

TESIS DOCTORAL

**Reactivos ocluidos
en aluminosilicatos:
Reactividad y comportamiento
en óptica no lineal**

**Memoria presentada por
José Raul Herance Camacho**

Bellaterra, Julio de 2005

Memoria presentada para aspirar al
grado de Doctor en Química por
José Raul Herance Camacho

José Raul Herance Camacho

Visto Bueno

Dr. Jordi Marquet Cortés
Catedrático de Química Orgánica
del Departamento de Química de la
Universitat Autònoma de Barcelona

Dr. José Luis Bourdelande Fernandez
Titular de Química Orgánica
del Departamento de Química de la
Universitat Autònoma de Barcelona

Bellaterra, Julio de 2005

Durante los últimos cinco años he dedicado gran parte de mi tiempo a la realización de la presente tesis doctoral. Esto me ha hecho adquirir una gran madurez como investigador y como persona. Ello se lo debo mayoritariamente a todas las personas con las que me he rodeado y sobretodo relacionado, que han hecho que esta etapa haya sido tan positiva que no encuentro palabras para describir todo lo que siento.

Por todo lo comentado anteriormente, quiero agradecer a mis directores de tesis, Jordi Marquet y José Luis Bourdelande, de los que estoy orgulloso, tanto la oportunidad que me han brindado para realizar el presente trabajo como los conocimientos que me han ido transmitiendo y el trato que han tenido conmigo a lo largo de este periodo. No puedo dejar de lado al que sin ser mi director creo que al menos se merece estar a la altura de ellos, éste no es otro que Hermenegildo García del que no puedo comentar nada porque todo sería poco. También quiero dejar constancia de mi reconocimiento a Jordi Martorell por su contribución en mi iniciación a la óptica no lineal.

Seguidamente quiero extender estos agradecimientos tanto a mis padres como a mi hermana que para mi lo son todo, ya que su amor siempre me ha proporcionado el mayor apoyo. Estoy orgulloso de formar parte de su familia. En estos momentos tengo la tristeza más grande del mundo porque mi padre físicamente nos ha abandonado, pero sé que siempre estará apoyándonos y amándonos. También tengo que extender los agradecimientos al resto de mis familiares ya que son otro gran apoyo y siempre han creído en mí.

A continuación, quiero mostrar mi gratitud a la infinidad de personas que he conocido a lo largo de esta etapa, tanto compañeros de trabajo como fuera de éste de Barcelona, Chelandia, congresos, etc., de los cuales no voy a dar nombres concretos ya que me extendería demasiado y aún así me dejaría a alguien. Prefiero que estos agradecimientos sean generales y de esta manera os sentiréis identificados. Gracias por vuestra amistad, cariño, conocimientos y tiempo que me habéis dedicado. Espero que esto sólo sea una simple pincelada del cuadro que estamos pintando y quiero aquí sellar el cariño y afecto que os tengo. Sólo me queda decir de nuevo una cosa que ya sabéis, aquí siempre tendréis a un amigo.

También quiero agradecer a los diferentes miembros de los servicios de análisis de los distintos centros por su trato amable y su contribución indispensable al desarrollo de este trabajo.

Quiero extender estos agradecimientos a los diferentes organismos que han financiado el presente trabajo, ya que sin ellos nada de esto hubiese sido posible. Estos

son la Universitat Autònoma de Barcelona, la Generalitat de Catalunya, el Ministerio de Ciencia y Tecnología, el Instituto de Tecnología Química, la Generalitat Valenciana, la Universitat Politècnica de València y el Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Ya solo me queda daros de nuevo las gracias a todos por todo.

¡VA POR USTEDES!

Vivir desde el principio es separarse. El alma suelta no sabemos donde va... pero notarás que unas alas invisibles golpean las paredes de tus días y tus noches, animadas, volando a ras de tierra... para llenarte de vida.

Gabriel García Márquez

Dedicado a la memoria de mi padre

NUNCA TE OLVIDARÉ

También quiero dedicárselo a mi madre y hermana ya que es muy duro el camino que aún nos queda por seguir.

La presente tesis doctoral consta de dos partes. En la primera se aborda el estudio del comportamiento de algunos derivados sólidos en el campo de la óptica no lineal y en la segunda se investiga la reactividad de un complejo de Meisenheimer. El nexo de unión de ambas partes son los aluminosilicatos cristalinos, soportes sólidos en cuyo interior se alojaron los sustratos de interés. Por este motivo, la presente memoria de tesis doctoral se inicia con una explicación general de las propiedades y usos de dichos soportes. A continuación se describen por separado las dos partes anteriormente mencionadas, incluyendo en cada una de ellas los apartados de introducción, objetivos, resultados y discusión, conclusiones y descripción experimental.

FE DE ERRATAS

pg.

- 6** En lugar de decir orgánicos como NH_4^+ únicamente tendría que poner orgánicos
- 7** Hay letras en azul que habrían de ser en negro
- 37** En lugar de Marlon se quería decir Marlow
- 59** En lugar de rendimientos se quería decir conversiones
- 187** Hay un signo + que sobra porque no pertenece a nada
- 213** En la Tabla 21 en lugar de poner K_{orden1} (u.a./t) tendría que poner K_{orden1} (u.a./min.)
- 217** En la Tabla 22 en lugar de poner V_{orden0} (u.a./t) tendría que poner K_{orden0} (u.a./min.)
- 221** En la Figura 50 falta decir que el experimento se ha realizado a 500 W.
- 222** En la Figura 54 falta decir que el experimento se ha realizado a 500 W.
- 227** Falta una línea al empezar esta página que dice: Una posibilidad sería que ocurriesen transferencias electrónicas fotoinducidas
- 238** En lugar de decir:
El hecho de que H-5 y H-3 experimentaran variaciones hacia campos más altos y de menor importancia en sus desplazamientos químicos (sobre 0.004 ppm cuando está agregado) respecto H-6 (sobre 0.012 ppm) donde es más notable y además el desplazamiento se produce hacia campos más bajos, nos estaba dando probablemente una información valiosa sobre la estructura de estos agregados (Tabla 26).
Tendría que poner:
El hecho de que H-5 experimentara variaciones hacia campos más altos y H-6 variaciones hacia campos más bajos de menor importancia en sus desplazamientos químicos (sobre 0.004 ppm cuando está agregado) respecto H-3 (sobre 0.012 ppm) donde es más notable y además el desplazamiento se produce hacia campos más alto, nos estaba dando probablemente una información valiosa sobre la estructura de estos agregados (Tabla 26).
- 239** En la Tabla 27 los desplazamientos químicos del protón 3 al pasar de una solución concentrada a diluida en lugar de ser 9.117 y 9.122 respectivamente son 9.110 y 9.122.

pg.

244 La Ecuación 12 en lugar de $1/\text{Abs.} = (1/bK\epsilon_{\text{CT}}[\text{A}]_0)1/[\text{B}] + 1/bK\epsilon_{\text{CT}}[\text{A}]_0$ tendría que formularse $1/\text{Abs.} = (1/bK\epsilon_{\text{CT}}[\text{A}]_0)1/[\text{B}] + 1/b\epsilon_{\text{CT}}[\text{A}]_0$

249 En lugar de decir 150 nm tendía que poner 150 Å

267 En lugar de espectroscopía de masas tendría que poner espectrometría de masa

En todos los espectros de absorbancia de sólidos en el eje de las abscisas en lugar de F(R) (u.a.) tendría que poner F(R)

I INTRODUCCIÓN A LOS MATERIALES UTILIZADOS

I 1 ZEOLITAS	5
I 1.1 Tipos de zeolitas	7
I 1.2 Composición de las zeolitas	8
I 1.2.1 Relación Si/Al	8
I 1.2.2 Naturaleza del catión	8
I 1.3 Influencia de la relación Si/Al	9
I 1.4 Utilizaciones de las zeolitas	12
I 1.4.1 Zeolitas como tamiz molecular	12
I 1.4.2 Zeolitas como intercambiadores iónicos	12
I 1.4.3 Zeolitas como catalizadores heterogéneos	12
I 1.4.4 Zeolitas como soportes heterogéneos de procesos fotónicos	13
I 2. MATERIALES MESOPOROSOS	14
I 3. HIDROTALCITAS	16
I 3.1 Hidrotalcitas como intercambiadores de aniones	17
I 3.2 Aplicaciones de las hidrotalcitas	18

PARTE II: ÓPTICA NO LINEAL

II 1 INTRODUCCIÓN A LA ÓPTICA NO LINEAL	25
II 1.1 Generación de segundo armónico	25
II 1.1.1 Aspectos estructurales de las moléculas en la GSA	27
II 1.1.2 Importancia de tener sistemas ordenados para la GSA	31
II 1.2 GSA por parte del verde de malaquita	31
II 1.3 GSA en zeolitas	35
II 1.3.1 GSA de la <i>p</i>-nitroanilina	36
II 1.3.2 GSA del C₆₀	37
II 1.3.3 Técnica para medir GSA en polvo	38
II 2 ÓPTICA NO LINEAL: Objetivos	41

II 3 ÓPTICA NO LINEAL: Resultados y discusión

II 3.1 GSA POR PARTE DE HOMÓLOGOS DE

VERDE DE MALAQUITA..... 45

II 3.1.1 Síntesis de cationes 45

II 3.1.1.1 Síntesis de los alcoholes con triple enlace 46

II 3.1.1.1.1 1,1,3-tri(4-dimetilaminofenil)-2-propin-1-ol (alcohol t NMe₂) **9** 46

II 3.1.1.1.2 1,1-di(4-dimetilaminofenil)-3-fenil-2-propin-1-ol.(Alcohol t H) **12** 48

II 3.1.1.1.3 1,1-di(4-dimetilaminofenil)-3-(4-nitrofenil)-2-propin-1-ol.

(Alcohol t NO₂) **15** 49

II 3.1.1.2 Síntesis de los alcoholes con doble enlace 54

II 3.1.1.2.1 Obtención de calconas 54

II 3.1.1.2.2 Reducción de calconas 57

II 3.1.1.3 Obtención de cationes 60

II 3.1.1.3.1 Cationes con triple enlace 61

II 3.1.1.3.2 Cationes con doble enlace 62

II 3.1.1.4 Discusión de los UV-Vis de los cationes 63

II 3.1.2 Realización de experimentos de óptica no lineal de homólogos

de verde de malaquita 71

II 3.1.2.1 Generación de segundo armónico en *film* 71

II 3.1.2.1.1 Formación de los *films* 71

II 3.1.2.1.2 Generación del segundo armónico (GSA) 72

II 3.1.2.1.3 Discusión de la eficiencia 75

II 3.1.2.2 Generación de segundo armónico en estado sólido 79

II 3.2 GSA DE *p*-NITROANILINA INCORPORADA EN ZEOLITAS

CON DIFERENTE ESTRUCTURA Y *FILM* ORIENTADO 82

II 3.2.1 Preparación de la *p*-nitroanilina incorporada en zeolitas y *film* orientado 82

II 3.2.2 Resultados de la *p*-nitroanilina incorporada en zeolitas y *film* orientado 84

II 3.2.3 Discusión de la GSA de la *p*-nitroanilina incorporada

los diferentes materiales ensayados 85

II 3.3 GSA DEL C₆₀ INCORPORADO EN ZEOLITAS CON CATIONES DE METALES ALKALINOS Y SILICA MESOPOROSA MCM-41 O ANCLADO EN POLIESTIRENO Y SEPHADEX G-200	86
II 3.3.1 Preparación del C ₆₀ incorporado en zeolitas y MCM-41	86
II 3.3.2 GSA del C ₆₀ incorporado en zeolitas y MCM-41	89
II 3.3.2.1 Crecimiento de la señal de GSA en función de los pulsos de láser recibidos.....	92
II 3.3.2.1.1 Efecto de la irradiación de las muestras con luz de 532 nm	93
II 3.3.2.1.2 Fotoproductos responsables del crecimiento de la eficiencia de GSA.....	97
II 3.3.3 GSA de C ₆₀ anclado en poliestireno	99
II 3.3.3.1 Preparación del C ₆₀ incorporado en poliestireno	99
II 3.3.3.2 Resultados de GSA del C ₆₀ incorporado en poliestireno	101
II 3.3.4 GSA de C ₆₀ anclado en Sephadex-G200	103
II 3.3.4.1 Preparación del C ₆₀ incorporado a Sephadex-G200	103
II 3.3.4.2 Resultados de GSA del C ₆₀ incorporado en Sephadex-G200	104
II 4 ÓPTICA NO LINEAL: Conclusiones	
II 4.1 CONCLUSIONES DE LA GSA DE LOS HOMÓLOGOS DE VERDE DE MALAQUITA	109
II 4.1.1 Conclusiones de la síntesis	109
II 4.1.2 Conclusiones de la GSA de los homólogos del verde de malaquita	109
II 4.2 CONCLUSIONES DE LA GSA DE <i>p</i>-NITROANILINA INCORPORADA EN ZEOLITAS CON DIFERENTE ESTRUCTURA Y <i>FILM</i> ORIENTADO	109
II 4.3 CONCLUSIONES DE LA GSA DEL C₆₀ INCORPORADO EN ZEOLITAS CON CATIONES DE METALES ALKALINOS Y MCM-41 O ANCLADO EN POLIESTIRENO Y SEPHADEX G-200	110

II 5 ÓPTICA NO LINEAL: Parte experimental

II 5 PARTE EXPERIMENTAL DE LA ÓPTICA NO LINEAL.....	113
II 5.1 Utensilios de laboratorio e instrumentación utilizada	113
II 5.2 Síntesis de cationes homólogos del verde de malaquita	115
II 5.2.1 Síntesis de alcoholes con triple enlace	115
II 5.2.1.1 1,1,3-tri(4-dimetilaminofenil)-2-propin-1-ol.(Alcohol con R=NMe₂)	115
II 5.2.1.1.1 2-Cloro-[4-(N,N-dimetilamino)fenil]eteno	115
II 5.2.1.1.2 1,1,3-tri(4-dimetilaminofenil)-2-propin-1-ol	116
II 5.2.1.2 1,1-di(4-dimetilaminofenil)-3-fenil-2-propin-1-ol. (Alcohol con R=H)	117
II 5.2.1.3 1,1-di(4-dimetilaminofenil)-3-(4-nitrofenil)-2-propin-1-ol. (Alcohol con R=NO₂)	118
II 5.2.1.3.1 <i>p</i>-Nitrotrimetilsililetinilbenceno	118
II 5.2.1.3.2 <i>p</i>-Nitroetinilbenceno	118
II 5.2.1.3.3 Preparación de diclorobis(trifenilfosfina)paladio(II)	119
II 5.2.1.3.4 1,1-di(4-dimetilaminofenil)-2-propin-1-ol	120
II 5.2.1.3.5 1,1-di(4-dimetilaminofenil)-3-(4-nitrofenil)-2-propin-1-ol (Alcohol t NO₂)	121
II 5.2.2 Síntesis de alcoholes con doble enlace	122
II 5.2.2.1 Obtención de calconas	122
II 5.2.2.1.1 1,3,3-tri(4-dimetilaminofenil)-2-propen-1-ona (Calcona con R=NMe₂)	122
II 5.2.2.1.2 3,3-di(4-dimetilaminofenil)-1-fenil-2-propen-1-ona (Calcona con R=H)	123
II 5.2.2.1.3 3,3-di(4-dimetilaminofenil)-1-(4-nitrofenil)-2-propen-1-ona (Calcona con R=NO₂)	123
II 5.2.2.2 Reducción de calconas	124
II 5.2.2.2.1 Síntesis del alcohol 3,3-di(4-dimetilaminofenil)-1-fenil-2-propen-1-ol ..	124
II 5.2.2.2.2 Síntesis del 3,3-di(4-dimetilaminofenil)-1-(4-nitrofenil)-2-propen-1-ol ..	125
II 5.2.3 Obtención de cationes	126
II 5.2.3.1 Cationes con triple enlace	126
II 5.2.3.1.1 2-propinilio, 1,1-bis[4-(dimetilamino)fenil]-3-(4- dimetilaminofenil)-, tetrafluoroborato (catión t NMe₂)	126
II 5.2.3.1.2 2-propinilio,1,1-bis[4-(dimetilamino)fenil]-3-	

fenil-, tetrafluoroborato (catión t H)	127
II 5.2.3.1.3 2-propinilo,1,1-bis[4-(dimetilamino)fenil]-3-(4-nitrofenil)-, trifluoroacetato (catión NO ₂)	128
II 5.2.3.2 Obtención de cationes con doble enlace	128
II 5.2.3.2.1 2-propenilo, 1,1-bis[4-(dimetilamino)fenil]-3-fenil-, trifluoroacetato (catión d H)	128
II 5.2.3.2.2 2-propenilo,1,1-bis[4-(dimetilamino)fenil]-3-(4-nitrofenil)-,trifluoroacetato (catión d NO ₂)	129
II 5.3 Adsorción de 2,4-dinitroanilina en zeolitas	129
II 5.4 Incorporación de 2,4-dinitroanilina en <i>film</i> de ZSM-5	130
II 5.5 Incorporación de C ₆₀ en zeolita Y y MCM-41	131
II 5.6 C ₆₀ incorporado en poliestireno	131
II 5.6.1 Síntesis del benzoilpolistireno-co-2% DVB	131
II 5.6.2 Síntesis de la oxima del benzoilpolistireno-co-2% DVB	133
II 5.6.3 Síntesis de la fenilaminapolistireno-co-2% DVB	135
II 5.6.4 Síntesis del polímero C ₆₀ -fenilaminapolistireno-co-2% DVB	137
II 5.7 C ₆₀ incorporado en Sephadex	139
II 5.7.1 Síntesis del polímero epiclorhidrino-Sephadex G-200	139
II 5.7.2 Síntesis del polímero amino-Sephadex G-200	140
II 5.7.3 Síntesis del polímero C ₆₀ -Sephadex G-200	141
II 6 ÓPTICA NO LINEAL: Índice de espectros	
III 6 ÍNDICE DE ESPECTROS	145
III 6.1 Síntesis homólogos del verde de malaquita	145
III 6.2 2,4-dinitroanilina incorporada en zeolitas o film de ZSM-5	167
III 6.3 C ₆₀ incorporado en zeolita Y y MCM-41	167
III 6.4 C ₆₀ incorporado en polímeros de poliestireno	168
III 6.5 C ₆₀ incorporado en polímeros de Sephadex-G200	173

PARTE III: COMPLEJOS DE MEISENHEIMER

III 1 INTRODUCCIÓN A LOS COMPLEJOS DE MEISENHEIMER	181
III 1.1 Historia de los complejos de Meisenheimer	181
III 1.2 Tipos de complejos de Meisenheimer	183
III 1.3 Reactividad de los complejos de Meisenheimer	184
III 1.4 Mecanismos de oxidación de complejos de Meisenheimer	186
III 1.4.1 Tipos de mecanismos operativos conocidos	188
III 1.5 Reactividad de los complejos de Meisenheimer en presencia de luz y oxígeno	189
III 1.6 NADH	190
III 1.6.1 Mecanismos de oxidación del NADH	193
III 1.7 Elección del complejo de Meisenheimer	194
III 1.8 Incorporación del complejo de Meisenheimer en sólidos porosos	195
III 1.8.1 Incorporación del complejo de Meisenheimer en zeolitas	195
III 1.8.2 Incorporación del complejo de Meisenheimer en hidrotalcitas	199
III 1.9 Mecanismos de transferencia de hidruro	200
III 2 COMPLEJOS DE MEISENHEIMER: Objetivos	205
III 3 COMPLEJOS DE MEISENHEIMER: Resultados y discusión	
III 3.1 ESTUDIO DEL EFECTO DE LA LUZ Y EL O₂ SOBRE LA DESCOMPOSICIÓN DE UN COMPLEJO DE MEISENHEIMER	209
III 3.1.1 Aspectos generales	209
III 3.1.2 Estudio del efecto del O ₂	212
III 3.1.3 Estudio del efecto de la luz	217
III 3.1.4 Estudio del efecto de la presencia de luz y O ₂ de forma simultánea	223
III 3.2 INCORPORACION DEL COMPLEJO DE MEISENHEIMER EN ZEOLITAS	230
III 3.2.1 Incorporación del complejo de Meisenheimer dentro de zeolitas sódicas	230

III 3.2.2 Estudio espectroscópico del complejo de Meisenheimer adsorbido	241
III 3.2.3 Evidencias en apoyo de la localización interna del complejo de Meisenheimer adsorbido	248
III 3.2.4 Reactividad química del complejo de Meisenheimer encapsulado en el interior de zeolitas	253
III 3.2.5 Mecanismo de adsorción del complejo de Meisenheimer cargado negativamente dentro de faujasitas	261
III 3.3 MECANISMO DE OXIDACIÓN DEL COMPLEJO DE MEISENHEIMER POR PARTE DE OXIDANTES EXTERNOS	265
III 3.3.1 Estudio en fase homogénea	267
III 3.1.1.1 Comportamiento del complejo de Meisenheimer como dador de hidruro	267
III 3.1.1.2 Estudio con complejo de Meisenheimer deuterado en solución	269
III 3.3.2 Estudio en zeolitas	273
III 3.3.2.1 Comportamiento del Meisenheimer como dador de hidruro en zeolitas ...	273
III 3.3.2.2 Transferencia electrónica del complejo de Meisenheimer en zeolitas	278
III 3.3.2.3 Mecanismo de electro-conducción en zeolitas	284
III 3.4 INCORPORACIÓN DEL COMPLEJO DE MEISENHEIMER EN HIDOTALCITAS	287
III 3.4.1 Incorporación del complejo de Meisenheimer en Hidrotalcita de NO_3^{2-} y Alkamizer	288
III 3.4.2 Estudio espectroscópico de la incorporación del complejo de Meisenheimer en Hidrotalcita NO_3^{2-} y Alkamizer	291
III 3.4.3 Reactividad del complejo de Meisenheimer incorporado en Hidrotalcita NO_3^{2-} y Alkamizer	291
III 4 COMPLEJOS DE MEISENHEIMER: Conclusiones	
III.4.1 CONCLUSIONES DE LA REACTIVIDAD DEL COMPLEJO DE MEISENHEIMER CON EL O_2 Y LA LUZ	297

III.4.2 CONCLUSIONES DE LA ADSORCIÓN DEL COMPLEJO DE MEISENHEIMER EN ZEOLITAS	297
III.4.3 CONCLUSIONES DEL MECANISMO DE DESCOMPOSICIÓN DEL COMPLEJO DE MEISENHEIMER POR PARTE DE OXIDANTES EXTERNOS	298
III.4.4 CONCLUSIONES DE LA INCORPORACIÓN DEL COMPLEJO DE MEISENHEIMER EN HIDROTALCITAS	298
III 5 COMPLEJOS DE MEISENHEIMER: Parte experimental	
III 5.1 UTENSILIOS DE LABORATORIO E INSTRUMENTACIÓN UTILIZADA	303
III 5.2 PREPARACIÓN DE DISOLVENTES	304
III 5.2.1 Preparación de la disolución de Pirogallol	304
III 5.2.2 Desoxigenación de DMF	304
III 5.2.3 Anhidrización de DMF, Et₂O y CH₃CN	305
III 5.3 FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE MEISENHEIMER	305
III 5.3.1 Complejo de Meisenheimer con Na⁺ como contraión	305
III 5.3.2 Complejo de Meisenheimer con ⁺NMe₄ como contraión	306
III 5.3.3 Complejo de Meisenheimer con ⁺NBu₄ como contraión	307
III 5.3.4 Complejo de Meisenheimer mono-deuterado	308
III 5.3.5 Formación de la 3D-2,4-dinitroanilina	309
III 5.3.6 Complejo de Meisenheimer bi-deuterado	309
III 5.4 REACTIVIDAD DEL COMPLEJO DE MEISENHEIMER CON LUZ Y O₂	310
III 5.4.1 Efecto de la concentración de O₂	311
III 5.4.1.1 Sistema saturado con un gas que contiene O₂	311
III 5.4.1.2 Sistema desoxigenado	312
III 5.4.2 Efecto de la potencia de la luz	313

III 5.4.2.1	Sistema no irradiado con luz	313
III 5.4.2.2	Sistemas irradiados con luz	313
III 5.4.3	Efecto de la variación de la potencia de la luz en una solución saturada de O ₂	315
III 5.4.3.1	Sistema no irradiado con luz	315
III 5.4.3.2	Sistema irradiado con luz	315
III 5.4.4	Efecto de la variación de la potencia de la luz en soluciones saturadas de aire	316
III 5.4.4.1	Sistema no irradiado con luz	316
III 5.4.4.2	Sistema irradiado con luz	316
III 5.4.5	Efecto de la variación de la concentración de O ₂ en soluciones irradiadas con luz de vitrina	317
III 5.4.5.1	Sistemas saturados con mezclas de N ₂ /O ₂	317
III 5.4.6	Efecto de la variación de la concentración de complejo de Meisenheimer en soluciones irradiadas con luz de vitrina y saturadas de O ₂	318
III 5.4.6.1	Sistema con diferente relación [O ₂]/[Meisenheimer]	319
III 5.4.7	Efecto de la variación de la concentración de complejo de Meisenheimer en soluciones saturadas de O ₂ y preservadas de la luz	320
III 5.4.7.1	Sistema con diferente relación [O ₂]/[Meisenheimer]	320
III 5.4.8	Efecto de la adición de galvinoxil a soluciones de complejo de Meisenheimer irradiadas con luz de 60 W	321
III 5.4.8.1	sin O ₂	321
III 5.4.8.2	con aire	322
 III 5.5 REACTIVIDAD DEL COMPLEJO DE MEISENHEIMER CON ACEPTORES DE HIDRURO EN SOLUCIÓN		
III 5.5.1	<i>p</i> -Benzoquinona	323
III 5.5.2	<i>p</i> -Hidroquinona	324
III 5.5.3	Catión trifenilmetano	324
III 5.5.4	Trifenilmetano	325
III 5.5.5	Catión verde de malaquita	325
III 5.5.6	Verde de malaquita en su forma leuco	326
III 5.5.7	Meisenheimer 52	326

III 5.5.7.1 Reactividad del complejo de 52 con benzoquinona	326
III 5.5.7.2 Reactividad del complejo de Meisenheimer con cationes aceptores de hidruro	327
III 5.5.7.2.1 Reactividad del complejo de Meisenheimer con el catión trifenilmetano	327
III 5.5.7.2.1 Reactividad del complejo de Meisenheimer con el catión verde de malaquita	328
III 5.5.8 Meisenheimer bi-deuterado 62	328
III 5.5.8.1 Reactividad del complejo de Meisenheimer bi-deuterado con el catión trifenilmetano	328
III 5.6 FORMACIÓN DE PARES IÓNICOS POR PARTE DEL COMPLEJO DE MEISENHEIMER	329
III 5.7 FORMACIÓN DE AGREGADOS DE LA 2,4-DINITROANILINA	331
III 5.7.1 En CH ₃ CN	331
III 5.7.2 En CH ₂ Cl ₂	332
III 5.8 ACONDICIONAMIENTO DE LAS ZEOLITAS	332
III 5.8.1 Calcinación y deshidratación de zeolitas	332
III 5.8.2 Obtención de las zeolitas X e Y con Li ⁺	333
III 5.8.3 Zeolita Y con K ⁺ y Cs ⁺	333
III 5.9 INCORPORACIÓN DEL COMPLEJO DE MEISENHEIMER EN EL INTERIOR DE ZEOLITAS	334
III 5.9.1 Adsorción directa	334
III.5.9.1.1 Complejo de Meisenheimer sin deuterar	334
III 5.9.1.2 Complejo de Meisenheimer bi-duterado en la posición 3	335
III 5.9.2 Incorporación mediante síntesis <i>ship-in-a-bottle</i>	336
III 5.9.2.1 Incorporación de 2,4-dinitroanilina	336
III 5.9.2.2 Reactividad de 2,4-dinitroanilina@zeolitas con NaBH ₄	337

