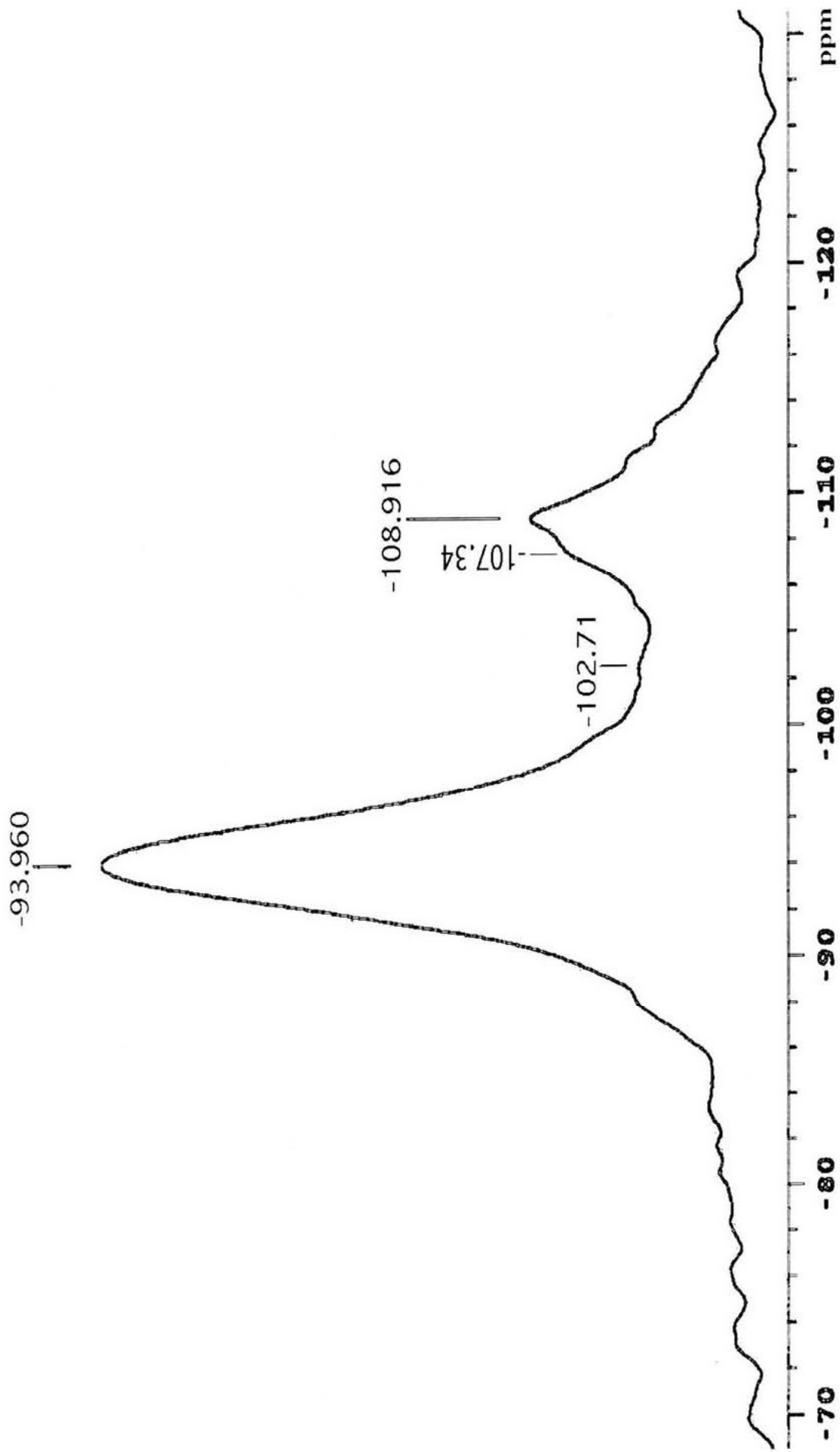
Espectro 21 (IR).- SASC



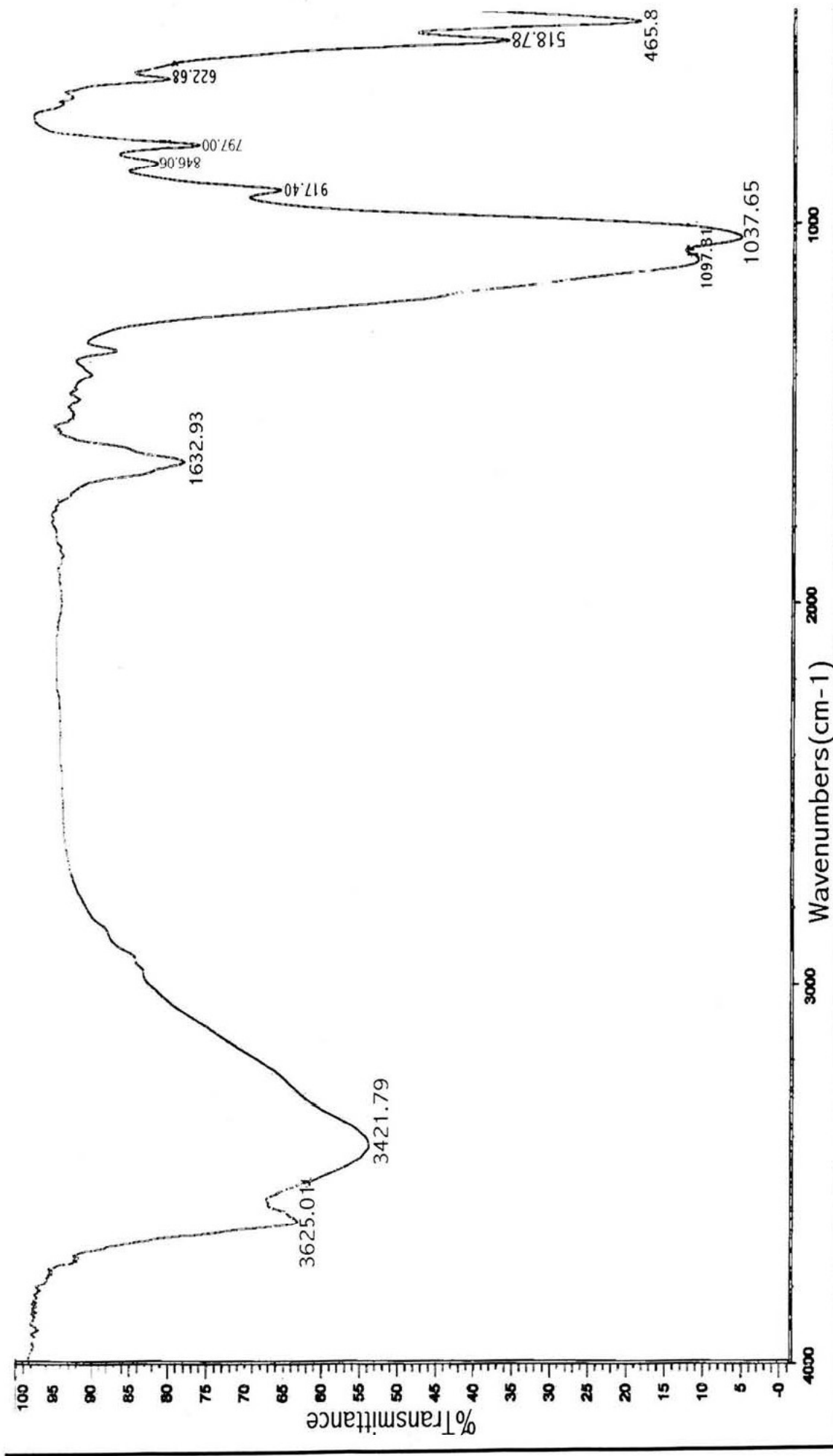
Espectro 22 (EPR).- SASC



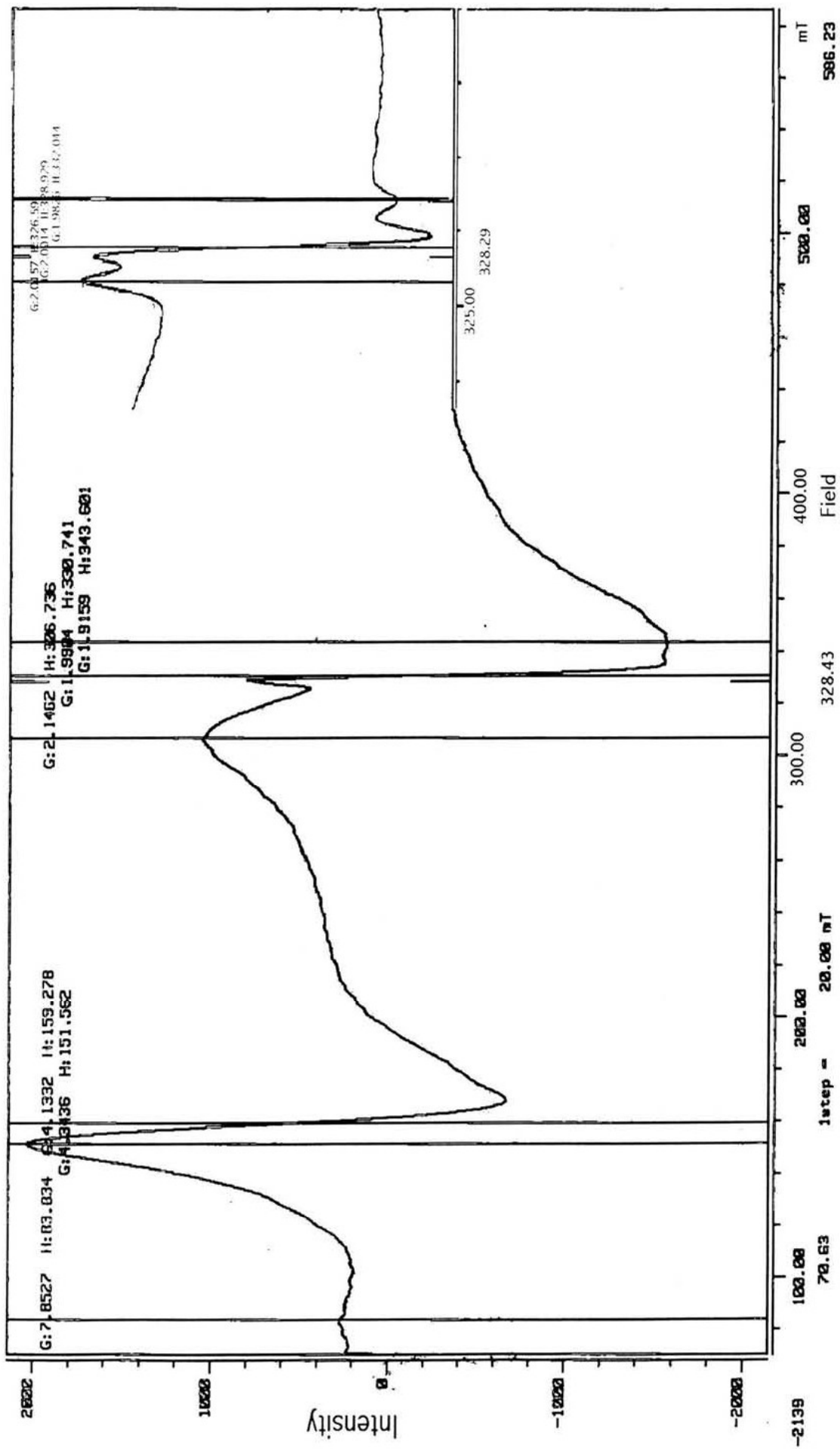
Espectro 23 (RMN -Al²⁷)- SASC-1



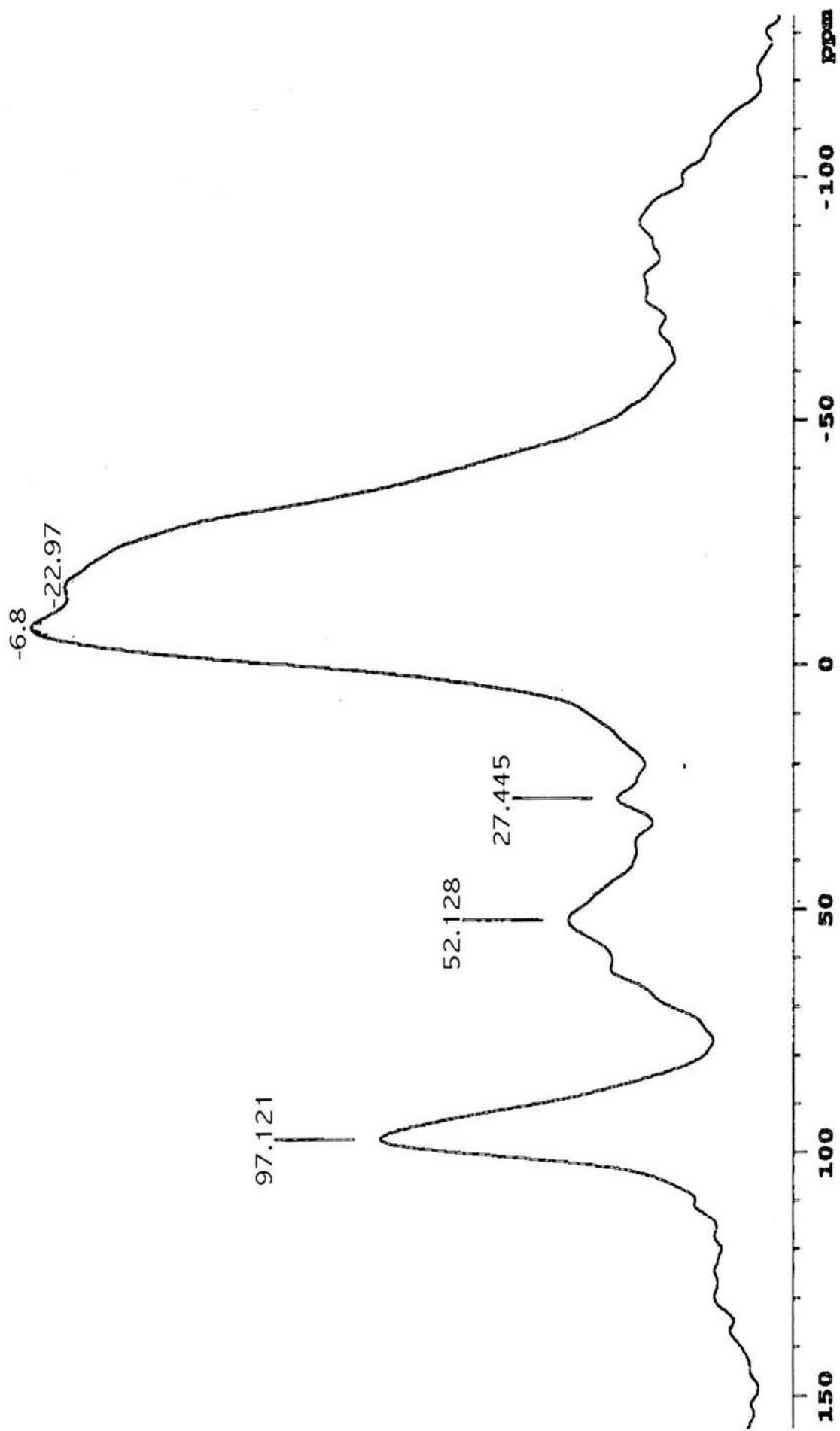
Espectro 24 (RMN- ^{29}Si).- SASC-1



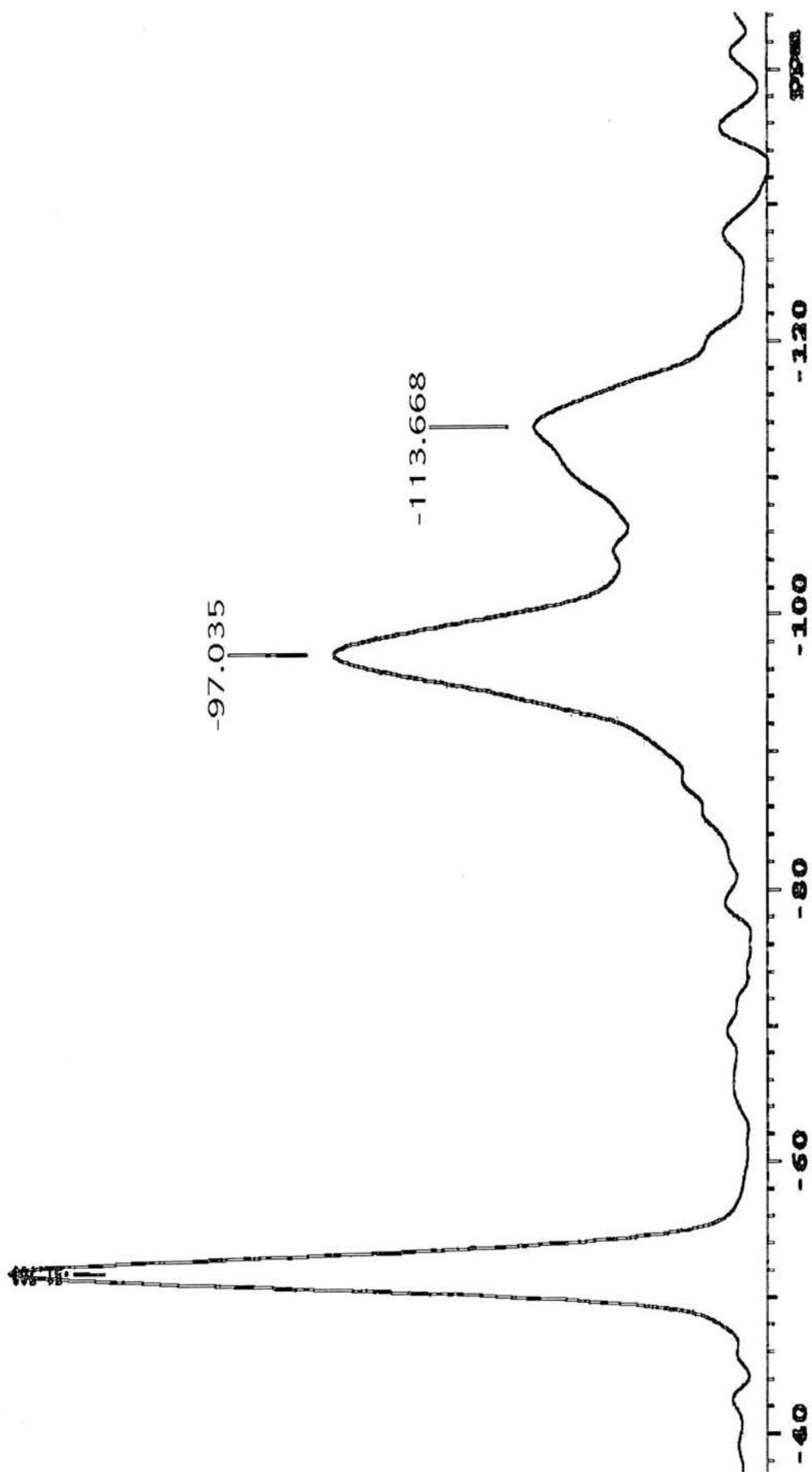
Espectro 25 (IR).- SASC-1



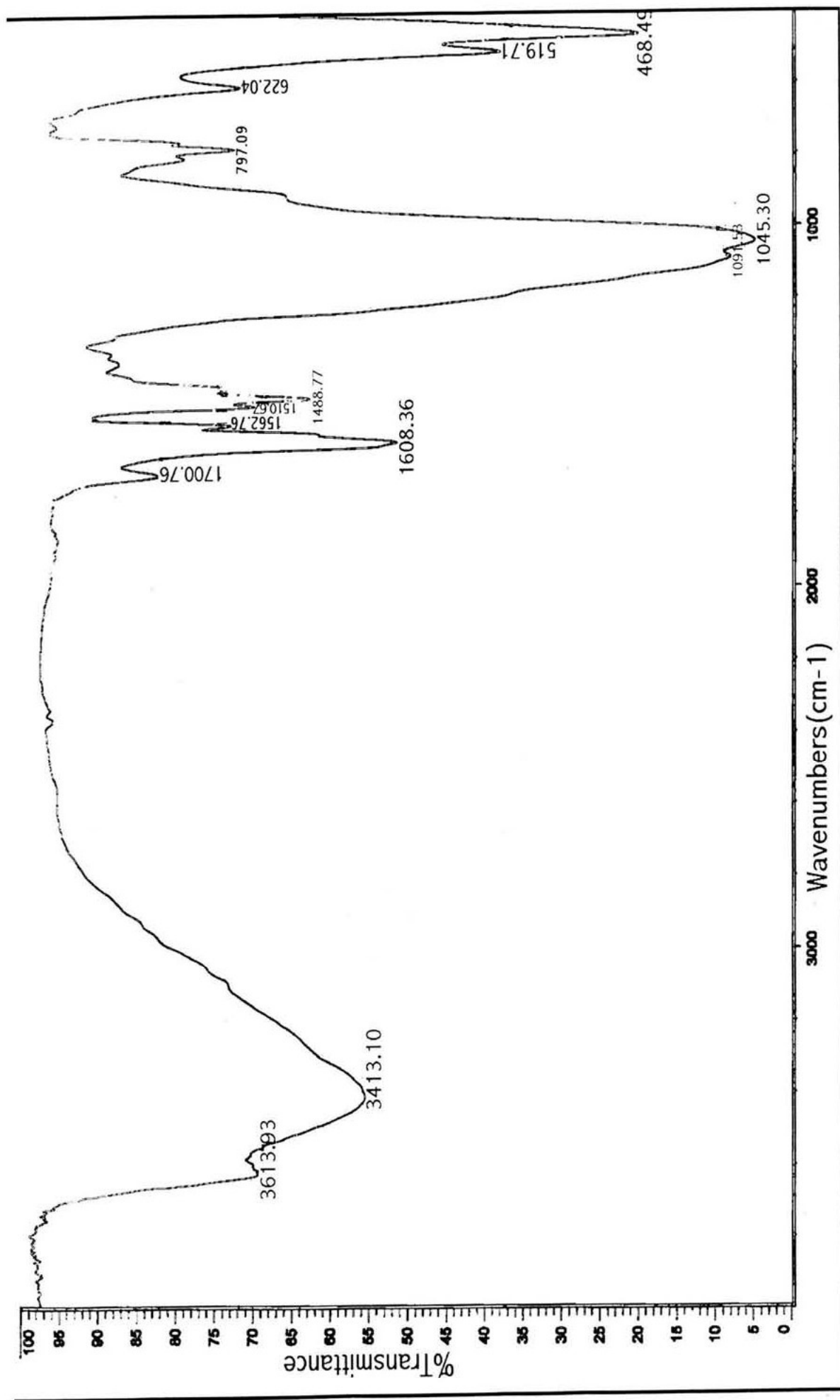
Espectro 26 (EPR).- SASC-1



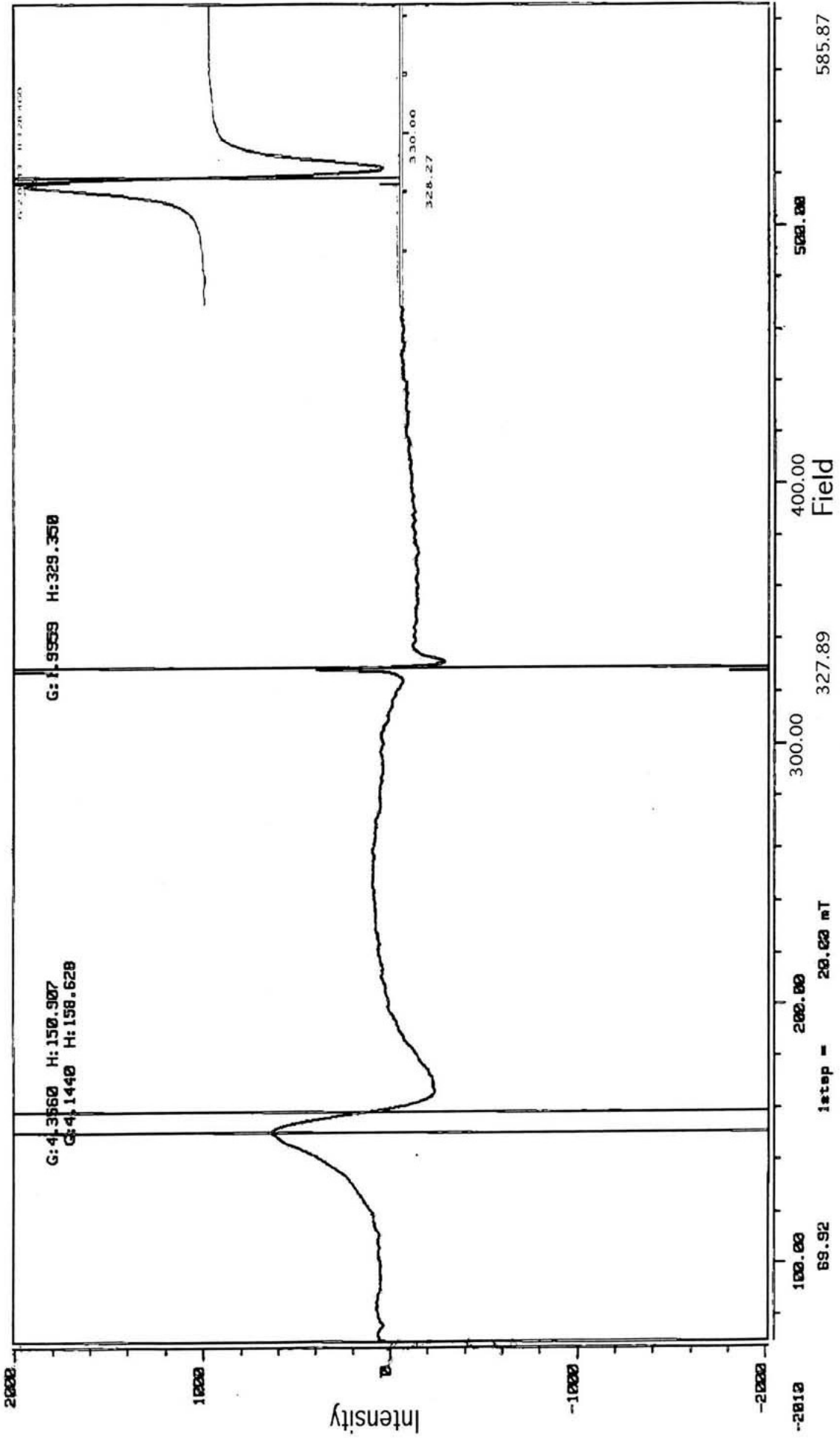
Espectro 27 (RMN -Al²⁷).- SASC-2



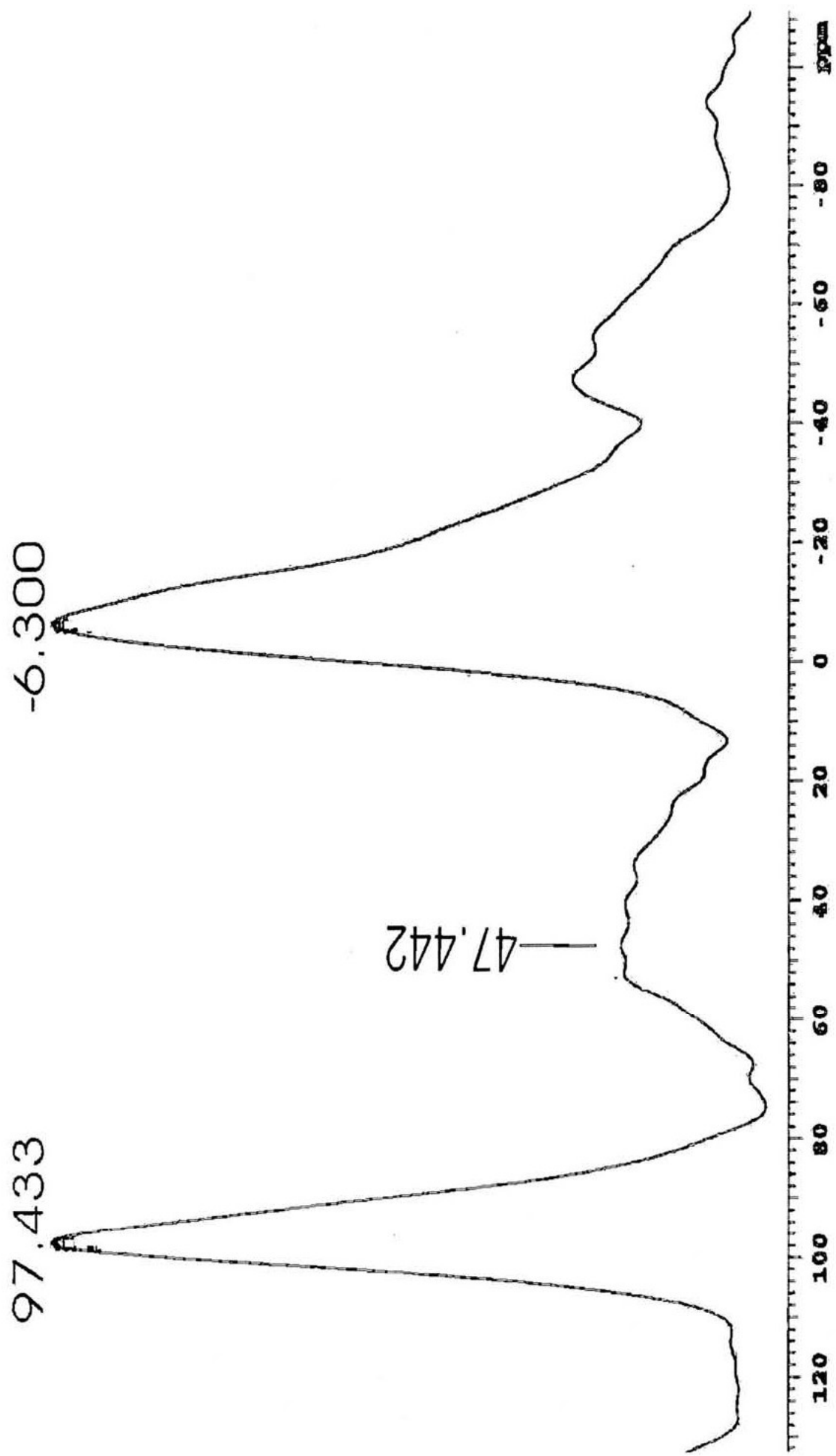
Espectro 28 (RMN- ^{29}Si)- SASC-2