III 5.10 ADSORCIÓN DEL COMPLEJO DE MEISENHEIMER EN SiO₂ y SiO₂-Al₂O₃ AMORFAS	338
III 5.10.1 Preparación de aluminosilicatos amorfos	338
III 5.10.1.1 Preparación de SiO ₂ con reducción de silanoles ((SiO ₂) _n)	338
III 5.10.1.2 Preparación de la mezcla SiO ₂ /Al ₂ O ₃	338
III 5.10.1.3 Preparación de SiO ₂ /Al ₂ O ₃ con reducción de silanoles ((SiO ₂ /Al ₂ O ₃) _n) .	338
III 5.10.1.4 Preparación de Na(SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	338
III 5.10.1.5 Preparación de Na(SiO ₂ /Al ₂ O ₃) con reducción de silanoles (Na(SiO ₂ /Al ₂ O ₃) _n)	339
III 5.10.2 Adsorción del complejo del complejo de Meisenheimer en aluminosilicatos amorfos	339
III 5.10.2.1 Sobre SiO ₂	339
III 5.11 REACTIVIDAD DEL COMPLEJO DE MEISENHEIMER EN EL INTERIOR DE ZEOLITAS CON ACEPTORES DE HIDRURO	340
III 5.11.1 Reactividad con <i>p</i> -benzoquinona	340
III 5.11.1.1 Zeolita NaX	340
III 5.11.2 Reactividad con cationes	342
III 5.11.2.1 Reactividad con el catión trifenilmetano	342
III 5.11.2.1.1 Reactividad del complejo de Meisenheimer sin deuterar	342
III 5.11.2.1.1.1 Zeolita NaY	342
III 5.11.2.1.1.2 Zeolita NaX	343
III 5.11.2.1.2 Reactividad con el complejo de Meisenheimer bi-deuterado adsorbido en la zeolita NaY	344
III 5.11.2.2 Reactividad con el catión verde de malaquita	345
III 5.11.2.2.1 Reactividad del complejo de Meisenheimer sin deuterar adsorbido en zeolita NaY	345
III 5.11.2.2.2 Reactividad del complejo de Meisenheimer bi-deuterado adsorbido en zeolita NaY	346
III 5.12 INCORPORACIÓN DEL COMPLEJO DE MEISENHEIMER EN EL INTERIOR DE HIDROTALCITAS	347
III 5.12.1 Adsorción directa	347
III 5.12.1.1 Hidrotalcita de NO ₃ ⁻	347

III 5.12.1.2 Hidrotalcita de CO_3^{2-} (Alkamizer)	347
III 5.12.2 Incorporación mediante síntesis <i>ship-in-a-bottle</i>	348
III 5.12.2.1 Incorporación de 2,4-dinitroanilina	348
III 5.12.2.1.1 Hidrotalcita de NO_3^-	348
III 5.12.2.1.2 Hidrotalcita de CO_3^{2-} (Alkamizer)	349
III 5.12.2.2 Reactividad de 2,4-dinitroanilina@zeolitas con NaBH_4	350
III 5.12.2.2.1 Hidrotalcita de NO_3^-	350
III 5.12.2.2.2 Hidrotalcita de CO_3^{2-} (Alkamizer)	350
III 5.13 REACTIVIDAD DEL COMPLEJO DE MEISENHEIMEREN EL INTERIOR DE ZEOLITAS CON ACEPTORES DE HIDRURO y O_2	351
III 5.13.1 Reactividad con <i>p</i> -benzoquinona	351
III 5.13.2 Reactividad con el catión trifenilmetano	352
III 5.13.3 Reactividad con O_2	353
III 5.13.3.1 Hidrotalcita de NO_3^-	353
III 5.13.3.2 Hidrotalcita de CO_3^{2-} o Alkamizer	353
III 5.14 REACTIVIDAD DEL VERDE DE MALAQUITA EN EL INTERIOR DE ZEOLITAS	354
III 5.14.1 Zeolita HY	354
III 5.14.2 Zeolita NaY	354
III 5.15 REACTIVIDAD DEL VERDE DE MALAQUITA EN EL INTERIOR DE ZEOLITAS CON COMPLEJOS DE MEISENHEIMER EN SOLUCIÓN	355
III 5.15.1 Complejo de Meisenheimer con $^+\text{N}(\text{Bu})_4$ como contra ión	355
III 5.15.2 Complejo de Meisenheimer con $^+\text{N}(\text{Me})_4$ como contra ión	356
III 5.15.3 Complejo de Meisenheimer con Na^+ como contra ión	356
III 6 COMPLEJOS DE MEISENHEIMER: Índice de espectros	
III 6 ÍNDICE DE ESPECTROS	361
III 6.1 2,4-dinitroanilina	361
III 6.2 Complejos de Meisenheimer	362

III 6.3 Meisenheimer deuterado	364
III 6.3.1 3-D-2,4-dinitroanilina	364
III 6.3.2 Complejo de Meisenheimer mono-deuterado	364
III 6.3.3 Complejo de Meisenheimer bi-deuterado	365
III 6.4 Oxidación del complejo de Meisenheimer con O₂ y luz	366
III 6.4.1 Sistemas con O ₂ y sin luz	366
III 6.4.1.1 Sistema saturado con O ₂ puro	366
III 6.4.1.2 Sistema saturado con una mezcla N ₂ /O ₂ al 50%	367
III 6.4.1.3 Sistema saturado con aire	369
III 6.4.1.4 Sistema saturado con una mezcla N ₂ /O ₂ 9:1	370
III 6.4.1.5 Sistema desoxigenado	372
III 6.4.2 Sistemas con luz y sin O ₂	373
III 6.4.2.1 Sistema irradiado con luz ambiente	373
III 6.4.2.2 Sistema irradiado con luz de tungsteno (500 W)	374
III 6.4.3 Efecto de la variación de la potencia de la luz en una solución saturada de O ₂	376
III 6.4.3.1 Sistema irradiado con luz ambiente	376
III 6.4.3.2 Sistema irradiado con luz de tungsteno (500 W)	378
III 6.4.4 Efecto de la variación de la potencia de la luz en una solución saturada de aire	380
III 6.4.4.1 Sistema irradiado con luz ambiente	380
III 6.4.5 Efecto de la variación de la concentración de O ₂ en soluciones irradiadas con luz ambiente	382
III 6.4.5.1 Sistema saturado con una mezcla N ₂ /O ₂ al 50%	382
III 6.4.5.2 Sistema saturado con una mezcla N ₂ /O ₂ 9:1	384
III 6.4.6 Efecto de la variación de la concentración de complejo de Meisenheimer en soluciones irradiadas con luz ambiente y saturadas de O ₂	386
III 6.4.6.1 Sistema con una relación [O ₂]/[Meisenheimer] = 2	387
III 6.4.6.2 Sistema con una relación [O ₂]/[Meisenheimer] = 1	388
III 6.4.6.3 Sistema con una relación [O ₂]/[Meisenheimer] = 0.75	390
III 6.4.6.4 Sistema con una relación [O ₂]/[Meisenheimer] = 0.5	391
III 6.4.6.5 Sistema con una relación [O ₂]/[Meisenheimer] = 0.25	393
III 6.4.6.6 Sistema con una relación [O ₂]/[Meisenheimer] = 0.1	394

III 6.4.7 Efecto de la variación de la concentración de complejo de Meisenheimer en soluciones saturadas de O₂ y preservadas de la luz	396
III 6.4.7.1 Sistema con una relación [O₂]/[Meisenheimer] = 9	396
III 6.4.7.2 Sistema con una relación [O₂]/[Meisenheimer] = 15	398
III 6.4.7.3 Sistema con una relación [O₂]/[Meisenheimer] = 22	400
III 6.4.8 Efecto de la adición de galvinoxil a una solución de complejo de Meisenheimer irradiada con luz ambiente	402
III 6.4.8.1 Sistema desoxigenado	402
III 6.4.8.2 Sistema con aire	403
III 6.5 Aceptores de hidruro	403
III 6.5.1 Cationes aceptores de hidruro	403
III 6.5.1.1 Verde de malaquita	403
III 6.5.1.2 Trifenilmetano	404
III 6.5.2 Cationes aceptores de hidruro reducidos (forma leuco)	405
III 6.5.2.1 Verde de malaquita	405
III 6.5.2.2 trifenilmetano	406
III 6.5.3 <i>p</i>-hidroquinona y <i>p</i>-benzoquinona	408
III 6.6 Formación de pares iónicos del complejo de Meisenheimer	409
III 6.6.1 Con M = Li⁺	409
III 6.6.2 Con M = Na⁺	411
III 6.6.3 Con M = K⁺	413
III 6.6.4 Con M = Cs⁺	415
III 6.6.5 Con M = Al³⁺	416
III 6.7 Formación de agregados de la 2,4-dinitroanilina	416
III 6.8 Incorporación del complejo de Meisenheimer en el interior de zeolitas ...	418
III 6.9 Incorporación del complejo de Meisenheimer bi-deuterado en el interior de zeolita NaY	421
III 6.10 Incorporación de la 2,4-dinitroanilina en el interior de zeolitas	422
III.6.11 2,4-dinitroanilina en SiO₂ y SiO₂-Al₂O₃ amorfas	424
III.6.11.1 SiO₂	424
III.6.11.2 SiO₂ (900 °C)	425
III.6.11.3 SiO₂-Al₂O₃	426
III.6.11.4 SiO₂-Al₂O₃ (900 °C)	426
III.6.11.5 SiO₂-Al₂O₃ intercambiada con Na⁺	427

III.6.11.6 SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (900 °C) intercambiada con Na ⁺	428
III.6.12 Incorporación del complejo de Meisenheimer en el interior de hidrotalcitas	428
III.6.13 Incorporación de 2,4-dinitroanilina en el interior de hidrotalcitas	430
III.6.14 Incorporación del verde de malaquita en el interior de zeolitas	431
III 6.15 Reactividad del verde de malaquita incorporado en zeolita NaY con complejos de Meisenheimer en	432
ÍNDICE DE FORMULAS	437
PUBLICACIONES	445

I INTRODUCCIÓN A LOS MATERIALES UTILIZADOS

I 1 ZEOLITAS

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de composición variable. Su estructura primaria está compuesta por átomos de silicio y aluminio rodeados de átomos de oxígeno, formando tetraedros que comparten sus vértices (Figura 1).^{1,2,3} Estos tetraedros constituyen las unidades estructurales primarias que, al unirse, adoptan la forma de distintos poliedros formando así las estructuras secundarias (SBU's),⁴ cuya combinación puede dar lugar a una gran variedad de zeolitas con estructuras diferentes. La secuencia regular de estos tetraedros determina canales conocidos como poros y cavidades conocidas como cajas, definiendo diferentes estructuras mono o multidimensionales. Debido a la existencia de los microporos, estos sólidos tienen una gran área superficial que puede llegar a ser del orden de kilómetros cuadrados.

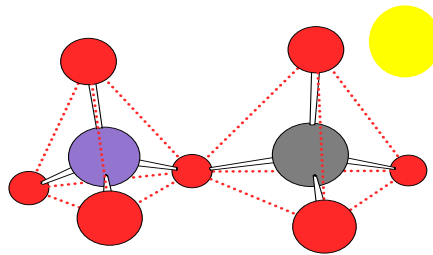


Figura 1: Dos estructuras primarias de zeolita donde los tetraedros están unidos por un vértice. El color rojo se refiere a los oxígenos, el lila es silicio, el gris es aluminio y finalmente el amarillo es el catión compensador de carga.

El hecho de sustituir isomórficamente un átomo de silicio por otro de aluminio hace que en la red haya un exceso de carga negativa y para compensarla necesita de la presencia de cationes en el espacio intracrystalino.

La composición química de una zeolita viene definida mediante la fórmula $M_{x/n}^{n+}(Al_xSiO_{2(x+y)})^{x-} \times zH_2O$, donde M son los cationes que suelen ser metálicos del

¹ Barrer, R.M. *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*. Academic Press: London, (1978).

² Van Bekkum, H.; Flanigan, E. M.; Jansen, J. C. *Studies in Surface Science and Catalysis: Introduction to Zeolite Science and Practice*. Ed. Elsevier: Amsterdam (1991).

³ Dyer, A. *An introduction to Zeolite Molecular Sieves*. John Wiley and Sons: Bath, U.K. (1998).

⁴ Koningsveld, H. Van. *Introduction Zeolite Science and Practice*. Elsevier (1991), 35.

grupo de los alcalinos o alcalinoterreos u orgánicos como NH_4^+ . La relación y/x puede estar comprendida entre 2 e ∞ .⁵

Los microporos de estos aluminosilicatos están abiertos al espacio intercrystalino permitiendo así la transferencia de materia entre el interior de la zeolita y el medio que le rodea. Esta transferencia depende del tamaño del substrato y de las dimensiones de los microporos. Este hecho asociado a la posibilidad de generar centros activos en el interior de las zeolitas, ha posibilitado su uso como tamices moleculares y reactores microscópicos.^{6,7}

El origen de las zeolitas es volcánico y actualmente se conocen más de 50 zeolitas naturales repartidas en la corteza terrestre. Sin embargo, la mayor parte de las estructuras conocidas han sido obtenidas mediante síntesis en un laboratorio. Estas síntesis se realizan mediante la condensación de aluminosilicatos en presencia de agentes directores, que una vez que finaliza el proceso se eliminan por tratamientos térmicos. De esta manera se consiguen estructuras cristalinas de diferentes tipos según el agente director y condiciones de condensación utilizadas.⁴ Las industrias petroquímicas fueron las primeras en sintetizar zeolitas debido a sus necesidades de *cracking* del petróleo. Estas primeras zeolitas eran de un tamaño de poro pequeño y posteriormente, debido a necesidades industriales, se empezaron a sintetizar algunas de tamaño mayor hasta llegar a la obtención de un tipo de sólidos con un gran tamaño de poro que se conocen como sólidos mesoporosos. La clasificación más común de estos materiales utiliza criterios cristalográficos y se basa en la estructura de la celda unidad. Otra clasificación posible considera el tamaño de los microporos y su topología.⁸ Así, podemos clasificar las zeolitas como mono, di o tridimensionales y de poro pequeño, mediano, grande o extragrande.

⁵ Flaginien, E.M.; Patton, R.L. *U.S. Patent 4073865* (1978).

⁶ Sankararaman, S.; Yoon, K. B.; Yabe, T.; Kochi, Jay K. *J. Am. Chem. Soc.* (1991), 113(4), 1419-21.


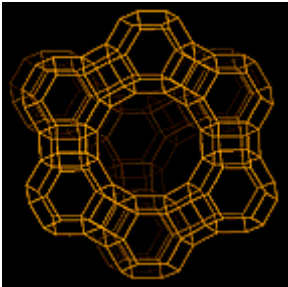
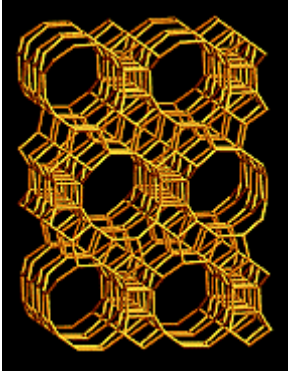
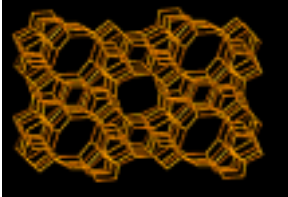
⁷ Weiss, R. G.; Ramamurthy, V.; Hammond, George S. *Acc. Chem. Res.* (1993), 26(10), 530-6.

⁸ Meier, W. M.; Olson, D. H. *Atlas of Zeolite Structure Types*. Butterworths: London (1992).

I 1.1 Tipos de zeolitas

Según la disposición regular de la secuencia de los silicatos, las zeolitas ofrecen diferentes tamaños de poro y son mono (1D) o multidireccionales (bi-direccionales (2D), tri-direccionales (3D)). En la Tabla 1 se presentan las diferentes zeolitas que se utilizaron en el presente trabajo bajo esta clasificación.

Tabla 1: Clasificación de las zeolitas utilizadas en el presente trabajo según el tamaño de poro y su topología.

Nombre	Tipo de poro	Tamaño de poro (Å)	Dirección canales	
Mordenita	Grande	6.5×7.0 2.6×5.7	1D	
Faujasita	Grande	7.4×7.4	3D	
Beta	Grande	6.6× 6.7 6.6× 6.7 5.6× 5.6	3D	
MFI ó ZSM-5	Medio	5.1× 5.5 5.3× 5.6	2D	

Otro tipo de materiales zeolíticos que se han preparado recientemente son los que se denominan zeolitas deslaminadas que combinan las ventajas de las zeolitas, en cuanto a su fuerza ácida, elevada estabilidad térmica y química, junto con la accesibilidad de los aluminosilicatos mesoporosos. El primero de estos materiales fue la zeolita ITQ-2⁹ y debido al interés que despertó en la comunidad científica se sintetizaron las ITQ-6,¹⁰ ITQ-18,¹¹ ITQ-20.¹²

I 1.2 Composición de las zeolitas

I 1.2.1 Relación Si/Al

La composición química de la red de zeolita puede modificarse introduciendo iones de elementos tales como Al, B, Ga, Fe, Sn, Ge, etc... Las más utilizadas debido a su estabilidad y propiedades son las que contiene Al y Si en su red. En algunas estructuras, el contenido en Al se puede regular con lo que se puede modular sus propiedades y adecuarlas a nuestras necesidades. Esta sustitución isomórfica de Al por Si, se puede realizar por síntesis directa en un amplio rango de Si/Al, tal es el caso de la zeolitas Beta (β) o ZSM-5. En otros casos, como por ejemplo la faujasita y mordenita, la estructura cristaliza únicamente en un rango estrecho y bajo de relaciones de Si/Al del gel de síntesis. En estos casos se recurre a tratamientos post-síntesis con el fin de obtener muestras con una relación Si/Al alta.¹³

I 1.2.2 Naturaleza del catión

El catión de compensación de carga de la red se une a ésta mediante un enlace iónico que permite su intercambio por el de otro catión orgánico o inorgánico, sin que la estructura cristalina sea alterada. Por ejemplo, los cationes alcalinos como el Na⁺

⁹ Corma, A.; Fornes, V.; Pergher, S. B.; Maesen, Th. L. M.; Buglass, J. G. *Nature* (1998), 396(6709), 353-356.

¹⁰ Corma, A.; Diaz, U.; Domine, M.E.; Fornes, V. *J. Am. Chem. Soc.* (1999), 122(12), 2804.

¹¹ Corma, A.; Diaz, U.; Fornes, V. *Chem. Commun.* (2001), 2642.

¹² Corma, A.; Diaz, U.; Fornes, V. *SP Patent200100267* (2001).

¹³ Barrer, R. M.; Makki, M. B. *Can. J. Chem.* (1964), 42(6), 1481-7.

pueden ser intercambiados por NH_4^+ mediante la suspensión de la zeolita en una disolución que contenga este catión. Una vez intercambiado se puede obtener una zeolita protonada calcinando la que tiene el ión NH_4^+ y forzando la pérdida de NH_3 . O desde otro punto de vista, el intercambio de un catión metálico alcalino por otro más grande hace que la zeolita sea más básica debido a una disminución de la acidez del catión asociado a la red.²

I 1.3 Influencia de la relación Si/Al

La relación de Si/Al determina el número de cargas negativas del esqueleto de la zeolita y por lo tanto el número de cationes asociados. Además, la densidad de átomos de Al en el interior de los microporos define una mayor o menor polaridad de las cavidades permitiendo así controlar la hidrofiliidad/hidrofobicidad del material. En general, la hidrofobicidad aumenta con un aumento de la relación Si/Al en la red.^{2,3,4}

Una mayor densidad de cargas negativas está relacionado con un aumento de Al en su estructura cristalina. Por ello, las zeolitas se han utilizado para incorporar moléculas neutras por adsorción, y cationes orgánicos e inorgánicos por intercambio iónico. El hecho de que no existan incorporaciones de aniones en zeolitas, se debe a la repulsión coulombica generada por las cargas negativas de la red. Estas cargas, provocan que los aniones tengan que superar una barrera energética demasiado grande para poder difundir hacia el interior de los microporos, con lo que se impide la incorporación de iones con carga negativa.¹⁴

La acidez de las zeolitas, tanto de tipo Lewis como de Brønsted, ha sido ampliamente estudiada. Uno de los métodos más ampliamente utilizados está basado en la absorción de piridina sobre cada tipo de centro.¹⁵ Estos métodos dan información acerca de la naturaleza, densidad, localización y entorno de estos centros.

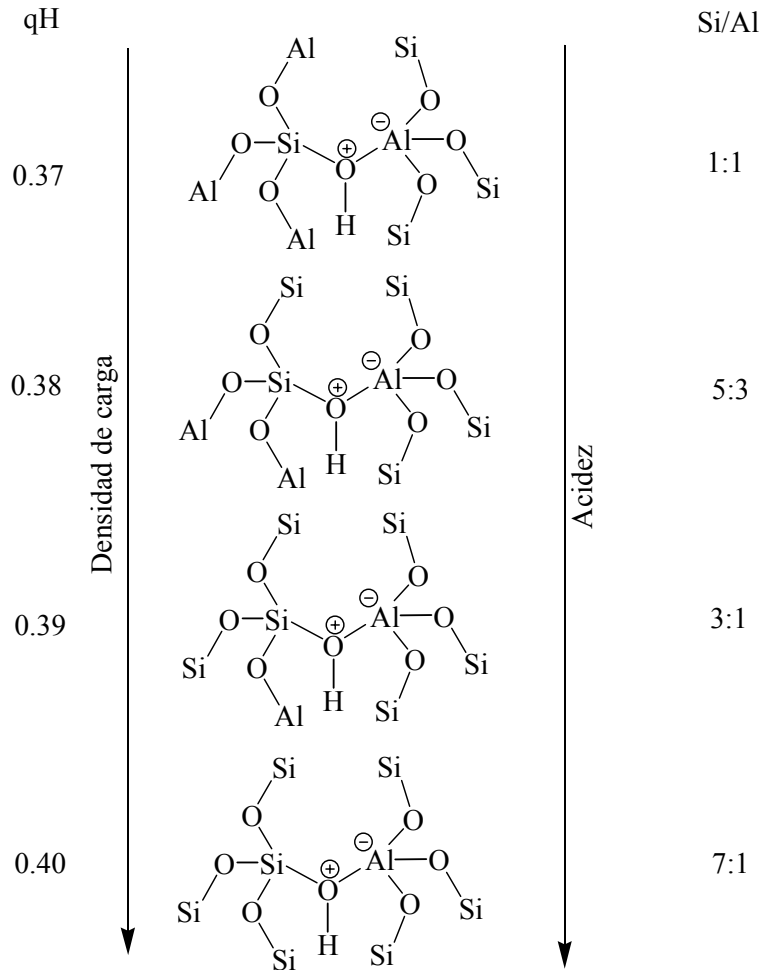
Los centros ácidos tipo Brønsted están asociados a los protones que pertenecen a estructuras puente Al(OH)Si. Es sumamente importante las esferas de coordinación que rodean estos centros ya que un aumento de Al hace disminuir su fortaleza ácida.¹⁶ Mediante cálculos teóricos se ha podido predecir la densidad de carga del protón en

¹⁴ Garcia, H.; Roth, H. D. *Chem. Rev.* (2002), 102, 3947-4007.

¹⁵ Corma, A.; Rodellas, C.; Fornes, V. *J. Cat.* (1984), 88(2), 374-81.

¹⁶ Uytterhoeven, Jan; Christner, L. G.; Keith Hall, W. *J. Phys. Chem.* (1965), 69(6), 2117-26.

función del número de átomos de Al en la segunda esfera de coordinación (Esquema 1).¹⁷ Estos cálculos concluyeron que la fuerza ácida de un centro activo Al(OH)Si disminuye al aumentar el número de Al presentes en la segunda esfera de coordinación.¹⁸



Esquema 1

Estos cálculos explicarían la estrecha relación existente entre la relación de Si/Al de la muestra y la fuerza ácida medida experimentalmente. Así, una disminución de Al en la red produce zeolitas con un menor número de centros ácidos totales pero de mayor fuerza ácida.

¹⁷ Senchenya, I. N.; Kazanskii, V. B.; Beran, S. *J. Phys. Chem.* (1986), 90(20), 4857-9.

¹⁸ Pine, L. A.; Maher, P. J.; Wachter, W. A. *J. Cat.* (1984), 85(2), 466-76.

Las zeolitas también poseen acidez tipo Lewis debida a la presencia de Al “extrared” (EFAL) en forma de polialuminatos oligoméricos que se generan por desaluminación con tratamientos térmicos o químicos.^{19,20,21} Estas especies de Al “extrared” también puede aumentar la fuerza ácida de los centros Brönsted por efectos de polarización (Figura 2). Además, el hecho de que sean extrared, hacen que ocupen las entradas de los canales y de los poros, pudiendo, en algunos casos, dificultar la accesibilidad de especies hacia los espacios intrazeolíticos.

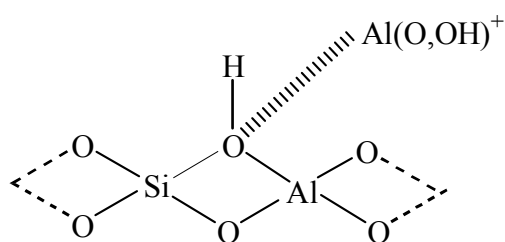


Figura 2: Efectos de polarización del EFAL sobre los centros ácidos tipo Brönsted.

Las zeolitas también pueden presentar características básicas tras el intercambio iónico de los cationes compensativos de carga por cationes metálicos alcalinos, o tras la incorporación de óxidos de metales alcalinos o alcalinoterreos.^{22,14}

Las zeolitas intercambiadas presentan centros básicos de Lewis que están asociados a los átomos de oxígeno de la red cristalina. El número de centros básicos está relacionado con el número de Al de la red y su fuerza depende de la densidad de carga del átomo de Al.²³ Una escala de basicidad utilizando el pirrol como molécula sonda ácida mostró que la basicidad de las zeolitas aumentaba con el número de átomos de Al y disminuía al aumentar la electronegatividad del catión de compensación.²⁴

¹⁹ Corma, A.; Fornes, V.; Martínez, A.; Melo, F.; Pallota, O. *Stud. Surf. Sci. Catal.* (1988), 37, 495-503.

²⁰ Corma, A.; Fornes, V.; Martínez, A.; Sanz, J. *ACS Symp. Ser.* (1988), 375, 17-33.