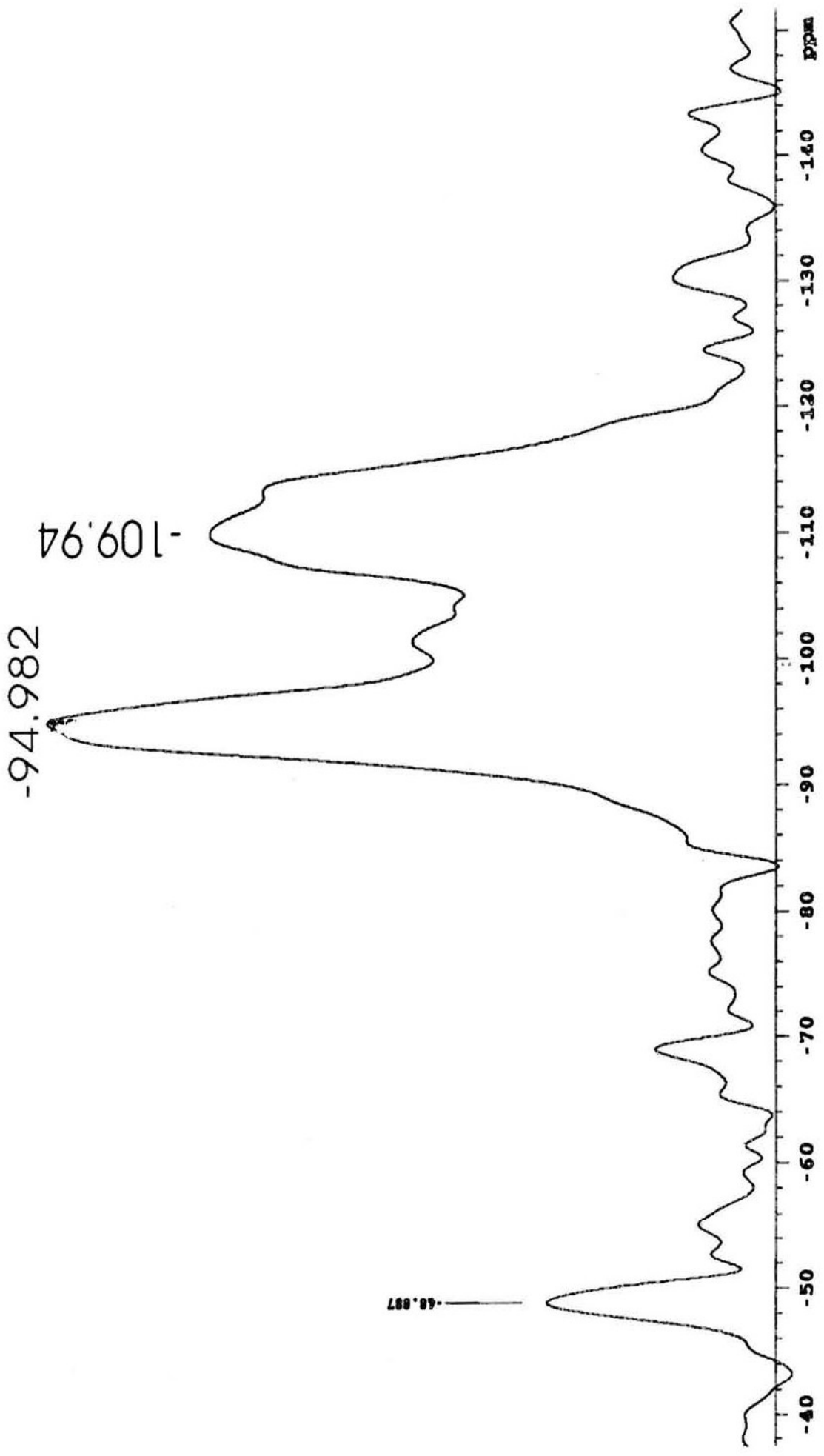
Espectro 29 (IR).- SASC-2



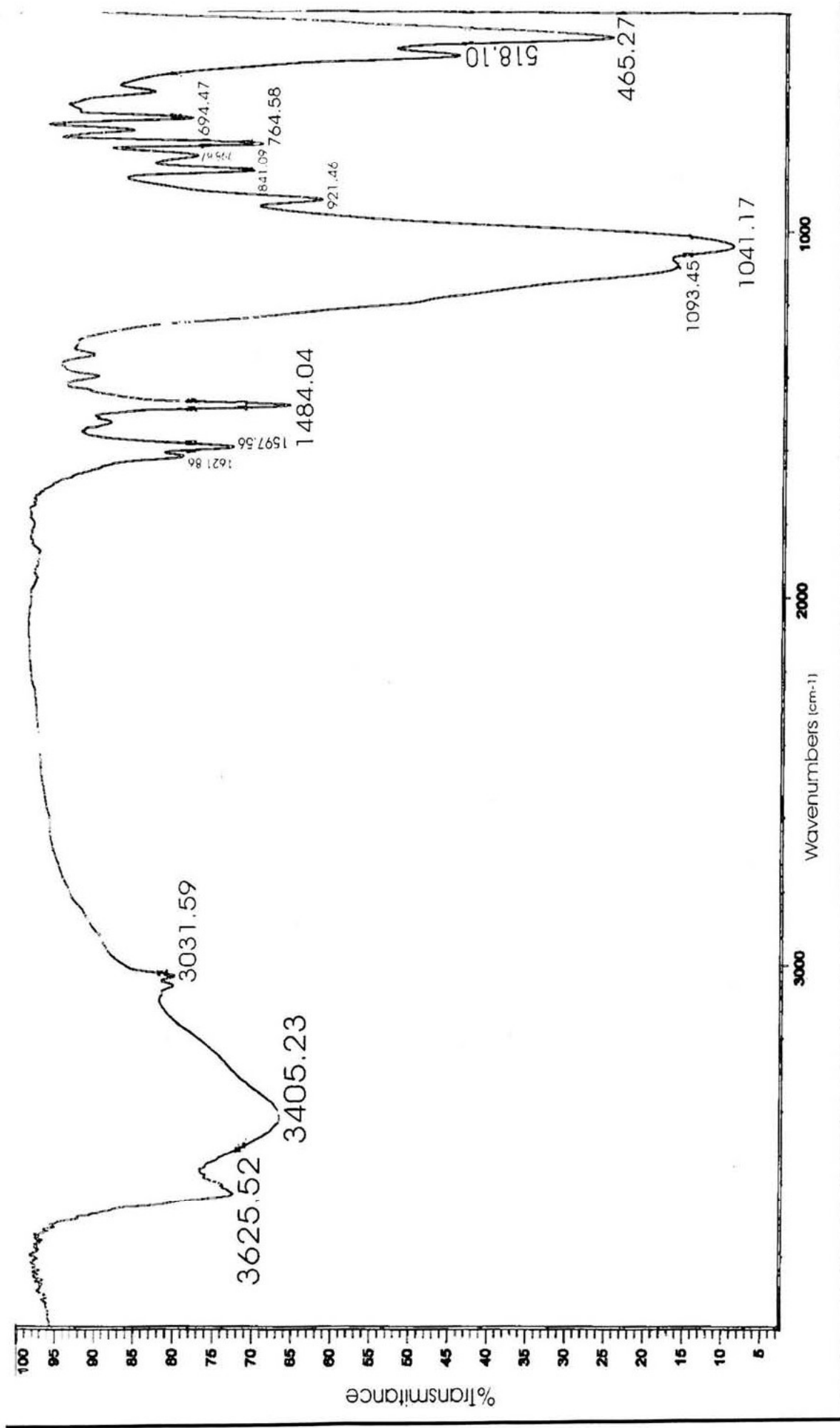
Espectro 30 (EPR).- SASC-2



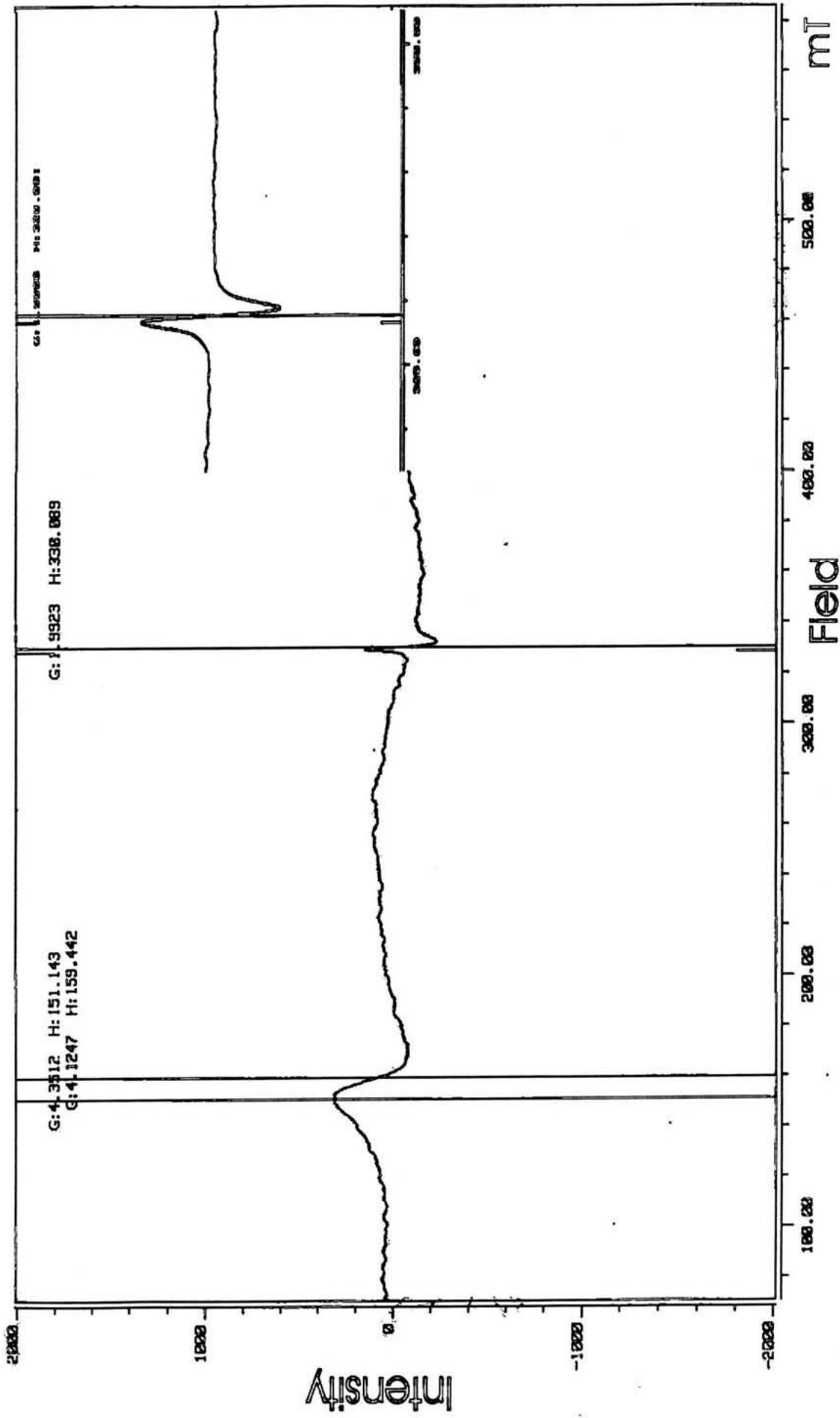
Espectro 31 (RMN -Al²⁷)- SASC-3



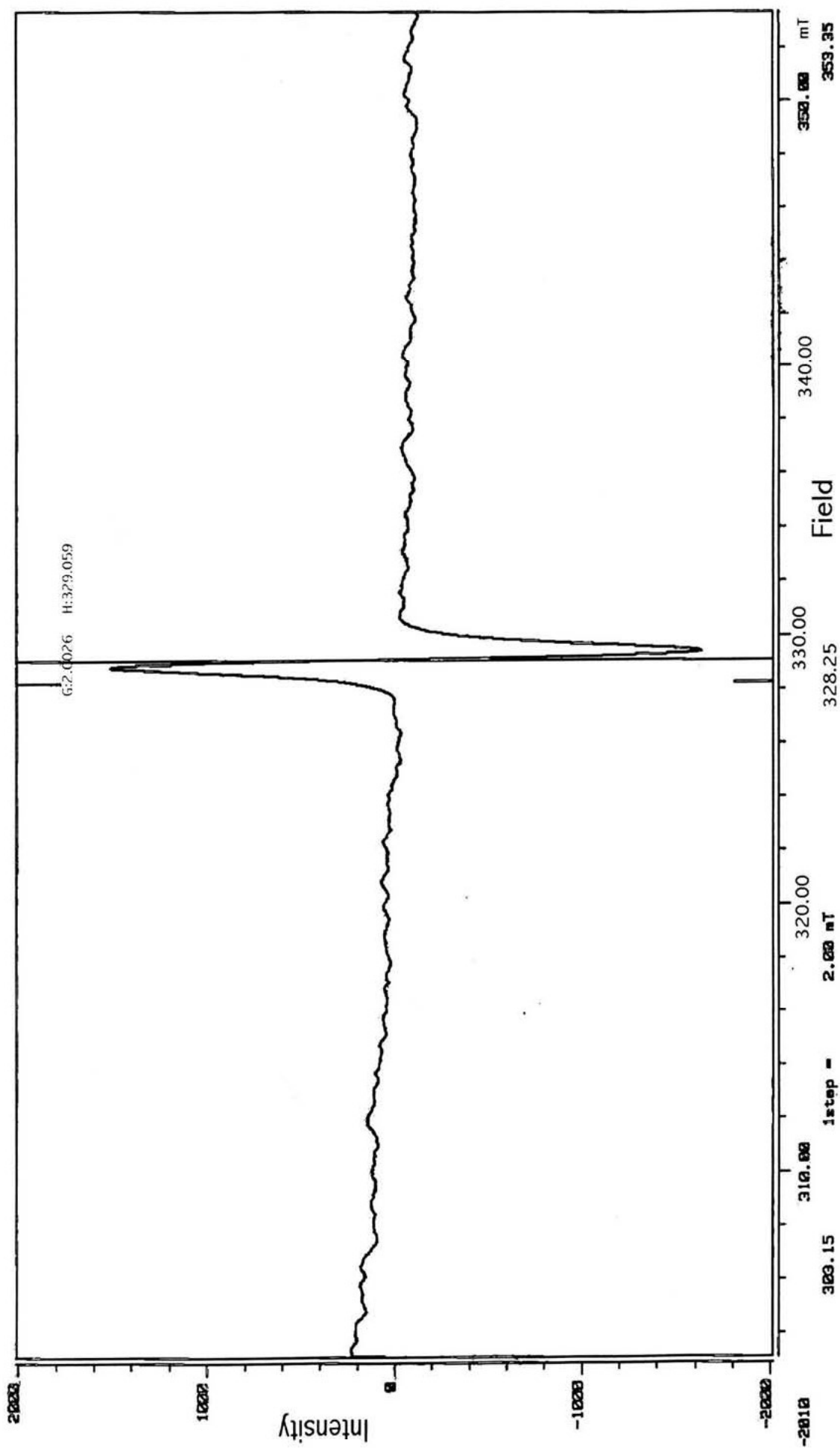
Espectro 32 (RMN-²⁹Si).- SASC-3



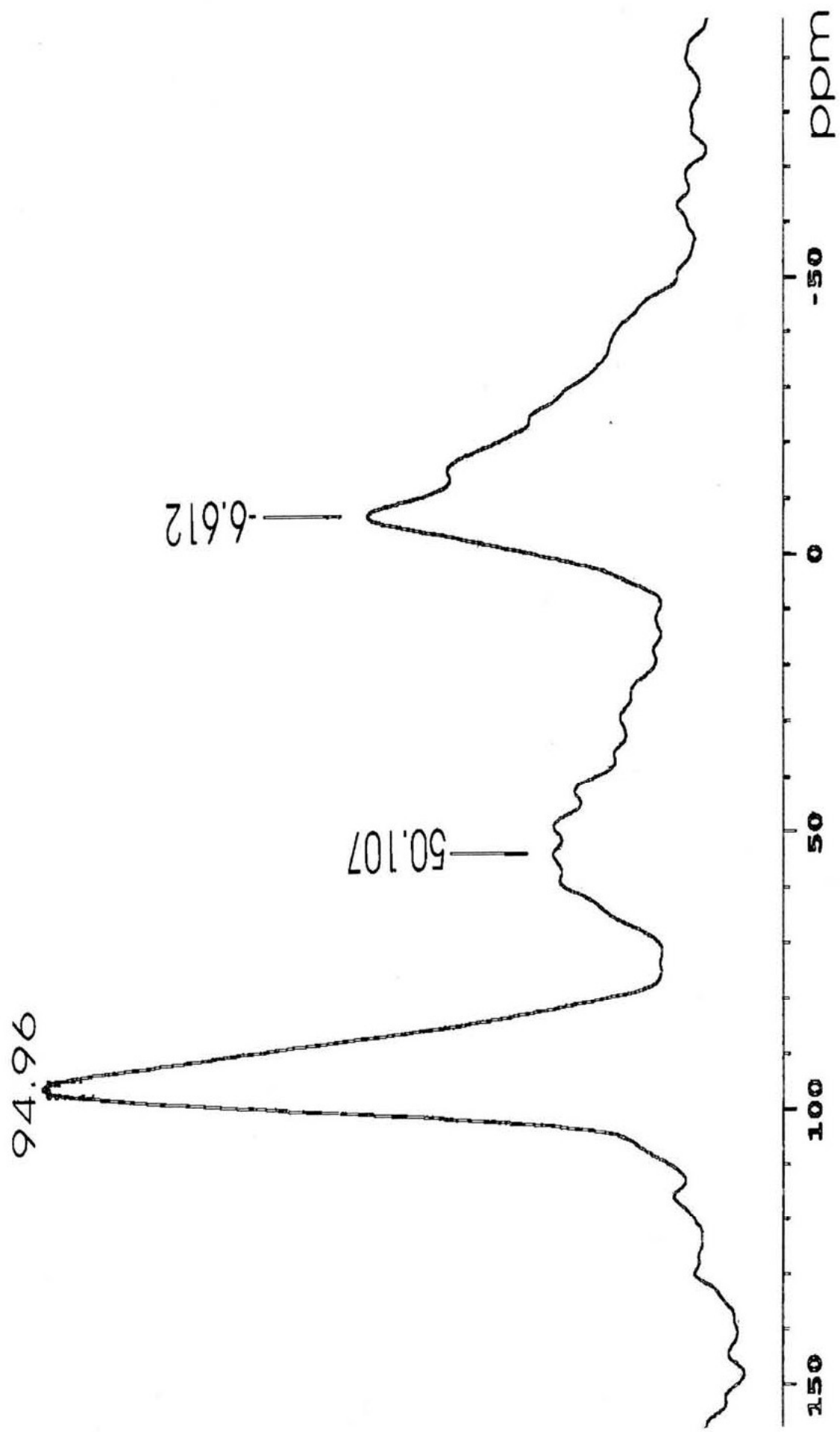
Espectro 33 (IR).- SASC-3



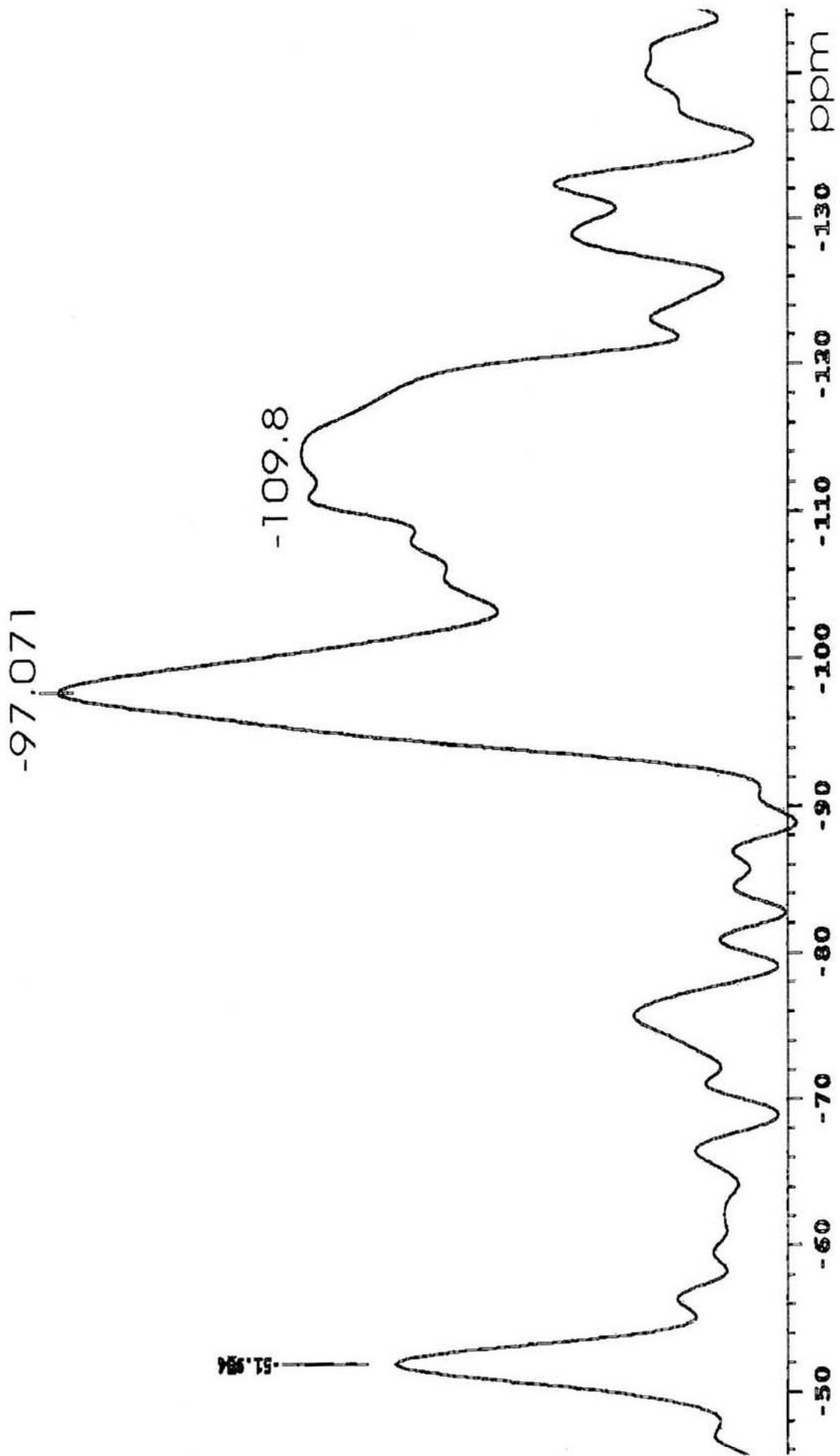
Espectro 34 (EPR).- SASC-3



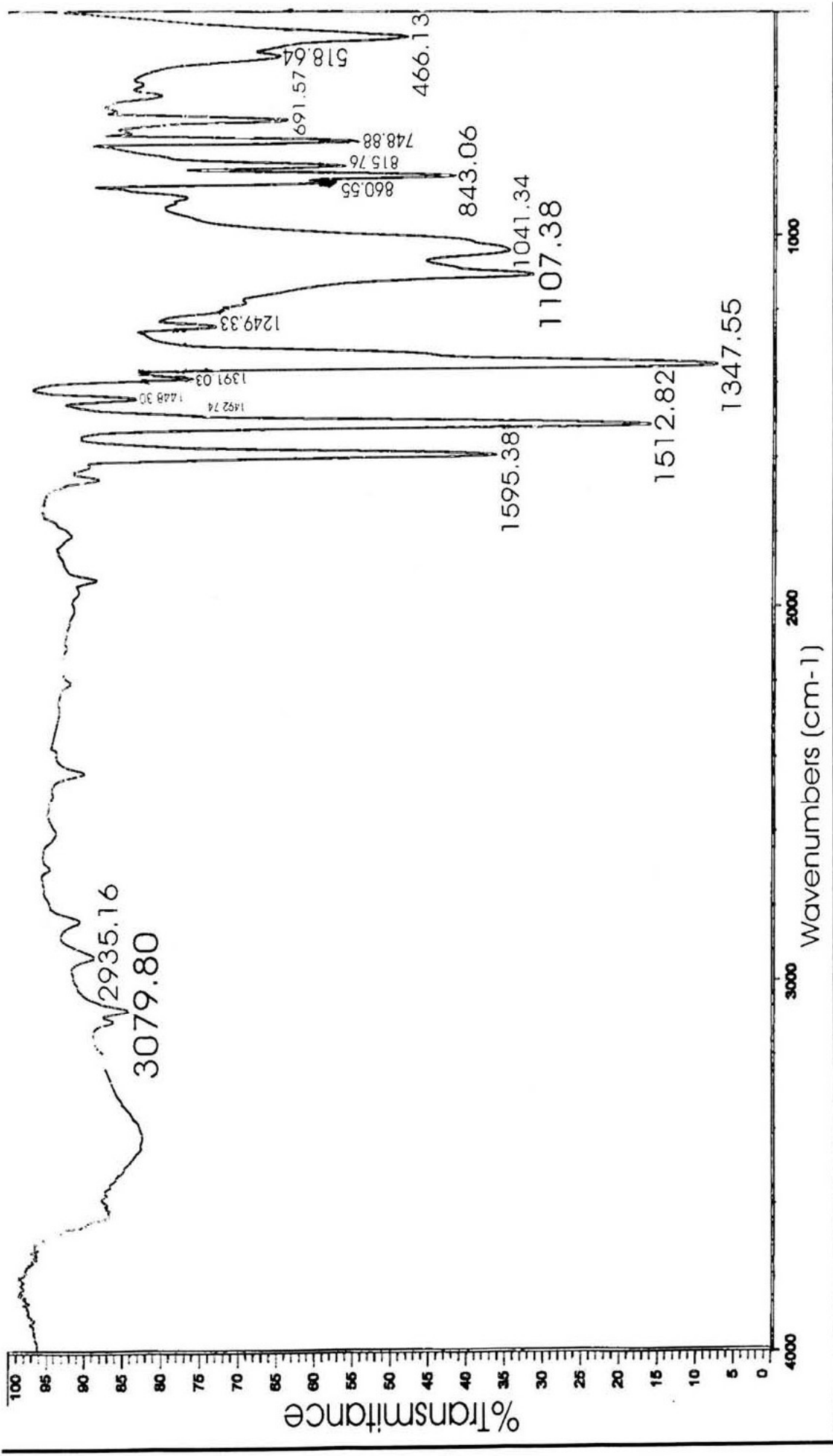
Espectro 35 (EPR).- Compuesto III (trifluorometansulfonato de 2,4,6-tris (4-fenil) fenil pirilio)



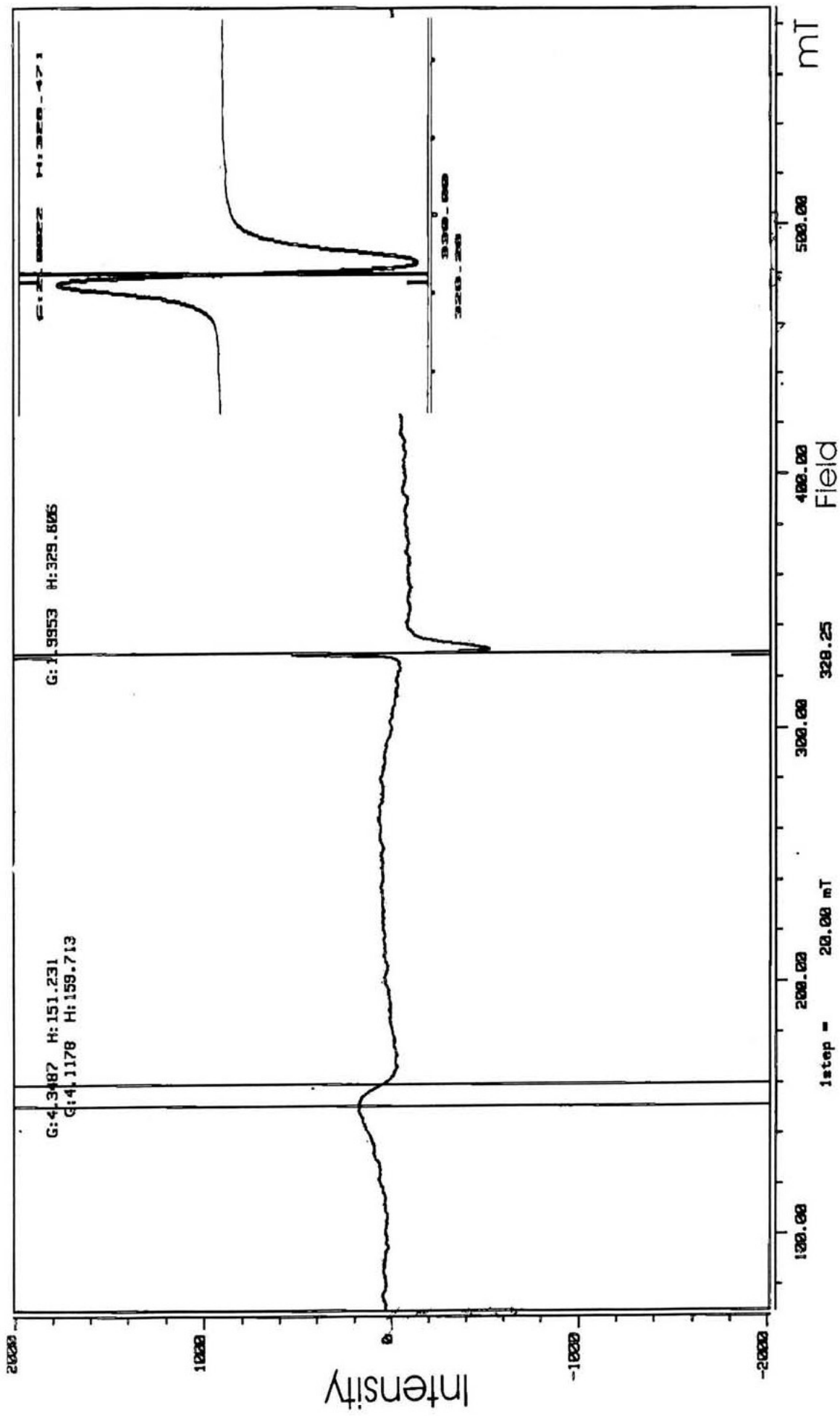
Espectro 36 (RMN -Al²⁷):- SASC-4



Espectro 37 (RMN- ^{29}Si).- SASC-4



Espectro 38 (IR).- SASC-4



Espectro 39 (EPR).- SASC-4

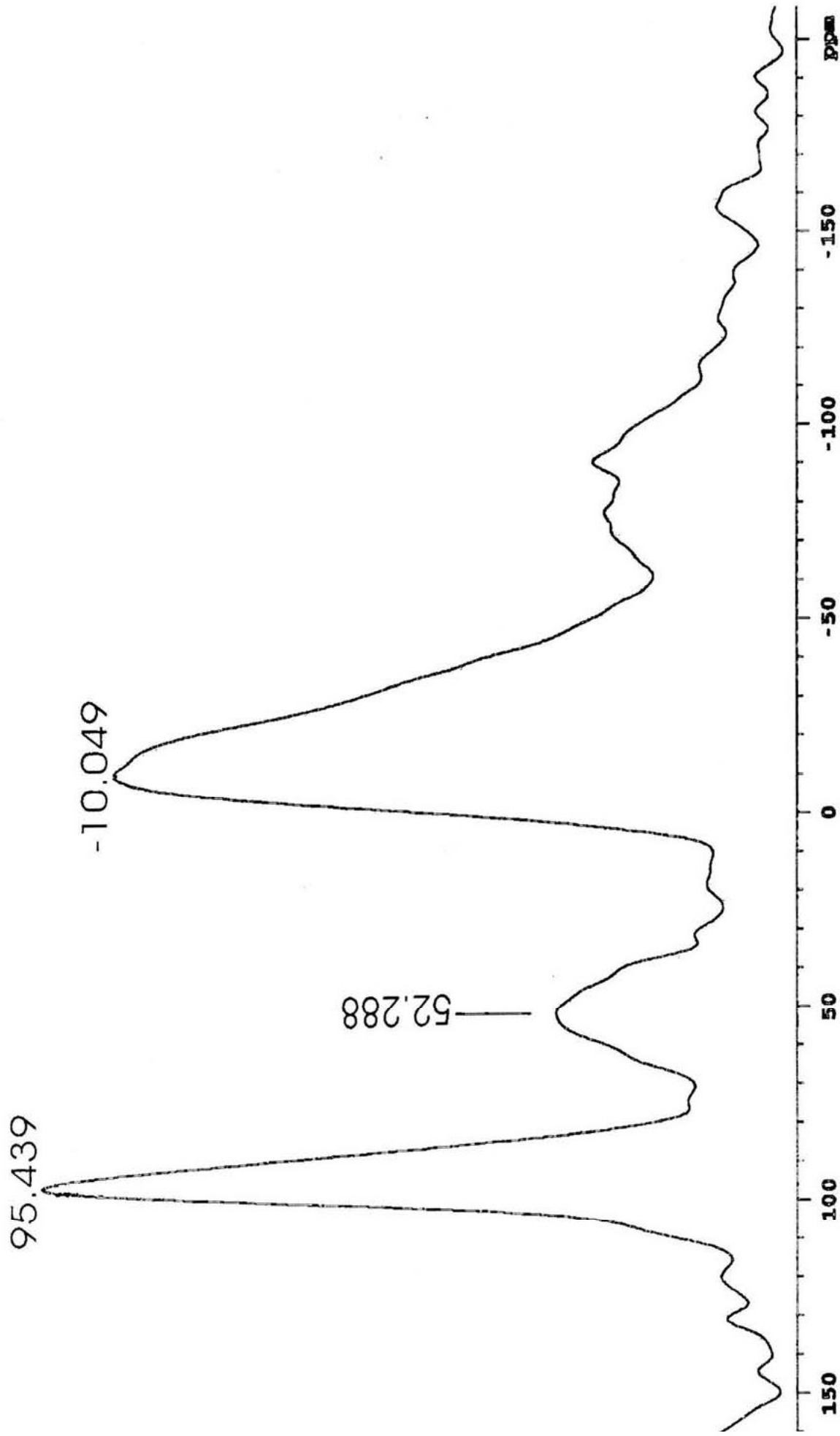
95.439

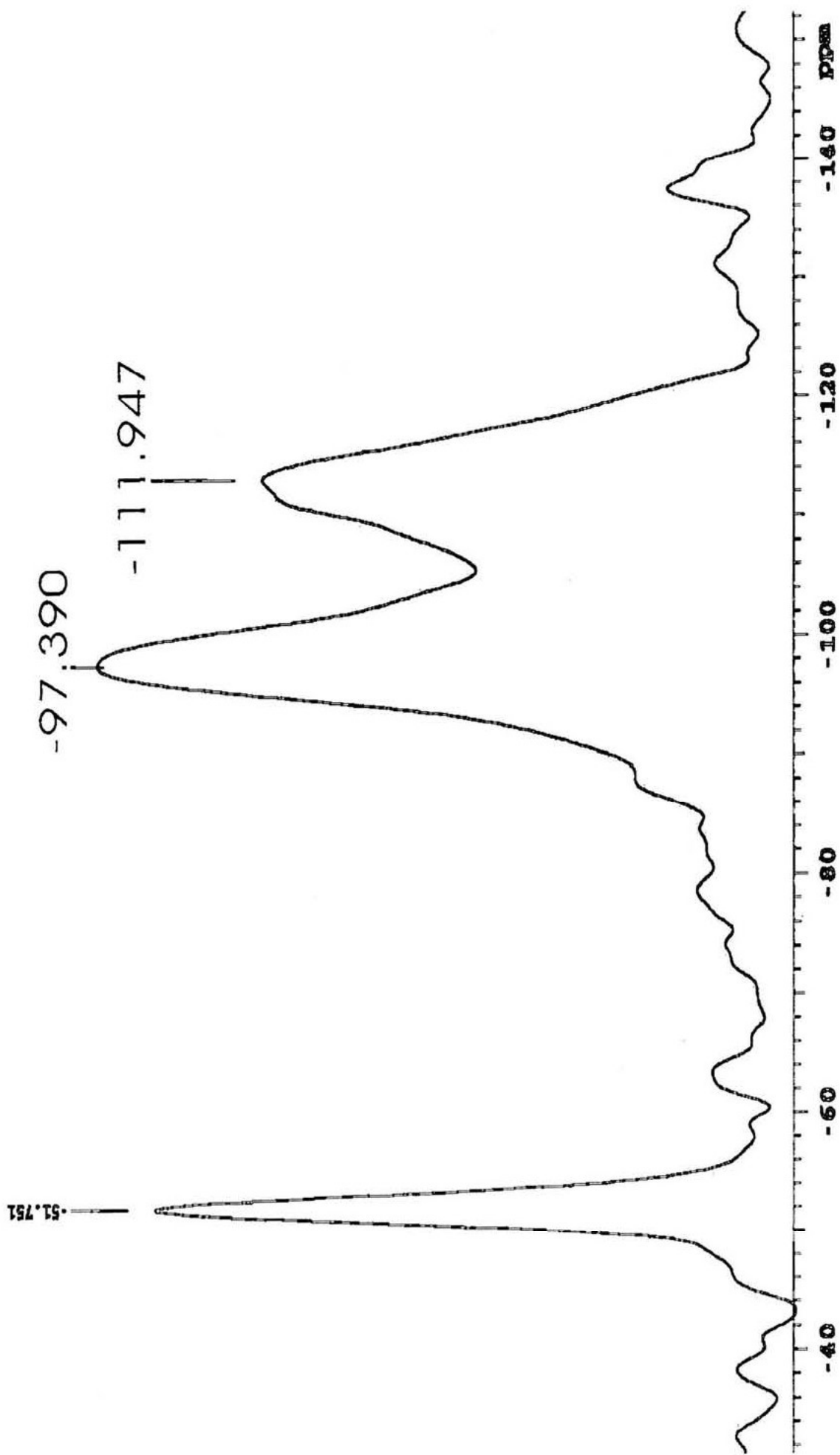
-10.049

52.288

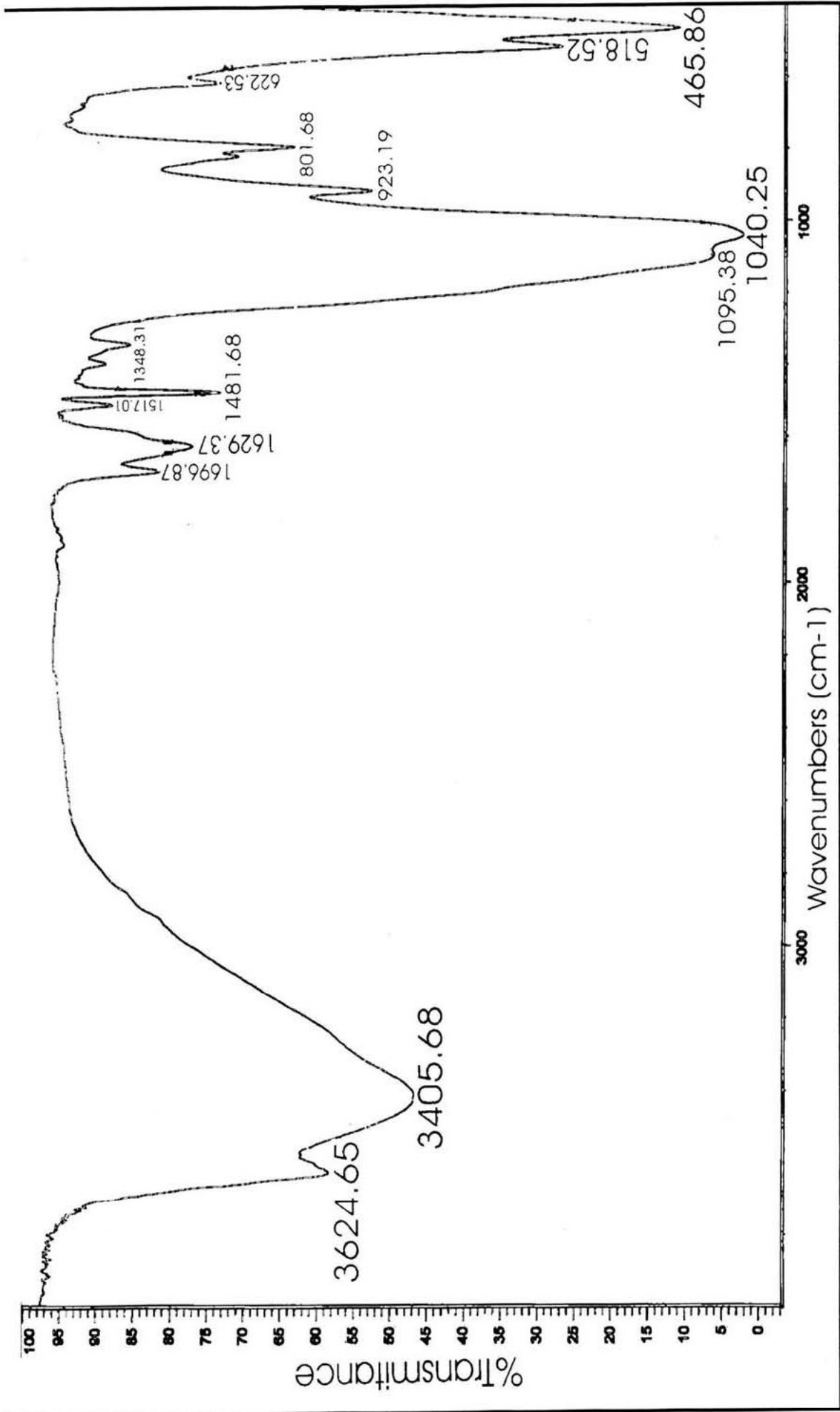
150 100 50 0 -50 -100 -150 PPM

Espectro 40 (RMN -Al²⁷).- SASC-5

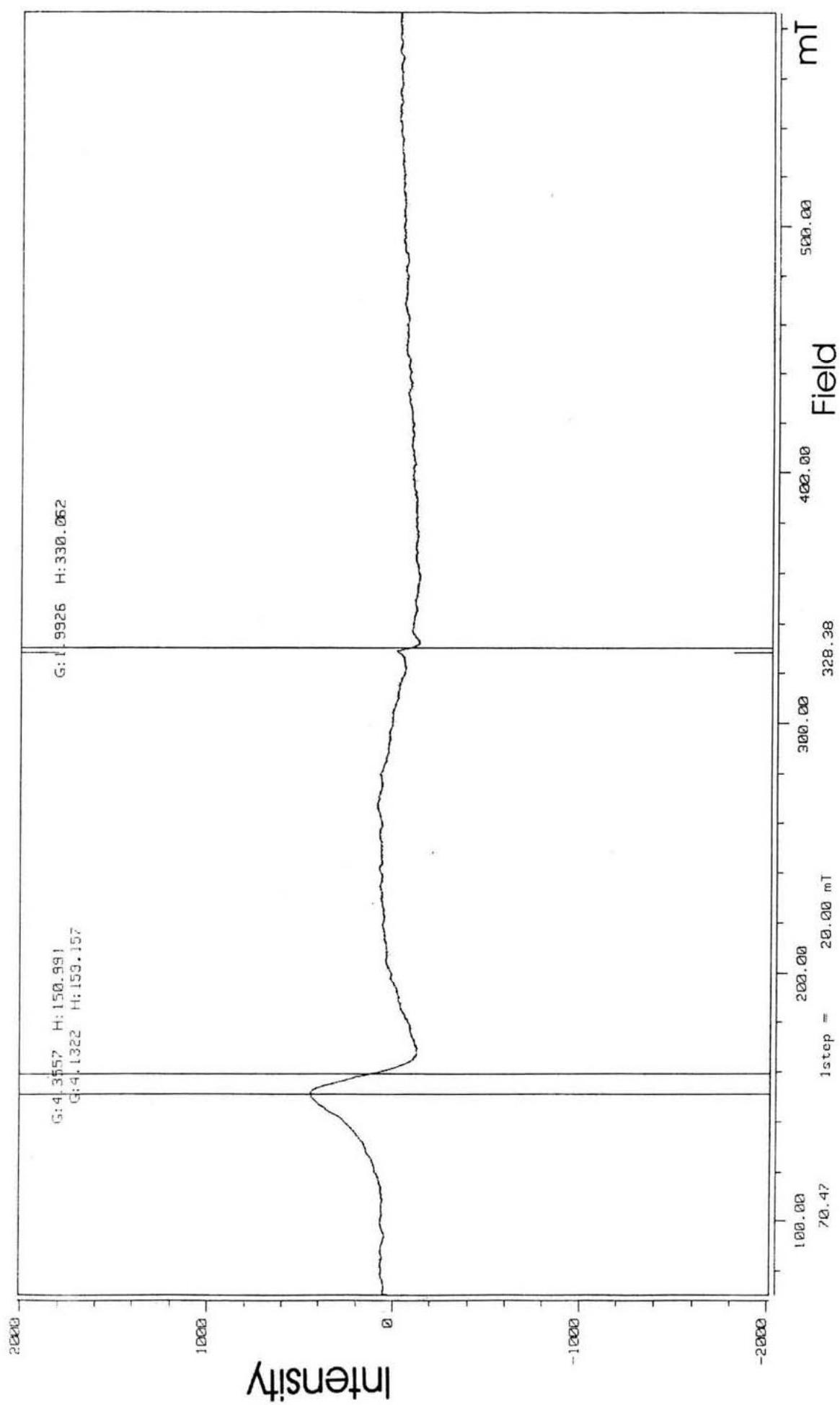




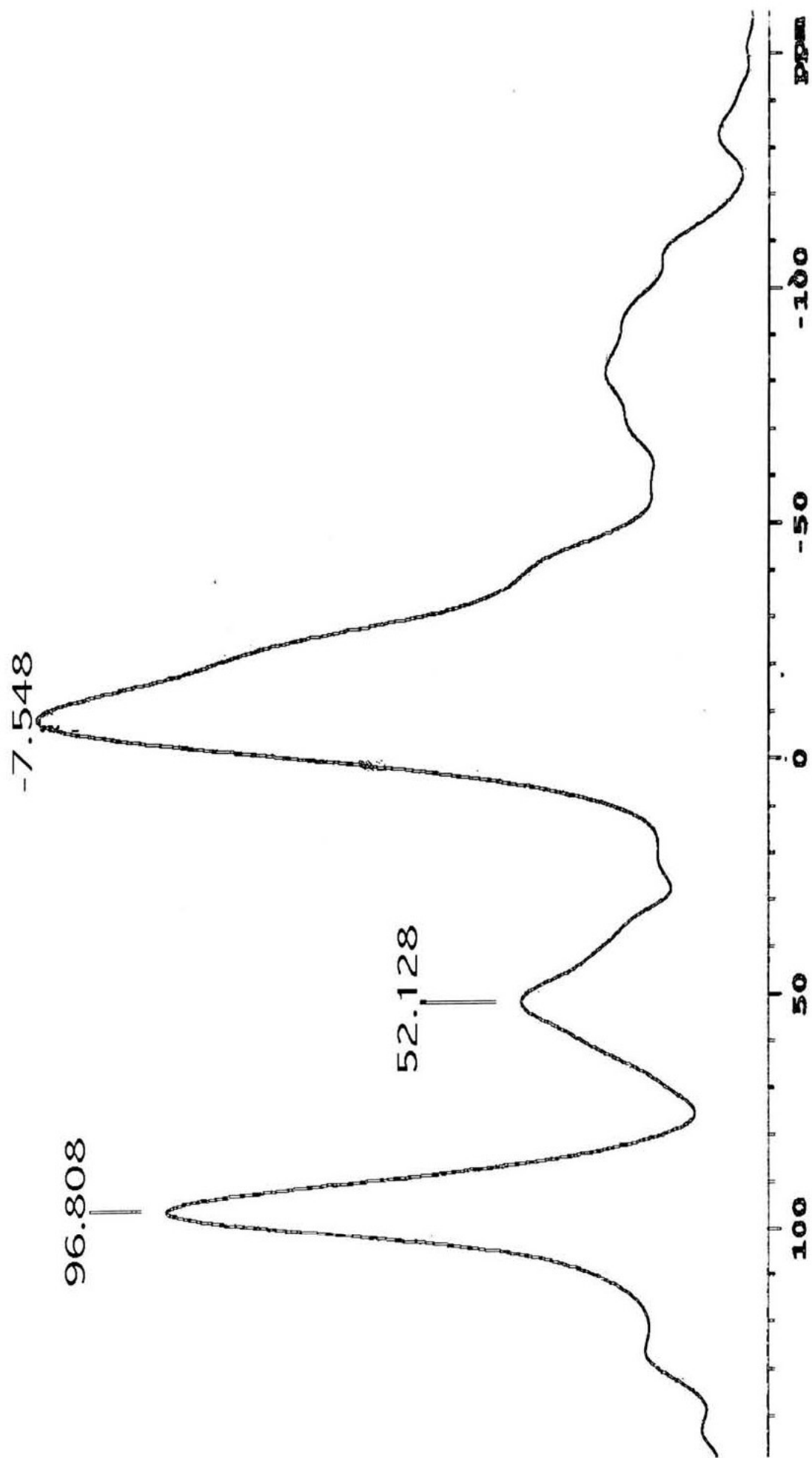
Espectro 41 (RMN- ^{29}Si).- SASC-5