²¹ Garralon, G.; Fornes, V.; Corma, A. *Zeolites* (1988), 8(4), 268-2.

²² Barthomeuf, D.; Mallman, A. *Innovation in Zeolites Material Science*. Grobert, P. J. et al Eds, Stud. Surf. Catal. Elsevier: Amsterdam (1998), 37, 365.

²³ Sanderson, R. T. *Chemical Bonds and Bonds Energy*. Academic Press, New York (1976).

²⁴ Barthomeuf, D. *Stud. Surf. Sci. Catal.* (1991), Elsevier, Amsterdam, 65, 157.

I 1.4 Utilizaciones de las zeolitas

Las zeolitas tienen un gran interés industrial y sus aplicaciones en este campo pueden agruparse, atendiendo a la función que desarrollan, en tres categorías: como adsorbentes, como intercambiadores iónicos o como catalizadores heterogéneos. Recientemente, se están encontrando nuevas aplicaciones en el campo de la fotónica y la electrónica concretamente relacionados con la nanotecnología.

I 1.4.1 Zeolitas como tamiz molecular

Muchas zeolitas con diferentes tamaños de canal y comportamientos hidrofílicos, han sido utilizadas como tamices moleculares para la adsorción física de compuestos en el secado de gases y disolventes, en la separación de componentes del aire, en la extracción de compuestos sulfonados en el gas natural o del petróleo y en la separación de hidrocarburos isoméricos lineales y ramificados.

I 1.4.2 Zeolitas como intercambiadores iónicos

Las aplicaciones de las zeolitas en este campo han sido numerosas. Las más importantes contemplan su utilización como aditivos de detergentes en sustitución de los polifosfatos como intercambiadores de Ca^{2+} y Mg^{2+} y como sustancias activas en la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos de aguas residuales de industrias o cationes radioactivos de aguas de centrales nucleares.

I 1.4.3 Zeolitas como catalizadores heterogéneos

Actualmente, una de las aplicaciones más importantes de las zeolitas es su uso como catalizadores ácidos heterogéneos. La presencia de protones como cationes intercambiables puede llegar a convertir las zeolitas en sólidos con una elevada acidez. Por ello, la industria ha apostado por este tipo de catalizadores ácidos en detrimento de los clásicos.²⁵ En concreto, las ventajas de su utilización son: su almacenamiento no

²⁵ Wojciechowski, B. W.; Corma, A. *Catalytic Cracking, Catalysts Kinetics and Mechanisms*. Marcel Dekker: New York (1984).

conlleve ningún peligro, se puede trabajar a altas temperaturas sin descomposición del ácido, se puede controlar la acidez y se pueden separar del crudo de reacción una vez finalizada la reacción de una manera fácil y sencilla.

Las zeolitas no solo se han utilizado como catalizadores ácidos, sino también como soporte de catalizadores anclados en su superficie o incluidos en sus cavidades.

La estructura cristalina de las zeolitas, tiene además un papel importante en su comportamiento catalítico como consecuencia de la denominada “*selectividad de forma*”. Así, el espacio confinado alrededor de los centros activos en los espacios intracristalinos puede introducir selectividad respecto a la difusión, a la adsorción, a la formación de un estado de transición y, por lo tanto, respecto al producto final de una reacción.²⁶ Como ejemplo se puede citar la obtención selectiva de p-xileno por metilación del tolueno catalizada por ZSM-5.^{27,28}

I 1.4.4 Zeolitas como soportes heterogéneos de procesos fotónicos.

Las zeolitas están constituidas por aluminosilicatos y por lo tanto se trata de vidrio que deja pasar la luz. Por ello, permiten seguir procesos que suceden en su interior mediante técnicas espectroscópicas convencionales que utilizan la luz como fuente analizadora. Si a esto se le suma la capacidad de las zeolitas para incorporar huéspedes en sus cavidades, así como para anclar diversas especies mediante enlace covalente, el resultado es disponer de nuevos derivados muy utilizados recientemente como soportes en procesos fotónicos. Gran parte de estos estudios han estado orientados a determinar los cambios sufridos en el comportamiento de las especies debido a su incorporación en el interior este tipo de soportes. Un caso particular es el aumento del tiempo de vida de especies transitorias generadas fotoquímicamente que han permitido en muchos casos su identificación y caracterización.^{29,30} Otro tipo de estudios en el campo de la fotónica, se basan en su uso como soportes de moléculas con aplicación en: sensores, celdas solares, celdas electroluminiscentes, fotoelectroluminiscentes y óptica

²⁶ Corma, A.; Llopis, F.; Viruela, P.; Zicovich-Wilson, C. *J. Am. Chem. Soc.* (1994), 116(1), 134-42.

²⁷ Jacobs, P. A.; Martens, J. A.; Van Bekkum, H.; Flanigen, E. M.; Jansen, J. C. *Introduction to Zeolite Science and Practice*. Ed. Elsevier: Amsterdam (1991), 58, 445.

²⁸ Weitkamp, J. *New Directions in Zeolites Catalysis*. Ed. Elsevier: Amsterdam (1991), 65, 21.

²⁹ Sankararaman, S.; Yoon, K. B.; Yabe, T.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* (1991), 113, 1419.

³⁰ Scaiano, J. C.; García, H. *Acc. Chem. Res.* (1999), 32, 783-793.

no lineal.³¹ En este sentido, las zeolitas se están convirtiendo en soportes de sistemas con aplicación en el campo de la nanotecnología. Actualmente la nanotecnología tiene un gran interés debido a la necesidad de dispositivos cada vez más sofisticados, pequeños, rápidos y veloces.

I 2. MATERIALES MESOPOROSOS

La necesidad de disponer de nuevos materiales de mayor tamaño de poro, con mejor accesibilidad hacia sus centros activos por parte de moléculas más grandes ha promovido una intensa labor de investigación. Esta investigación, se inició en los años 80 cuando se sintetizaron materiales de poros grandes pero térmicamente inestables, ya que perdían su estructura cristalina a bajas temperaturas (< 200 °C). A pesar de estos resultados negativos, no se dejó de investigar ya que habían muchos intereses industriales involucrados. Finalmente, en la década de los noventa, surgieron una serie de materiales mesoporosos que despertaron un gran interés, destacando entre ellos la MCM-41 que fue sintetizada por la industria Mobil (MCM = *Mobile Crystalline Material*).^{32,33,34} Todos ellos ofrecen una gran estabilidad térmica, una relación Si/Al que puede ser controlada por síntesis y, además, permiten la posibilidad de ajustar el diámetro de sus canales a un valor comprendido entre 20 y 100 Å y hacer sustituciones isomórficas en su red.^{35,36,37}

Estos materiales mesoporosos ordenados han permitido un avance significativo en distintas áreas de investigación como la síntesis de nuevos materiales mesoporosos y materiales híbridos orgánico-inorgánico, cristales líquidos, el estudio de nuevos fenómenos de adsorción y la posibilidad de aplicar el campo de la catálisis heterogénea a substratos más voluminosos.^{38,39} Junto a la MCM-41, Mobil desarrolló otros dos

³¹ Eaton, D.F. *Advances in the Synthesis and Reactivity of Solids I* (1991), 81-132

³² Behrens, P.; Stucky, G. D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1993), 32(5), 696-9.

³³ Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* (1992), 114(27), 10834-43.

³⁴ Bellussi, G.; Clerici, M. G.; Carati, A.; Cavni, F. *U.S. Patent 5049536* (1991).

³⁵ Blasco, T.; Corma, A.; Navarro, M. T.; Perez Pariente, J. *J. Catal.* (1995), 156(1), 65-74.

³⁶ Corma, A.; Iglesias, M.; Sanchez, F. *Catal. Lett.* (1996), 39(3,4), 153-156.

³⁷ Corma, A.; Navarro, M. T.; Nemeth L.; Renz, M. *Chem. Commun.* (2001), (21), 2190-1.

³⁸ Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S.; Navarro, M. C.; Primo, J. *J. Catal.* (1996), 161(2), 783-789.

materiales mesoporosos; se trató de la MCM-48⁴⁰ y la MCM-50.⁴¹ Las estructuras de sus canales son hexagonal (Figura 3), cúbica y laminar respectivamente. Se denominan genéricamente materiales M41S.

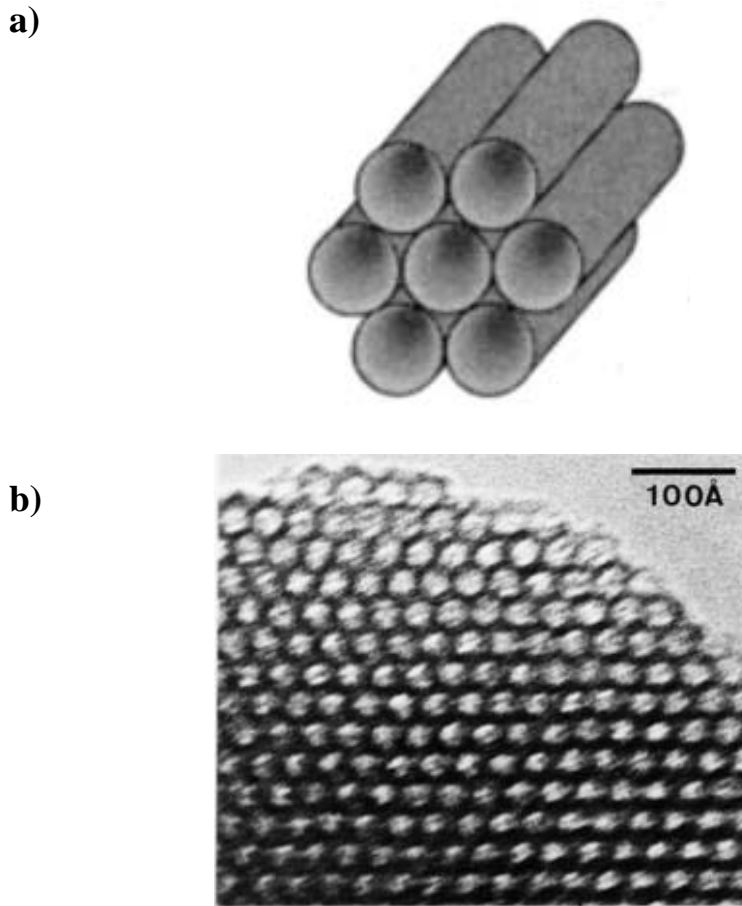


Figura 3: a) Esquema de la estructura tubular de la MCM-41; b) TEM (*Transmission Electron Microscope*) de un material de MCM-41 donde se observa su cavidad hexagonal.

Una desventaja de la MCM-41 respecto a las zeolitas es que sus paredes no presentan orden a corta distancia, y sus propiedades en este sentido se asemejan más a

³⁹ Gunnewegh, E. A.; Gopie, S. S.; van Bekkum, H. *J. Mol. Catal.* (1996), 106(1-2), 151-8.

⁴⁰ Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* (1992), 359(6397), 710-12.

⁴¹ Vartuli, J. C.; Kresge, C. T.; Roth, W. J.; McCullen, S. B.; Beck, J. S.; Schmitt, K. D.; Leonowicz, M. E.; Lutner, J. D.; Sheppard, E. W. *Preprints – Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.* (1995), 40(1), 21-5.

las de una sílice-alúmina amorfa que a la de un material zeolítico. Por lo tanto tiene una acidez y basicidad muy débil respecto a la que exhiben las zeolitas.⁴²

I 3. HIDROTALCITAS

Este tipo de material, también conocido como arcilla aniónica o hidróxido doble laminar, fue inicialmente descubierto en Suecia en 1842 y desde entonces ha sido objeto de numerosos estudios para elucidar su estructura y sus propiedades. Se concluyó que la hidrotalcita es un hidróxido metálico doble laminar de fórmula: $(M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2)^{x+}(A^{n-}_{x/n})^{x-} \times mH_2O$.

En 1968 Allman⁴³ y en 1969 Taylor,⁴⁴ establecieron que el óxido estaba formado por una mezcla de metales bivalentes (M^{2+}) y trivalentes (M^{3+}) localizados en la misma lámina y que el H_2O y los aniones ocupaban el espacio interlaminar.

Cada lámina está formada por octaedros ocupados en su centro por un metal M^{2+} y parcialmente por un metal M^{3+} , coordinados octaédricamente por grupos OH^- (Figura 4). Cada unidad comparte sus vértices con tres octaedros contiguos para formar así una lámina bidimensional infinita tipo Brucita.^{45,46,47} Debido a la sustitución de un catión bivalente por otro trivalente, se genera un exceso de carga positiva en la lámina que es compensado por un anión intercambiable situado en el espacio interlaminar junto con moléculas de H_2O .

Los cationes M^{2+} o M^{3+} deben tener una relación de radios compatible para que no se deforme la red cristalina. Por lo tanto, los radios suelen estar en el rango comprendido entre 0.5 y 0.7 Å. Debido a esto, los cationes bivalentes que se suelen utilizar son Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} y Ca^{2+} , y los cationes trivalentes suelen ser Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , Mn^{3+} y La^{3+} . En el caso de que sean utilizados Ca^{2+} y La^{3+} que tienen radios iónicos de 0.99 y 1.04 Å respectivamente, alejándose así del rango especificado, se genera un entorno octaédrico inestable y, como consecuencia, los octaedros se abren al espacio interlaminar descentrándose del plano de la lámina.

⁴² Kloetstra, K. R.; Van Bekkum, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995), (10), 1005-6.

⁴³ Allmann, R. *Acta Cryst.* (1968), B24, 972-7.

⁴⁴ Taylor, H. F. W. *Mineral. Mag.* (1969), 37(287), 338-42.

⁴⁵ Miyata, S.; Kumura, T.; Shimada, M. *U.S. Patent 3879525* (1975).

⁴⁶ Taylor, R. M. *Clay Miner.* (1980), 15(4), 369-82.

⁴⁷ Taylor, R. M.; McKenzie, R. M. *Clays and Clay Miner.* (1980), 28(3), 179-87.

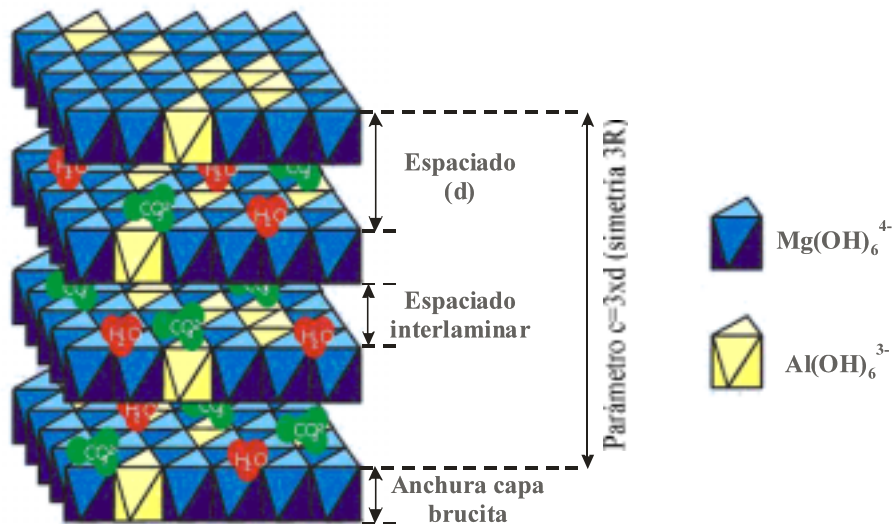


Figura 4: Estructura laminar de la hidrotalcita.

I 3.1 Hidrotalcitas como intercambiadores de aniones

La carga positiva de las láminas provocada por los iones trivalentes debe ser neutralizada mediante aniones intercambiables. Aparentemente, no hay ninguna limitación del anión siempre que permita obtener un material cristalino. El anión compensador con mayor afinidad para introducirse entre las láminas es el CO_3^{2-} debido a su tamaño y densidad de carga. También se intercalan otros aniones tanto orgánicos como inorgánicos y heteropolianiones. Algunos de ellos son: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , OH^- , Fe(CN)_6^{4-} , $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, $(\text{V}_{10}\text{O}_{28})^{6-}$, ácido oxálico ionizado, ácido adípico ionizado, etc....^{48,49,50,51,52,53,54,55}

⁴⁸ Feitknecht, W. *Helv. Chim. Acta* (1942), 25, 555-69.

⁴⁹ Miyata, S. *Clays Clay Miner.* (1975), 23(5), 369-75.

⁵⁰ Brindley, G. W.; Kikkawa, S. *Am. Mineral.* (1979), 64(7-8), 836-43.

⁵¹ Miyata, S. *Clays and Clay Miner.* (1983), 31(4), 305-11.

⁵² Miyata, S.; Hirose, T. *Clays and Clay Miner.* (1978), 26(6), 441-7

⁵³ Kikkawa, S.; Koizumi, M. *Mater. Res. Bull.* (1982), 17(2), 191-8.

⁵⁴ Miyata, S.; Okada, A. *Clays and Clay Miner.* (1977), 25(1), 14-18.

⁵⁵ Li, L.; Ma, S.; Liu, X.; Yue, Y.; Hui, J.; Xu, R.; Bao, Y.; Rocha, J. *Chem. Mater.* (1996), 8(1), 204-8.

La distancia interlaminar viene determinada por el número de aniones intercalados así como, el tamaño, orientación y la fuerza de enlace entre ellos y los grupos hidroxilos de las láminas.⁵⁶

Es posible realizar procesos de intercambio entre estos aniones y los que proceden de una disolución mediante un proceso de intercambio iónico normal y corriente.

I 3.2 Aplicaciones de las hidrotalcitas

Debido a sus propiedades intercambiadoras, las hidrotalcitas han sido ampliamente utilizadas para eliminar aniones contaminantes procedentes de aguas residuales.⁵⁷ Otra aplicación conocida es la de incorporar en su espacio interlaminar catalizadores a base de complejos metálicos aniónicos para ser utilizados en síntesis (vanadatos, molibdatos, etc ...^{58,59}) Finalmente, otra aplicación ampliamente utilizada desde los años 80, es la de precursor de catalizadores básicos. Después de sufrir un proceso de calcinación a altas temperaturas las hidrotalcitas producen un óxido mixto.⁶⁰ De esta manera se obtiene un catalizador básico de alta superficie externa con una elevada estabilidad térmica⁶¹ que ha sido utilizado en numerosas aplicaciones como

⁵⁶ Drezdzon, M. A. *Inorg. Chem.* (1988), 27(25), 4628-32.

⁵⁷ Parker, L. M.; Milestone, N. B.; Newman, R. H. *Ind. Eng. Chem. Res.* (1995), 34(4), 1196-202.

⁵⁸ Villa, A. L.; De Vos, D. E.; Verpoort, F.; Sels, B. F.; Jacobs, P. A. J. *Catal.* (2001), 198(2), 223-231.

⁵⁹ Van Laar, F. M. P. R.; De Vos, D. E.; Pierard, F.; Kirsch-De Mesmaeker, A.; Fiermans, L.; Jacobs, P. A. J. *Catal.* (2001), 197(1), 139-150.

⁶⁰ Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A. *Catal. Today* (1991), 11(2), 173-301.

⁶¹ Rey, F.; Fornes, V.; Rojo, J. M. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* (1992), 88(15), 2233-8.

condensaciones aldólicas,^{62,63,64} polimerizaciones,⁶⁵ oxidaciones-reducciones,^{66,67} o alquilaciones.^{68,69,70}

Un efecto curioso de este catalizador básico es que puede recuperar la estructura laminar original de hidrotalcita mediante el tratamiento con H₂O o una disolución acuosa.⁷¹ En la literatura, el fenómeno es conocido como regeneración, reconstrucción, restauración o rehidratación y el proceso como efecto memoria o calcinación-rehidratación.

Una vez obtenida una visión general de los diferentes sólidos expuestos en los apartados I 1, I 2 y I 3, nos propusimos explorar sus usos en dos campos muy diferentes pero de relevante interés científico. Uno de ellos está relacionado con la óptica no lineal, en particular con la generación de segundo armónico por parte de sustratos ocluidos en este tipo de soportes. De esta manera, se pretendían obtener materiales para ser aplicados en tecnología fotónica. El otro campo está relacionado con la estabilización de intermedios de reacción como los complejos de Meisenheimer y con la elucidación del mecanismo de transferencia de hidruro que tiene lugar durante su descomposición.

Así, la tesis se dividirá en dos partes:

Parte II: Óptica no lineal

Parte III: Complejos de Meisenheimer

⁶² Reichle, W. T. *J. Catal.* (1985), 94(2), 547-57.

⁶³ Corma, V.; Fornes, V.; Martín-Aranda, R. M.; Rey, F. *J. Catal.* (1992), 134(1), 58-65.

⁶⁴ Tichit, D.; Lhouty, M. H.; Guida, A.; Chiche, B. H.; Figueras, F.; Auroux, A.; Bartalini, D.; Garrone, E. *J. Catal.* (1995), 151(1), 50-9.

⁶⁵ Nakatsuka, T.; Kawasaki, H.; Yamashita, S.; Kohjiya, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1979), 52(8), 2449-50.

⁶⁶ Kumbhar, P. S.; Sanchez-Valente, J.; Lopez, J.; Figueras, F. *Chem. Commun.* (1998), (5), 535-536.

⁶⁷ Aramendia, M. A.; Borau, V.; Jimenez, C.; Luque, J. M.; Marinas, J. M.; Romero, F. J.; Ruiz, J. R.; Urbano, F. J. *Stu. Surf. Sci. and Catal.* (2000), 130B, 1667-1672.

⁶⁸ Velu, S.; Swamy, C. S. *Appl. Catal. A* (1994), 119(2), 241-52.

⁶⁹ Velu, S.; Swamy, C. S. *Catal. Lett.* (1996), 40(3,4), 265-272.

⁷⁰ Velu, S.; Swamy, C. S. *Appl. Catal. A* (1997), 162(1-2), 81-91.

⁷¹ Sato, T.; Fujita, H.; Endo, T.; Shimada, M.; Tsunashima, A. *React. Solids* (1988), 5(2-3), 219-28.

II ÓPTICA NO LINEAL

II 2 ÓPTICA NO LINEAL: Introducción

II 1 INTRODUCCIÓN A LA ÓPTICA NO LINEAL

Cuando un compuesto es iluminado puede experimentar varios procesos si interacciona con esa luz. El más conocido es el de absorción, que consiste en utilizar la energía transportada por la radiación en la promoción de un electrón a un orbital molecular de energía superior. La magnitud de esa interacción depende de la intensidad del campo eléctrico de la radiación electromagnética. Esta dependencia es totalmente lineal: a mayor intensidad mayor absorción. Hay otros fenómenos cuya magnitud depende del cuadrado de la intensidad del campo eléctrico e incluso del cubo o de órdenes superiores.^{1,2} Esta dependencia no lineal es la que les da nombre y por ello se les conoce como fenómenos no lineales. Cuando estos fenómenos se manifiestan se afirma que los compuestos tienen óptica no lineal. El más conocido es el de la generación de segundo armónico (GSA) de una radiación.

II 1.1 Generación de segundo armónico

La generación de segundo armónico es un efecto que consiste en la interacción de un compuesto con dos fotones de luz de una longitud de onda determinada, λ , y la devolución de un solo fotón de longitud de onda más pequeña, $\lambda/2$, que transporta toda la energía de los dos fotones incidentes. Por ejemplo, es posible iluminar un compuesto con luz monocromática de 1064 nm y obtener luz de 532 nm. Hay que señalar que en la generación del segundo armónico no hay absorción de luz por parte de la materia, sino una interacción entre la luz y la materia que se manifiesta en la modificación de la longitud de onda de la luz. La diferencia con respecto a la absorción clásica es que en esta última la interacción entre la luz y la materia se manifiesta sobre la materia en forma de cesión energética al electrón que se promociona. Por tanto, la generación de segundo armónico es diferente a la fluorescencia y fosforescencia, y mucho más rápido que éstas. Se ha sugerido su utilización como sustituto de los dispositivos que actualmente almacenan y procesan información en los ordenadores (tecnología fotónica), sensores, etc....¹ Por otro lado en los últimos años se ha dedicado un enorme esfuerzo en estudiar el comportamiento no lineal de un gran número de compuestos

¹ Prasad, P.N.; Williams, D.J. *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*. Ed. John Wiley & Sons, (1991).

² Kanis, D.R.; Rather, M.A.; Marks, T.J. *Chem. Rev.* (1994), 94, 195-242.

mayoritariamente orgánicos.^{1,2} El número de trabajos publicados ha crecido exponencialmente y en gran medida se dedican a establecer una correlación entre su estructura química y su comportamiento no lineal para poder predecir las modificaciones estructurales que conducirán a los mayores efectos.

Cuando la luz interacciona con la materia, el primer efecto a nivel molecular consiste en una distorsión de las nubes electrónicas y en la inducción de un momento dipolar en la molécula. La distorsión es conocida como polarización y concluye con una absorción clásica o la conversión en el segundo armónico o en cualquier otro efecto no lineal. Es decir, la absorción clásica y la generación del segundo armónico son procesos simultáneos y competitivos. Si \mathbf{P} es la polarización macroscópica y \mathbf{F} la intensidad del campo eléctrico de la radiación, la relación habitual entre ambas es la que se representa en la Ecuación 1, donde $\chi^{(1)}$ es una constante que depende del medio y se denomina susceptibilidad.

$$\mathbf{P} = \chi^{(1)} \cdot \mathbf{F} \quad (1)$$

La absorción de luz clásica es un fenómeno relacionado con una polarización lineal como ésta.

En ocasiones la polarización \mathbf{P} está relacionada con \mathbf{F} a través de una fórmula más compleja como la recogida en la Ecuación 2:

$$\mathbf{P} = \chi^{(1)} \cdot \mathbf{F} + \chi^{(2)} \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{F} + \chi^{(3)} \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{F} + \dots \quad (2)$$

Cuando esto ocurre el segundo término y los siguientes están relacionados con los fenómenos no lineales. A partir del segundo término la intensidad \mathbf{F} aparece elevada al cuadrado, al cubo, o a órdenes superiores. Esta dependencia no lineal de \mathbf{F} es la que da nombre a aquellos fenómenos gobernados por estos términos. En particular la generación de segundo armónico está relacionada con el término $\chi^{(2)} \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}$. Dado que en él la intensidad \mathbf{F} aparece elevada al cuadrado, el fenómeno se considera de segundo orden. Estos términos suelen tener una contribución pequeña al valor de \mathbf{P} porque normalmente \mathbf{F} es un número pequeño y al elevarlo al cuadrado, al cubo o a otros órdenes superiores el término es mucho más pequeño. Solo adquieren relevancia cuando la irradiación es muy intensa, como ocurre al utilizar un pulso de láser.

II 1.1.1 Aspectos estructurales de las moléculas en la GSA

P es una medida macroscópica y $\chi^{(2)}$ también. En los últimos años se han desarrollado varios modelos para proponer un parámetro que relacione estas propiedades macroscópicas con propiedades moleculares. Este parámetro sería medido en condiciones similares para diferentes compuestos y podría tabularse y hacerse correlaciones estructura-comportamiento no lineal.