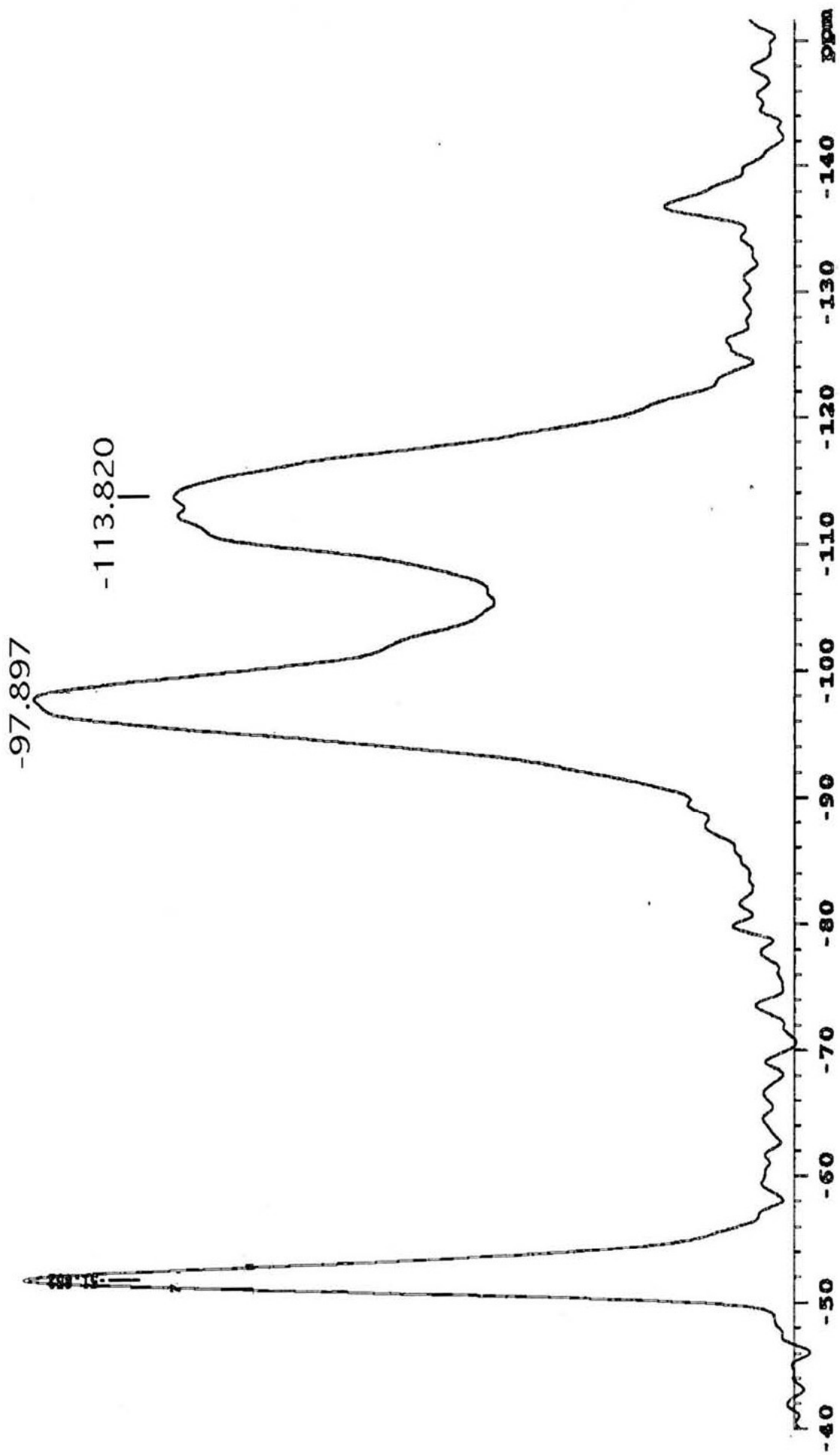
Espectro 42 (IR).- SASC-5



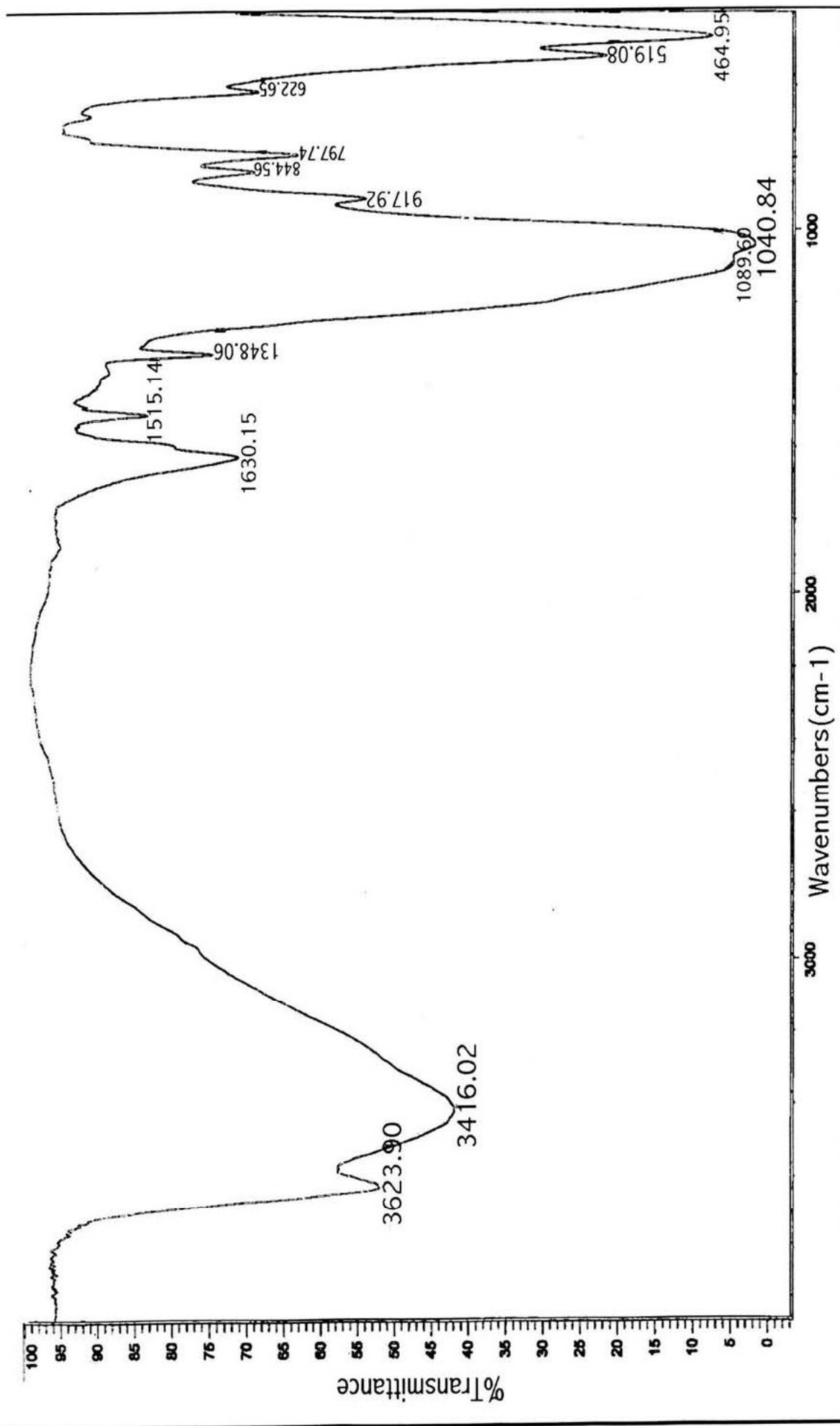
Espectro 43 (EPR).- SASC-5



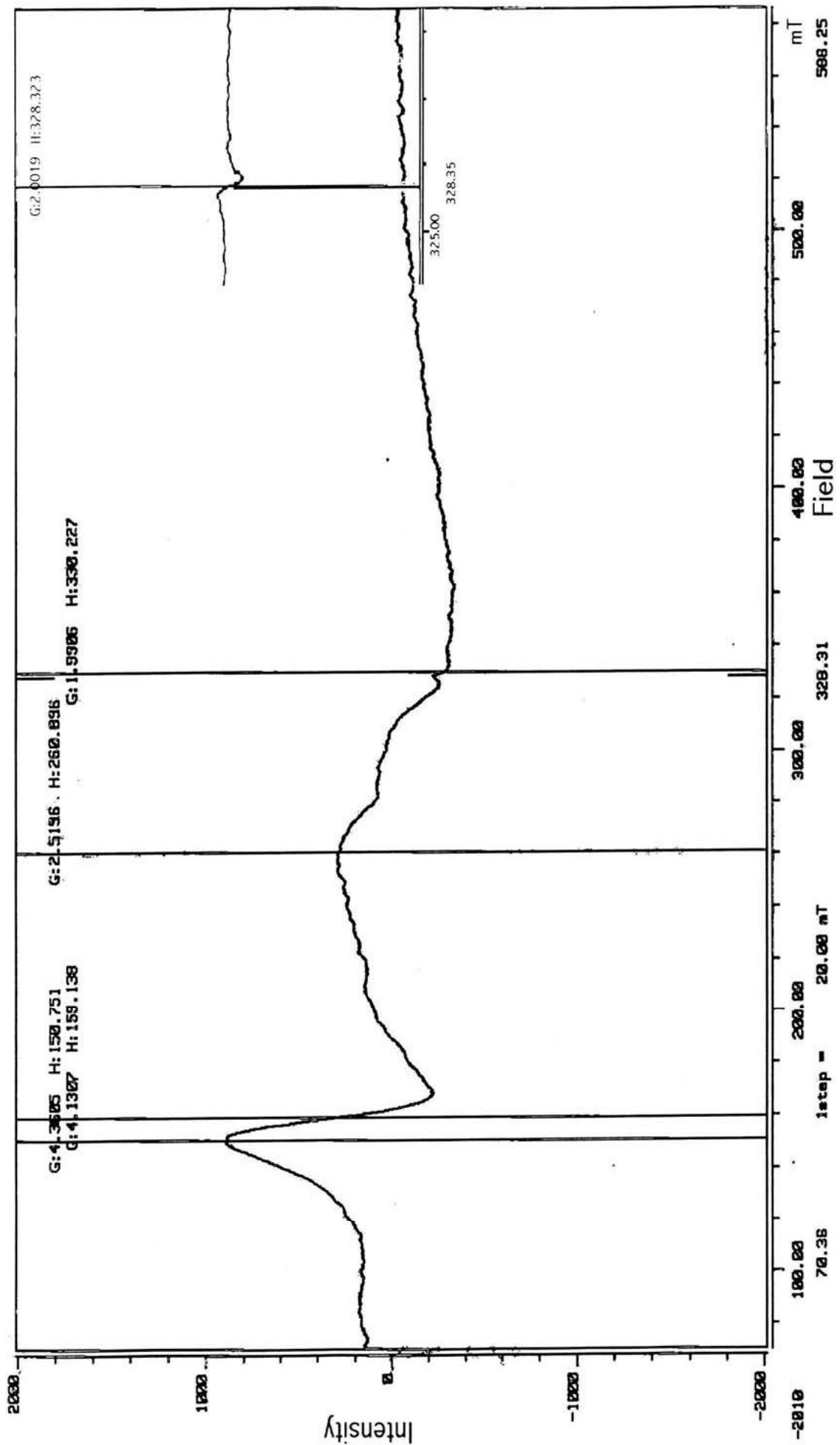
Espectro 44 (RMN -Al²⁷)- SASC-6



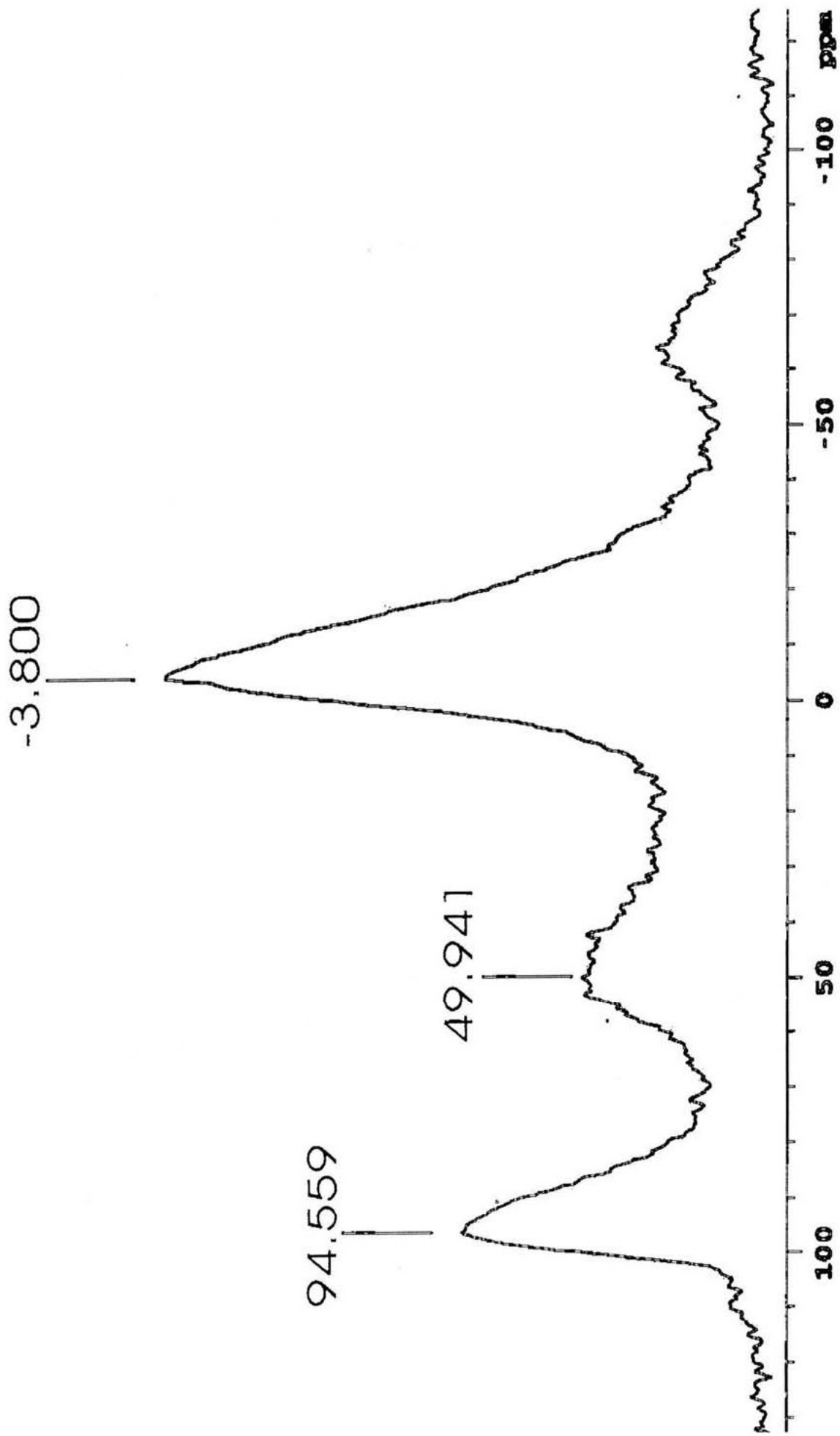
Espectro 45 (RMN- ^{29}Si).- SASC-6



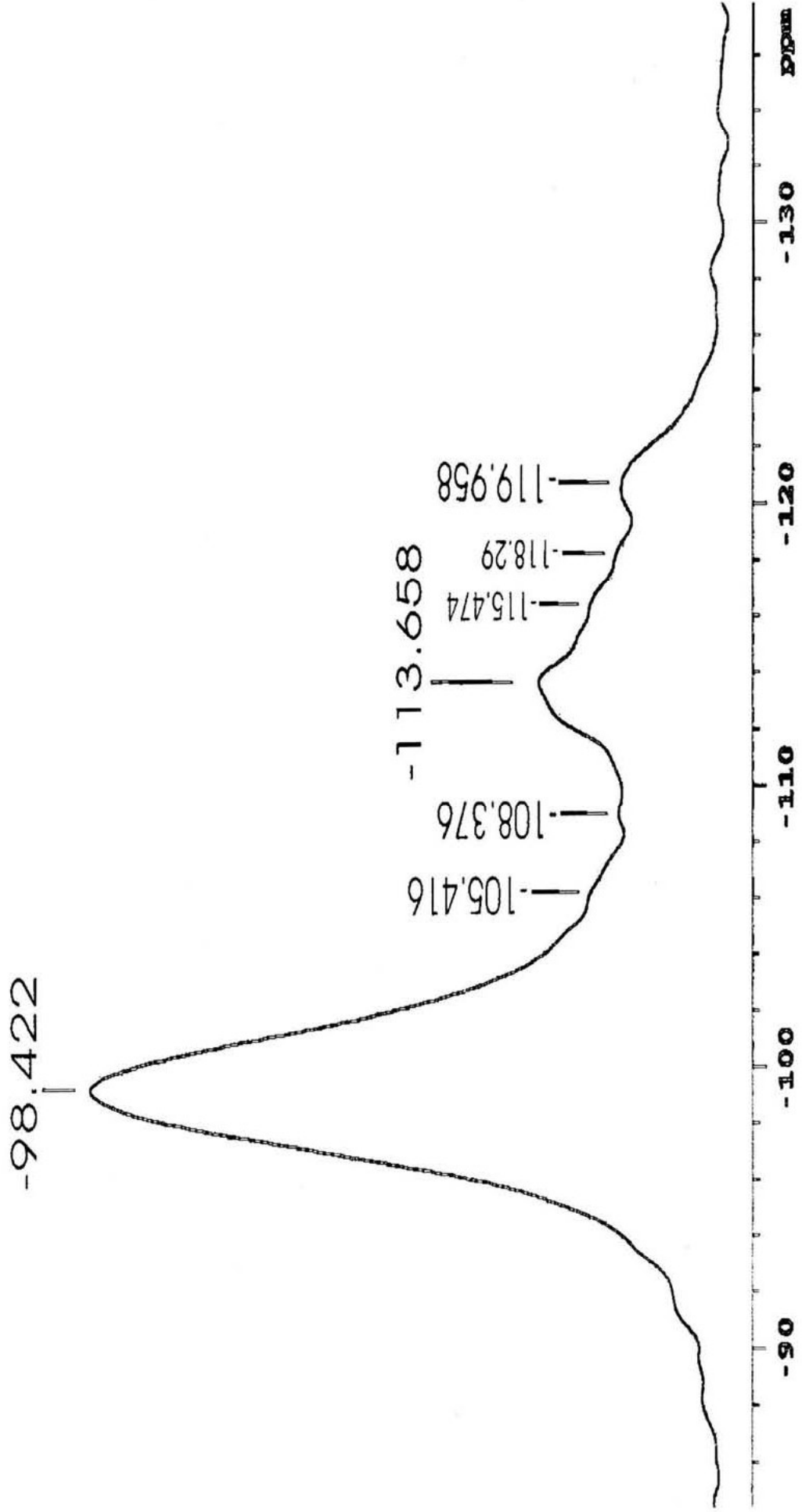
Espectro 46 (IR).- SASC-6



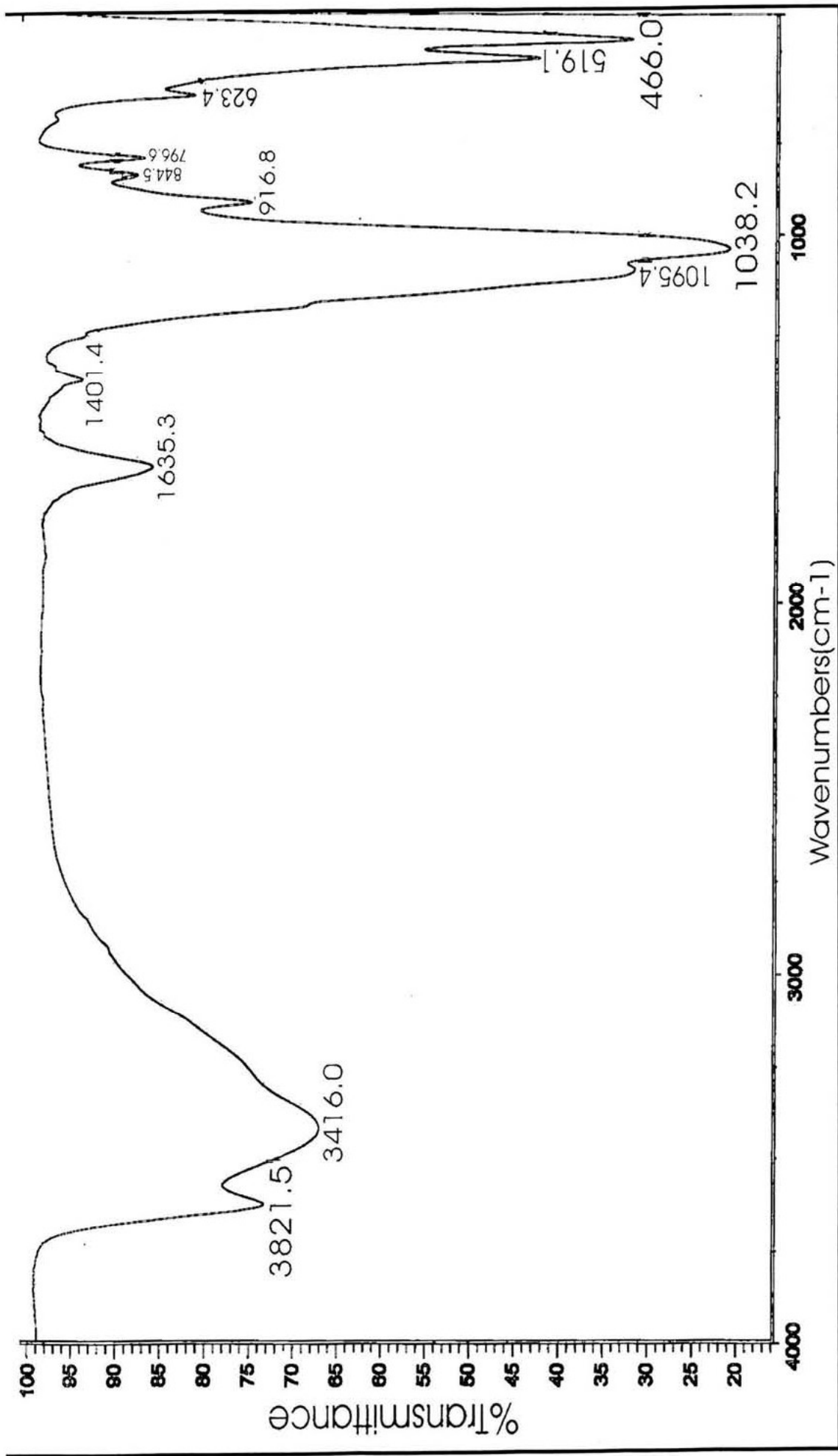
Espectro 47 (EPR).- SASC-6



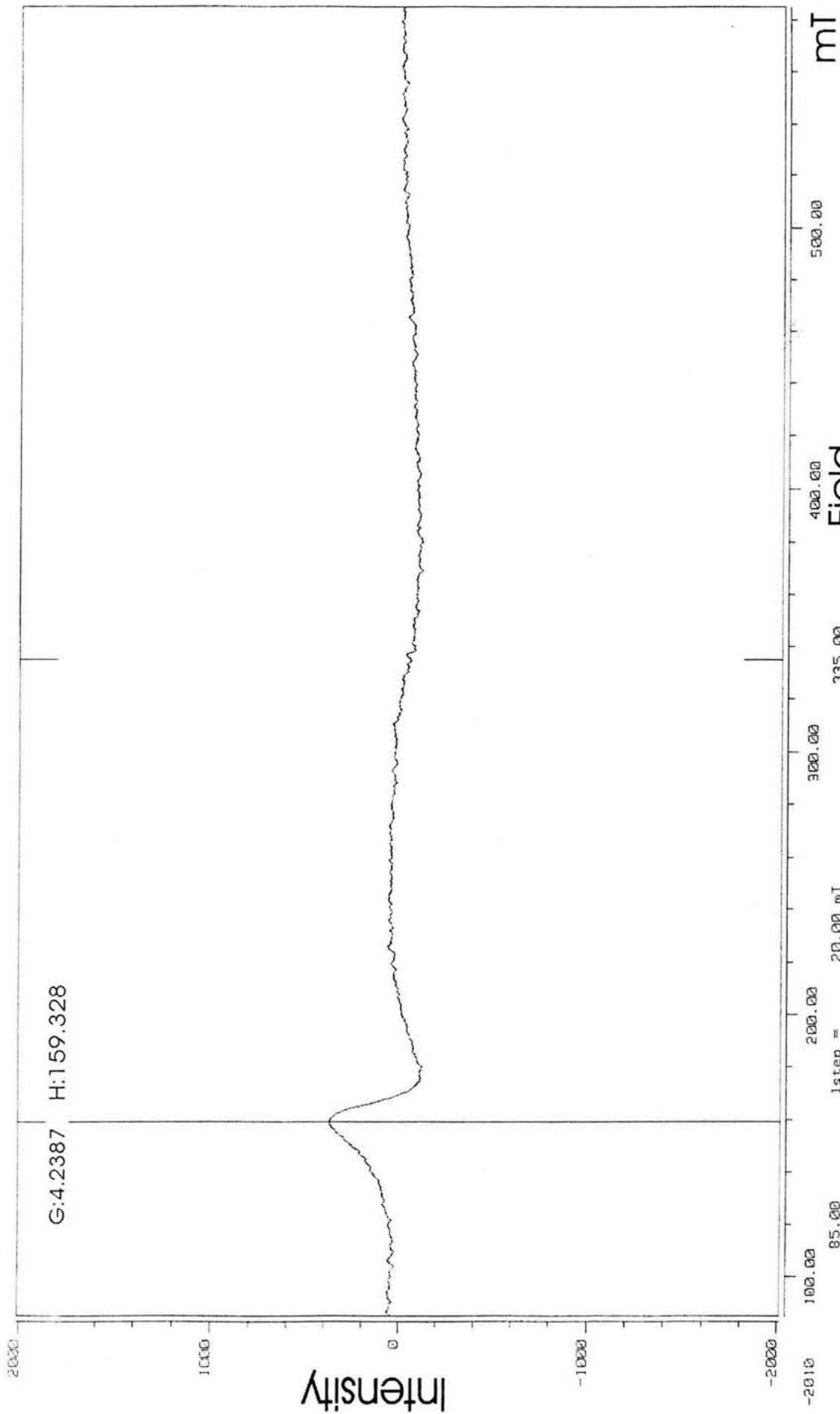
Espectro 48 (RMN -Al²⁷)- SASC-7

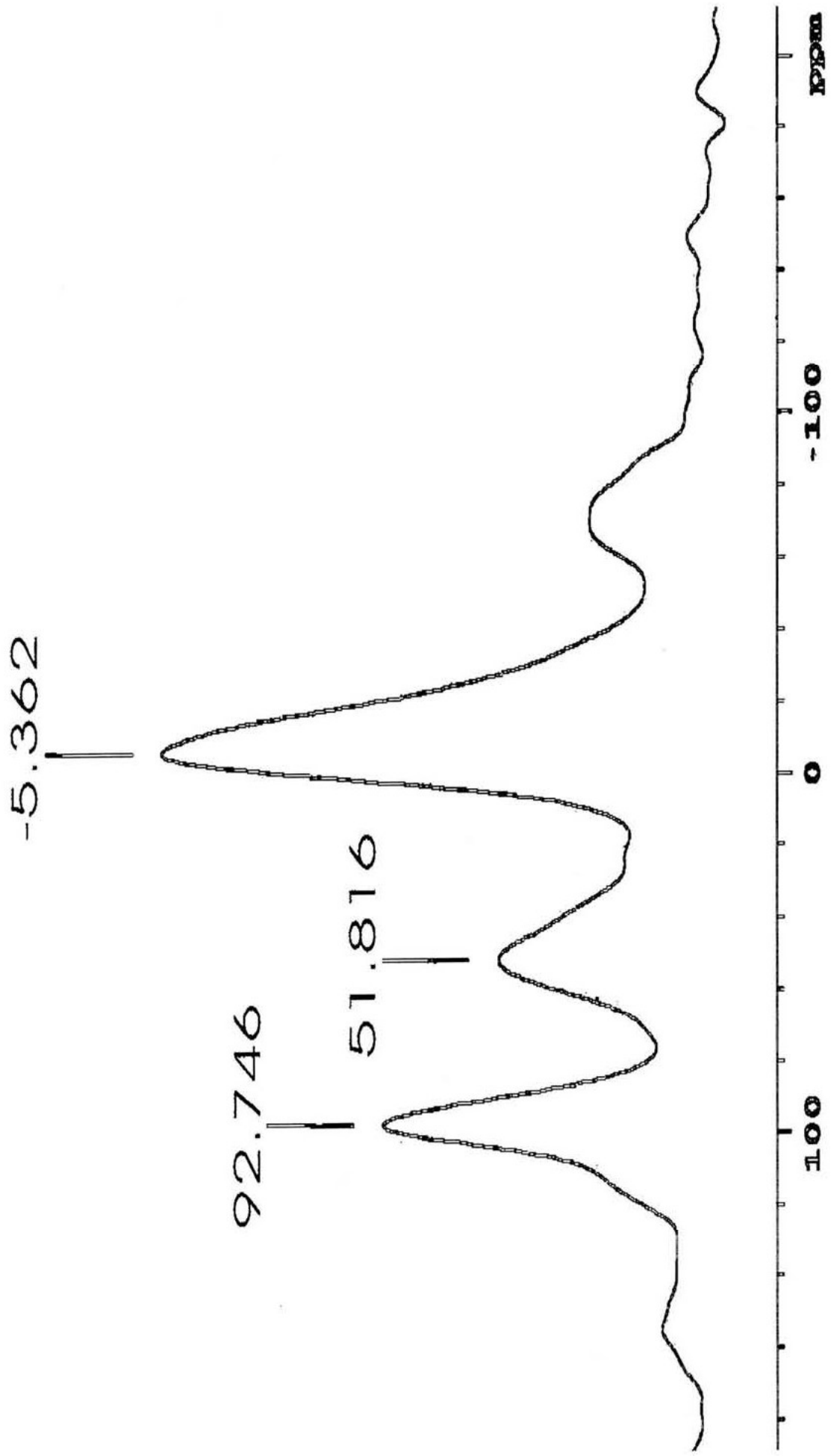