El parámetro que ha prosperado es β y se define según indica la Ecuación 3,³ donde γ y α son dos constantes que dependen de la geometría y simetría del compuesto y $\Delta\mu$ es el momento dipolar existente en la molécula en ausencia de cualquier interacción externa; o sea, cuando está aislada. El parámetro β suele denominarse en la bibliografía como la primera hiperpolarizabilidad, susceptibilidad de óptica no lineal de segundo orden o hiperpolarizabilidad cuadrática.²

$$\beta = (3\gamma\Delta\mu)/\alpha \quad (3)$$

β se puede medir experimentalmente con la técnica EFISH.⁴ Cuando β aumenta, la molécula tiene un comportamiento no lineal mayor. Este valor de β depende de varias cosas. La 1ª condición que debe cumplir una molécula para que su comportamiento sea no lineal es que no sea simétrica. Así los compuestos orgánicos que tienen electrones π , que son los más fácilmente polarizables, pueden tener comportamiento no lineal si presentan asimetría.^{3,4,5,6,7} Se ha comprobado que esa no linealidad se acentúa si el compuesto tiene un sustituyente electrodonor y otro electroceptor conjugados,^{8,3,9,10,11,12} por ejemplo la *p*-nitroanilina **1** (Figura 5).

³ Everard, K.B.; Sutton, L.E. *J. Chem. Soc.* (1951), 2818.

⁴ Levine, B.F.; Bethea, C.G. *J. Chem. Phys.* (1975), 63, 2666.

⁵ Oudar, J.L. *J. Chem. Phys.* (1977), 67, 446.

⁶ Morley, J.D.; Docherty, V.J.; Pugh, D. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* (1987), 1357.

⁷ Oudar, J.L.; Chemla, D.S. *J. Chem. Phys.* (1977), 66, 2664.

⁸ Rodríguez, J.G.; Ramos, S.; Martín, R.; Fonseca, I.; Albert, A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* (1996), 6, 541-543.

⁹ Dulcic, A.; Sauteret, C. *J. Chem. Phys.* (1978), 69, 3453.

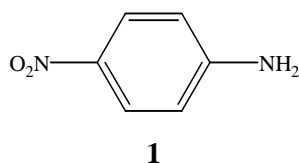
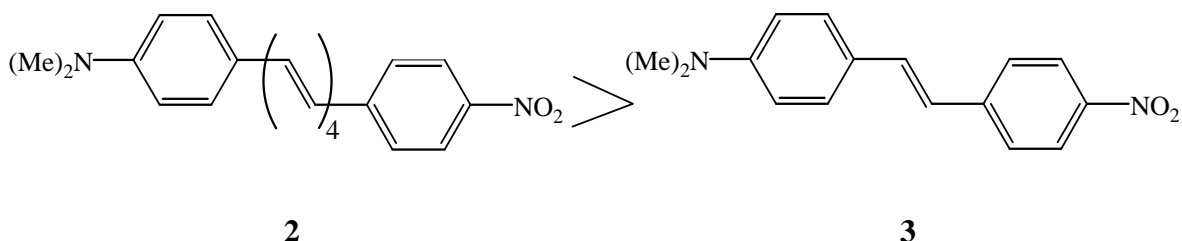


Figura 5: Estructura de la *p*-nitroanilina.

Como β depende del momento dipolar interno de la molécula, $\Delta\mu$, cuanto más alejados están los grupos donador y aceptor mayor es $\Delta\mu$ y mayor es β . O sea, un aumento en la longitud del cromóforo mediante separadores que permitan la transferencia de carga a través de mecanismos de conjugación entre grupos donores y aceptores, contribuye a un aumento de β ^{5,7,13,14,15,16} por eso el valor β de **2** es superior al de **3** (Esquema 2):



Esquema 2

Por otro lado, Oudar y colaboradores demostraron que en derivados aromáticos que tienen un grupo fuertemente electrodonor y otro electroceptor juega un papel

¹⁰ Katz, H.E.; Singer, K.D.; Sohn, J.E.; Dirk, C. W.; King, L.A.; Gordon, H.M. *J. Am. Chem. Soc.* (1987), 87, 6561.

¹¹ Katz, H.E.; Dirk, C. W.; Schilling M.L. *Nonlinear Optical Properties of Polymers*. Eds: in Heeger, A. J; Ornstein, J.; and Ulrich, D. (Eds.), MRS, Pittsburg (1988), 127.

¹² Oudar, J.L.; LePerson, H. *Opt. Commun.* (1975), 15, 258.

¹³ Dulcic, A.; Flytzanis, C.; Tang, C.L.; Pepin, D.; Fitzon, M.; Hoppiliard, Y. *J. Chem. Phys.* (1981), 74, 1559.

¹⁴ Morley, J.D.; Docherty, V.J.; Pugh, D. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* (1987), 1351.

¹⁵ Barzoukas, M.; Blanchard-Desce, M.; Josse, D.; Lehn J.M.; Zyss, *J. Chem. Phys.* (1989), 133, 323.

¹⁶ Burkley, A.; Choe, E.; De Martino, R.; Leslie, T.; Nelson, G.; Stamatoff, J.; Stuetz, D.; Yoan, H. *Polym. Mater. Sci. Eng.* (1986), 54, 502.

importante las características del estado excitado de la molécula.⁷ Ello se debe a la aparición de una transferencia de carga intramolecular. En esos casos, β se ha de considerar como suma de dos términos, uno que depende de la asimetría generada por cada grupo por separado (β_{add}) y otro que depende de la facilidad en la transferencia de carga intramolecular entre zonas ricas y pobres en electrones en la molécula (β_{ct}). Así, β se representa como la Ecuación 4:

$$\beta = \beta_{\text{add}} + \beta_{\text{ct}} \quad (4)$$

Posteriormente β_{ct} se formuló⁷ como queda indicado en la Ecuación 5. En esta ecuación, ω_{max} se refiere a la frecuencia del máximo del espectro de absorción de la banda asociada con la transferencia de carga, $\omega_{2\text{arm}}$ es la frecuencia del segundo armónico generado y $\Delta\mu$ es la diferencia entre los momentos dipolares del estado fundamental y del estado excitado.

$$\beta_{\text{ct}} = \text{cte} \cdot \Delta\mu \cdot \omega_{2\text{arm}} / ((\omega_{2\text{arm}}^2 - 0.25\omega_{\text{max}}^2)(\omega_{2\text{arm}}^2 - \omega_{\text{max}}^2)) \quad (5)$$

Cuanto más próximas sean ambas frecuencias, más pequeña es la diferencia entre sus cuadrados y mayor es la β_{ct} . O sea, conviene que el substrato que estamos estudiando tenga una absorción con un máximo lo más cercano a la $\lambda/2$ (valor equivalente a la frecuencia $\omega_{2\text{arm}}$) del segundo armónico. Este razonamiento tiene un inconveniente ya que cuando ambos valores de ω se aproximan (aumentando β_{ct}) la ϵ correspondiente a la $\lambda/2$ del segundo armónico suele aumentar, con lo que hay reabsorción del segundo armónico recién generado y el resultado es la ausencia del efecto a nivel macroscópico.

Se pueden crear varias situaciones extremas recogidas en las Figuras 6, 7 y 8:

$\lambda/2$

λ

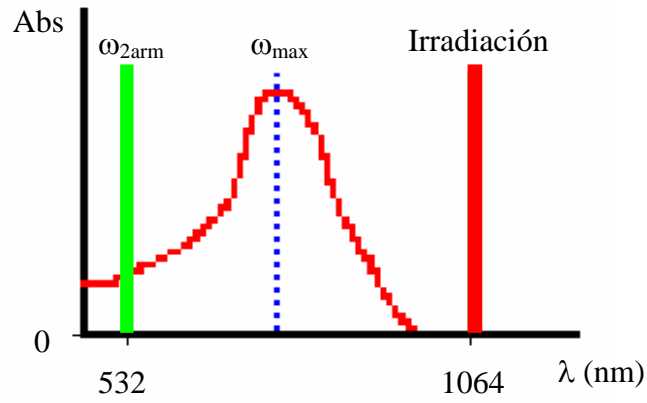


Figura 6: Situación donde $(\omega_{2arm}^2 - \omega_{max}^2)$ es grande y ϵ_{532} pequeña.

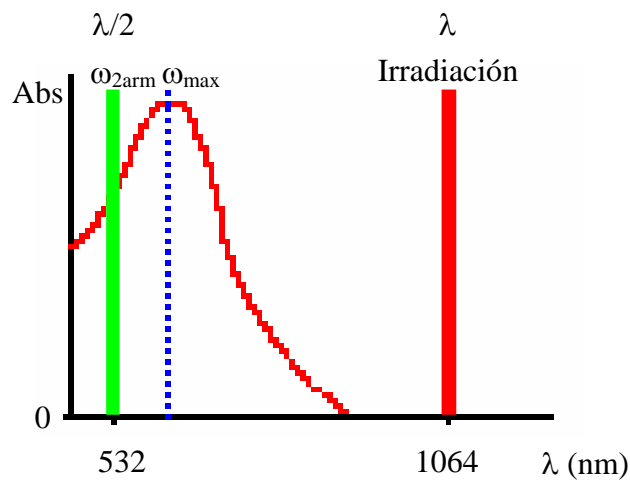


Figura 7: Situación donde $(\omega_{2arm}^2 - \omega_{max}^2)$ es pequeña y ϵ_{532} grande.

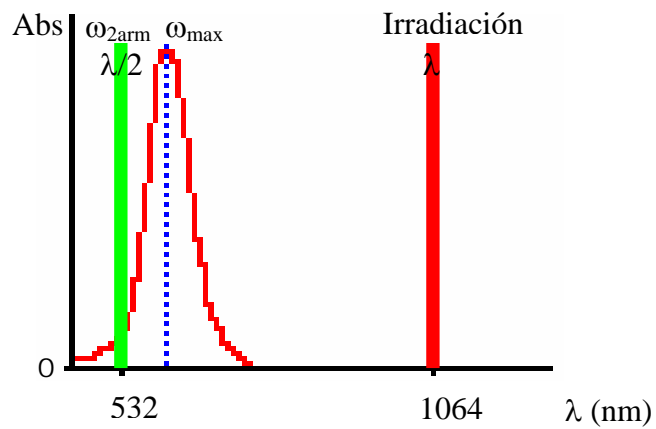


Figura 8: Situación donde $(\omega_{2arm}^2 - \omega_{max}^2)$ es pequeña y ϵ_{532} pequeña.

La Figura 8 representa la situación ideal ya que al tener $(\omega_{2arm}^2 - \omega_{max}^2)$ pequeña el denominador de β_{ct} es grande y siendo ϵ_{532} pequeña la reabsorción es mínima. La situación real suele ser alguna de las otras, donde o bien tenemos ω_{max} y ω_{2arm} alejadas, y por lo tanto los fenómenos no lineales serán poco importantes (Figura 6), o bien ambas frecuencias quedan próximas pero hay una importante reabsorción en ω_{2arm} (Figura 7).

II 1.1.2 Importancia de tener sistemas ordenados para la GSA

Se ha demostrado que si las moléculas tienen una orientación errática en un medio sólido amorfo o están moviéndose en disolución el efecto total es nulo o casi cero.¹⁶ Una vía tradicional para evitar este efecto es la de disponer el compuesto en forma de monocapa con sus moléculas orientadas sobre un soporte inerte. Por un lado se anulan los efectos de compensación aleatoria entre las moléculas y por otro se anula la reabsorción ya que el segundo armónico abandona la monocapa sin encontrar ninguna otra molécula que lo reabsorba. Otra vía clásica es la de trabajar con cristales puros y grandes que se obtienen con procesos largos y laboriosos. Sin embargo se ha dedicado poca atención al estudio de sólidos obtenidos en forma de cristales pequeños o de polvo pero que tienen algún tipo de ordenación en sus moléculas.

Una vez señalados todos los parámetros que afectan a la GSA, en el presente trabajo nos propusimos llevar a cabo diversos estudios de óptica no lineal y concretamente de generación de segundo armónico (GSA) sobre sustratos relacionados con el verde de malaquita, MG, y con el fullereno C_{60} . En cuanto al MG se trata de homólogos cuya estructura vamos a modificar con la idea de incrementar el efecto conocido de GSA generado por el mismo MG. Todos ellos serán estudiados en forma de *film* y uno de los homólogos será estudiado en forma de polvo microcristalino. Para abordar este estudio en forma de polvo hemos adaptado el accesorio de reflectancia difusa de la técnica de Fotólisis de Destello, de la que disponemos en nuestro laboratorio. Una vez puesto a punto este dispositivo lo hemos aplicado a explorar la capacidad para generar segundo armónico de otros sustratos sólidos. Son sustratos sólidos que difícilmente, o nunca, van en formar de monocapas o cristales grandes ordenados. Se trata de moléculas de *p*-nitroanilina y C_{60} ocluidas en aluminosilicatos así

como de C₆₀ unidas covalentemente a la superficie de perlas de poliestireno y Sephadex reticulado.

II 1.2 GSA por parte del verde de malaquita

El verde de malaquita (MG) es un colorante iónico que contiene tres anillos aromáticos unidos a un mismo átomo de carbono (Figura 9):

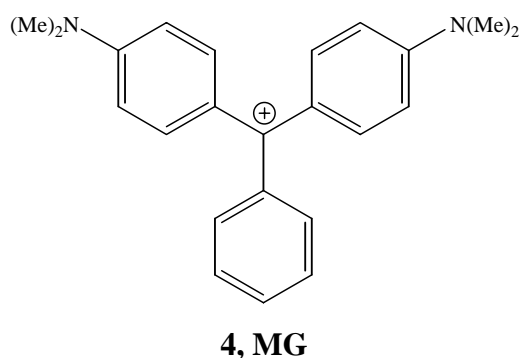


Figura 9: Estructura del MG.

La familia de colorantes que tienen un grupo triarilmetano como éste ha sido utilizada durante muchos años para teñir diferentes materiales.¹⁷ Recientemente se ha explorado su comportamiento y el de alguno de sus homólogos, como agentes bactericidas,¹⁸ aceptores de electrones,¹⁹ indicadores de pH²⁰ y como sondas selectivas de tumores para ser aplicadas en la terapia fotodinámica del cáncer.^{18,21,22} También se ha contemplado la posibilidad de usarlos como generadores de segundo armónico en el campo de la óptica no lineal. Es en esta última área en la que el verde de malaquita ha presentado unos resultados preliminares alentadores. Estos resultados han sido

¹⁷ Jarikov, V.; Neckers, D. *J. Org. Chem.* (2001), 66, 656-671.

¹⁸ Guinot, S.G.R.; Hepworth, J.D.; Wainwright, M. *Dyes and Pigments* (2000), 47, 129-142.

¹⁹ Fornes, V.; Garcia, H.; Miranda, M. A.; Mojarrad, F.; Sabater, M. J.; Suliman, N. N. E. *Tetrahedron* (1996), 52(22), 7755-7760.

²⁰ Nakatsuji, S.; Nakazumi, H.; Fukuma, H.; Yahiro, T.; Nakashima, K.; Iyoda, M.; Akiyama, S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (1991), 1881-1886.

²¹ Riley, J.F. *Cancer Research* (1948), 8, 183-188.

²² Fiedorowicz, M.; Galindo, J.R.; Julliard, M.; Mannoni, P.; Chanon, M. *Photochem. Photobiol.* (1993), 3, 356-361.

publicados por el Dr. Jordi Martorell de la UPC de Terrassa.^{23,24} Como se ha comentado anteriormente, el número de trabajos publicados sobre GSA ha crecido exponencialmente en los últimos años, dedicándose un gran esfuerzo en establecer una correlación entre la estructura química de los compuestos y su comportamiento no lineal que permita predecir las modificaciones que conducirán a los mayores efectos. En este contexto se ha estudiado el colorante MG absorbido iónicamente en esferas de poliestireno cuya superficie está recubierta de grupos SO_3^- .²³ Las esferas teñidas de color verde forman geles muy rígidos cuando son suspendidas en agua y, en ellas, los iones de MG tienen un gran ordenamiento y nula movilidad. Estas condiciones permiten que sea operativa la óptica no lineal. En la Figura 10 se recoge el comportamiento: el gel rígido es iluminado con luz monocromática de 1064 nm y la luz que sale del mismo contiene una componente de luz de 532 nm que no estaba en la irradiación incidente.

La eficiencia de conversión es baja^{23,24} y, si bien estos resultados son alentadores, es necesario aumentarla.

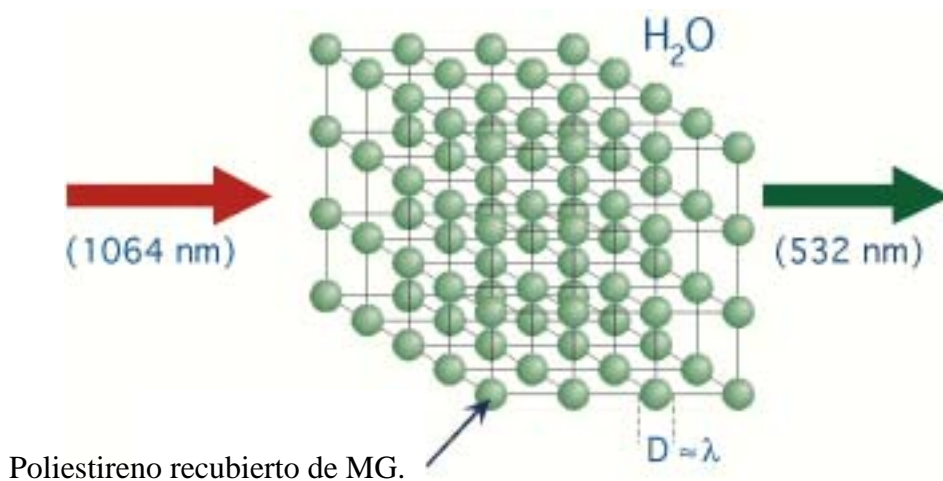


Figura 10: Cristal de microesferas de poliestireno recubiertas con una capa de Verde de Malaquita, MG, donde D es el diámetro de la esfera y λ la longitud de onda de la luz. La respuesta no lineal de este tipo de gel permite la generación de luz verde (532 nm) a partir de luz infrarroja (1064 nm).

Pensamos en aumentar la eficiencia del comportamiento no lineal del sistema. Como ha sido comentado, el comportamiento de GSA se incrementa al aumentar la

²³ Martorell, J.; Vilaseca, R.; Corbalán, R. *Appl. Phys. Lett.* (1997), 70 (6), 702-704.

²⁴ Martorell, J.; Vilaseca, R.; Corbalán, R. *Physical Review A* (1997), 55 (6), 4520-4525.

asimetría de la molécula y su longitud. En el caso del MG estos efectos se pueden conseguir alejando uno de los anillos del átomo de carbono central. Como no hay que perder la conjugación existente, el alejamiento hay que hacerlo a través de “alargadores” insaturados; esto es, a través de dobles o triples enlaces. Así aumentaría el $\Delta\mu$ y, por lo tanto, el valor de β . Al mismo tiempo se modificarían los máximos de absorción y las ϵ_{532} . También pensamos en estudiar la influencia de diferentes sustituyentes de ese anillo en la generación de segundo armónico. A partir de los espectros UV-Vis ya publicados de algunos de estos homólogos podemos intuir que todos los derivados desplazan su absorción hacia el rojo y por lo tanto los valores de ϵ_{532} son sistemáticamente menores que los de MG. El primer efecto es contraproducente ya que $(\omega_{\max}^2 - 0.25 \omega_{2\text{arm}}^2)$ se hace mayor y el segundo es favorable por la eliminación de la reabsorción. Para comprobar el balance de todos esos efectos decidimos generar un *film* de cada uno de los compuestos y cuantificar la intensidad de la luz a 532 nm que abandonaba dicho *film* cuando al irradiar con pulsos de 1064 nm. El MG se utilizó como referencia.

A partir de todo lo comentado, los candidatos escogidos para este estudio son los que representa la Figura 11:

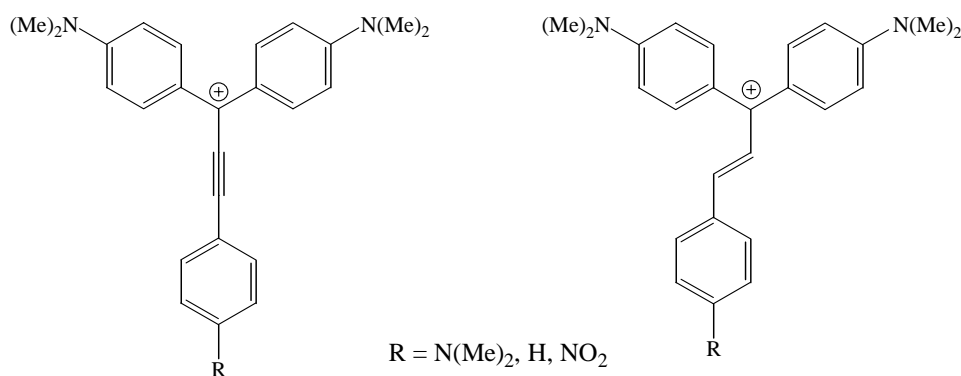


Figura 11: Homólogos del compuesto 4 sobre los que nos interesa estudiar su comportamiento en GSA.

Nos propusimos sintetizar ambas familias de compuestos y comparar sus propiedades con las del MG. La preparación de todos ellos estaba ya descrita pero en algunos casos fue difícil su reproducibilidad (caso de la familia con triple enlace) y en otros casos diseñamos rutas alternativas a partir de compuestos más asequibles que los descritos (es el caso de la familia con doble enlace). Sus propiedades como generadores

de segundo armónico fueron estudiadas en *film* y comparadas con las del MG. En un caso se estudiaron en forma de polvo después de preparar el dispositivo adecuado. Una vez puesto a punto este dispositivo, se estudiaron los sustratos sólidos que se comentan a continuación.

II 1.3 GSA en zeolitas

Como se ha explicado, las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos cuya estructura sólida viene definida por canales y cavidades de dimensiones moleculares.^{1,3} Su porosidad está abierta al exterior y hace que sea posible incorporar huéspedes orgánicos en las cavidades internas. La capacidad de las zeolitas para incorporar compuestos orgánicos ha sido objeto de intenso estudio por parte de la química supramolecular.^{14,30} En este sentido, ha servido para preparar materiales funcionales avanzados^{31,25,26,27,28} en los que las características intrínsecas moleculares del huésped orgánico son controladas por la inmovilización y compartimentación dentro de la estructura rígida de las zeolitas. Así, la geometría y topología de los microporos de las zeolitas se pueden usar para organizar espacialmente los huéspedes orgánicos, y a la vez para proporcionarles un aislamiento espacial y estabilización que los proteja del ataque de agentes atmosféricos.¹⁴

Entre las muchas aplicaciones de las zeolitas está la de soporte sólido de moléculas orgánicas para su uso en óptica no lineal y especialmente para GSA.^{28,29}

II 1.3.1 GSA de la *p*-nitroanilina

Es conocido que las zeolitas pueden ordenar las moléculas e inducir la generación de segundo armónico cuando forman grandes cristales.^{26,27,28,30} Entre los muchos ejemplos se encuentra la *p*-nitroanilina ocluida en zeolitas. Esta molécula es un caso paradigmático ya que tiene un grupo sustituyente electrodonor y otro

²⁵ Marlow, F.; Dong, W. T.; Hoffmann, K.; Loerke, J. *Handbook of porous solids*. (2002), 5.

²⁶ Hoffmann, K.; Marlow, F. *Handbook of Zeolite Science and Technology*. (2003).

²⁷ Schulz-Ekloff, G.; Wohrle, D. D.; Schoonheydt, R. A. *Microp. Mesop. Mater.* (2002), 51, 91.

²⁸ Marlow, F. *Mol. Cryst. Sci. Technol. A* (2000), 341, 289.

²⁹ Hoffmann, K.; Prescher, D.; Marlon, F. *J. Inform. Record.* (1998), 24, 191.

³⁰ Caro, J.; Marlow, F.; Wuebbenhorst, M. *Adv. Mater.* (1994), 6, 413-16.

electroceptor unidos al anillo de forma que existe una transferencia de carga intramolecular y una gran polarización de la molécula.^{30,31,32,33} En particular, Marlon, Caro y colaboradores han realizado un intenso trabajo para demostrar que la incorporación de la *p*-nitroanilina en los canales de zeolita ZSM-5 y materiales AlPO_4^{-5} conduce a un ordenamiento de sus moléculas formando estructuras cabeza-cola (Figura 12).^{30,32,33,34} Con esta ordenación consiguen un material que exhibe una buena actividad como generador de segundo armónico. Otros ejemplos son la hemicianina encapsulada en zeolita ZSM-5 y el dimetilamino benzonitrilo en AlPO_4^{-5} .^{35,36}

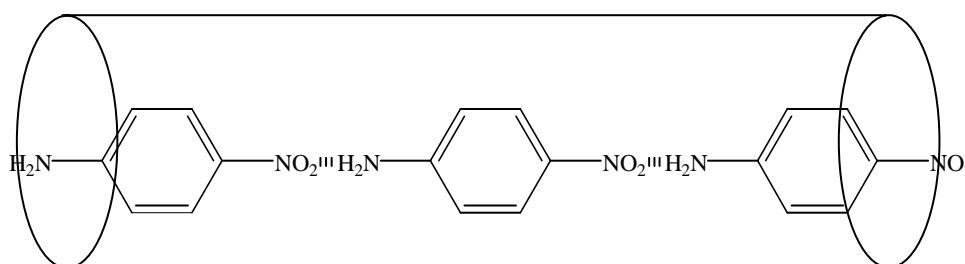


Figura 12: *p*-nitroanilina incorporada en un canal de zeolita ZSM-5

Todo ello acredita que las zeolitas facilitan la ordenación de las moléculas y facilitan la generación de segundo armónico. No obstante, los sustratos estudiados eran cristales grandes cuyo crecimiento era largo y laborioso (varias semanas en algunos casos). Quedaba pendiente por explorar el comportamiento de otras zeolitas que se sintetizaran en forma de polvo cristalino o como derivados que no forman cristal único. Este estudio es el que hemos abordado en esta Tesis comenzando con derivados no cristalinos que contienen *p*-nitroanilina en zeolitas mono, di y tridireccionales.

II 1.3.2 GSA del C_{60}

³¹ Cox, S. D.; Gier, T. E.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* (1990), 2, 609.

³² Gao, F.; Zhu, G.; Chen, Y.; Li, Y.; Qiu, S. *J. Phys. Chem. B* (2004), 108, 3426-30.

³³ Werner, L.; Caro, J.; Finger, G.; Kornatowski, J. *Zeolites* (1992), 12, 658-63.

³⁴ Kinski, I.; Daniels, P.; Deroche, C.; Marler, B.; Gies, H. *Microp. Mesop. Mater.* (2002), 56, 11-25.

³⁵ Kim, H. S.; Lee, S. M.; Ha, K.; Jung, C.; Lee, Y.-J.; Chun, Y. S.; Kim, D.; Rhee, B. K.; Yoon, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* (2004), 126, 673-682.

³⁶ Marlow, F.; Caro, J.; Werner, L.; Kornatowski, J.; Daehne, S. *J. Phys. Chem.* (1993), 97, 11286-90.