Espectro 49 (RMN- ^{29}Si).- SASC-7

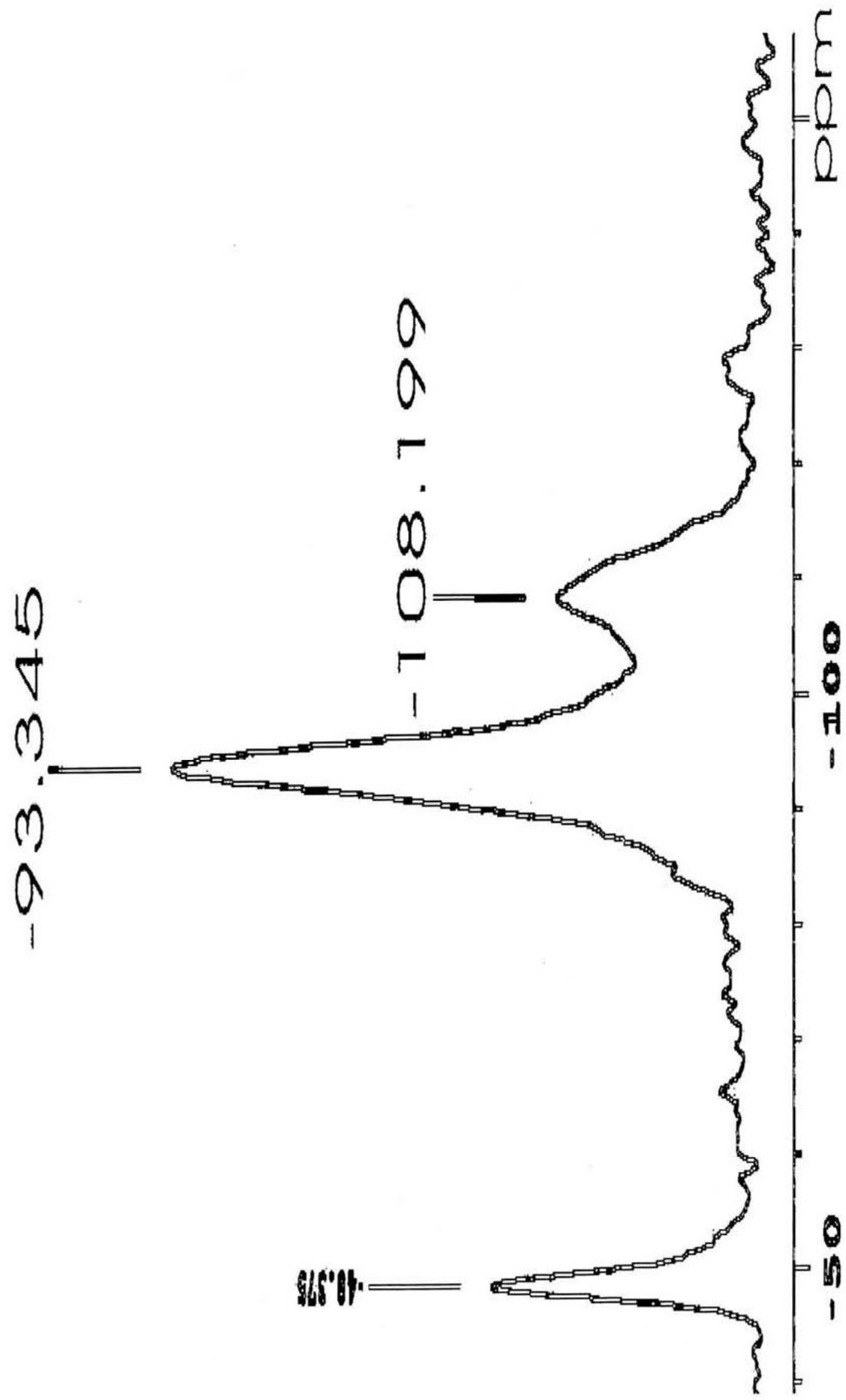


Espectro 50 (IR).- SASC-7

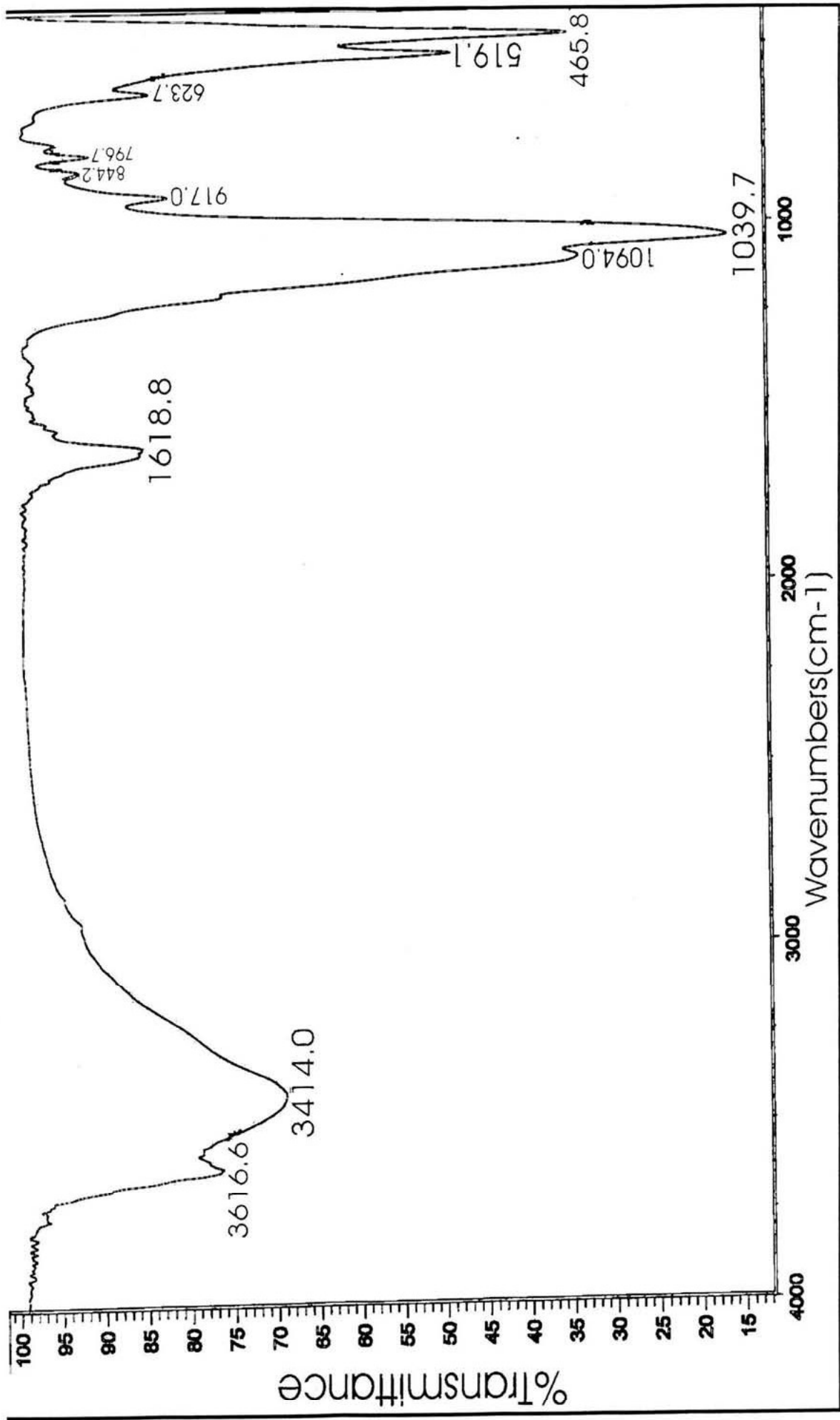




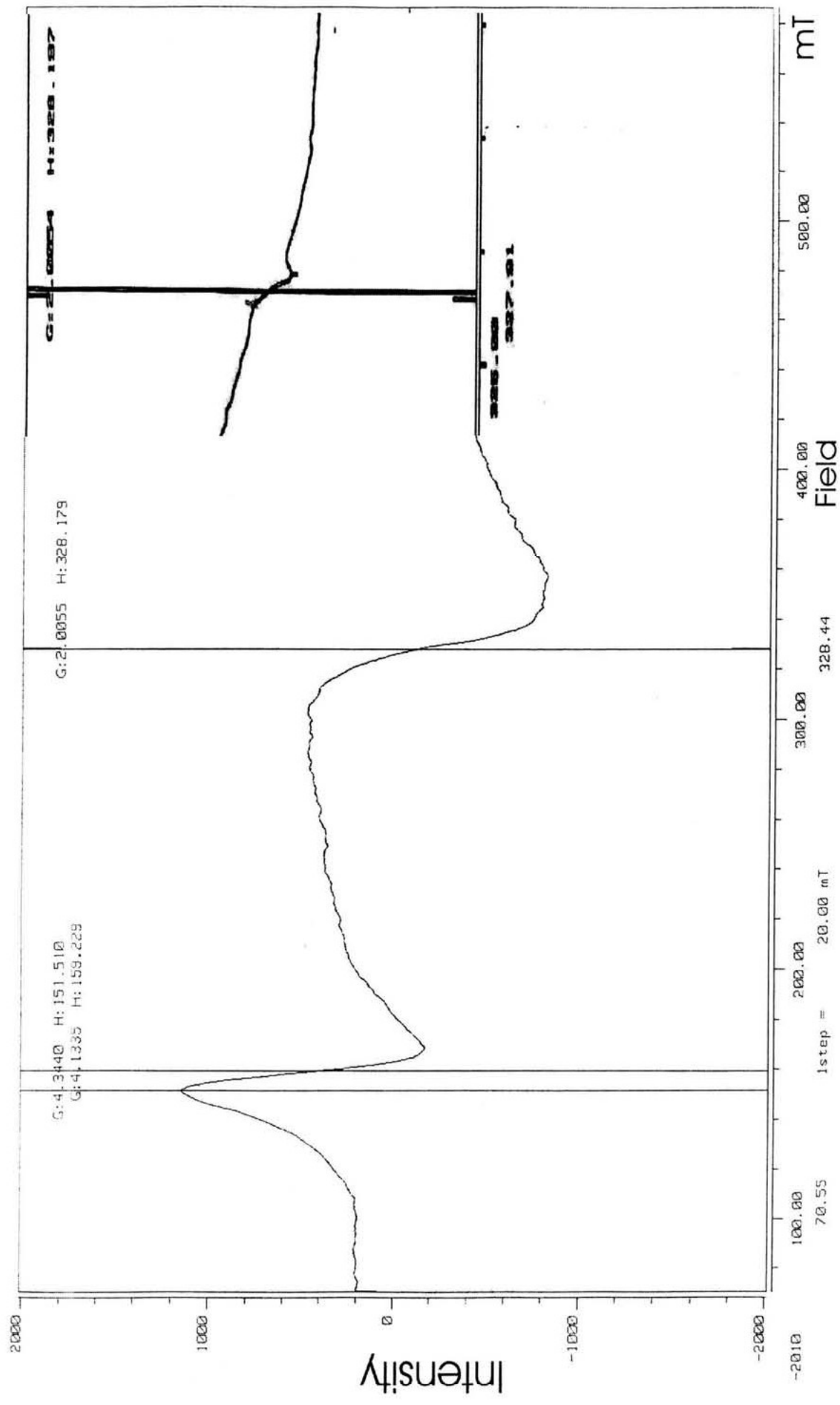
Espectro 52 (RMN -Al²⁷).- SASC-8



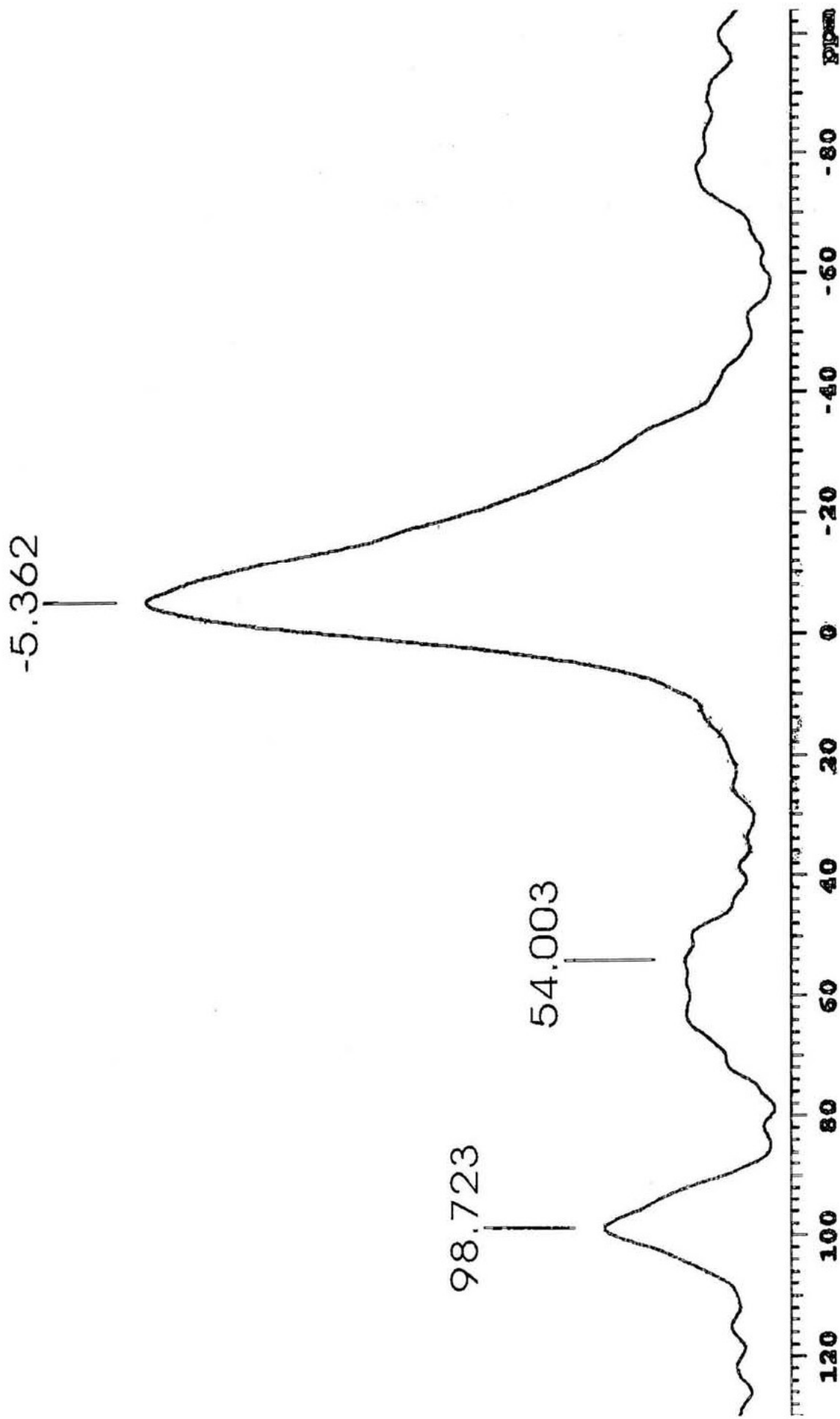
Espectro 53 (RMN- ^{29}Si).- SASC-8



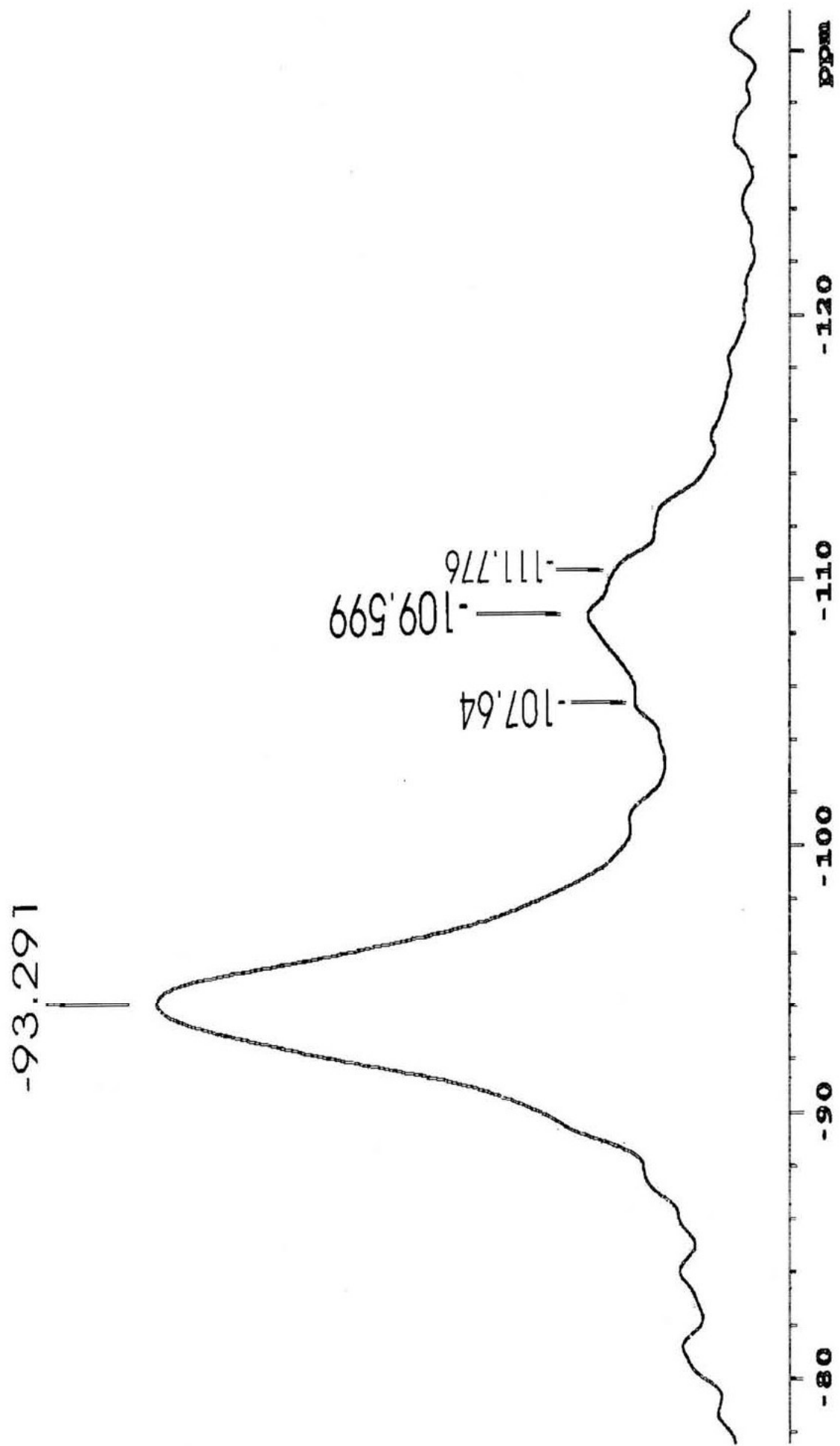
Espectro 54 (IR).- SASC-8



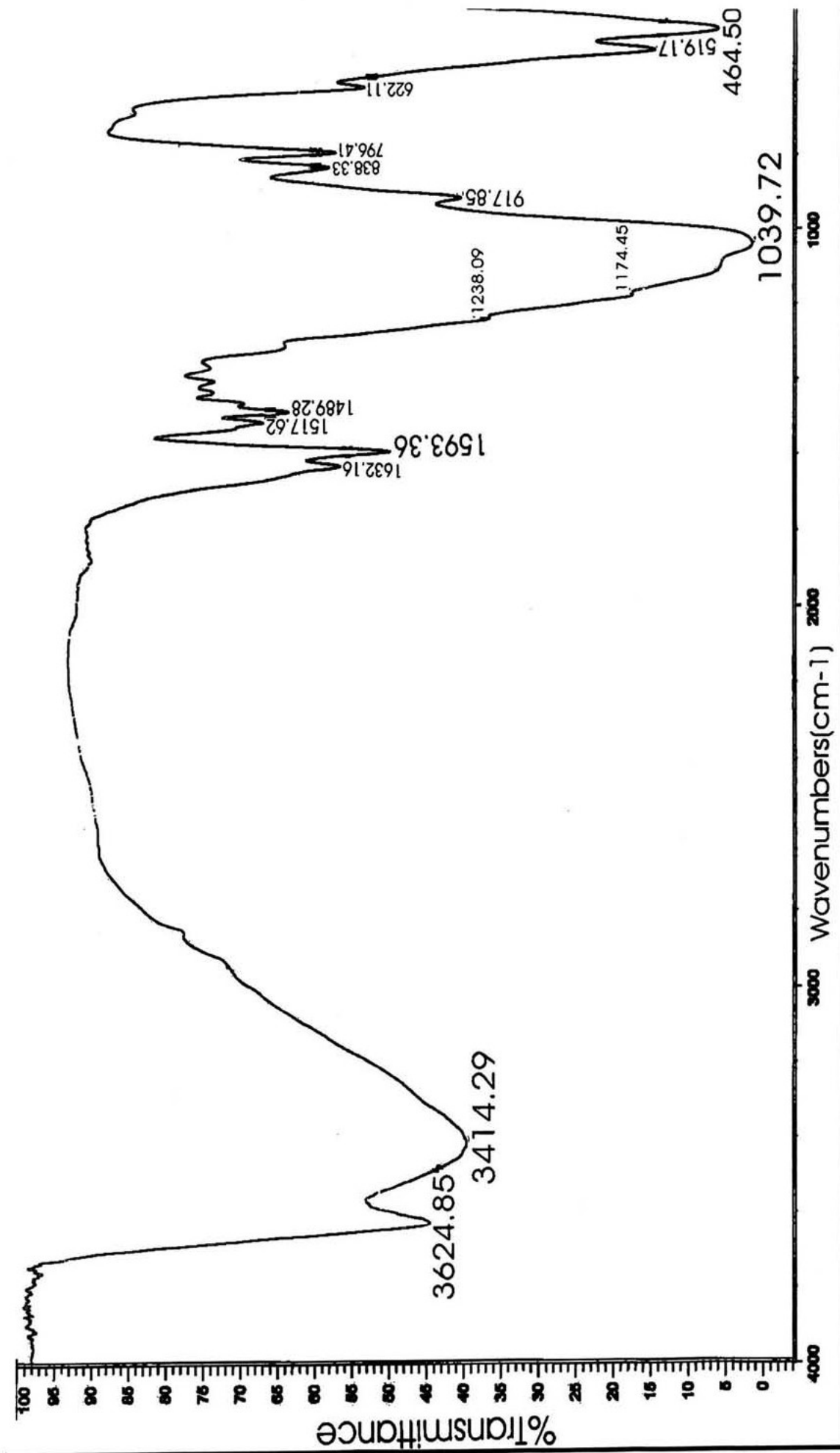
Espectro 55 (EPR).- SASC-8



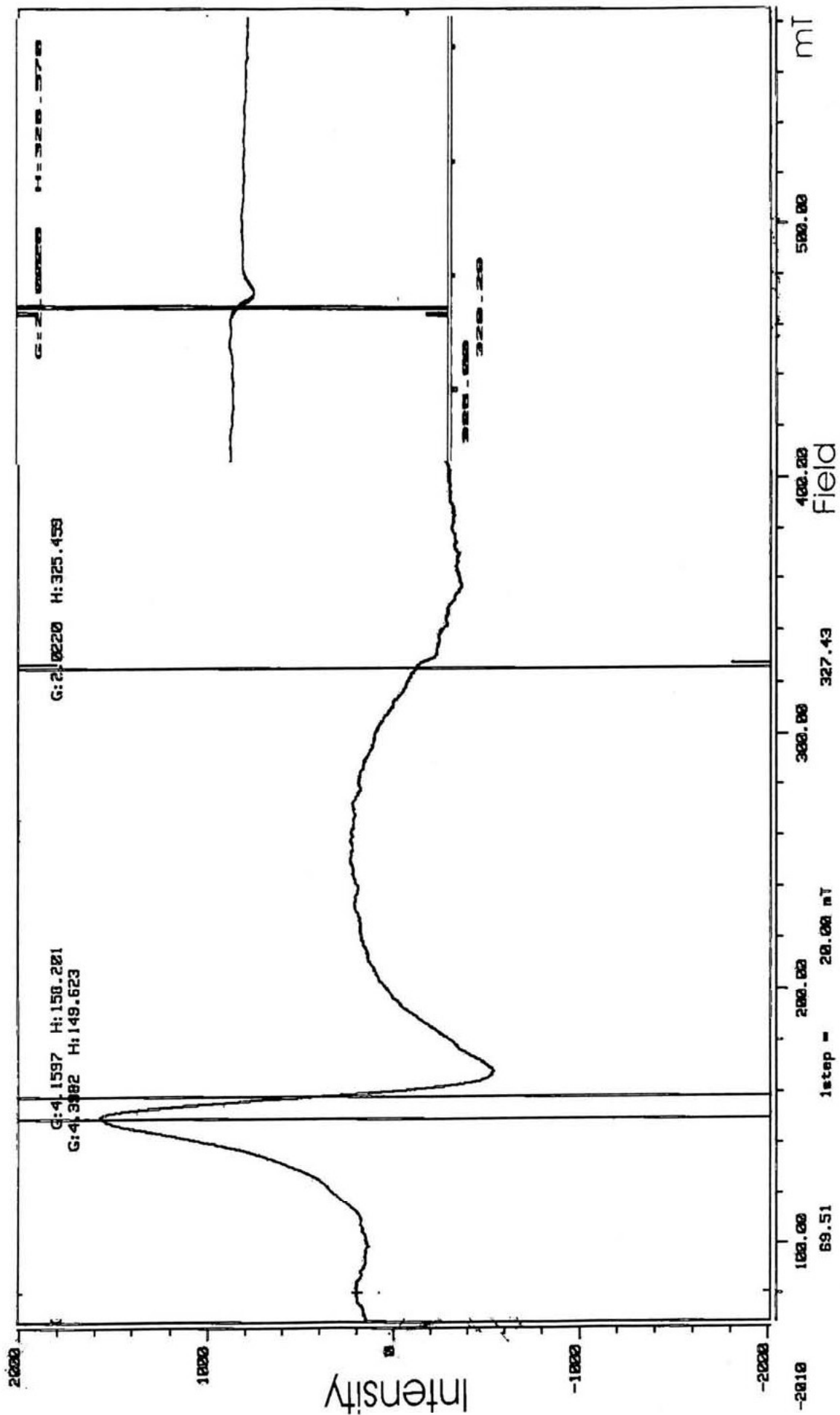
Espectro 56 (RMN -Al²⁷).- SASC-9



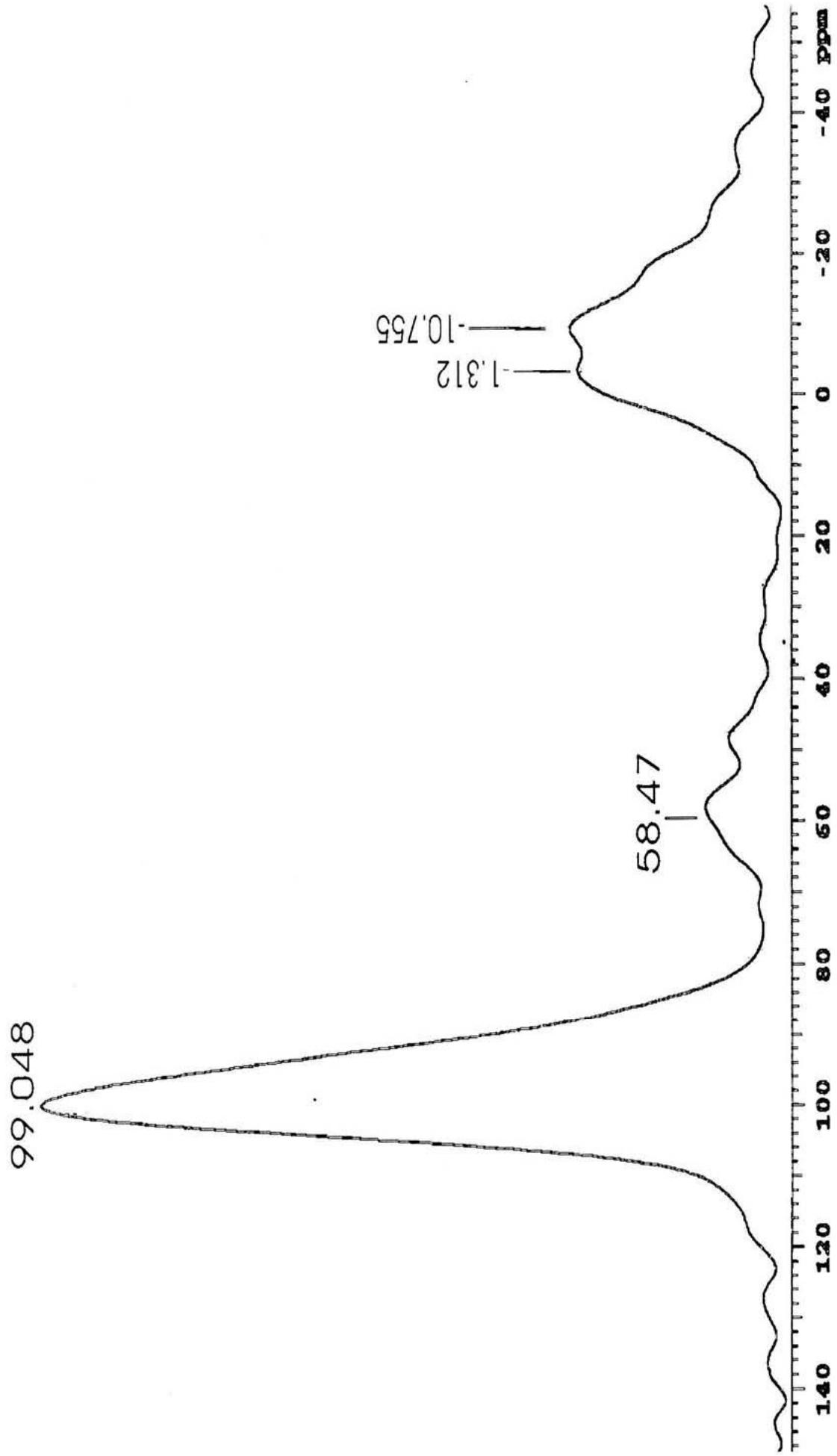
Espectro 57 (RMN-²⁹Si).- SASC-9



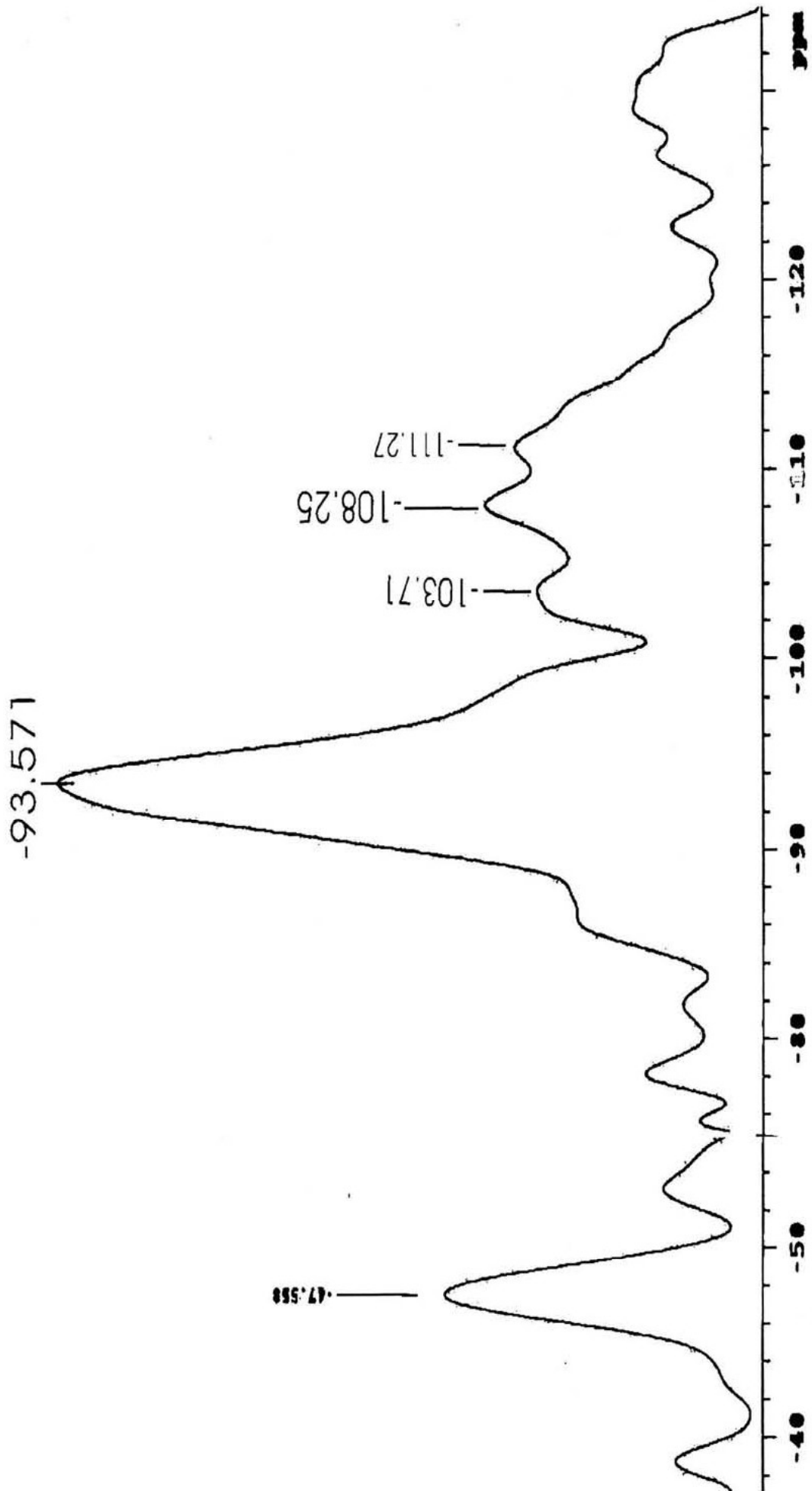
Espectro 58 (IR).- SASC-9



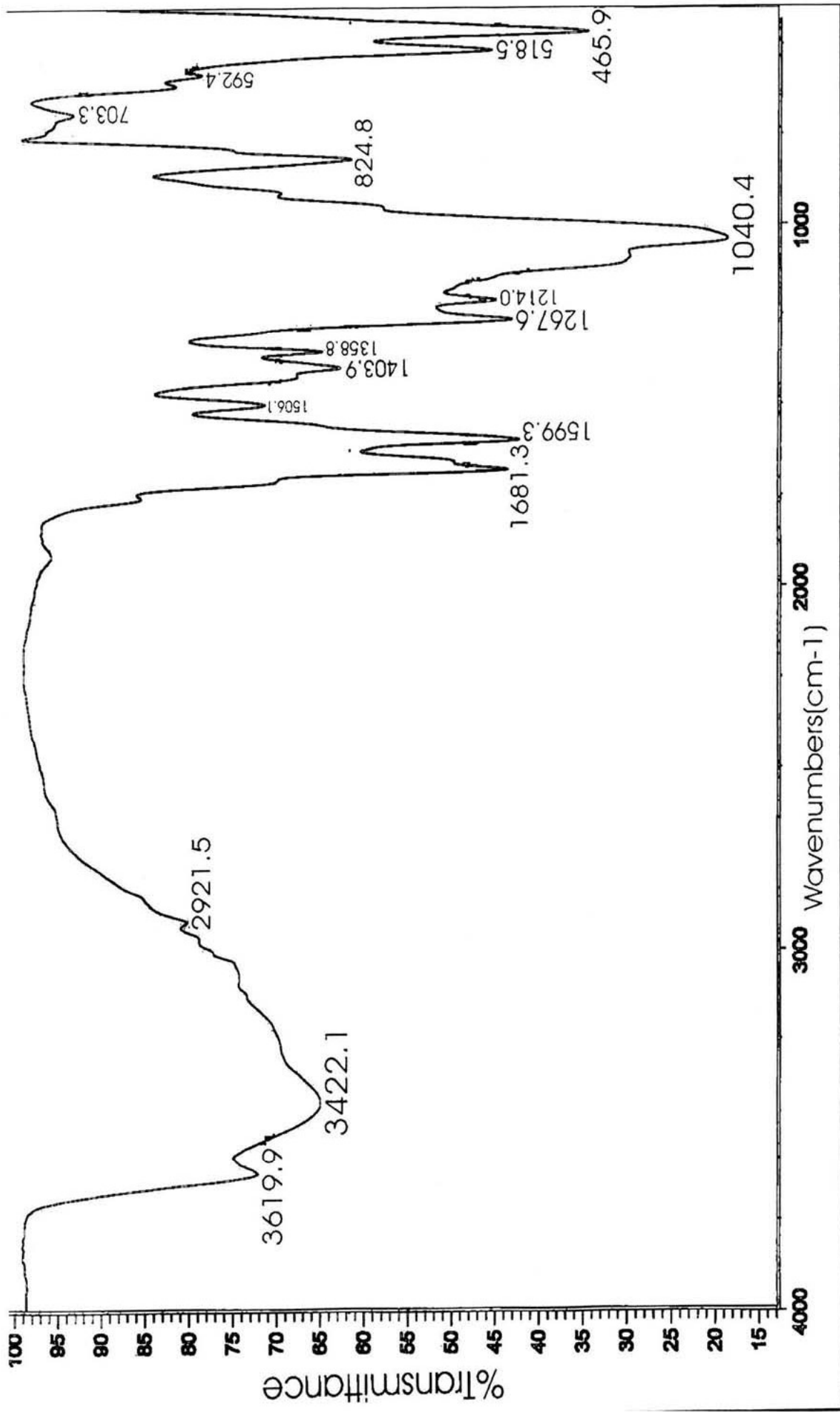
Espectro 59 (EPR).- SASC-9



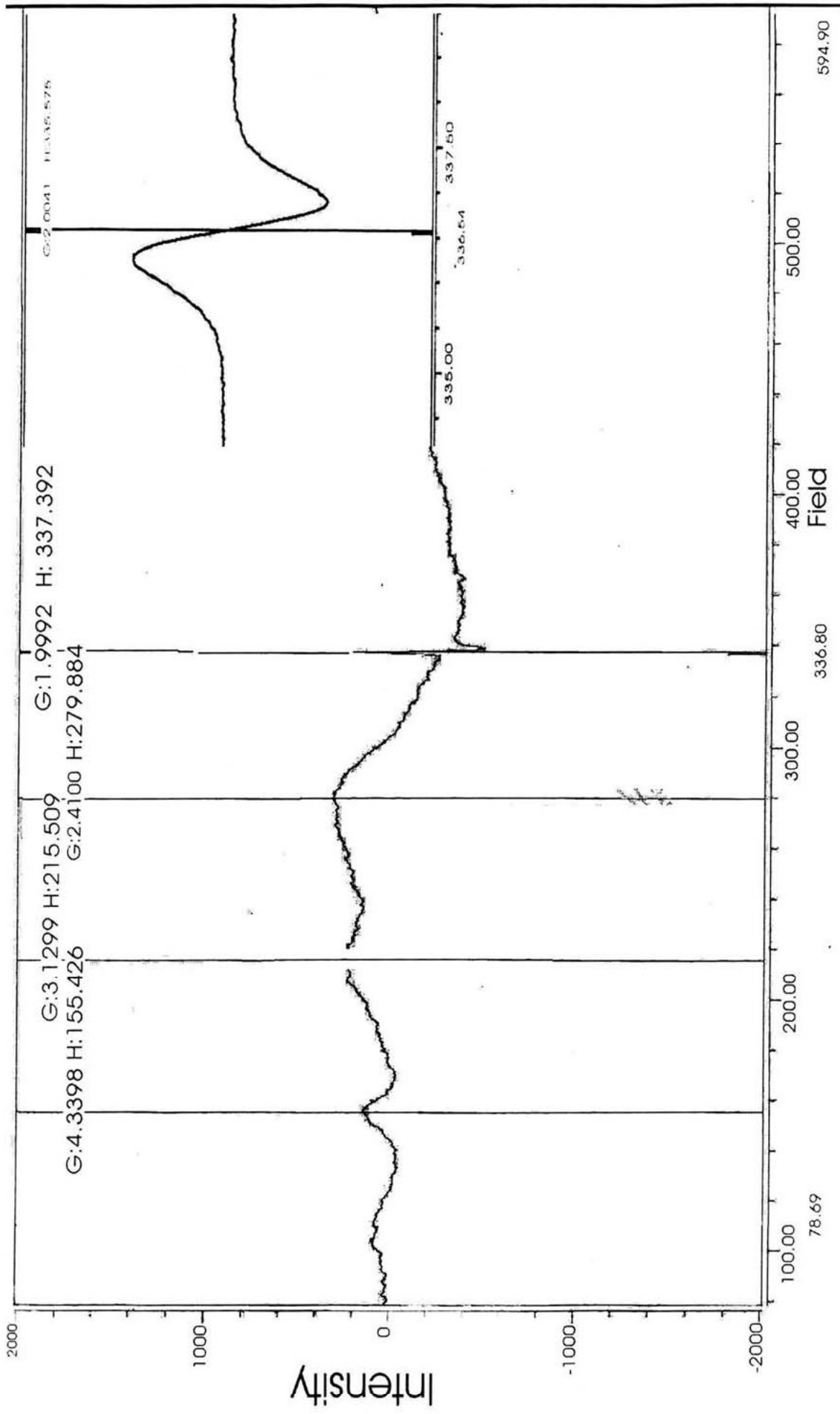
Espectro 60 (RMN -Al²⁷).- SASC-10



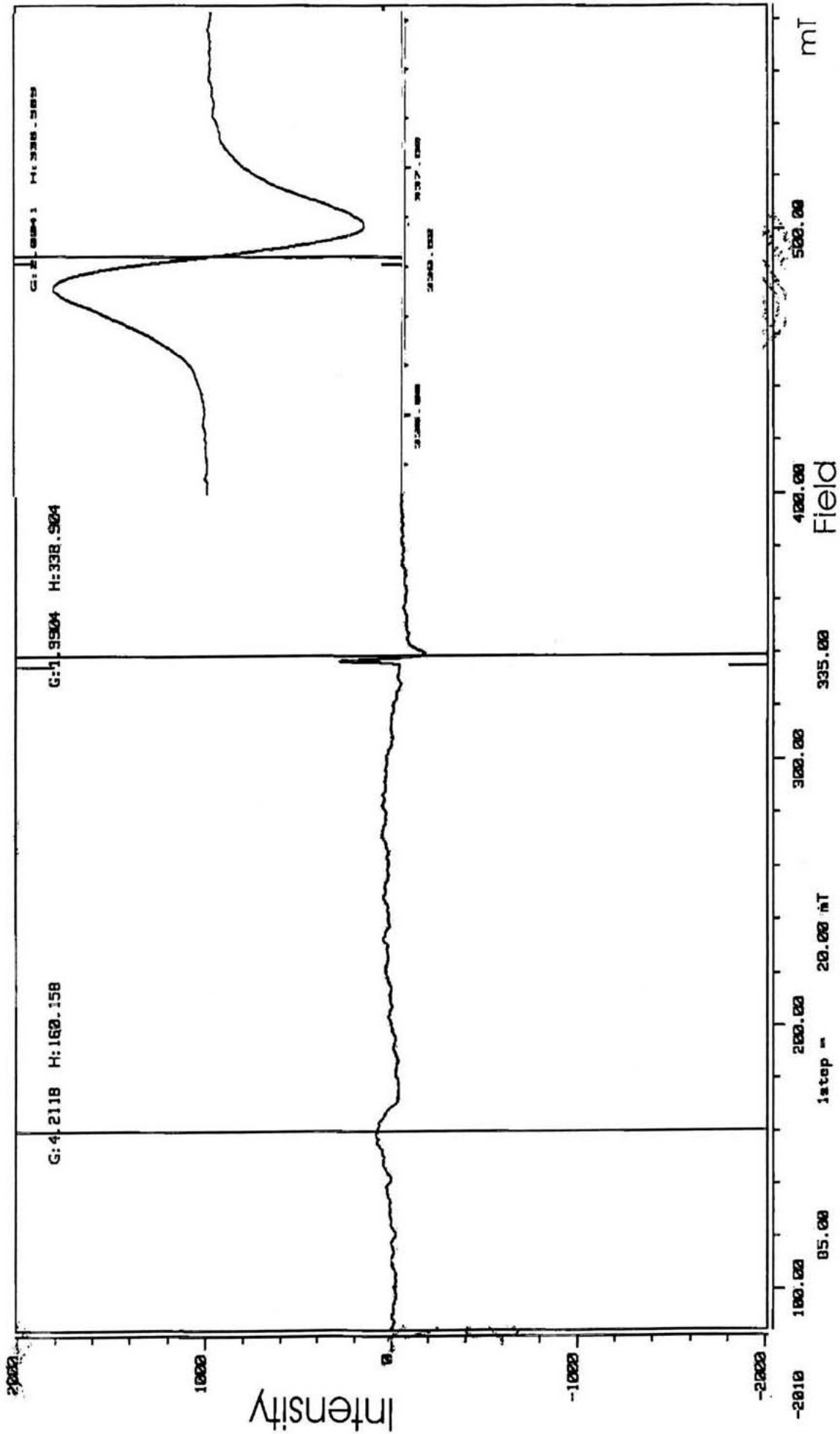
Espectro 61 (RMN-²⁹Si).- SASC-10



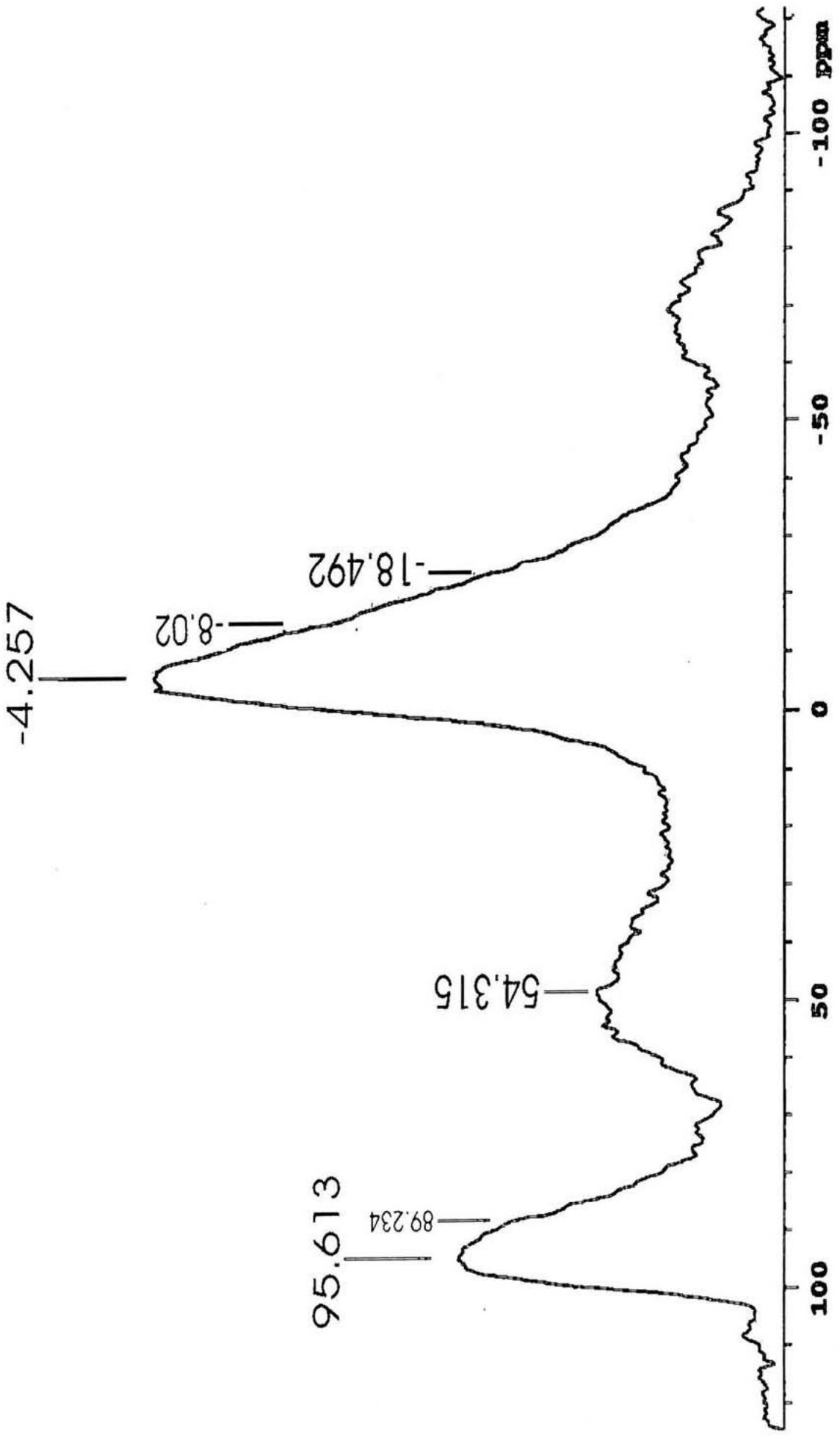
Espectro 62 (IR).- SASC-10



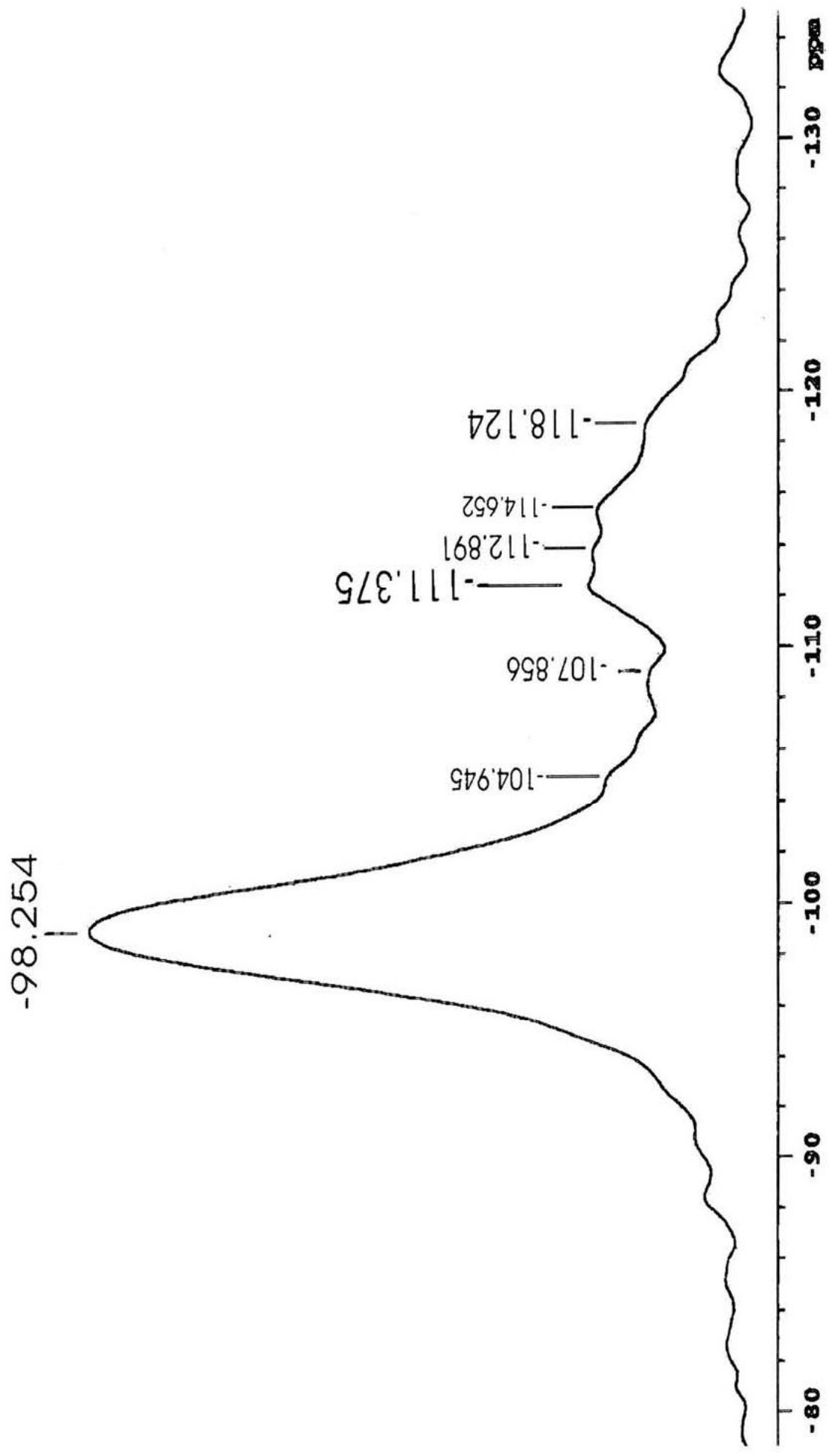