El siguiente sustrato estudiado fue C_{60} ocluido en zeolita Y y en MCM-41. Es conocido que el C_{60} es generador de segundo armónico cuando se encuentra en forma de *films* a pesar de su gran simetría.^{37,38,39,40,41,42,43} Ello es debido a que se forman agregados de C_{60} con transferencia de carga intermolecular que disminuyen su simetría. Abordaremos el comportamiento de las zeolitas cargadas con C_{60} y en forma de polvo cristalino en las cuales puede presentarse este fenómeno de agregación así como otras interacciones con las paredes de la red de zeolita.

II 1.3.3 Técnica para medir GSA en polvo

El dispositivo utilizado por nosotros para evaluar la eficiencia de estos compuestos sólidos no transparentes en la generación de segundo armónico sigue la geometría ya propuesta en la bibliografía por Kurtz y Perry.⁴⁴ Esta propuesta ha sido escasamente utilizada, probablemente porque no permite medir valores absolutos de β sino valores relativos a un patrón estudiado en las mismas condiciones que la muestra.

Teniendo en cuenta todo lo que se ha comentado anteriormente, para esta parte de la tesis doctoral nos propusimos los siguientes objetivos:

³⁷ Mishina, E. D.; Fedyanin, A. A.; Klimkin, D.; Nikulin, A. A.; Aktsipetrov, O. A.; Vorob'eva, S. L.; Novak, V. R.; Devillers, M. A. C.; Rasing, T. *Surf. Sci.* (1997), 382, L696-L699

³⁸ Hoshi, H.; Yamada, T.; Ishikawa, K.; Takezoe, H.; Fukuda, A. *Phys. Rev. B* (1995), 52, 12355-65

³⁹ Zhang, T. G.; Xu, Z. Y.; Lundquist, P. M.; Lin, W. P.; Ketterson, J. B.; Wong, G. K.; Wang, X. K.; Chang, R. P. H. *Optics Commun.* (1994), 111, 517-20.

⁴⁰ Koopmans, B.; Janner, A. M.; Jonkman, H. T.; Sawatzky, G. A.; van der Woude, F. *Phys. Rev. Lett.* (1993), 71, 3569-72.

⁴¹ Qin, S.; You, W.; Su, Z. *Phys. Rev. B* (1993), 48, 17562-8.

⁴² Brusatin, G.; Signorini, R. *J. Mater. Chem.* (2002), 12, 1964-77.

⁴³ Janner, A. M.; Jonkman, H. T.; Sawatzky, G. A. *Phys. Rev. B* (2001), 63, 085111/1-085111/6.

⁴⁴ Kurtz, S. K.; Perry, T. T. *J. Appl. Phys.* (1968), 39, 3798.

II 2 ÓPTICA NO LINEAL: Objetivos

II.2 OBJETIVOS DE ESTE APARTADO

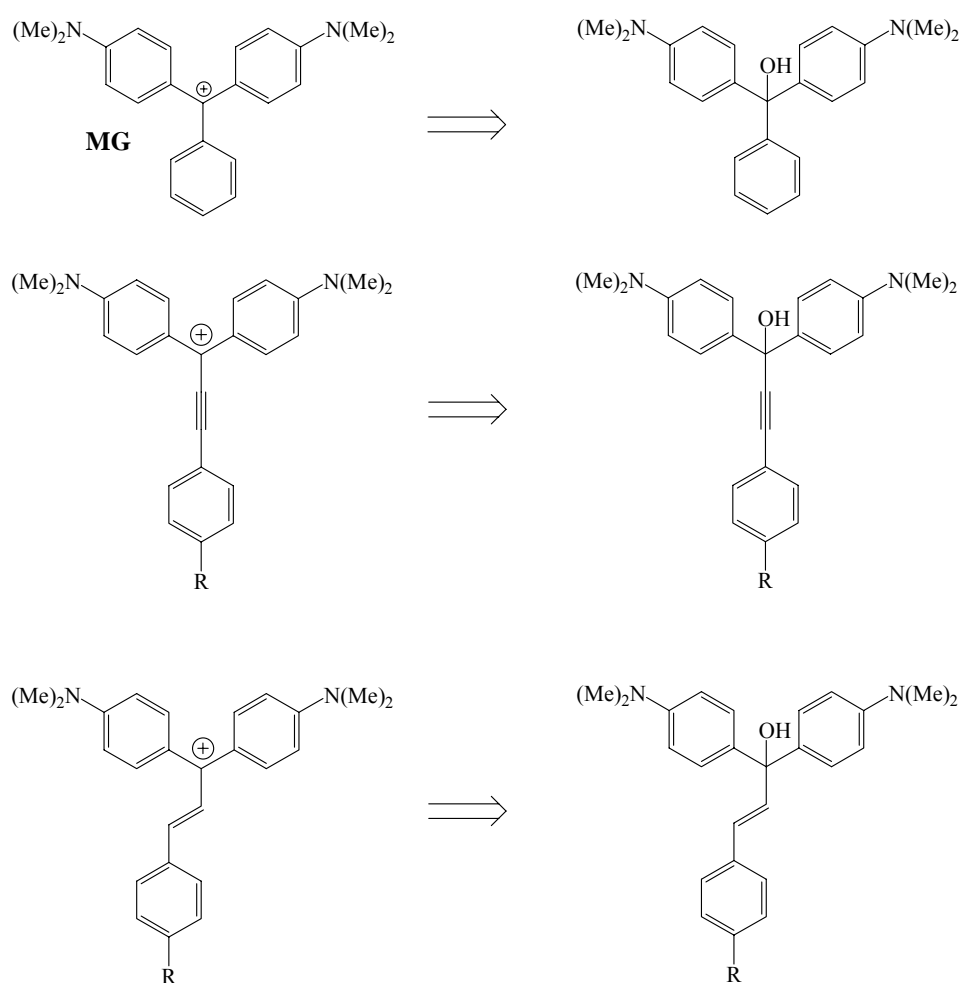
- 1) Síntesis de los homólogos del MG con doble y triple enlace presentados en la Figura 11.
- 2) Estudio de su comportamiento no lineal en *film* en cuanto a la generación de segundo armónico y comparación con el MG.
- 3) Preparación de una técnica instrumental para medir generación de segundo armónico en polvo.
- 4) Estudio del efecto de la direccionalidad de los canales en las zeolitas para la generación de segundo armónico por parte de la *p*-nitroanilina.
- 5) Estudio del comportamiento como generador de segundo armónico del C₆₀ incorporado en el interior de zeolitas y sólidos mesoporosos o anclado a poliestireno y Sephadex-G200.

II 3 ÓPTICA NO LINEAL: Resultados y discusión

II 3.1 GSA POR PARTE DE HOMÓLOGOS DE VERDE DE MALAQUITA

II 3.1.1 Síntesis de cationes

El primero de los objetivos de la presente Tesis es la síntesis de los homólogos del MG con doble y triple enlace. Tanto estos homólogos como el propio MG pueden ser obtenidos a partir de precursores con el grupo hidroxilo. Es posible forzar su deshidratación en medio ácido y obtener los cationes correspondientes (Esquema 3). Por ello decidimos sintetizar los alcoholes precursores.

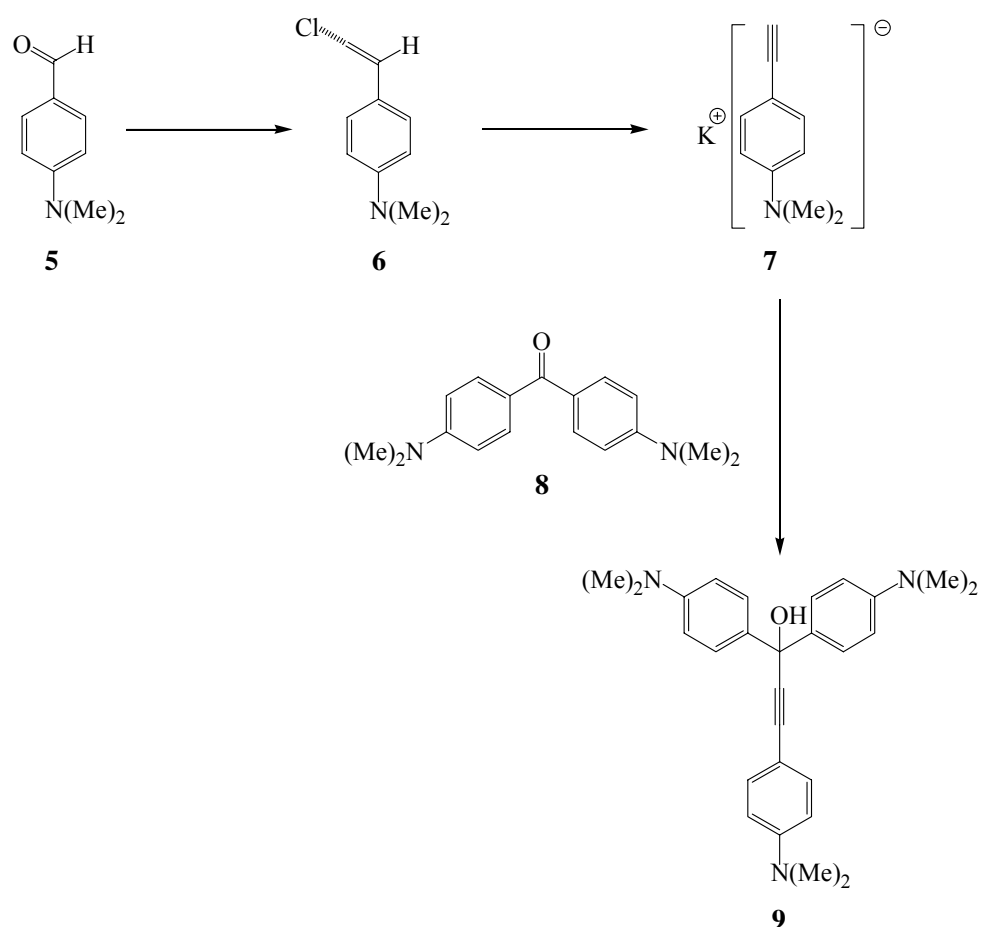


Esquema 3

La preparación de los alcoholes con doble y triple enlace ha sido ya descrita en la bibliografía.^{89,1} Para los que tienen un doble enlace hemos diseñado rutas diferentes a las conocidas, porque en el momento de abordarlos disponíamos de precursores más asequibles que los descritos.

II 3.1.1.1 Síntesis de los alcoholes con triple enlace

II 3.1.1.1.1 1,1,3-tri(4-dimetilaminofenil)-2-propin-1-ol (alcohol t NMe₂) **9**



Esquema 4

Como se puede observar en el Esquema 4, se parte del 4-dimetilaminobenzaldehído **5** y mediante una reacción de Wittig con un iluro de fosfonio, se obtiene el 2-Cloro-[4-(N,N-dimetilamino) fenil]eteno **6**,⁷⁹ que comercialmente no es

¹ Nakatsuji, S.; Okamoto, N.; Nakashima, K.; Akiyama, S. *Chem. Lett.* (1986), 329-332.

asequible, con un 98% de rendimiento. El iluro se prepara adicionando BuLi a una suspensión de (clorometil)trifenil-fosfonio en THF anhidro y bajo atmósfera inerte.

Se obtiene una mezcla de isómeros cis:trans con una relación 2:1 calculada a partir del espectro de ^1H -RMN (Figura 13).

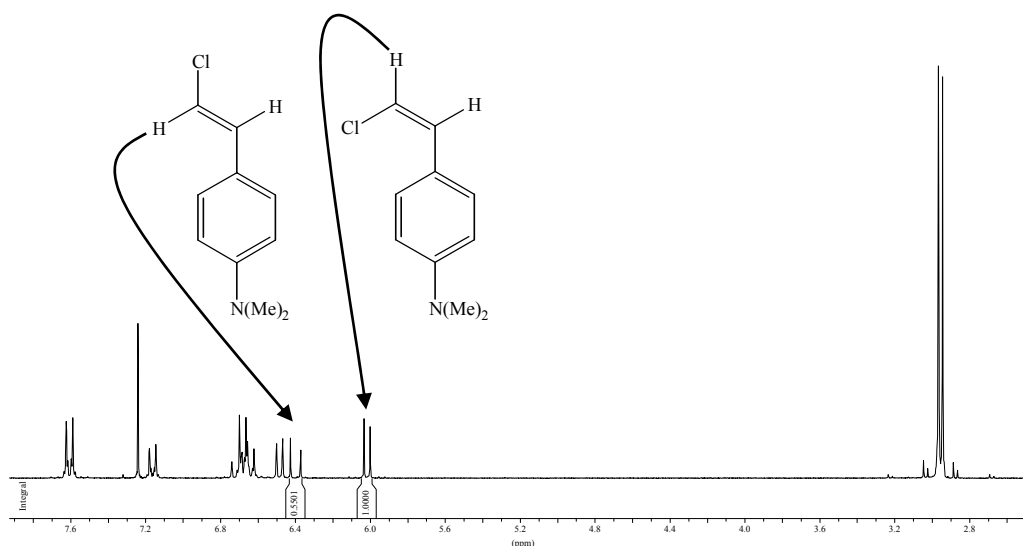
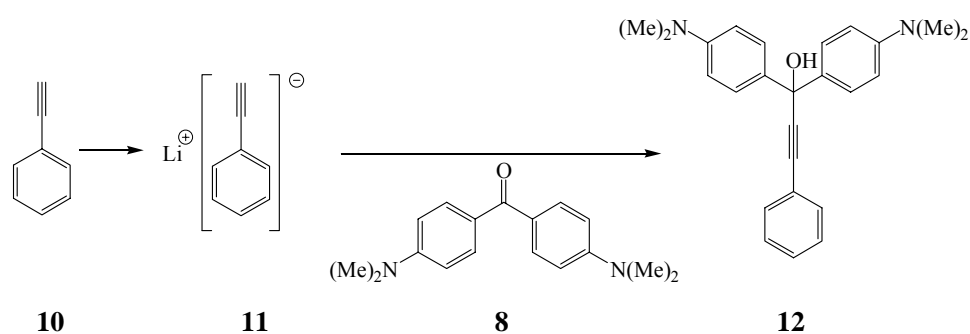


Figura 13: ^1H -RMN para calcular la relación de isómeros de **6**.

La olefina **6** se trata con *tert*-butóxido potásico para eliminar HCl y arrancar un segundo protón al 4-dimetilaminofenilacetileno generado obteniéndose el 4-dimetilaminoacetiluro de potasio **7**. Éste es el que ataca nucleofílicamente a la cetona de Michler **8** en el seno de THF anhidro para obtener el alcohol *t* NMe₂ **9**.⁸⁹ El *tert*-butóxido potásico se pone en exceso para desplazar la reacción hacia la formación del compuesto **7**. El rendimiento, de **9** desde **6**, es 18%.

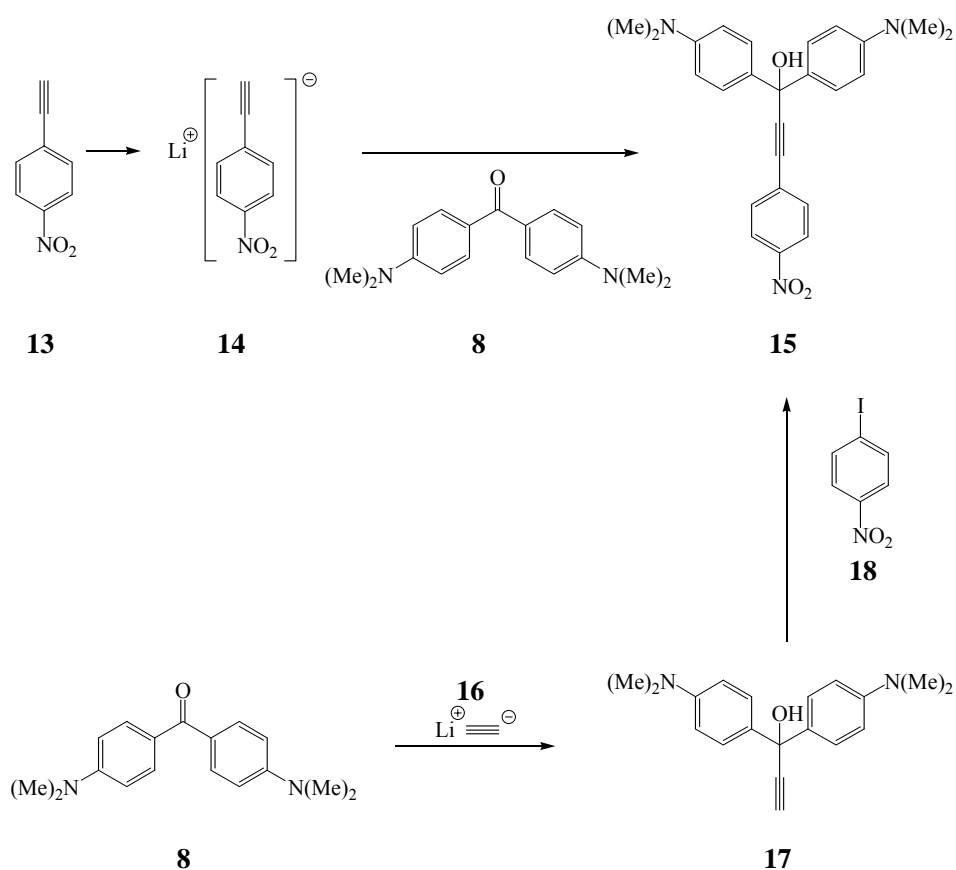
II 3.1.1.1.2 1,1-di(4-dimetilaminofenil)-3-fenil-2-propin-1-ol.(Alcohol *t* H) **12**



Esquema 5

La síntesis para obtener el alcohol **12** queda reflejada en el Esquema 5. En este caso no fue necesario acometer una reacción de Wittig como en el caso anterior porque el fenilacetileno **10** es comercialmente asequible y muy barato. El compuesto **10** es atacado con BuLi, que se añade en defecto para que no compita posteriormente con el fenilacetiluro **11** en el ataque nucleófilo a la cetona de Michler **8**. Este ataque conduce al alcohol t H **12** con una rendimiento del 46%.⁸⁹ El rendimiento es mayor que el obtenido para el alcohol **9** anterior probablemente debido a que ahora se ha utilizado una base más fuerte y **11** se ha debido formar cuantitativamente cosa que no debió ocurrir en el caso anterior pues la base utilizada era *tert*-butóxido potásico. Las K_a del acetileno y de *tert*-butanol son del orden de 10^{-25} y 10^{-19} respectivamente, con lo que la reacción no está desplazada hacia la formación de productos. Es la pequeña cantidad de **7** que se forme la que ataca a la cetona de Michler **8** para generar **9**. El hecho de que se consuma **7**, es lo que va desplazando la primera reacción hacia la formación de productos.

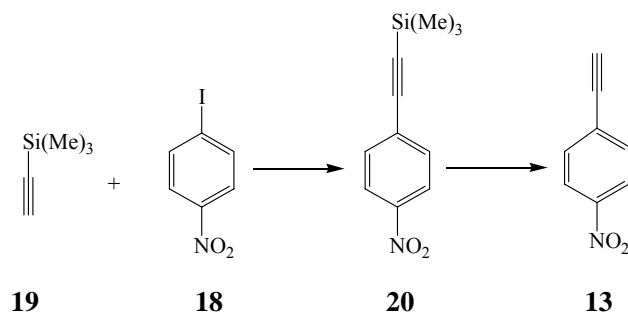
II 3.1.1.1.3 1,1-di(4-dimetilaminofenil)-3-(4-nitrofenil)-2-propin-1-ol. (Alcohol t NO₂) 15



Esquema 6

Se han intentado dos rutas alternativas como refleja el Esquema 6, pero solo con una se ha conseguido obtener el alcohol **15**.

El primer intento siguió una aproximación parecida a la que permitió obtener los alcoholes **9** y **12** anteriores, no descrita en la bibliografía. Para ello se preparó el 4-nitroetnilbenceno **13** y se siguió la ruta ya descrita por Wenbin Lin y colaboradores² reflejada en el Esquema 7.



² Allen, A.; Manke, D.R.; Lin, W. *Tetrahedron Letters* (2000), 41, 151-154.

Esquema 7

La secuencia se inicia con una reacción tipo Sonogashira entre el trimetilsililacetileno **19** y el *p*-iodonitrobenceno **18** utilizando ioduro de cobre y diclorobis(trifenilfosfina) de paladio(II) como catalizador bajo atmósfera de N₂. Se obtiene *p*-nitrotrimetilsililetinilbenceno **20** con muy buen rendimiento, ya que es del 90%. Se elimina el grupo trimetilsilil con KOH en el seno de MeOH y se obtiene *p*-nitroetinilbenceno **13** con un rendimiento del 80%.

El siguiente paso consistía en preparar el acetiluro **14** y atacar la cetona de Michler **8**. Un primer intento, utilizando condiciones similares a las usadas en la ruta del alcohol t H **12**, resultó negativo. Pensamos en modificar las condiciones cambiando los equivalentes de base, añadiendo un éter corona específico del Li⁺ o añadiendo bromuro de tetraoctilamonio para trabajar en condiciones de catálisis por transferencia de fase. Se realizaron los experimentos recogidos en la Tabla 2:

Tabla 2: Resumen de los experimentos realizados para obtener **15**.

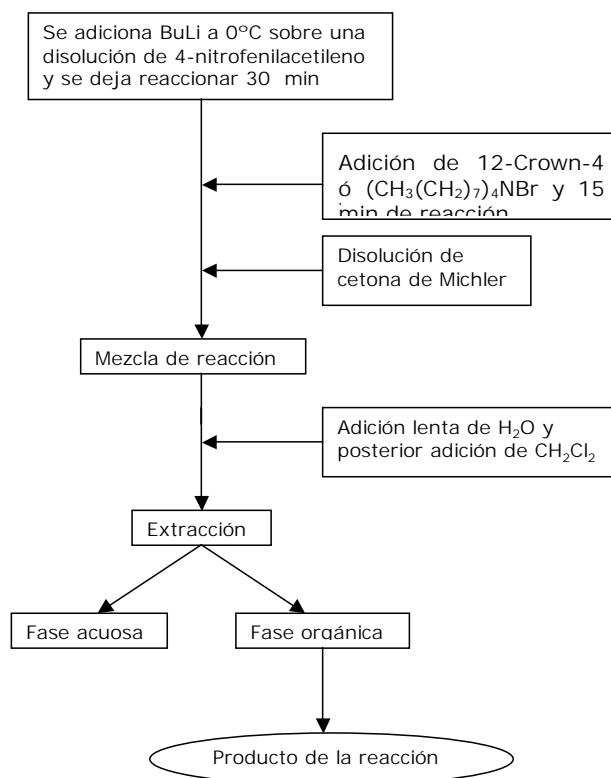
	Eq 13	Eq BuLi	Eq 8	Eq 12- Crown-4	Eq (CH ₃ (CH ₂) ₇) ₄ NBr	Disolve nte anhidro	T (°C)	Tiemp o (horas)	Rdt o (%)
1	1.0	1.0	1	0	0	THF	0/T _{am}	1/1	0*

	5	2						b		
2	1.0	1.0	1	0	0	THF	reflujo	5.5	0*	
	5	2					o			
3	1.0	1.0	1	0	0	DME	reflujo	90	0*	
	5	2					o			
4	5	5	1	5	0	THF	reflujo	72	0*	
							o			
5	1	1	1	0	4	THF	reflujo	48	0*	
							o			

(*) se recuperan los reactivos de partida.

/ cambio de condiciones.

Las reacciones se realizaron en disolventes anhidros, bajo atmósfera inerte y se trabajó con Schlenks en línea de vacío. El tratamiento de los experimentos se hizo siguiendo el Esquema 8:



Esquema 8

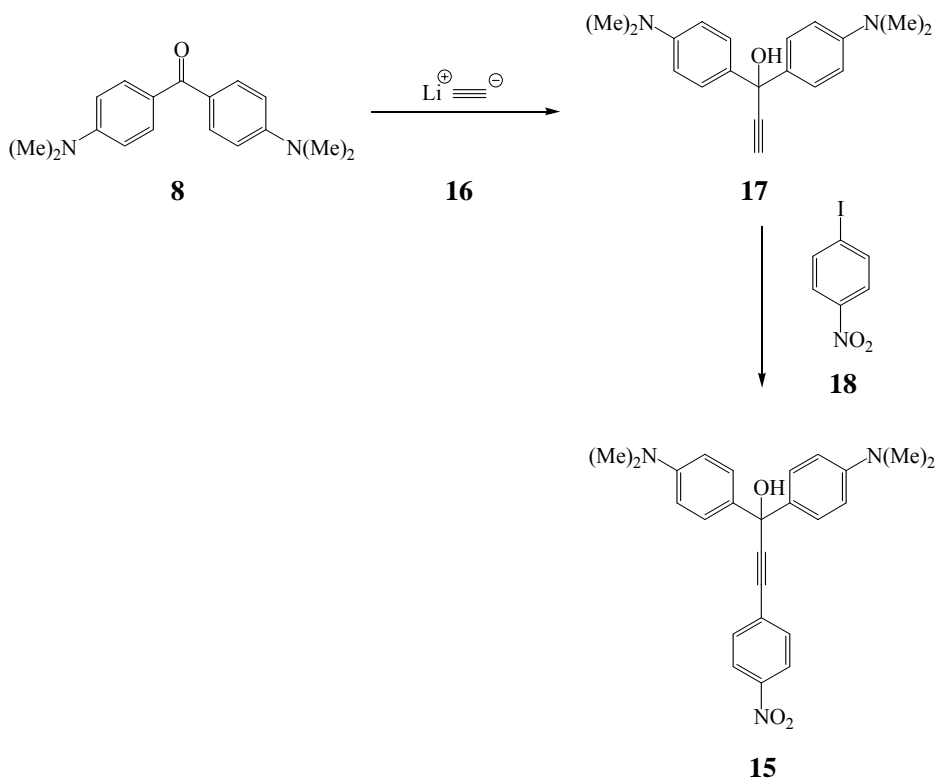
La evolución de la reacción se determinó haciendo controles por ¹H-RMN cada 15 min en la primera hora y después cada 60 minutos.

En ningún caso se consiguió el alcohol deseado **15** y se recuperaron los reactivos de partida.

Con el experimento 1 se quería seguir la estrategia ensayada en el alcohol t H **12**, y al recuperarse los reactivos iniciales se pensó en forzar las condiciones para favorecer el ataque; por eso el experimento 2 se hace a reflujo. Al no observar evolución se realizaron los tres siguientes experimentos para desplazar el Li del carbono terminal y de esta forma favorecer el ataque a la cetona de Michler **8**. En el experimento 3 se quería coordinar el Li con el disolvente para separar el catión del anión por impedimentos estéricos. Con la misma idea se intentó coordinar el Li con un éter corona en el experimento 4. Mientras que en el 5 se pretendía hacer una reacción de catálisis por transferencia de fase.

La razón de que este acetiluro **14** no reaccione reside, probablemente, en que el anión está muy deslocalizado con el anillo aromático y muy estabilizado por el grupo nitro siendo el acetiluro **14** poco nucleófilo para atacar el carbonilo de la cetona de Michler **8**.

Se decidió cambiar de estrategia y seguir una reacción tipo Shonogashira entre **17** y **18** como la recogida en el Esquema 9 ya conocida en la bibliografía.¹



Esquema 9

El 1,1-di(4-dimetilaminofenil)-2-propin-1-ol **17** no es comercial y se prepara mediante un ataque nucleofílico del acetiluro de litio **16** a la cetona de Michler **8**. La reacción estaba descrita a una temperatura de 0°C.¹ En estas condiciones sólo obtuvimos un 35% de rendimiento de **17**. En este punto, accedimos a otro artículo¹ donde se ensayaba la misma reacción a una temperatura de -10°C, de manera que decidimos explorar otra temperatura (ver Tabla 3) para intentar mejorar el rendimiento. Se siguió su evolución por CG y encontramos que el mejor rendimiento era el de 75% a -10°C.

Tabla 3: Condiciones de temperatura ensayadas para la obtención del alcohol **17**.

Temperatura (°C)	Rendimiento (%)
-20	0
-10	75
0	35

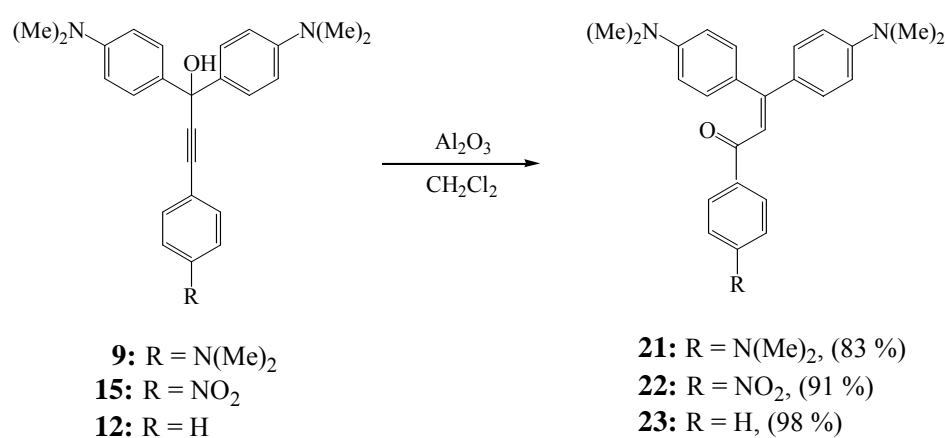
La reacción se realiza en THF saturado de acetileno que se consigue burbujeando el disolvente con acetileno durante 10 min. A continuación, el alcohol **17** y el compuesto **18**, se disuelven en Et₃N bajo atmósfera de N₂. En otro reactor se genera Pd⁰ a partir de Pd⁺² mezclando Pd(AcO)₂ con PPh₃ en atmósfera inerte. A esta disolución se añade la que contiene **17** y **18**. El alcohol final **15** se obtiene con un 71% de rendimiento. Si se

mezcla todo a la vez se forman alquitranes y el rendimiento de **15** se reduce al 2% en el mejor de los casos.

II 3.1.1.2 Síntesis de los alcoholes con doble enlace

II 3.1.1.2.1 Obtención de calconas

Un hecho fortuito en el laboratorio nos hizo reconsiderar las rutas sintéticas conocidas para este tipo de compuestos. El hecho ocurrió al intentar purificar por cromatografía en columna los alcoholes con triple enlace obtenidos en el apartado anterior. Al usar alúmina como fase estacionaria y CH₂Cl₂ como fase móvil, se obtenía la calcona correspondiente como se muestra en el Esquema 10, con buenos rendimientos.



Esquema 10

Así se obtiene un 83% en el caso de la calcona con R = N(Me)₂ **21**, 91% con R = NO₂ **22** y 98% con R = H **23**. El rendimiento no depende de que la alúmina utilizada sea ácida, básica o neutra. Se realizó un análisis por difracción de RX de la calcona **21** y se observó que tiene forma de hélice (ver Figura 14):

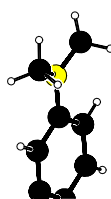
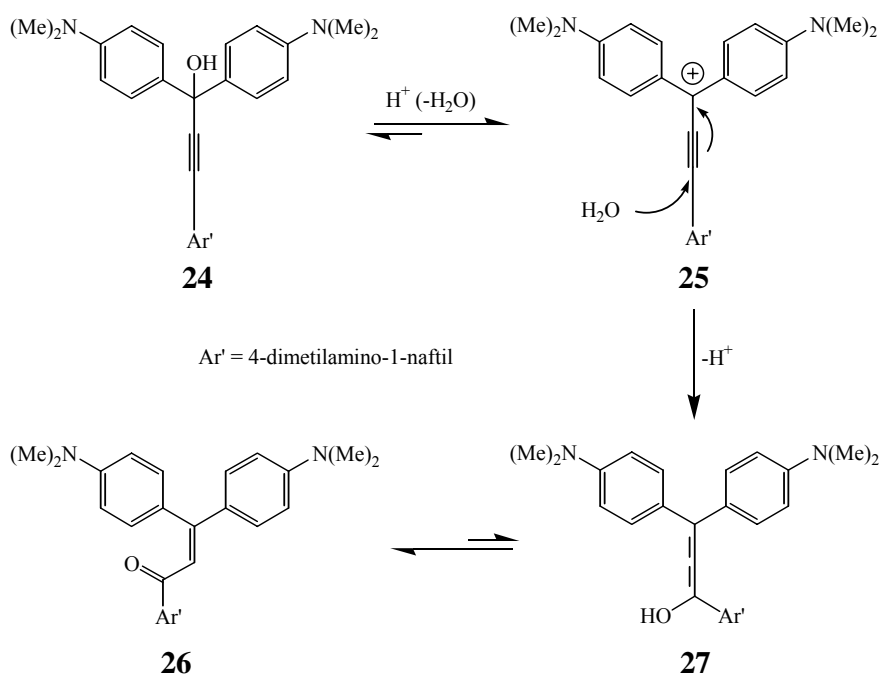


Figura 14: Estructura obtenida por difracción de RX de la calcona **21**.

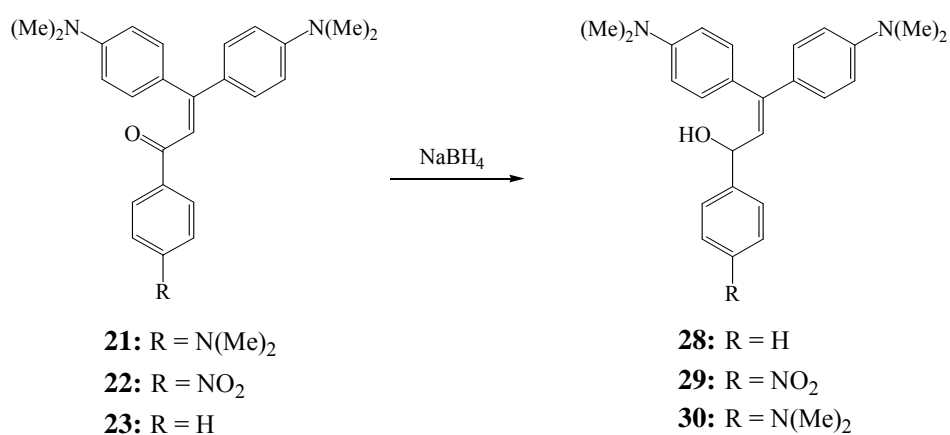
En la bibliografía está descrita una isomerización similar pero en condiciones muy drásticas: con H_2SO_4 a reflujo. El mecanismo propuesto por Wainwright y colaboradores⁸⁹ es el que se puede observar en el Esquema 11:

**Esquema 11**

En la alúmina el mecanismo operativo no puede ser tan drástico, pero no tenemos certeza de cómo puede actuar.

Pensamos que las calconas podían ser reducidas a alcohol, que podíamos deshidratar para obtener los carbocationes correspondientes.

II 3.1.1.2.2 Reducción de calconas



Esquema 12

Las calconas fueron reducidas con hidruro tal y como refleja el Esquema 12. Se utilizó NaBH₄, ya que suele utilizarse para reducir carbonilos de cetonas α, β insaturadas. Cuando se intentó utilizar otro reductor más fuerte como el LiAlH₄, se obtuvieron mezclas de la adición 1,2 y 1,4 (Figura 15), que nos fue imposible separar tanto por cromatografía en columna como por recristalización. Por ello sólo se utilizó NaBH₄ en diferentes condiciones.

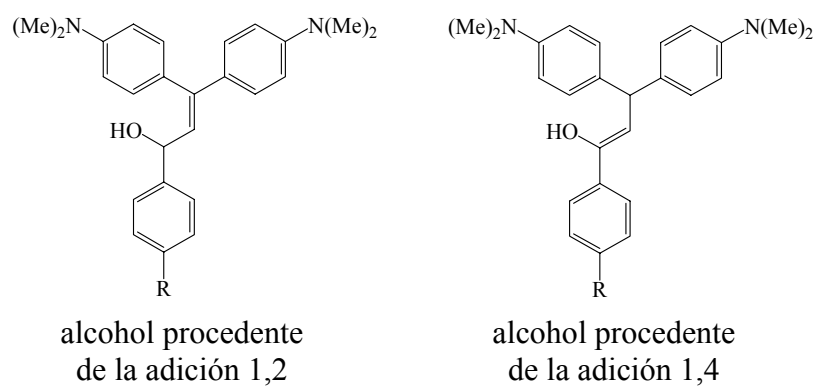


Figura 15: Diferentes alcoholes obtenidos al hacer reaccionar las calconas con LiAlH_4 .

Las condiciones ensayadas para la obtención de los alcoholes fueron las que reflejan las Tablas 4, 5 y 6:

Tabla 4: Diferentes experimentos ensayados para conseguir la obtención de **28**.

Exp.	Eq H/calcona	Disolvente	Tiempo reacción (horas)	Temperatura	Conversión (%)
1	1	MeOH/ CH_2Cl_2 (1.5:1)	17	T_{amb}	9*
2	1.3	THF anhidro	20	T_{amb}	100** (50%1,2/50%1,4)
3	16	MeOH/ CH_2Cl_2 (1.5:1)	17	reflujo	10*
4	10.8/1.5/4.1	EtOH	24/20/24	reflujo	76*
5	21.1/35.3	EtOH	40/20	reflujo	100***
6	32.1/32.1/32.1	EtOH	25/20/20	reflujo	100***

Tabla 5: Diferentes experimentos ensayados para conseguir la obtención de **29**.

Exp.	Eq H/calcona	Disolvente	Tiempo reacción (horas)	Temperatura	Conversión (%)
1	16	THF anhidro	20	T_{amb}	100**

(50%1,2/50%1,4)					
2	16	MeOH/CH ₂ Cl ₂ (1.5:1)	15	reflujo	100
3	16	MeOH/CH ₂ Cl ₂ (1.5:1)	17	reflujo	100
4	16	MeOH/CH ₂ Cl ₂ (1.5:1)	20	reflujo	100

Tabla 6: Diferentes experimentos ensayados para conseguir la obtención de **30**.

Exp.	Eq H/calcona	Disolvente	Tiempo reacción (horas)	Temperatura	Conversión (%)
1	16.9	EtOH	22	reflujo	0
2	21.2/9.5	n-butanol	24/20	reflujo	0

Todas las conversiones fueron calculadas comparando las integraciones de las señales en los espectros de ¹H-RMN del producto de partida y del producto final:

* entre los protones que se representan en la Figura 16

** entre los metilos del compuesto de adición 1,2 y el de adición 1,4.

*** aparece un compuesto de descomposición. Su contribución es mayor en el experimento 6 que en el 5.

Eq H/calcona se refiere a los equivalentes añadidos de H⁺ respecto a los equivalentes de calcona. Cuando aparecen números separados por / significa adiciones diferentes.

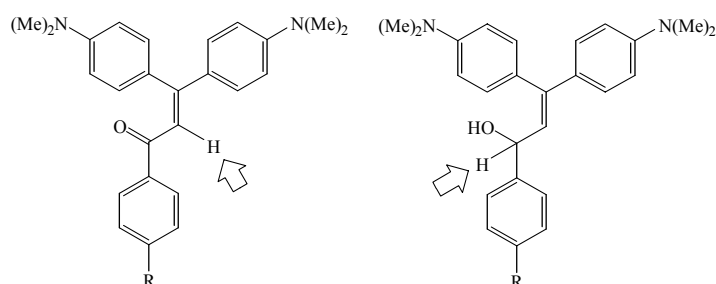


Figura 16: Señales integradas para deducir la conversión de calcona a alcohol.

Se considera que la reacción se ha completado cuando no aparecen señales correspondientes al producto de partida en ¹H-RMN. Los rendimientos se tuvieron que

calcular de esta manera, porque los productos descomponían lentamente, y no pudieron ser purificados ni por recristalización ni por separación en columna cromatográfica, utilizando diferentes condiciones en cada caso. Wainwright y colaboradores⁸⁹ ya observaron esto cuando querían obtener el 1-(4-dimetilamino-1-naftil)-3,3-bis(4-dimetilaminofenil)prop-2-en-1-ol **31** a partir de la calcona correspondiente **27**, utilizando bis(2-metoxietoxi)hidruro de aluminio y sodio como reductor (Esquema 15). Este reductor es más fuerte que el NaBH_4 pero menos que el LiBH_4 . Quizá en un futuro pueda ser una alternativa para reducir la calcona que tiene $\text{R} = \text{NMe}_2$ **21**.

En todos los experimentos se hizo una extracción con acetato de etilo después de añadir H_2O a la mezcla de reacción. El extracto se secó con K_2CO_3 y se evaporó.

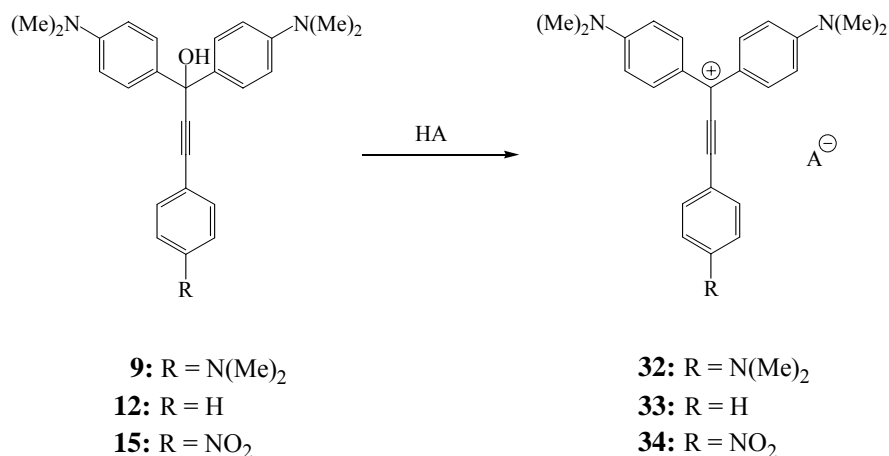
La reducción más eficiente es la de la calcona con un grupo NO_2 **22** en el anillo unido al carbonilo. Este grupo está en posición para y desactiva por resonancia al grupo carbonilo; que es más fácilmente atacable por el hidruro. Lo contrario ocurre cuando el grupo NO_2 es sustituido por un grupo electrodonador como el NMe_2 . En este caso la eficiencia de la reducción es nula debido a que el carbonilo no es tan pobre en electrones y por lo tanto es menos susceptible al ataque del hidruro. Incluso en el caso con H , tenemos que utilizar condiciones más drásticas para la reducción.

II 3.1.1.3 Obtención de cationes

Cualquiera de los alcoholes descritos hasta ahora en este trabajo puede experimentar la pérdida de un OH^- si se mezcla con un ácido como el CF_3COOH y HBF_4 . Se forma H_2O y un trifluoroacetato o tetrafluoroborato del catión que nos interesa. Estos cationes son muy estables ya que se encuentran deslocalizados con varios anillos aromáticos y los grupos NMe_2 que tienen como sustituyentes. Además la molécula puede aumentar la planaridad^{89,1,4} porque uno de los anillos está separado y alejado del carbocatión por un enlace múltiple. Esto le confiere una estabilidad extra porque el número de estructuras resonantes que ayudan a repartir la carga positiva es más alto.

II 3.1.1.3.1 Cationes con triple enlace

Se realizan siguiendo el Esquema 13:



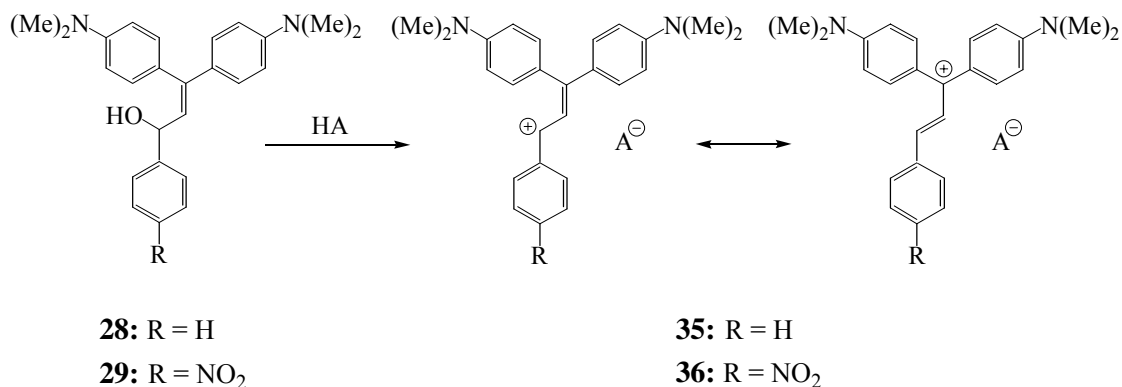
Esquema 13

Para la obtención de los cationes que tienen R=NMe₂ **32**, H **33** se siguió la estrategia publicada.^{3, 4} Para ello, se disolvió el alcohol en una mezcla 1/1 de MeOH/CH₂Cl₂ y se adicionó HBF₄, se trató cada reacción como se indica en la parte experimental, y después de recrystalizar con acetona se obtuvo el catión esperado de forma pura. Para el catión con R = NO₂ **34** el procedimiento fue distinto, debido a su inestabilidad en estado sólido. Se disolvió el alcohol **15** en el disolvente elegido para los experimentos de óptica no lineal (ver capítulo siguiente) y en algunos otros (CHCl₃, CH₂Cl₂, isopropanol, 1-propanol, DME) y se adicionó dos gotas de CF₃COOH. Se observó que los máximos de absorbancia en el UV-Vis se correspondían con los publicados por Akiyama y colaboradores.¹¹⁸ Además su espectro de ¹H-RMN está de acuerdo con la especie deseada. Tanto el UV-Vis como la RMN indicaron que el catión fue estable en disolución durante varios días.

³ Akiyama, S.; Yoshida, K.; Hayashida, M.; Nakashima, K.; Nakatsuji, S.; Iyoda, M. *Chem. Lett.* (1981), 311-314.

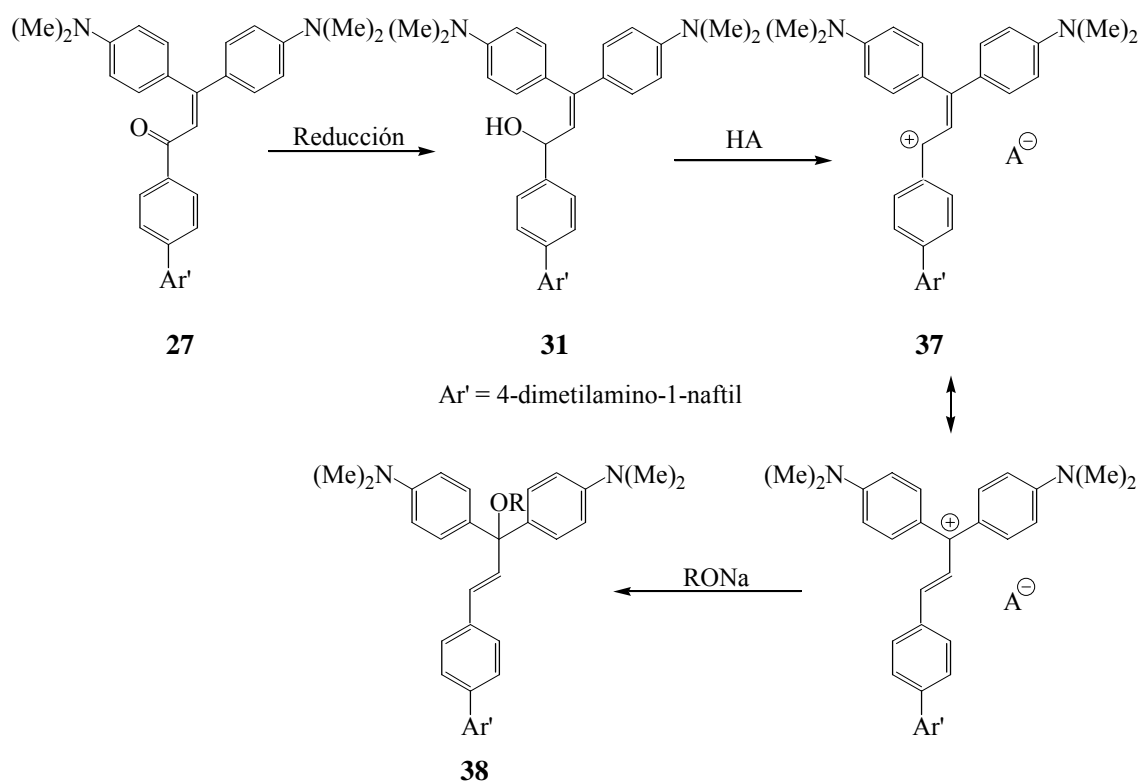
⁴ Guinot, S.G.R.; Hepworth, J.D.; Wainwright, M. *Dyes and Pigments* (1999), 40, 151-156.

II 3.1.1.3.2 Cationes con doble enlace



Esquema 14

Debido a la inestabilidad de los alcoholes olefínicos **28**, **29** en estado sólido, los cationes fueron preparados inmediatamente después de sintetizarlos, tal y como refleja el Esquema 14. El procedimiento seguido fue seleccionar el disolvente en el que se tenían que realizar los experimentos de óptica no lineal (isopropanol, 1-propanol), disolver el alcohol y añadir dos gotas de CF₃COOH como en el caso del alcohol t NO₂ **15**. El espectro de UV-Vis del compuesto sufría un cambio notable al añadir el ácido. En el caso de R = H el máximo se desplaza desde 292 nm del alcohol **28** hasta 656 nm en isopropanol, que corresponde con el valor ya descrito por Wainwright y colaboradores,⁸⁹ siendo estable incluso durante días. Este gran desplazamiento hacia el rojo está asociado a la formación del catión **35**. De hecho, para el 1-(4-dimetilamino-1-naftil)-3,3-bis(4'-dimetilamino)prop-2-en-1-ol **31** Wainwright y colaboradores⁸⁹ tienen descrito este comportamiento y han confirmado la formación del carbocatión **37** atrapándolo con MeO⁻ como se puede observar en el Esquema 15 para obtener el compuesto **38**. El alcohol d NO₂ **29** tiene un comportamiento análogo en cuanto a la evolución del UV, pasando de 286 nm en el alcohol a 672 nm a lo largo de la reacción. Por ello hemos asumido que en este caso se ha formado el correspondiente carbocatión **36**.



Esquema 15

II 3.1.1.4 Discusión de los UV-Vis de los cationes

En la Tabla 7 se recogen los máximos de absorción de los cationes generados en isopropanol, donde MG corresponde a **4**, t H a **33**, t NMe₂ a **32**, t NO₂ a **34**, el d H a **35** y finalmente el d NO₂ a **36**.

Tabla 7: Valores espectroscópicos de UV-Vis de los diversos cationes sintetizados y del verde de malaquita.

catión	λ (nm)	λ (nm) (ϵ (l/mol \times cm))		ϵ (l/mol \times cm)
		banda Y	banda X	
MG	4	206, 318	430 (45195.0) 622 (187979.8)	10231.4
t H	33	208, 256, 332	486 (10055.4) 690 (52833.3)	797.4
t NMe ₂	32	206, 272, 332	668 (100606.1)	8477.5
t NO ₂	34	220, 344	490 (12310.6) 708 (103658.5)	3822.7
d H	35	206, 252, 326	486 (10581.5) 656 (21701.0)	8888.89
d NO ₂	36	220, 338	478 (14398.3) 672 (21701.0)	5154.64

Los espectros están representados en la Figura 17 y las moléculas corresponden a las dibujadas en la Figura 18:

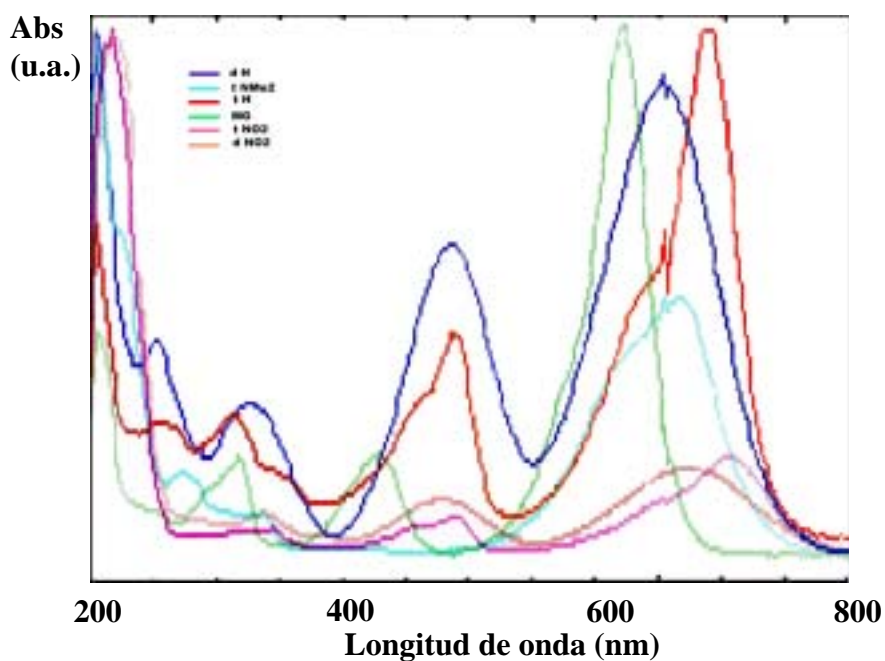


Figura 17: Espectros de absorción UV-Vis del MG y sus homólogos sintetizados.