Espectro 63 (EPR).- SASC-10 (polvo)



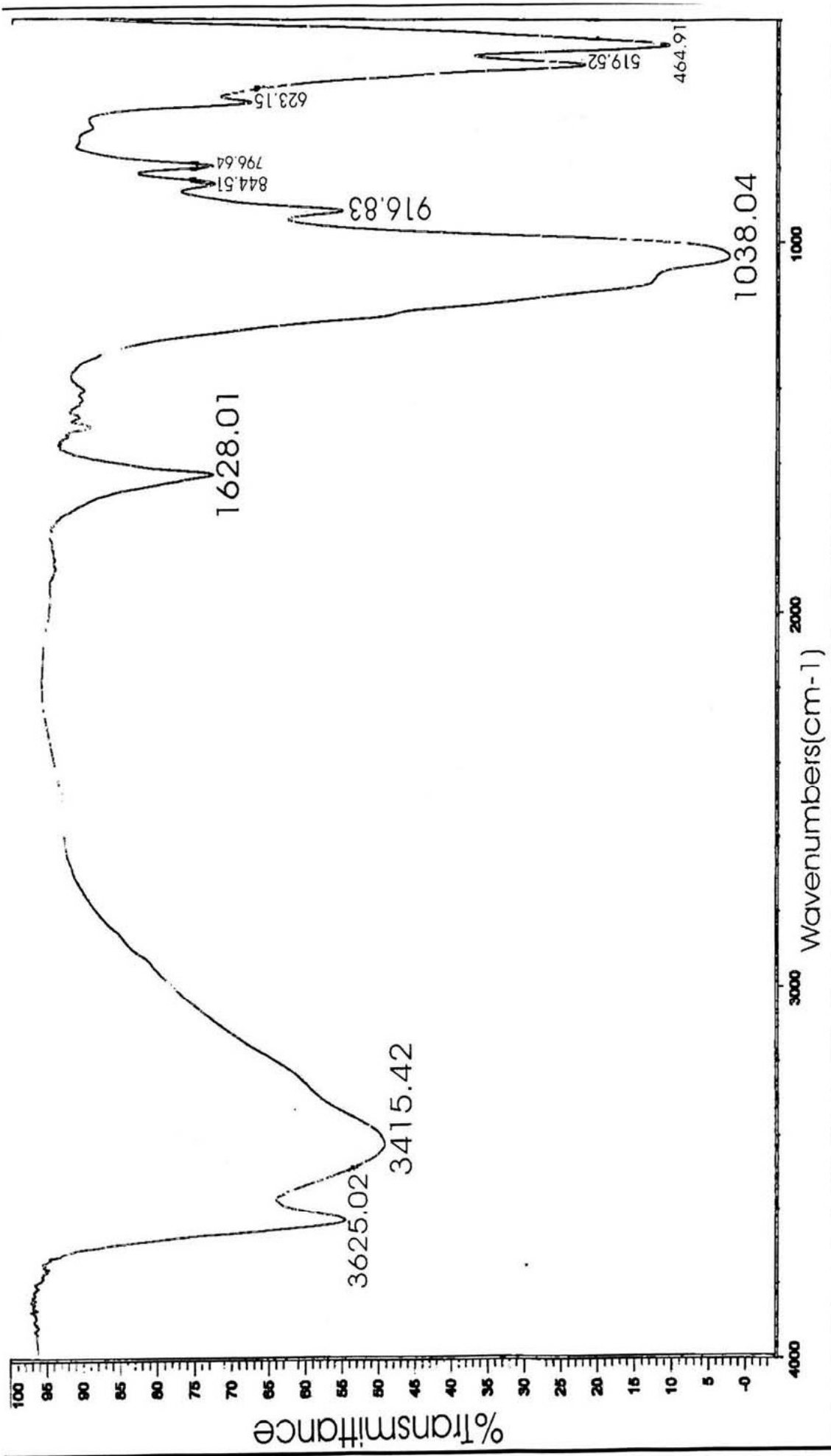
Espectro 64 (EPR).- SASC-10 (costra)



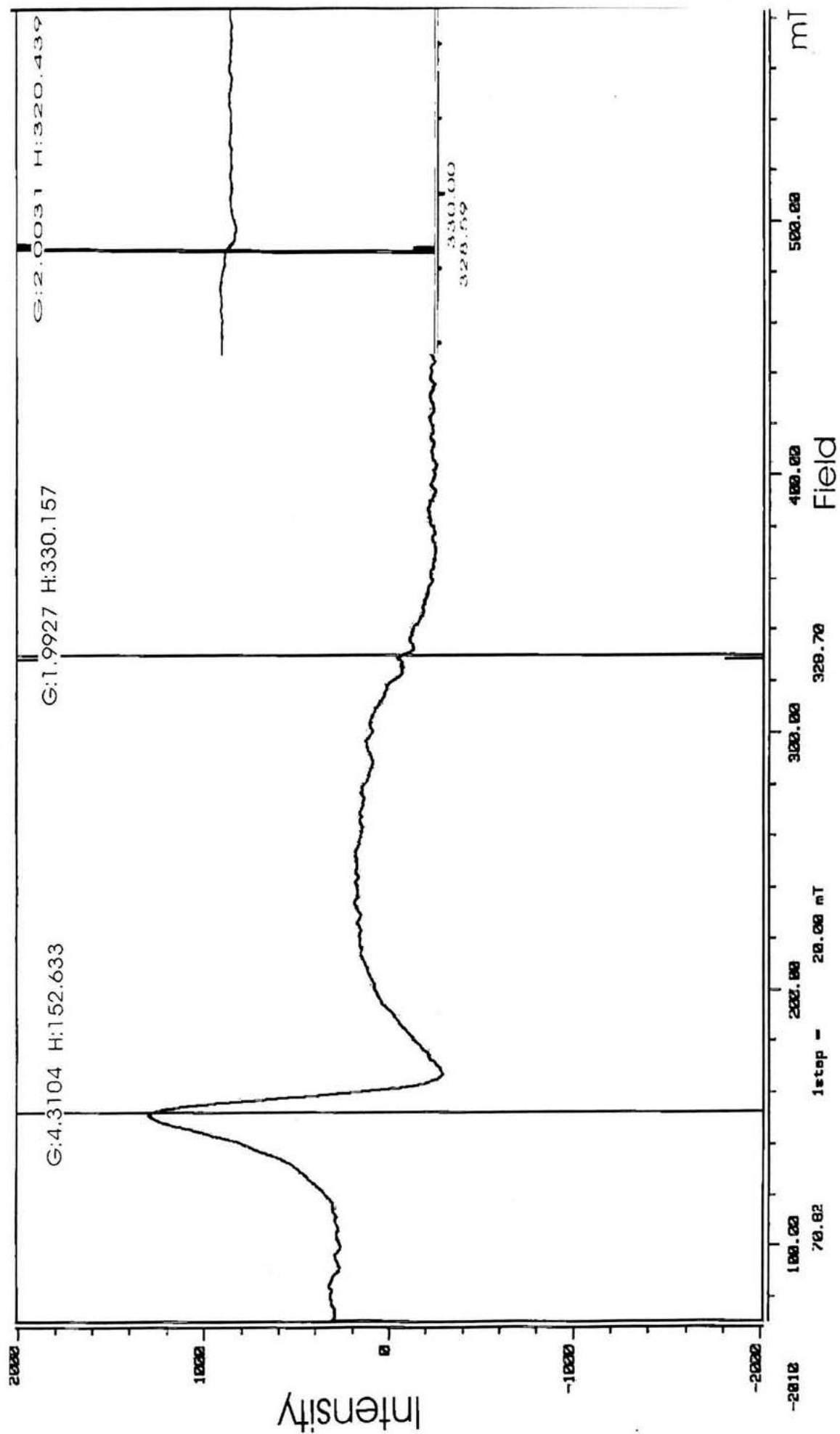
Espectro 65 (RMN -Al²⁷).- SASC-H



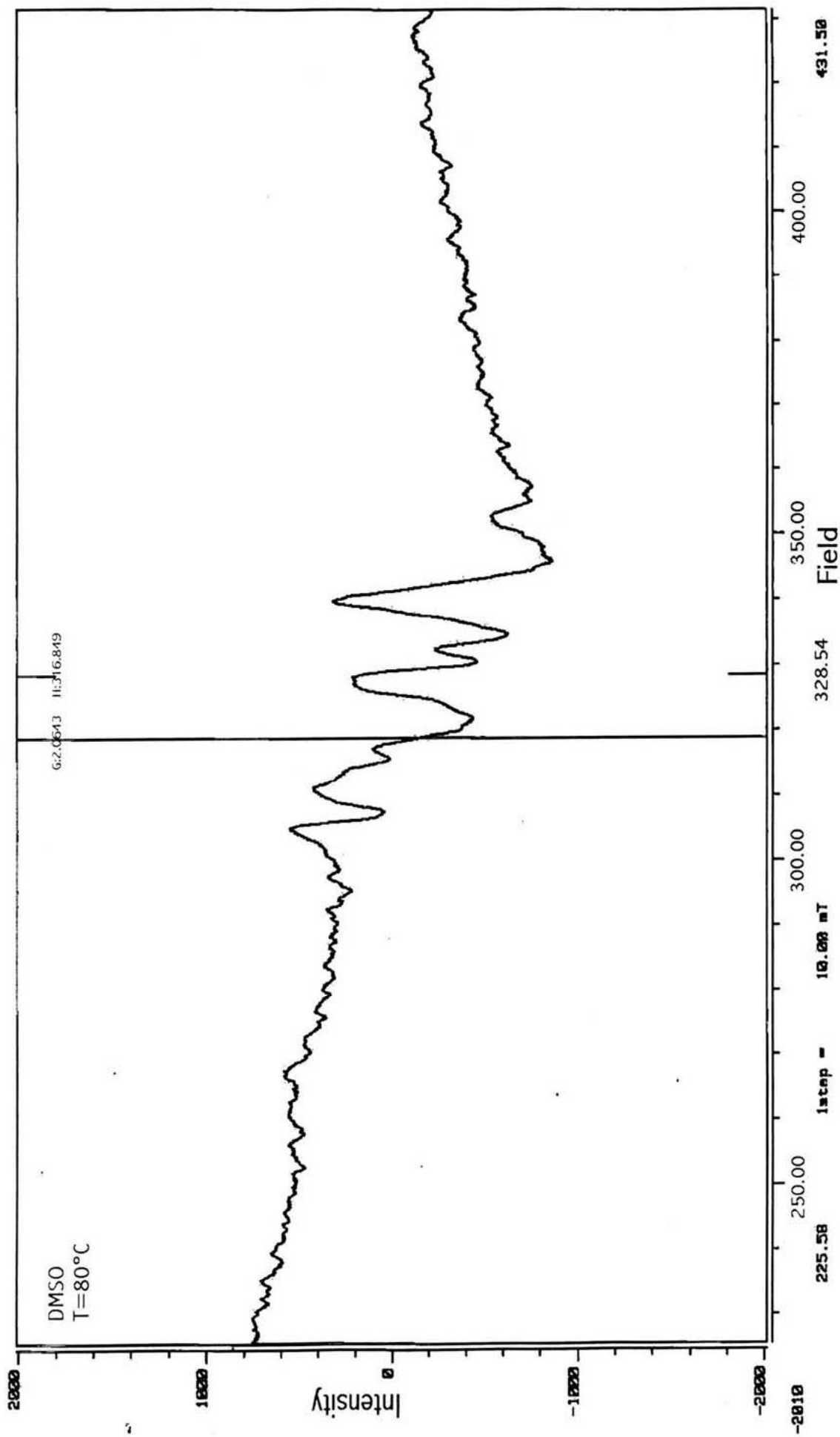
Espectro 66 (RMN-²⁹Si).- SASC-H



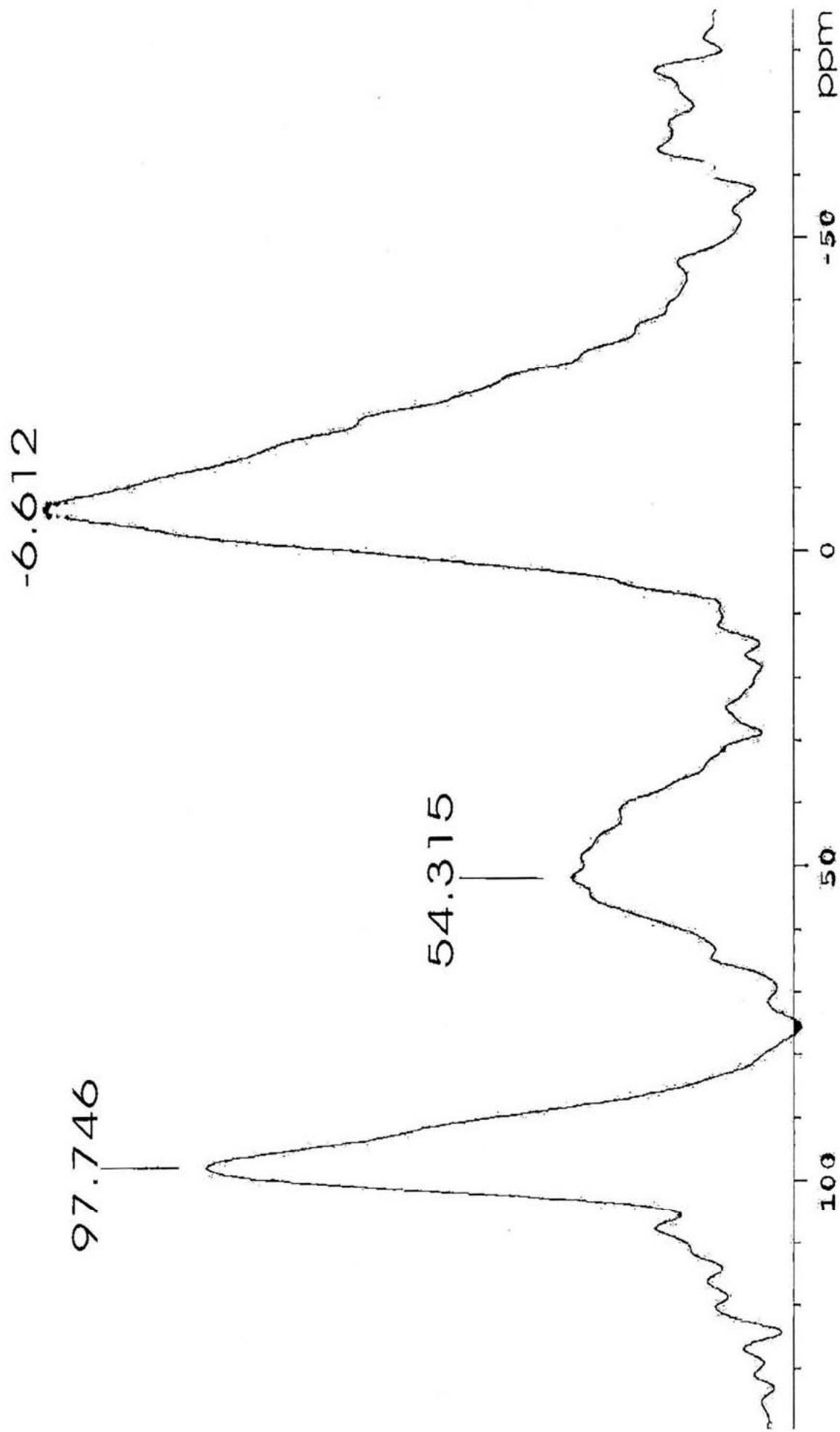
Espectro 67 (IR).- SASC-H



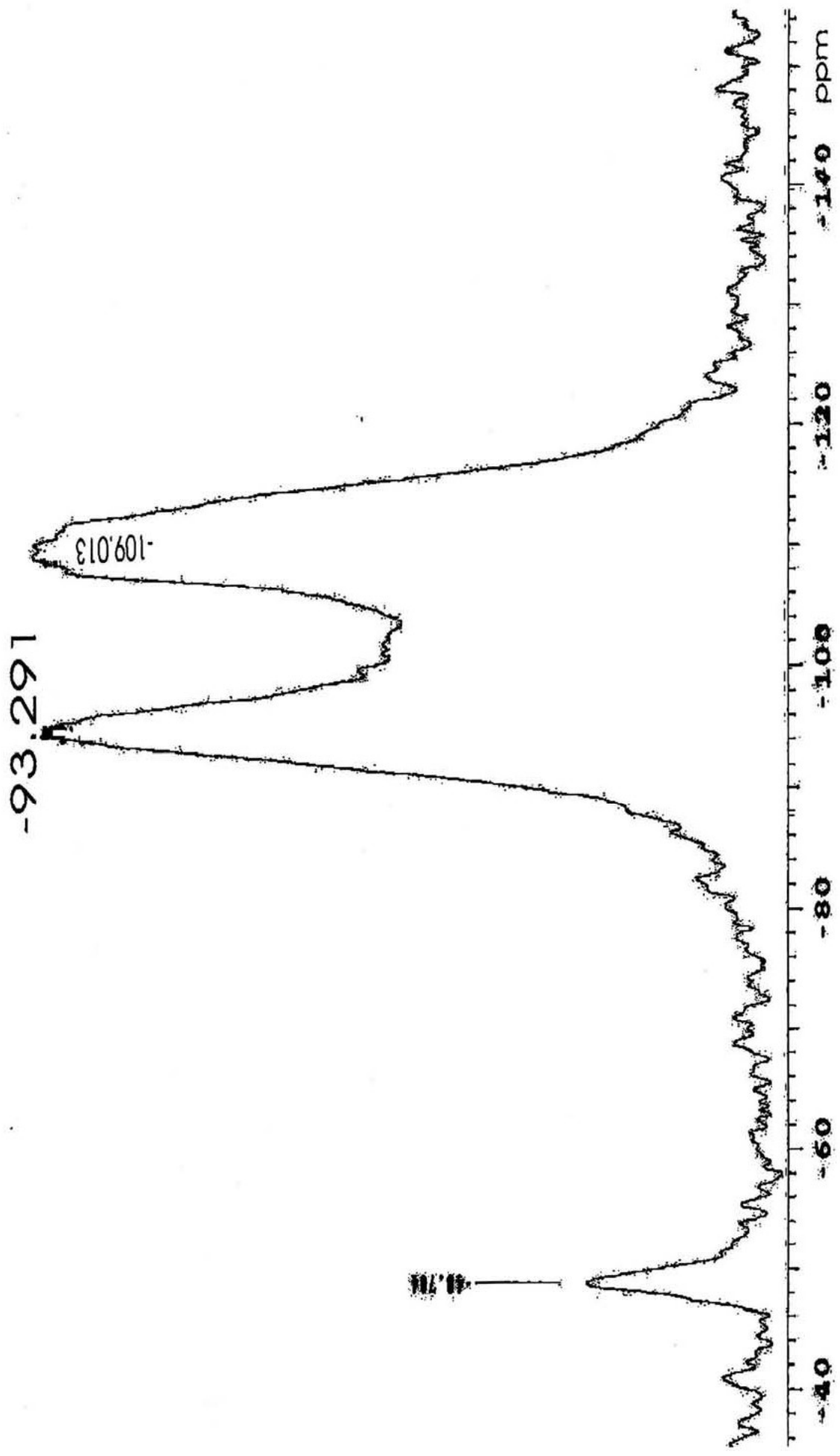
Espectro 68 (EPR).- SASC-H



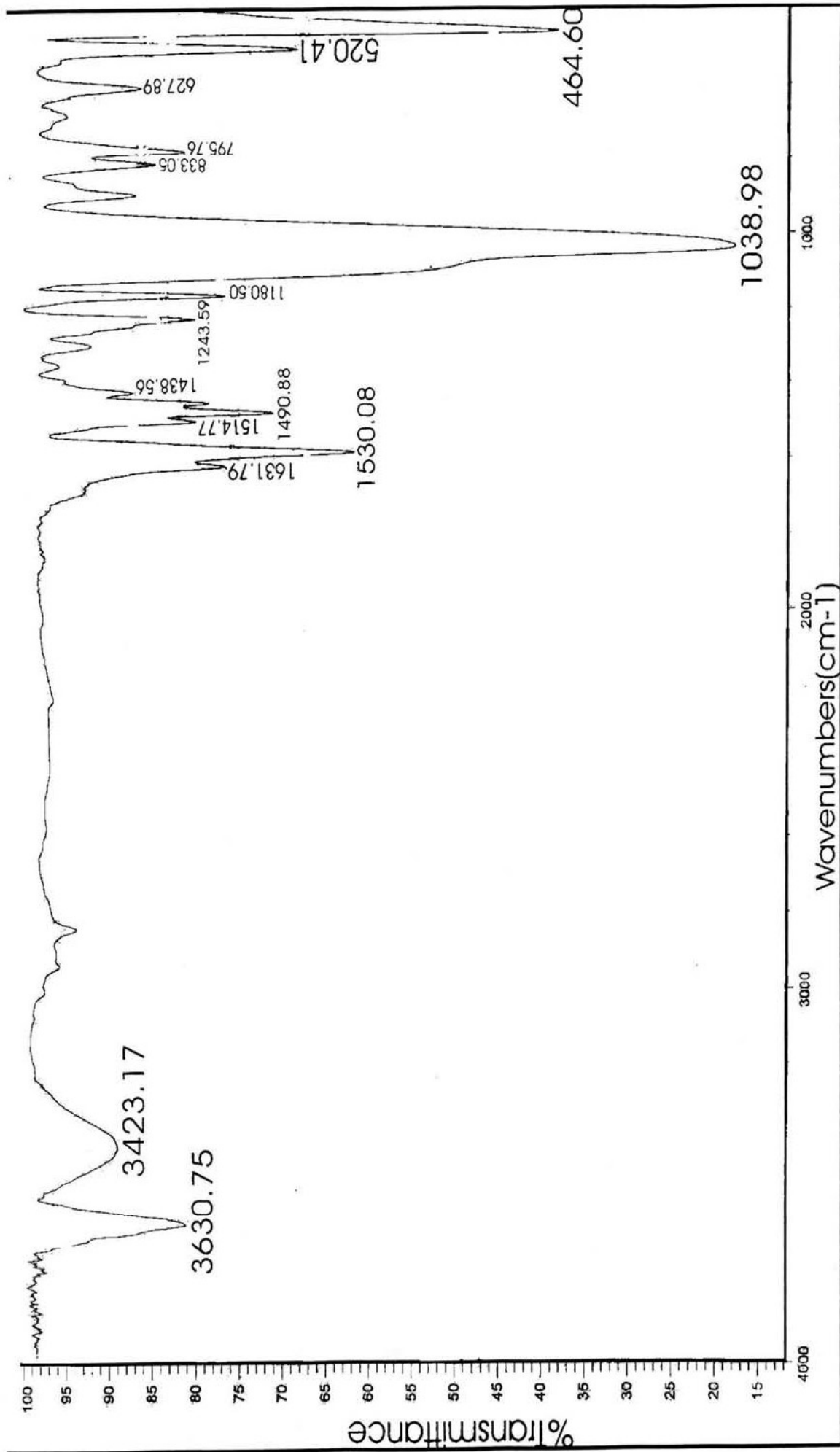
Espectro 69 (EPR).- Compuesto I (trifluorometansulfonato de 2,4,6-trifenil pirilio)