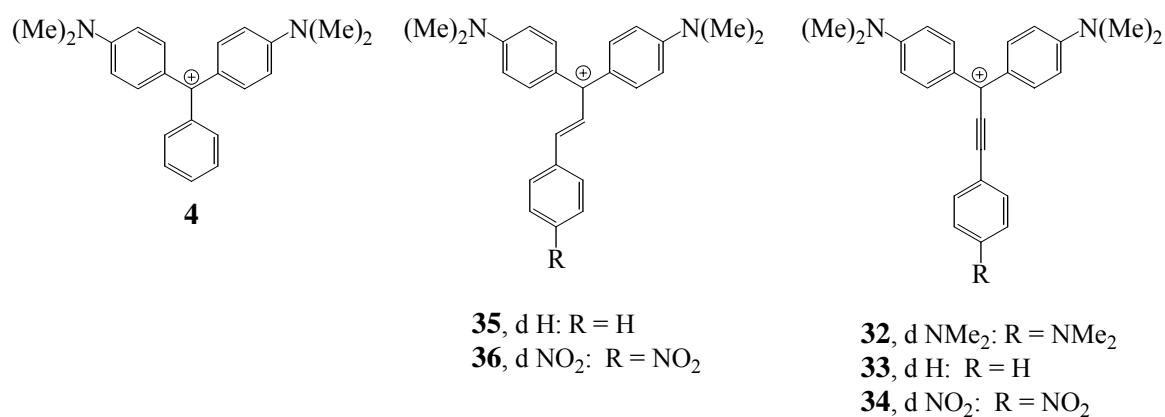
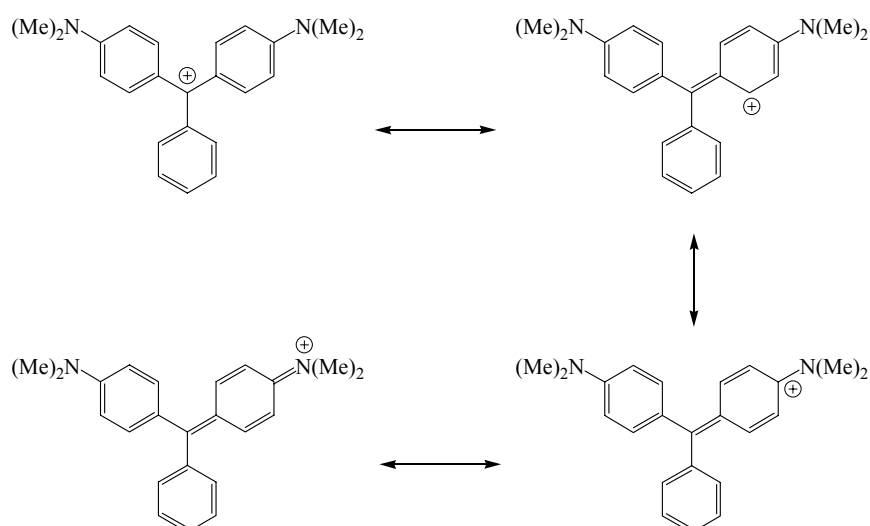


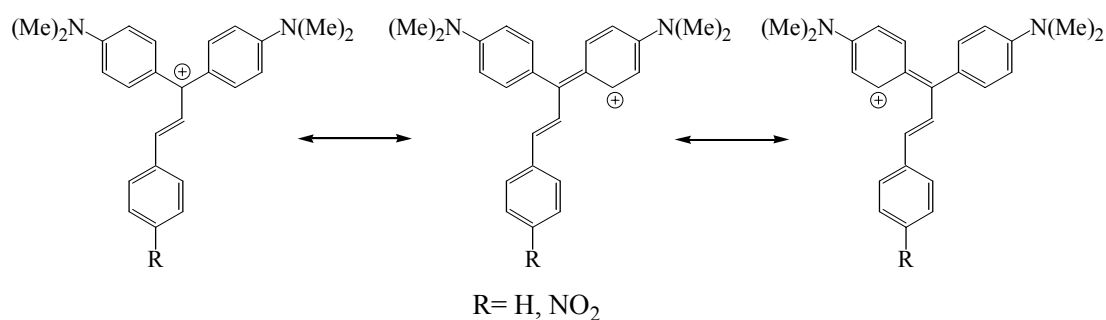
Figura 18: Diferentes homólogos del MG sintetizados.

Los datos recogidos en la Tabla 7 para la absorción electrónica de los diferentes cationes son casi idénticos a los ya publicados para estos mismos compuestos en disolventes distintos del isopropanol.^{89,1} Las absorciones entre 550 nm y 800 nm son denominadas bandas-X y las que se encuentran en el intervalo de 400 nm a 550 nm son denominadas bandas-Y. La posición de los máximos de ambas bandas se puede explicar en función de la geometría de la molécula y de la participación de los anillos aromáticos en la deslocalización de la carga del catión. ¡Error! Marcador no definido.

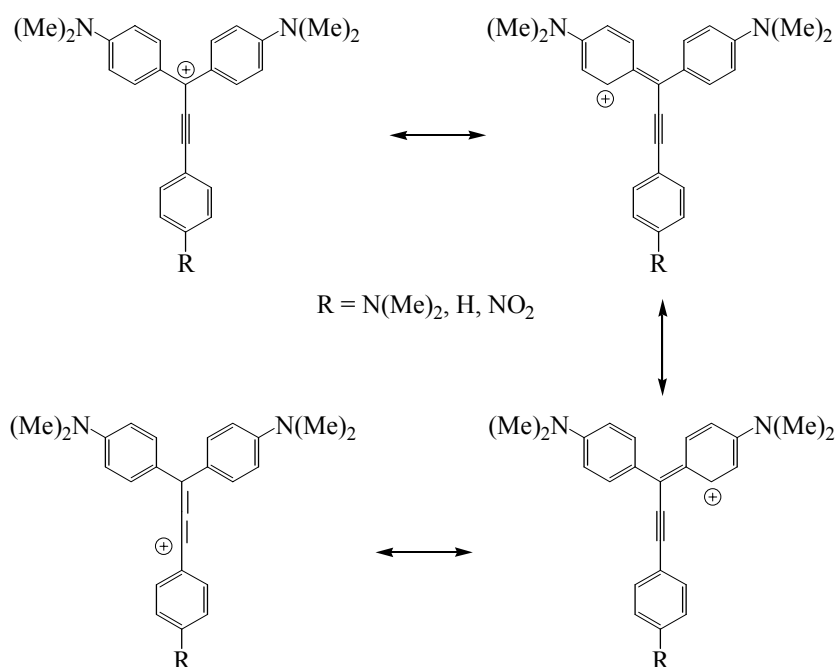
La molécula de MG no es plana porque existen impedimentos estéricos entre todos los hidrógenos en posición orto de los anillos aromáticos. Estos anillos giran y la posición de menor impedimento estérico³ recuerda a las hélices de un ventilador. Por ello la carga central puede deslocalizarse sólo por un anillo como refleja el Esquema 16 y su geometría es esencialmente piramidal.

**Esquema 16**

Cuando uno de los anillos se aleja del átomo central, la congestión estérica disminuye y los otros dos anillos pueden adoptar una geometría menos angular deslocalizando simultáneamente la carga positiva,^{1,3} como refleja el Esquema 17 para el caso de los homólogos con doble enlace:

**Esquema 17**

El triple enlace aleja aún más el tercer anillo y permite que el sistema sea prácticamente plano con una deslocalización de la carga en los tres anillos tal y como muestra el Esquema 18:



Esquema 18

Podemos representar estos híbridos de resonancia de la siguiente forma (Figura 19):

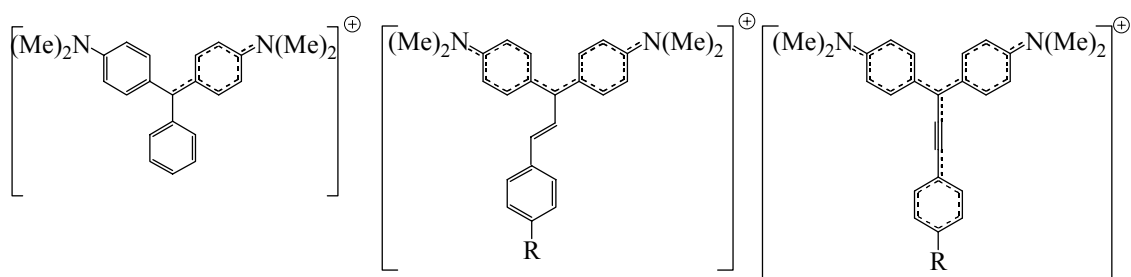
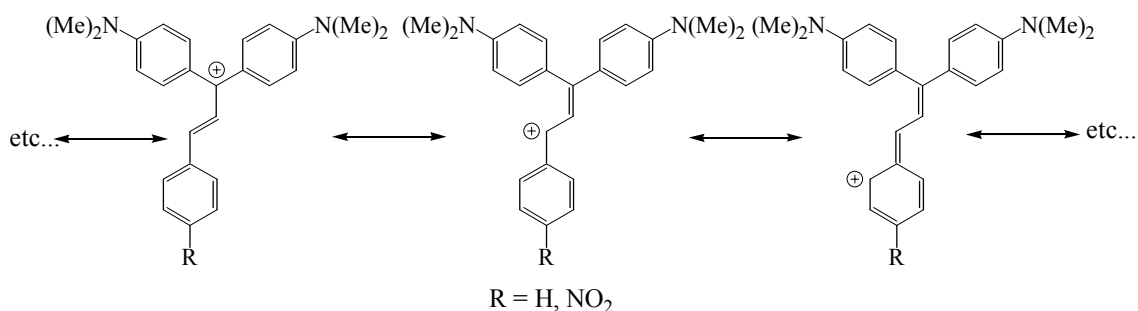


Figura 19: Representación del reparto de la carga positiva entre los anillos con grupos electrondadores de los homólogos con doble y triple enlace.

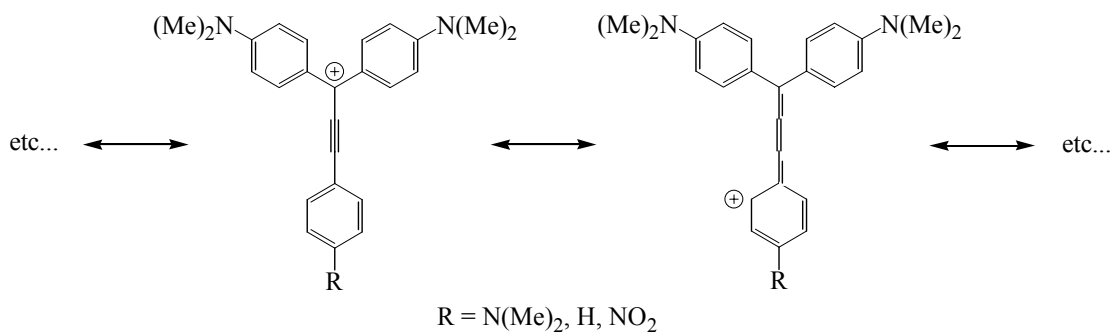
La consecuencia de este aumento progresivo de planaridad es un desplazamiento hacia el rojo (batocrómico) de las bandas-X en relación al MG. Así, el d H **35** absorbe a 656 nm y el t H **33** a 690 nm mientras que el MG absorbe a 622 nm.

Otro aspecto discutido en la bibliografía^{Error! Marcador no definido.,Error! Marcador no definido.} es el papel que juega el tener anillo “*alejado*” en la deslocalización de la carga.

Se señalan dos efectos. Por un lado, tal y como acabamos de comentar, el triple enlace “*aleja*” mejor el anillo de la zona congestionada y la posición de los anillos restantes es más próxima a la planaridad; ello se traduce en una mejor deslocalización de la carga y en un mayor desplazamiento hacia el rojo llegando hasta 690 nm.^{¡Error! Marcador no definido.} Por otro lado la absorción del cromóforo formado por el doble (o triple) enlace y el tercer anillo está relacionado con las bandas-Y. Un incremento hacia el rojo se asocia con una extensión de la conjugación de la carga positiva hasta el anillo a través de la instauración.^{¡Error! Marcador no definido.} Por ello la banda-Y del MG se desplaza desde 430 nm hasta 486 en el d H **35** y t H **33**. En el caso del homólogo con doble enlace es fácil visualizar una deslocalización a través del mismo (ver Esquema 19), pero esto no sucede en el caso del triple enlace ya que en él la estructura que lo permite es de tipo cumuleno (ver Esquema 20):



Esquema 19



Esquema 20

Akiyama y colaboradores^{¡Error! Marcador no definido.} han realizado cálculos teóricos con la idea de cuantificar la contribución de una estructura de tipo cumuleno. Hicieron cálculos tipo Pariser-Parr-Pople MO y propusieron que existe una expansión del sistema

conjugado de electrones π mediante la contribución de una estructura tipo cumuleno que se manifiesta en un incremento pronunciado de la densidad de electrones π en el átomo del carbono central y en uno de los carbonos del triple enlace, tal y como muestra la Figura 20:

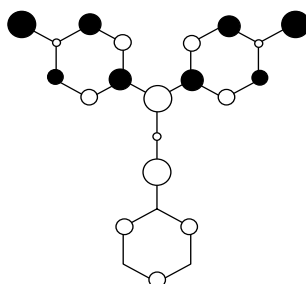


Figura 20: Reparto de la carga positiva en homólogos del MG con triple enlace según los cálculos realizados por Akiyama.

Así quedaba demostrada desde el punto de vista teórico la contribución de la estructura tipo cumuleno.

Los espectros de ^1H -RMN también nos proporcionan una evidencia de la contribución de la estructura tipo cumuleno. Lo constatamos al comparar los δ de diferentes hidrógenos en el alcohol precursor con los mismos hidrógenos del carbocatión. La Tabla 8 muestra los incrementos de δ registrados.

Tabla 8: Desplazamientos químicos (δ) de las absorciones en ^1H -RMN al pasar de los alcoholes a los cationes de los homólogos de MG con triple enlace.

protón	$\Delta\delta$ R = NMe ₂	$\Delta\delta$ R = H	$\Delta\delta$ R = NO ₂
H 1	0.24	0.29	0.82

H 2	0.36	0.43	0.47
H 3	0.23	0.19	0.18
H 4	0.11	0.20	0.16
Me	0.40	0.44	0.43
R	0.18	0.22	

$\Delta\delta = \delta$ protón en el catión - δ protón en el alcohol

Los metilos y los protones aromáticos se desplazan a campos más bajos como consecuencia de la deslocalización de la carga positiva a través de la molécula. Este desplazamiento es mayor en los anillos que no están enlazados directamente al triple enlace, y esto nos da a entender que la carga prefiere deslocalizarse en estos anillos, debido a la planaridad del sistema. Los protones del anillo unido directamente al triple enlace también sufren un desplazamiento, aunque menor, confirmando la deslocalización por esta zona. Ello solo es posible a través de estructuras tipo cumuleno. Por otro lado, el desplazamiento es mayor para $R = NMe_2$ que para $R = H$ y que para $R = NO_2$. Esto es coherente con la idea de que, a mayor carácter electrodonador del sustituyente R, mayor es su capacidad para estabilizar la carga positiva y, por tanto, la deslocalización es más favorable. También en esta dirección observamos que los desplazamientos en los anillos no enlazados directamente a la insaturación son mucho mayores en el caso de $R = NO_2$, sugiriendo que en esta especie la deslocalización está más concentrada en esta zona, de acuerdo con lo que se acaba de exponer. Por tanto, las estructuras tipo cumuleno son existentes para las tres especies, pero son más favorables cuanto más carácter electrodonador tenga el grupo R.

Con todo, podemos concluir que los carbocationes sintetizados tienen una geometría casi plana (o prácticamente plana) y con estructuras resonantes en las que todos los anillos contribuyen a la deslocalización de la carga positiva. Son estos factores los que provocan una aproximación de los orbitales frontera, dándose un incremento del HOMO y una disminución más notable del LUMO,^{¡Error! Marcador no definido.} y por tanto, los causantes del desplazamiento hacia el rojo en la absorción de sus UV respectivos.

II 3.1.2 Realización de experimentos de óptica no lineal de homólogos de verde de malaquita

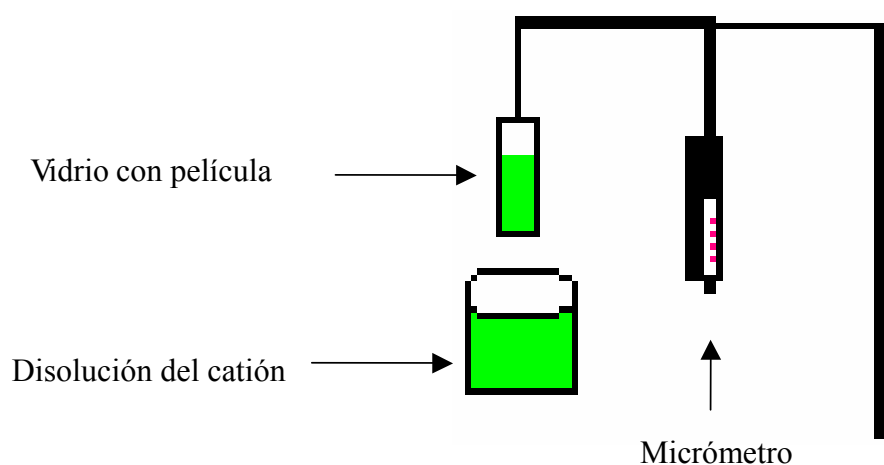
II 3.1.2.1 Generación de segundo armónico en *film*

Los experimentos iniciales sobre *film* fueron realizados en el laboratorio del Prof. Martorell de la UPC de Terrassa.

II 3.1.2.1.1 Formación de los *films*

Los *films* fueron preparados siguiendo la técnica de “*deep coating*” descrita por Garoff y colaboradores.⁵ Esta técnica consiste en sumergir y sacar verticalmente a velocidad constante de 1 mm/s, un soporte inerte (placas de cuarzo de 2 cm × 5 cm × 1 mm) en disoluciones de igual concentración (1×10^{-4} M) de los colorantes en isopropanol, como se refleja en la Figura 21. El isopropanol tiene una viscosidad y velocidad de evaporación adecuadas para dejar una fina película (muy parecida a una monocapa) de colorante en el vidrio, a medida que éste va saliendo de la disolución arrastrado por un tornillo micrométrico.

Los cationes d H **35**, d NO₂ **36**, t NO₂ **34** se prepararon *in-situ* como ya se ha detallado en el apartado de resultados y discusión de la síntesis de productos.



⁵ Garoff, S.; Stephens, R.B.; Hanson, C.D.; Sorenson, G.K. *Optics Commun.* (1982), 41(4), 257-262.

Figura 21: Representación gráfica del sistema utilizado para formar películas.

II 3.1.2.1.2 Generación del segundo armónico (GSA)

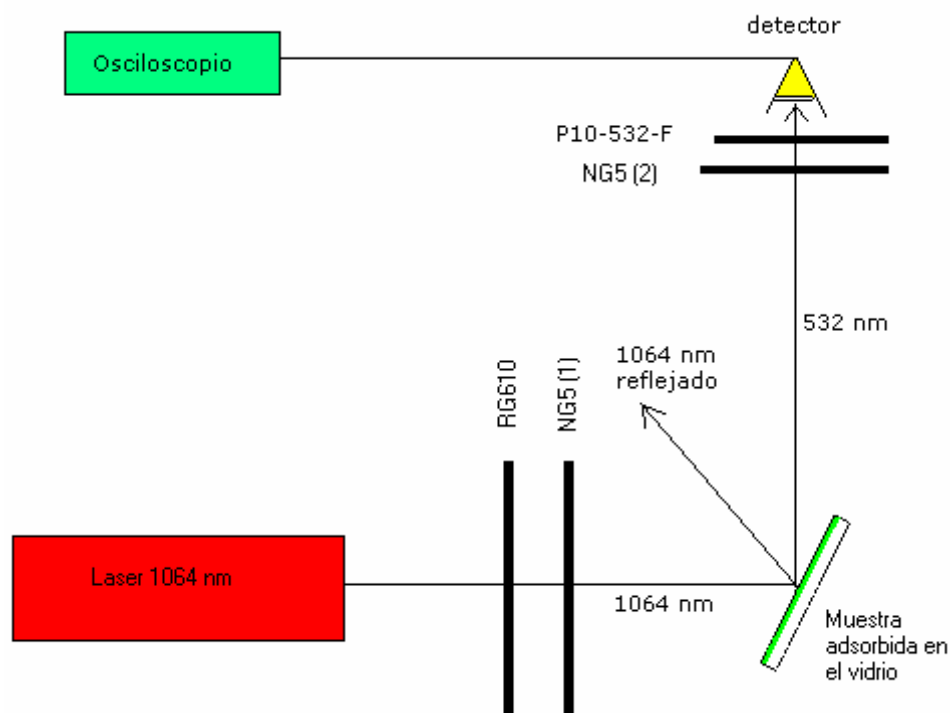


Figura 22: Geometría del sistema para medir GSA en películas.

En la Figura 22, donde se recoge la geometría del experimento, el láser envía pulsos cortos de 1064 nm y energía constante (30mJ) al portaobjetos, que contiene el *film* (inicialmente es de MG). El reflejo especular de la irradiación a 1064 nm, que no es transformada, es dirigido lejos del detector. Este detector solo recibe la luz del segundo armónico que se ha formado a 532 nm. La intensidad de la señal cuantificada por el osciloscopio, que está conectado al detector, se realiza con un promedio de 64 pulsos y es de 8014.9 mV para el MG. Estas unidades dependen de la energía del pulso incidente a 1064 nm. Este pulso se mantiene constante y se cambia el portaobjetos por el que contiene el primer derivado: d H 35, sin modificar ninguna otra variable. La nueva lectura es de 815.6 mV. Se repite el experimento para todos los colorantes y las lecturas se recogen en la segunda columna de la Tabla 9. Todos los valores correspondientes a los derivados son sistemáticamente menores que el de MG.

Tabla 9: Resultados de GSA de los homólogos sintetizados y del MG.

catión	lectura (mV)	Ef vs MG (%)	ϵ_{532}	$\epsilon_{532}/\epsilon_{532 \text{ MG}}$
MG	8014.9	100.0	10231.4	100.0
d H	815.6	31.9	8888.9	86.9
t H	108.0	11.6	797.4	7.8
t NMe ₂	163.0	14.3	8477.5	82.9
t NO ₂	99.0	11.1	3822.7	37.4
d NO ₂	16.0	4.5	5154.6	50.4

La tercera columna muestra la eficiencia de nuestras moléculas en transformar luz de 1064 nm a 532 nm respecto al MG. Este valor es proporcional a χ^{72} , ya que nuestra medida es macroscópica. Para calcularlo hay que tener en cuenta que la intensidad que ve el detector es la de una luz a 532 nm formada a partir de 1064 nm. Es decir cada fotón de 532 nm traslada la energía de dos fotones de 1064 m. Por ello la eficiencia se calcula a partir de la raíz cuadrada de las lecturas (ver Ecuación 6):

$$\text{Ef respecto MG (\%)} = (\sqrt{\text{Lectura compuesto}} / \sqrt{\text{Lectura MG}}) * 100 \quad (6)$$

Antes de discutir estos valores de eficiencia hay que comentar las precauciones que se tomaron para asegurar que la luz que llegaba al detector era de un proceso de generación de segundo armónico. La forma de hacerlo consistió en intercalar un filtro NG5 antes o después de la muestra y observar la variación de la lectura. Este filtro tiene una transmitancia de 0.57 a 532 nm y de 0.38 a 1064 nm. El efecto esperado al ponerlo entre una muestra y el detector (filtro 2) es el de reducir la lectura del osciloscopio hasta un 57%. Mientras que el efecto esperado si se pone antes de la muestra (filtro 1) es el de reducir hasta un 38% la intensidad del pulso incidente de 1064 nm. Como se necesitan dos fotones de 1064 nm por cada fotón de 532 nm que ve el detector, el resultado en este segundo caso sería una disminución de la lectura proporcional al cuadrado de 0.38, o sea el 14.4%. Las reducciones observadas para los diferentes compuestos se recogen en la Tabla 10.

Tabla 10: Lecturas para comprobar la no linealidad de la señal recogida por el detector.

catión	lectura (mV)	% lectura al colocar NG5 en la posición	
		1	2
MG	8014.9	19.2	69.9
d H	815.6	19.2	61.9
t H	108.0	13.9	56.5
t NMe ₂	163.0	17.2	54.6
t NO ₂	99.0	16.2	55.6
d NO ₂	16.0	31.3	43.8

Estos datos son, en general, concordantes con lo esperado para la detección de la señal a 532 nm. Las dos muestras que tienen la señal más intensa se alejan algo de los valores previstos quizás por una contribución de la señal residual de 1064 nm. También se aleja algo la muestra que da una señal más débil (d NO₂ **36**) probablemente debido a la contribución del ruido de fondo, ya que estamos en la frontera entre ruido-signal.

También se tomaron otras precauciones complementarias. Por ejemplo, se colocó un filtro RG610 a la salida del láser, para asegurar que el pulso no contenía en ese punto ninguna componente de 532 nm. También, se colocó un filtro P10-532-F a la entrada del detector con la idea de dejar pasar exclusivamente la irradiación de 532 nm, eliminando cualquier otra.

II 3.1.2.1.3 Discusión de la eficiencia

Sistemáticamente los derivados son menos eficientes que el MG. Hay que notar que hemos hecho los experimentos en condiciones de *film* en las que no se manifiesta el efecto de la reabsorción a 532 nm. Cuando se realicen los experimentos en condiciones diferentes, por ejemplo en estado sólido, se manifestará ese efecto y el compuesto que verá más reducida la generación de segundo armónico es el MG dado que tiene la ϵ_{532} mayor (ver Tabla 7). En este sentido es de esperar una mejora relativa muy notable por parte del t H **33** que al tener una ϵ_{532} de solo 797.4 podría llegar a ser más eficiente que el MG.

En la Figura 23 se recogen los datos de la Tabla 9 en forma de columnas. Hay que señalar que el valor de 4.5 obtenido para el d NO₂ es un valor orientativo dado que al preparar el *film* tiene lugar una lenta descomposición.

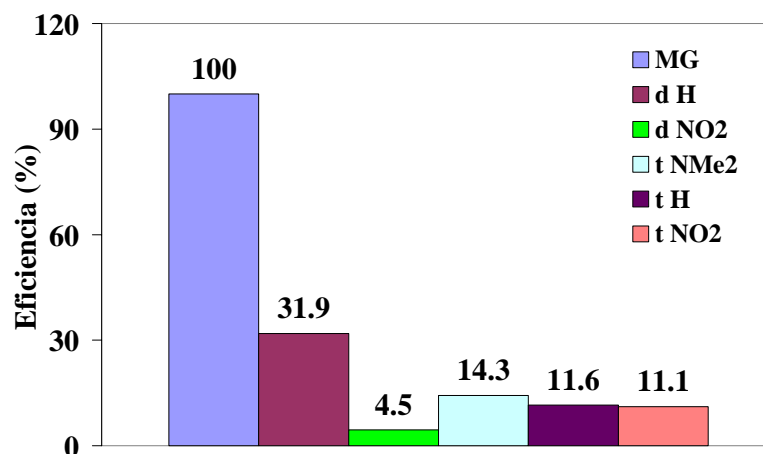


Figura 23: Representación de la eficiencia para GSA de los homólogos estudiados respecto al verde de malaquita al que se le ha dado el valor de 100.

Para comprobar qué efecto había causado el hecho de “*alargar*” un anillo, así como para comprobar cual de los “*alargadores*” es el más adecuado, se han extraído las columnas correspondientes a MG, d H y t H, y se muestran en la Figura 24.