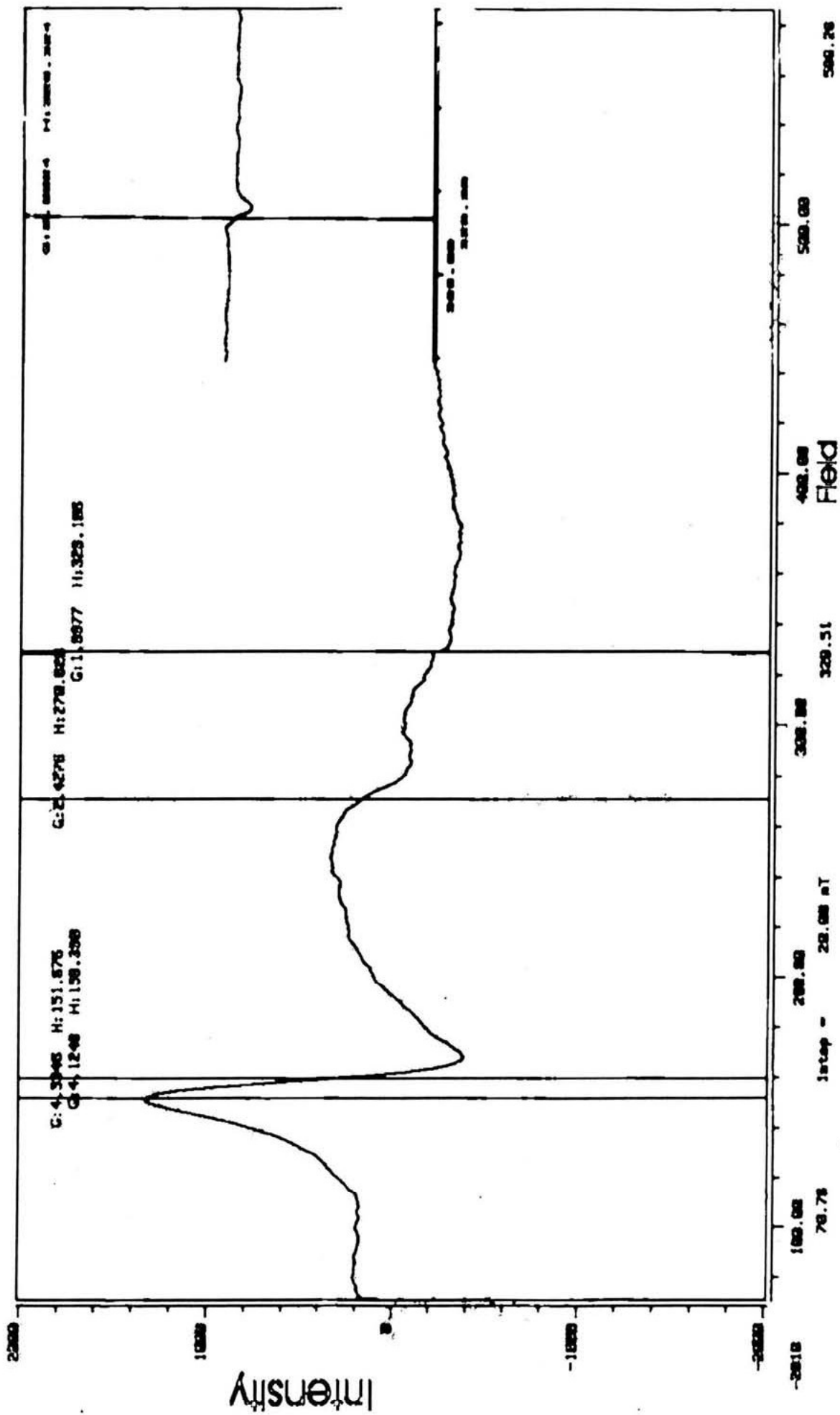
Espectro 70 (RMN -Al²⁷).- SASC-75



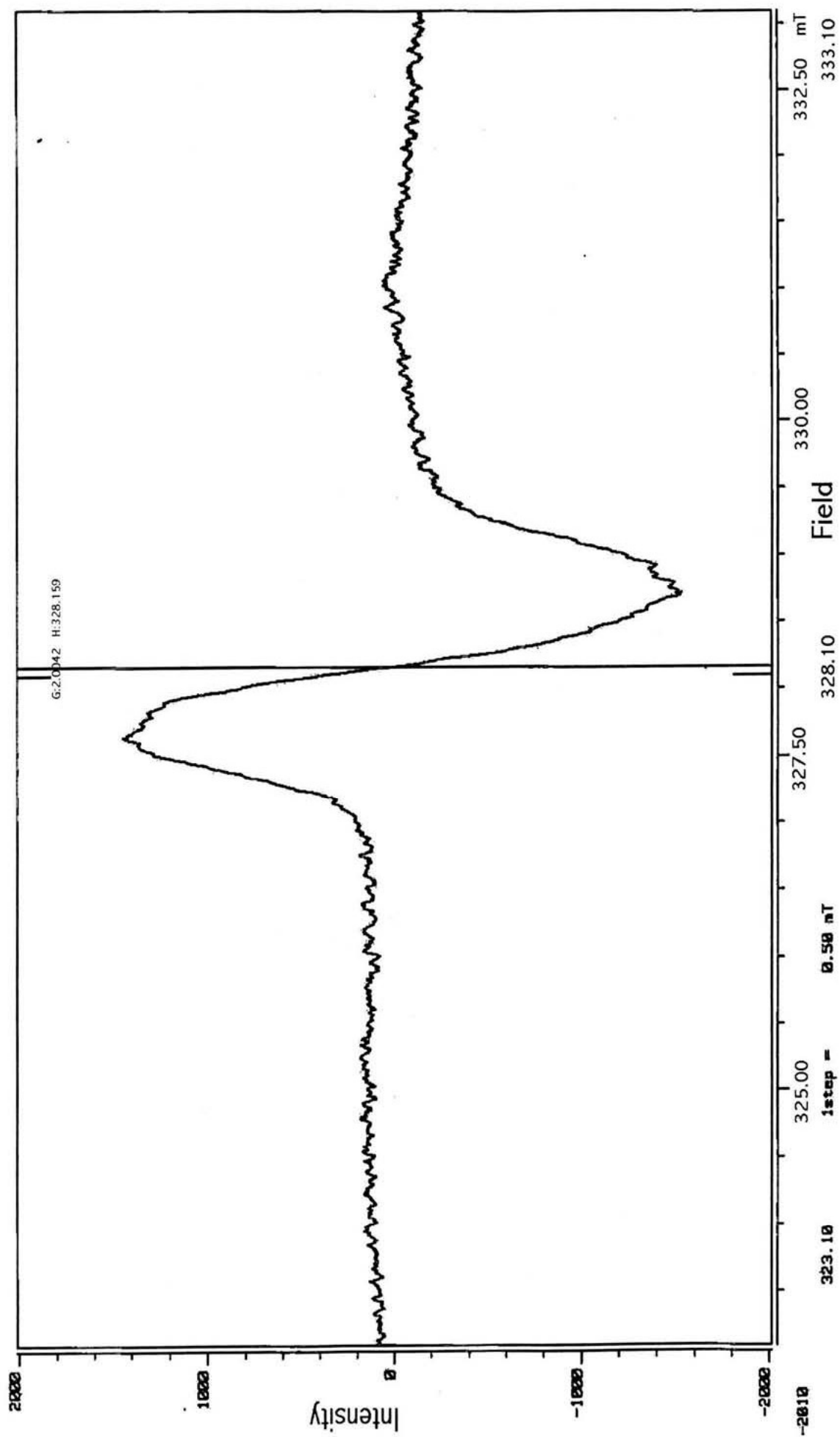
Espectro 71 (RMN-²⁹Si).- SASC-75



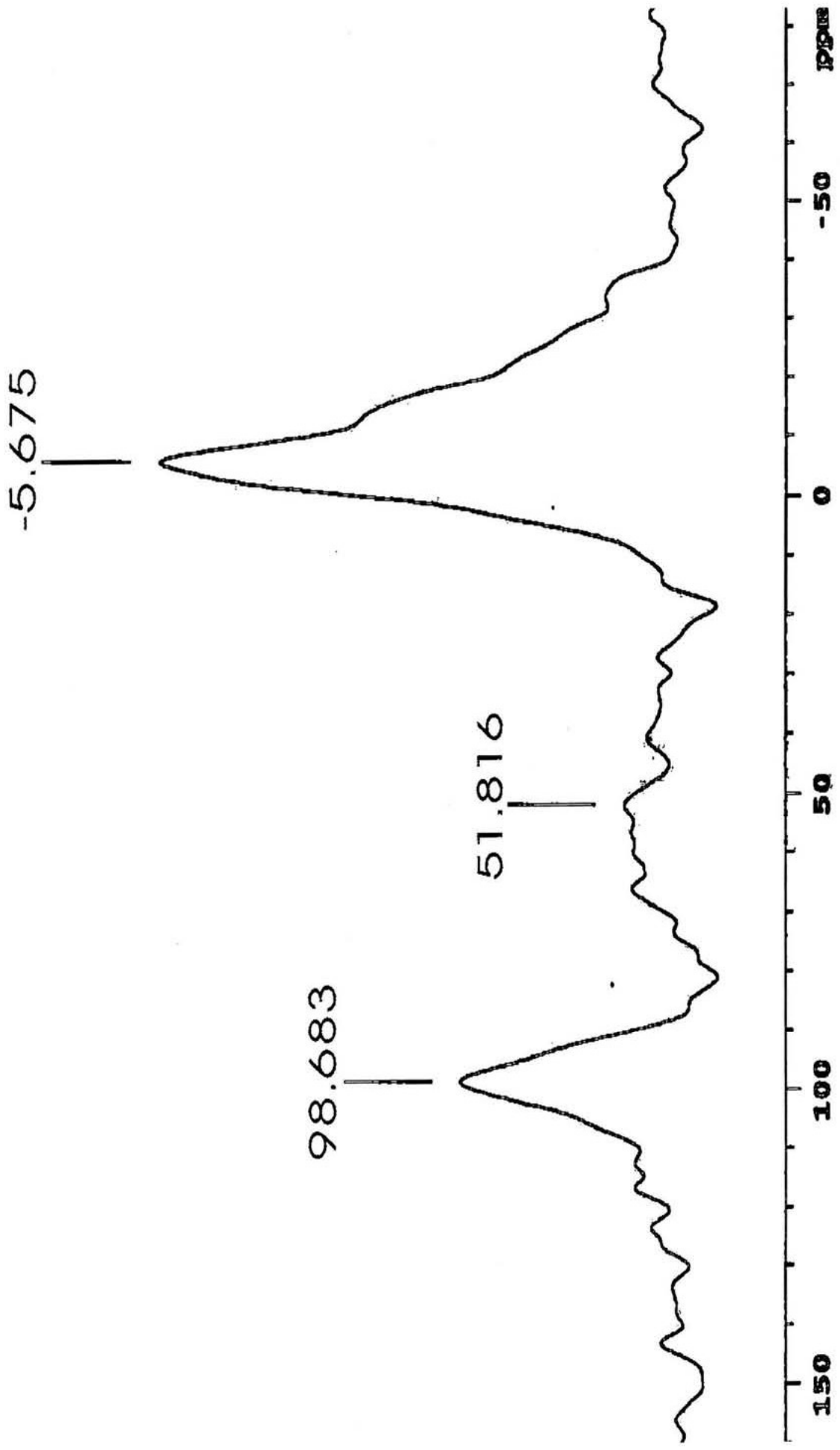
Espectro 72 (IR).- SASC-75



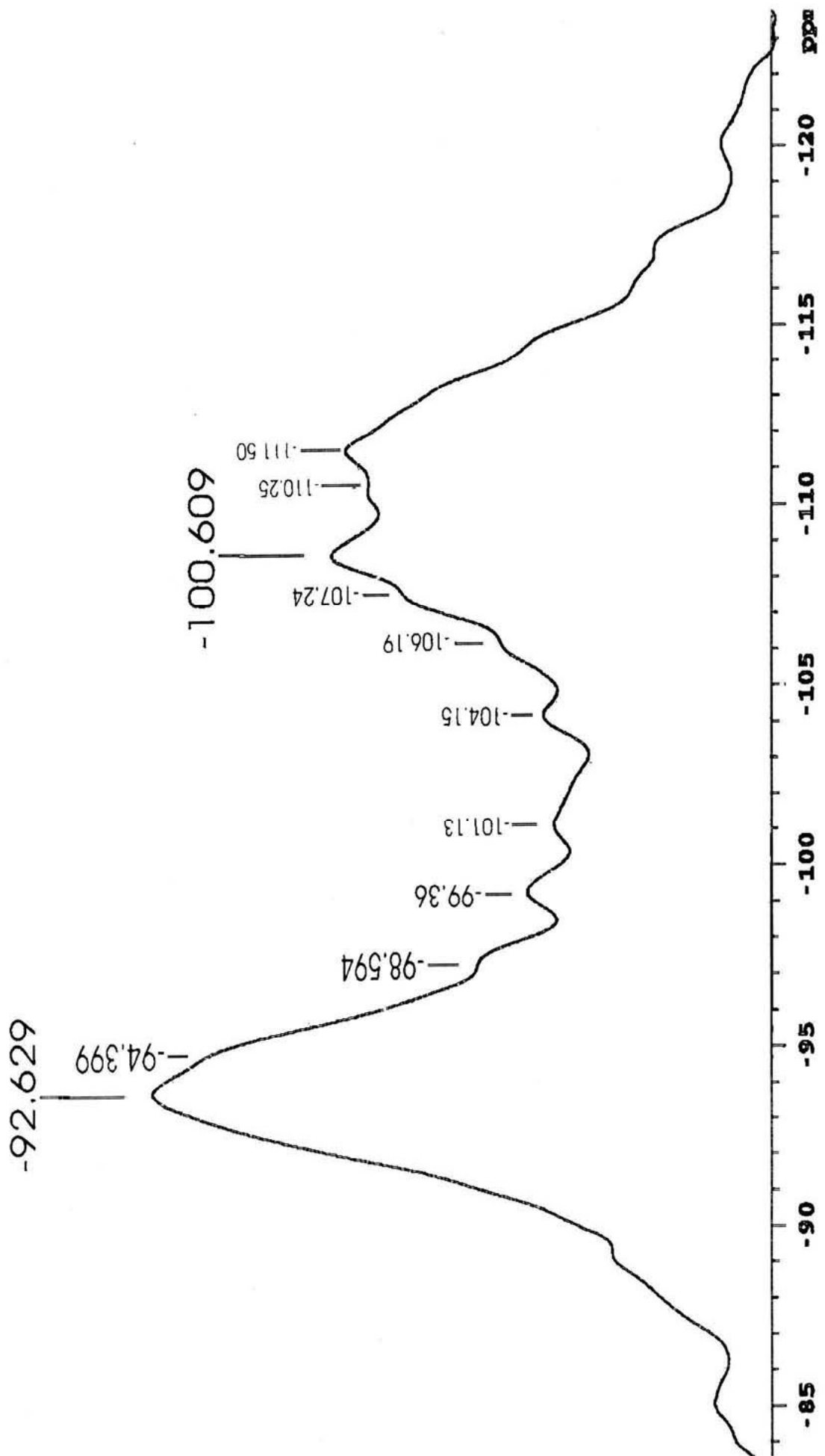
Espectro 73 (EPR).- SASC-75



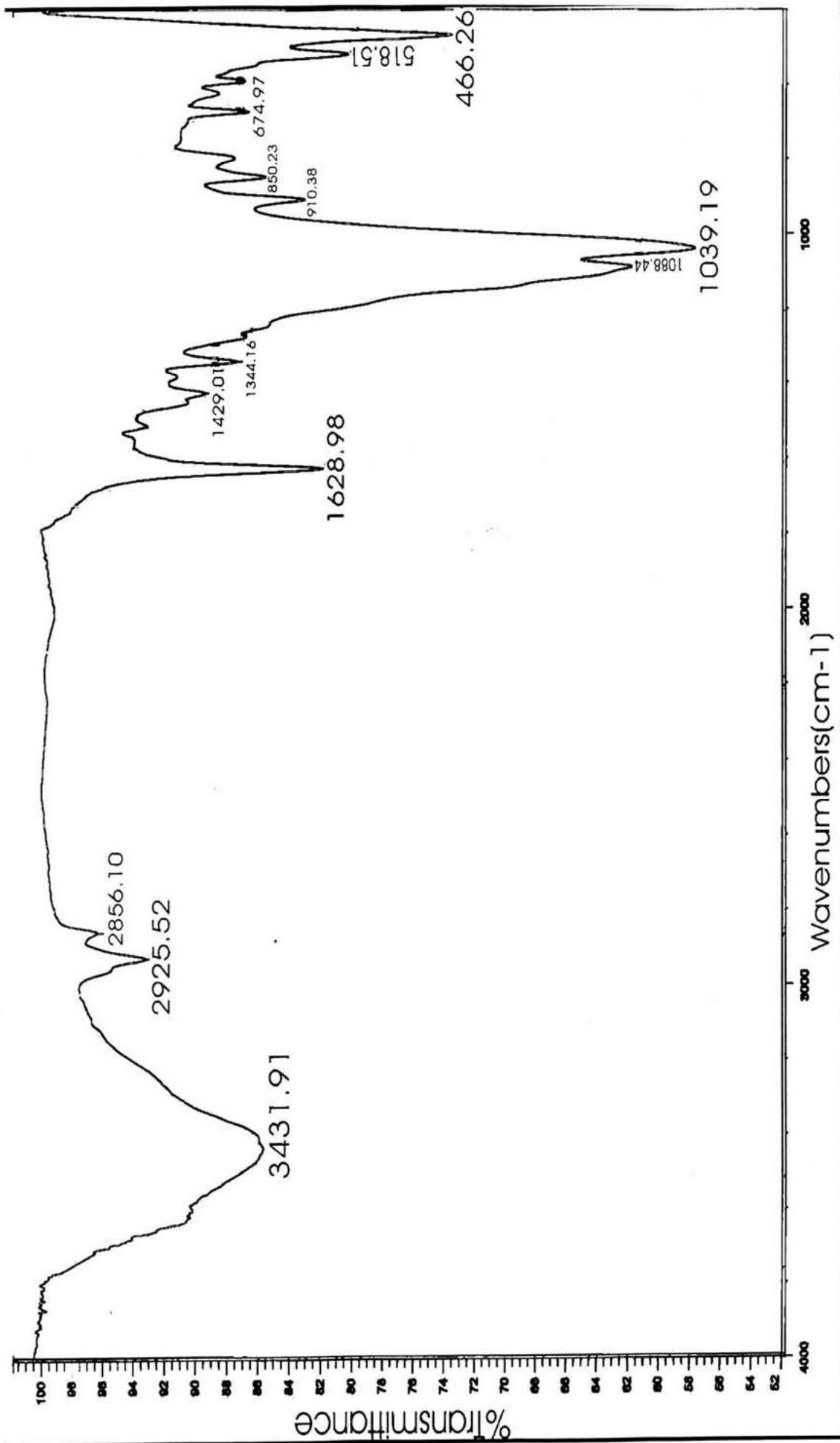
Espectro 74 (EPR).- Compuesto II (trifluorometansulfonato de 2,4,6-tris (4-metoxi) fenil pirillio)



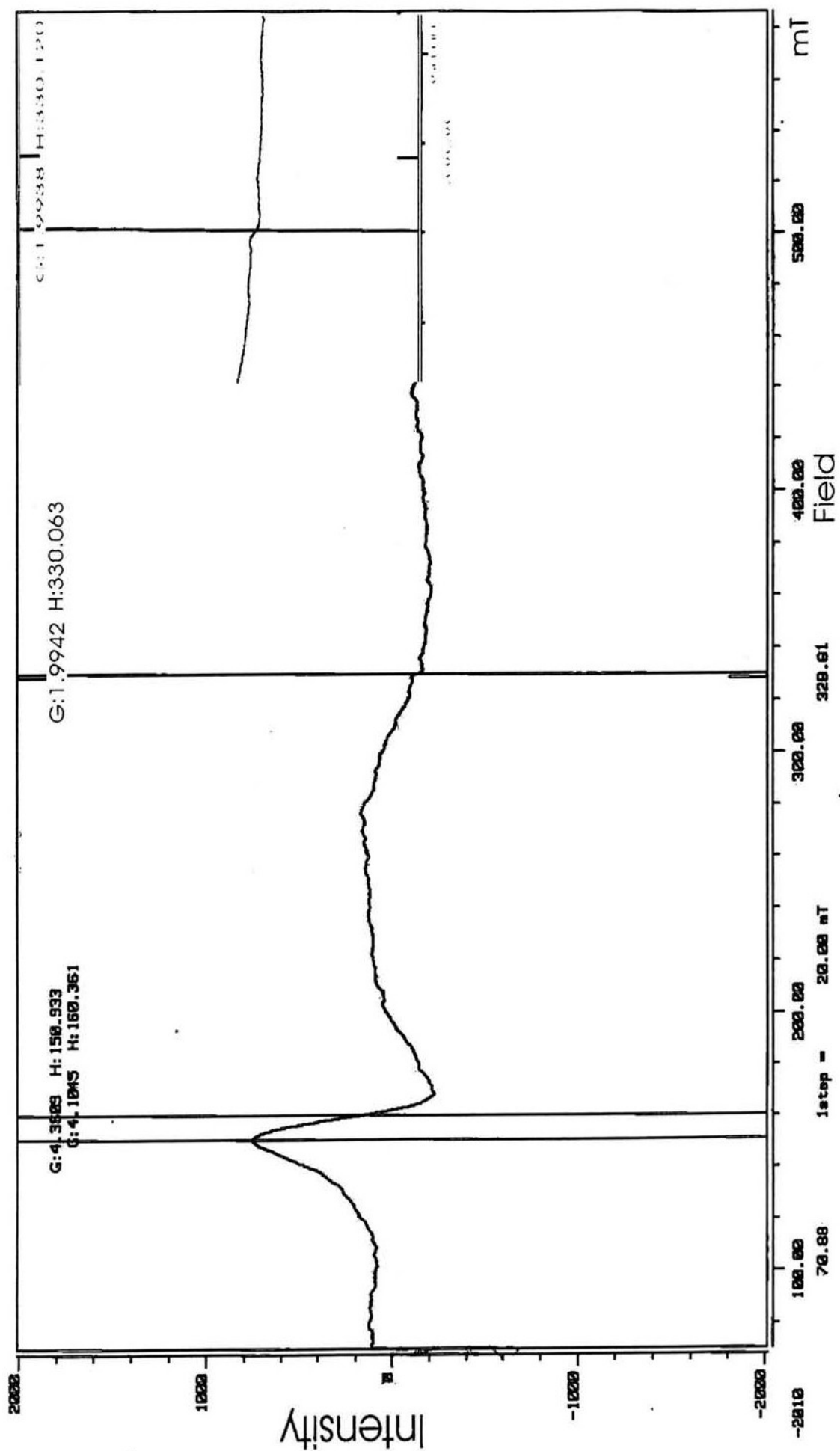
Espectro 75 (RMN -Al²⁷)- SASC-Me



Espectro 76 (RMN- ^{29}Si).- SASC-Me



Espectro 77 (IR).- SASC-Me



Espectro 78 (EPR).- SASC-Me