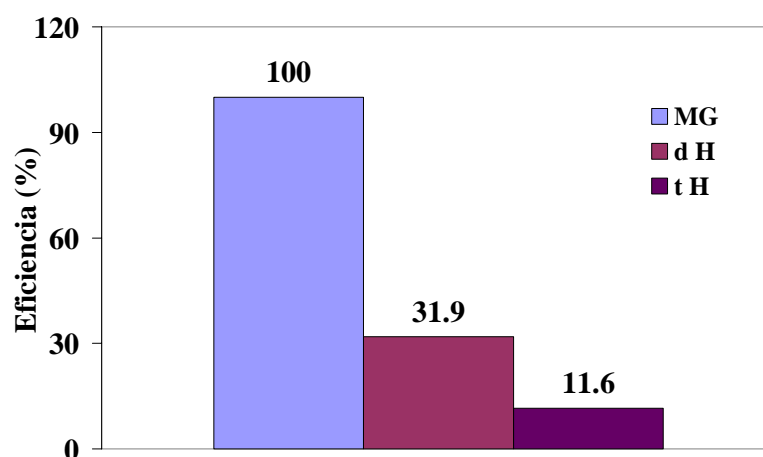


Figura 24: % de eficiencia para GSA del MG y sus homólogos 35 y 33 que poseen en su estructura un enlace doble y triple respectivamente.

El catión d H es tres veces más eficiente que t H, a pesar de que tienen un máximo de absorción muy similar. Sus ϵ_{532} son muy distintas, pero no se manifiestan en condiciones de monocapa, así que su distinta eficiencia debe estar relacionada con otros parámetros que también contempla β , como son la geometría y en particular la simetría. El catión t H es mucho más simétrico y más plano que d H y por ello es menos eficiente. Posiblemente esta variación esté recogida en los valores de las constantes α y γ de la Ecuación 3 que describe β .

El efecto de los sustituyentes del anillo aromático “*alejado*” por el doble o el triple enlace, se refleja en las Figuras 25 y 26.

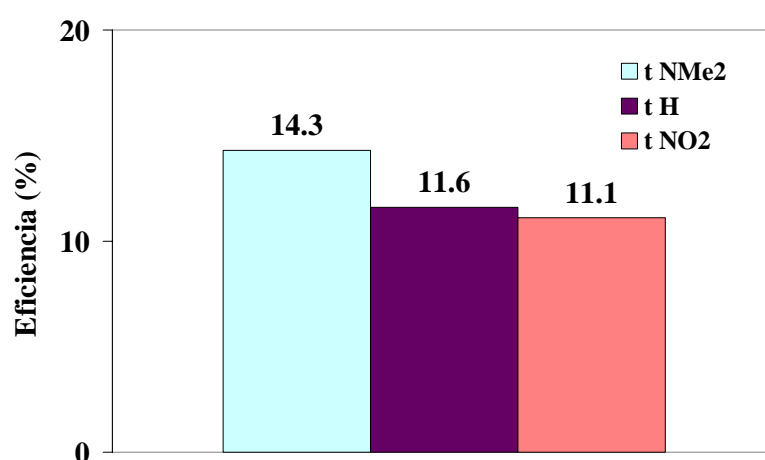


Figura 25: % de eficiencia para GSA respecto al MG de 32, 33 y 34.

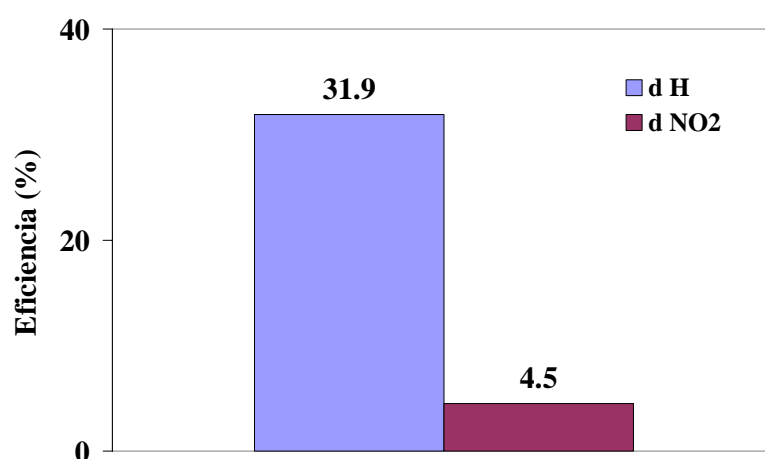


Figura 26: % de eficiencia para GSA respecto al MG de 35 y 36.

En la Figura 25 se muestra la eficiencia de los tres derivados en los que el separador es el triple enlace. Para comprender esa tendencia se ha de recordar que en el Esquema 2 (pg 29), la β se hacía más grande porque un sustituyente electrodonor y otro electroaceptor entraban en resonancia al estar unidos al mismo anillo en posición para, ya que se favorecía la transferencia de carga entre ellos. En nuestras moléculas, el grupo electroaceptor sería la parte con carga positiva más localizada en los dos anillos que no se han modificado, mientras que el grupo electrodonor sólo existiría cuando el sustituyente del tercer anillo es el NMe₂. Este sería el caso más favorable y, efectivamente, es el derivado con mayor eficiencia en la Figura 25. Por el contrario, en t NO₂ el grupo es electroaceptor y su efecto es el contrario, siendo el menos eficiente. El catión t H tiene una reactividad intermedia y una eficiencia también intermedia. La misma tendencia se observa en la Figura 26 para los derivados que tienen un doble enlace, aunque en este caso sólo podemos presentar dos compuestos. Es previsible que el derivado que falta tenga un comportamiento muy favorable y se aproxime al del MG.

En la Tabla 11 se muestran los valores de la parte de β_{ct} que depende de las frecuencias para todos los derivados estudiados. Las disminuciones que muestran respecto a MG no justifican las grandes disminuciones de sus eficiencias recogidas en la Tabla 9 y en la Figura 23. Nuevamente hemos de concluir que los efectos de la geometría y simetría de las moléculas pesan más en la β que los de los desplazamientos de sus máximos. Según la Ecuación 4, β depende de β_{add} y β_{ct} . A su vez β_{add} es un cociente como el de la Ecuación 5 en el que intervienen las constantes α y γ además del $\Delta\mu$. Dado que en nuestros compuestos la oscilación de β_{ct} es pequeña hemos de concluir que la gran disminución en sus eficiencias está relacionada con β_{add} . Hemos de suponer que $\Delta\mu$ ha aumentado porque hemos “alargado” las moléculas y solo nos quedan las constantes α y γ para justificar el descenso. Estas constantes están relacionadas con su geometría y su simetría y hemos de concluir que esos cambios han sido muy negativos en nuestros compuestos.

Tabla 11: Valores de longitudes de onda y frecuencias correspondientes a los máximos de absorción de los compuestos ensayados así como el valor del cociente $\omega_{2\text{arm}} / ((\omega_{2\text{arm}}^2 - 0.25\omega_{\text{max}}^2)(\omega_{2\text{arm}}^2 - \omega_{\text{max}}^2))$ que aparece en la β_{ct} .

cación	λ_{max} (nm)	λ (nm)	ω_{max} (s ⁻¹)	ω_{532} (s ⁻¹)	$\omega_{532} / ((\omega_{532}^2 - 0.25\omega_{\text{max}}^2)(\omega_{532}^2 - \omega_{\text{max}}^2))$
MG	622	532	4.82×10^{14}	5.64×10^{14}	2.54×10^{-44}
d H	656	532	4.57×10^{14}	5.64×10^{14}	1.95×10^{-44}
t H	690	532	4.35×10^{14}	5.64×10^{14}	1.62×10^{-44}
t NMe ₂	668	532	4.49×10^{14}	5.64×10^{14}	1.81×10^{-44}
t NO ₂	708	532	4.24×10^{14}	5.64×10^{14}	1.49×10^{-44}
d NO ₂	672	532	4.46×10^{14}	5.64×10^{14}	1.77×10^{-44}

II 3.1.2.2 Generación de segundo armónico en estado sólido

Hasta ahora los experimentos han sido realizados en *film*. En estas condiciones la reabsorción es mínima y los diferentes valores de ϵ_{532} de los homólogos estudiados se manifiesta en poca medida. Por otro lado, también era interesante comprobar si estos derivados generaban segundo armónico en estado microcristalino; es decir, cuando están en forma de polvo en lugar de en forma de *film*. En estas condiciones habría reabsorción y se manifestarían las diferencias en los valores de ϵ_{532} . El dispositivo descrito en la Figura 22 está diseñado para estudiar *films* y pensamos que con pequeñas modificaciones se podrían estudiar sólidos opacos. La principal modificación consistió en sustituir la placa de vidrio que contenía el *film* por una cubeta de 1 cm de ancho y 2 mm de espesor que debía contener el polvo. El resto de modificaciones se realizaron en el camino recorrido por el segundo armónico entre la muestra y el detector. Este cambio se realizó para poder utilizar el accesorio de reflectancia difusa de un instrumento de

Fotólisis de Destello del que disponíamos en el laboratorio. El resultado final es el mostrado en las Figuras 27 y 28. La muestra sigue siendo iluminada por un pulso de láser de 1064 nm que llega hasta la superficie de la cubeta con un ángulo de entre 30 y 45°. El reflejo especular del pulso se evita mientras que parte de la luz difusa que abandona la muestra y que transporta el segundo armónico (532 nm) es reconducida hasta el detector a través de una lente localizadora, un espejo y un filtro de interferencia de 532 nm. Un dispositivo semejante a éste fue descrito en 1968 por Kurtz y colaboradores.¹¹⁶ Su aplicación ha sido escasa dado que no permite obtener valores absolutos de β aunque si se pueden obtener valores relativos a una referencia.

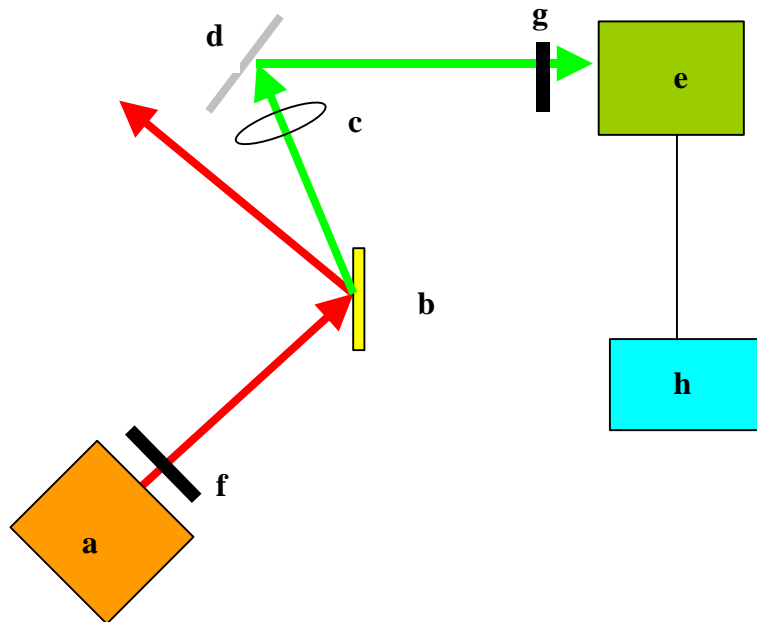


Figura 27: Disposición usada para la determinación de la eficacia relativa de GSA en las muestras sólidas. a: láser de Nd-YAG operando a 1064 nm; b: celda para muestras; c: lente focalizadora; d: espejo; e: monocromador y fotomultiplicador; h: osciloscopio; f,g: filtros de luz.

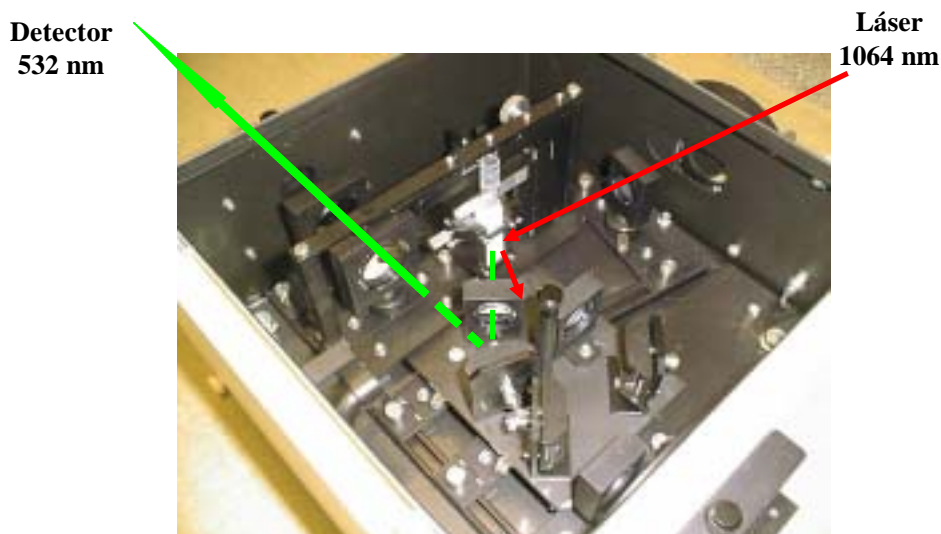


Figura 28: Dispositivo para medir GSA de sólidos

El primer candidato a ser analizado fue el polvo cristalino de MG. En él, las moléculas están orientadas porque se ordenan en cristales pequeños. La luz incidente a 1064 nm penetra algunas capas y el segundo armónico puede ser reabsorbido en el momento que abandona las moléculas. La intensidad del segundo armónico a 532 nm que llega finalmente al detector es recogida en la primera columna de la Tabla 12 y el valor se normaliza a 100 para MG. Se repite el experimento manteniendo todos los parámetros constantes a excepción del cambio de MG por t H **33** que es el que tiene una ϵ_{532} menor. Ahora la intensidad del segundo armónico crece enormemente desde 100 (para MG) hasta 1947. Parece que el efecto reabsorción es operativo para el MG pero muy bajo para t H **33** por tener una ϵ_{532} muy pequeña. Ahora la eficiencia crece hasta el 441%.

Tabla 12: Eficiencia para GSA del verde de malaquita y su homólogo t H en estado sólido. Se ha tomado el valor del MG como 100.

catión	lectura normalizada al MG (mV)	ϵ_{532}	Ef respecto MG (%)
MG	100	10231.4	100
t H	1947	797.4	441

En resumen, el t H **33** parece ser un candidato excelente para mejorar el comportamiento del MG en los procesos no lineales cuando entre en juego la reabsorción de luz.

El t H es el único derivado sólido estudiado porque no disponíamos de cantidades suficientes del resto de homólogos que habíamos estudiado en *film*.

II 3.2 GSA DE *p*-NITROANILINA INCORPORADA EN DIFERENTES ZEOLITAS Y EN FILM ORIENTADO

Una vez que el dispositivo estaba puesto a punto decidimos explorar otros sólidos distintos y comprobar la utilidad de este tipo de medidas, aunque no proporcionasen valores absolutos de β . La primera serie abordada fue la de varias zeolitas conteniendo *p*-nitroanilina. Este compuesto tiene un grupo electrodonor y otro electroceptor unidos simultáneamente al anillo aromático en posición *para*. Esta situación le permite tener una transferencia de carga que lo convierte en un modelo de compuesto generador de segundo armónico. Su β es de 34.5×10^{-30} e.s.u.⁷³ Por otro lado los canales de las zeolitas pueden ayudar a una alineación regular en moléculas alojadas en ellos, lo cual es otro requisito importante para la generación de segundo armónico. Por todo ello decidimos incluir *p*-nitroanilina en zeolitas cuyos canales tenían distinta direccionalidad y a continuación comprobar dos cosas: i) tratar de detectar el segundo armónico con nuestro dispositivo y ii) comprobar si la intensidad de este segundo armónico dependía del tipo de zeolita, es decir, del tipo de direccionalidad.

II 3.2.1 Preparación de la *p*-nitroanilina incorporada en zeolitas y film orientado

La *p*-nitroanilina fue introducida en una zeolita tridireccional de poro grande (NaY), en una bidireccional de poro medio (ZSM-5) y en una monodireccional de poro grande (Mordenita). La incorporación de *p*-nitroanilina se llevó a cabo mediante la agitación de una suspensión de la zeolita correspondiente en una disolución de *p*-nitroanilina **1** en CH₂Cl₂ durante 12 horas a 40 °C. Previamente, la zeolita había sido deshidratada a alta temperatura (500 °C).

También estudiamos un *film* orientado de silicalita soportado sobre una placa de cuarzo. El film orientado fue sintetizado en el grupo del Prof. Hermenegildo García del Instituto de Tecnología Química (ITQ) de Valencia siguiendo el procedimiento descrito

en la bibliografía que consiste en sintetizar los cristales de silicalita en un autoclave con una placa de cuarzo presente.^{6,7} El resultado es la formación de un film orientado de silicalita depositado sobre la placa de cuarzo. Mediante la técnica cristalográfica de rayos X de polvo, se pudo observar, usando silicalita pura como referencia, que tenía los canales orientados perpendicularmente a la superficie del cuarzo (Figura 29). En el caso de los *films* de silicalita, la adsorción de *p*-nitroanilina se llevó a cabo mediante la inmersión de la placa, previamente deshidratada, en una disolución de *p*-nitroanilina en CH₂Cl₂ agitada magnéticamente durante 12 horas a 40 °C en un recipiente con refrigeración. Después de la incorporación, al igual que en el caso de las zeolitas, la placa fue sometida a una extracción sólido líquido utilizando un Soxhlet para eliminar la *p*-nitroanilina de la superficie.

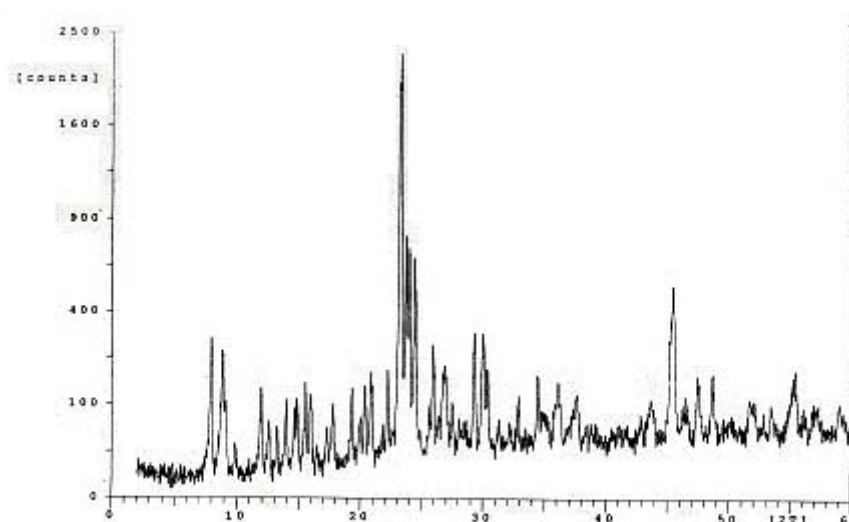


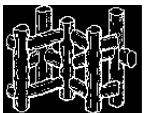


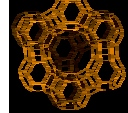
Figura 29: Rx del *film* de silicalita sobre cuarzo.

La carga de *p*-nitroanilina fue determinada en todos los casos por análisis de combustión química (C,N) y osciló en el rango comprendido entre 1.4 y 3.0 % en peso. En la Tabla 13 se presentan las características estructurales de los sólidos utilizados así como la carga de *p*-nitroanilina de cada uno de ellos.

Tabla 13: Características estructurales y carga de *p*-nitroanilina de las muestras de zeolita.

⁶ Yan, Y.; Chaudhuri, S. R.; Sarkar, A. *Chem. Mater.* (1996), 473.

⁷ Schoeman, B. J.; Erdem-Senatalar, A.; Hedlun, J.; Sterte, J. *Zeolites* (1997), 19, 21.

Muestra	%C	Tamaño de partícula (μm)	Volumen de poro (cc/g)	Características estructurales	Estructura
<i>film</i> ZSM-5	2.66	1-3	0.11	Film orientado	
Mor	3.00	1-3 ^a	0.155	monodireccional	
MFI	3.00	1-3	0.114	bidireccional	
NaY	1.44	0.2-1	0.303	tridireccional	

^a mordenita de poro grande

II 3.2.2 Resultados de la *p*-nitroanilina incorporada en zeolitas y *film* orientado

Las eficiencias de los nuevos derivados se determinaron en estado sólido utilizando un *film* de *p*-nitroanilina como referencia. En el dispositivo adaptado por nosotros se colocaba una cubeta con polvo de una de las zeolitas. Se hacía llegar un pulso de laser de 1064 nm (ver Figuras 27 y 28) y se leía en el detector la intensidad de la luz generada de 532 nm (segundo armónico). Esta intensidad era I . A continuación la cubeta se sustituía por una placa de cuarzo en cuya superficie había un *film* de *p*-nitroanilina y se le hacía llegar el pulso del láser manteniendo la energía (30 mJ) y la geometría. En este caso el detector nos daba una intensidad de luz a 532 nm que denominábamos I_0 y que usábamos como referencia. Calculábamos el cociente I/I_0 y repetíamos el experimento con otro derivado. Todos los cocientes I/I_0 se recogen en la Figura 30, en la que el *film* de *p*-nitroanilina tiene, obviamente, el valor de 1.0.

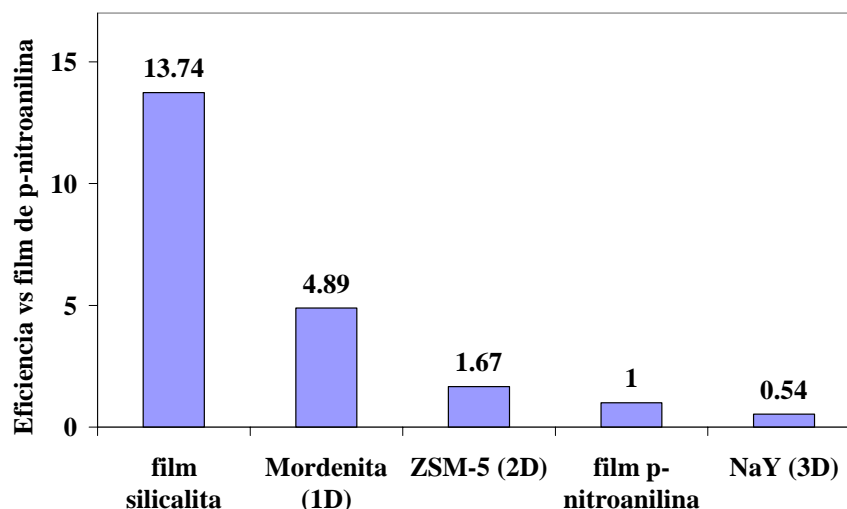


Figura 30: Eficiencia específica de GSA respecto a un *film* de *p*-nitroanilina de una serie de zeolitas o *film* orientado de éstas, que contienen *p*-nitroanilina.

II 3.2.3 Discusión de la GSA de la *p*-nitroanilina incorporada los diferentes materiales ensayados

Los datos recogidos en la Figura 30 indican que la eficiencia depende del tipo de zeolita y que es mayor al disminuir la direccionalidad. La eficiencia menor (0.54) corresponde a la *p*-nitroanilina ocluida en NaY que tiene sus canales orientados en las tres direcciones del espacio. Ello sería equivalente a un cierto desorden en las moléculas lo cual, como hemos explicado en la introducción, hace disminuir la eficiencia de formación de segundo armónico. La modernita tiene sus canales orientados en una sola dirección lo que induce un mayor orden en las moléculas contenidas en ellos y la eficiencia crece hasta 4.89. La zeolita ZSM-5 es bidireccional: está formada por dos sistemas de canales perpendiculares (rectos $5.1 \times 5.5 \text{ \AA}$ y en zigzag $5.3 \times 5.6 \text{ \AA}$, ver tabla 13) y corresponde a una situación intermedia entre las dos anteriores. Por ello la eficiencia es 1.67, un poco mayor que la de la propia *p*-nitroanilina en forma de *film* (1.0). Finalmente, el mejor comportamiento corresponde al sustrato ocluido en un *film* de silicalita. En este caso los canales son bidireccionales como los de la ZSM-5 pero los cristales están ordenados, orientados y son continuos sin interrupción. La consecuencia es que la eficiencia relativa crece hasta 13.74.

De estos experimentos podemos deducir que es posible estudiar zeolitas funcionalizadas cristalinas en forma de polvo y que la disposición de sus canales influye

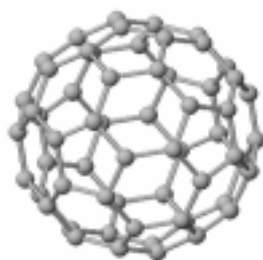
en la eficiencia del segundo armónico generado por el sustrato contenido en ellos. Finalmente, hay que señalar que la mordenita (monodireccional) y el *film* de silicalita son los más eficientes, siendo este último caso un posible excelente material para ser aplicado en GSA.

II 3.3 GSA DEL C₆₀ INCORPORADO EN ZEOLITAS CON CATIONES DE METALES ALKALINOS Y SILICA MESOPOROSA MCM-41

El siguiente sustrato estudiado fue C₆₀ ocluido en diferentes zeolitas.

II 3.3.1 Preparación del C₆₀ incorporado en zeolitas y MCM-41

Las muestras fueron preparadas por el equipo del Prof. Hermenegildo García en el ITQ de Valencia y consistieron en C₆₀ ocluido en zeolitas H-Beta, NaY, KY, CsY así como en sílice mesoporosa MCM-41. En el último caso, el diámetro grande del poro de la MCM-41 (32 Å) con respecto al tamaño molecular del C₆₀ (diámetro cristalográfico de 7.6 Å approx.)^{8,9,10} hace que la adsorción sea mucho más fácil que en el caso de la zeolita microporosa Y (7.4 Å de tamaño de poro) o la zeolita β (7.2 Å aproximadamente).¹¹



39

Figura 31: C₆₀.

⁸ Sastre, G.; Cano, M. L.; Corma, A.; Garcia, H.; Nicolopoulos, S.; Gonzalez-Calbet, J. M.; Vallet-Regi, M. *J. Phys. Chem. B* (1997), 101, 10184-10190.

⁹ Liu, S.; Lu, Y. J.; Kappes, M. M.; Ibers, J. A. *Science* (1991), 254, 408-10.

¹⁰ Galletero, M. S.; Garcia, H.; Bourdelande, J. L. *Chem. Phys. Lett.* (2003), 370, 829-833.

¹¹ Meier, W. M.; Olson, D. H.; Baerlocher, C. *Zeolites* (1996), 17, 1-229.

Debido a esta facilidad en la preparación,^{12,13,14,15} se usaron muestras de C₆₀ incorporado en MCM-41 para explorar la influencia de la carga del huésped sobre la eficiencia relativa de GSA. En ellas, se puede controlar fácilmente la carga de C₆₀ variando la relación de peso C₆₀/MCM-41 durante el proceso de adsorción puesto que todo el C₆₀ se adsorbe en la MCM-41 cuando la carga es menor a 50 mg × g⁻¹. En las otras zeolitas microporosas, la incorporación de C₆₀ dentro de los poros es muy problemática y menos fácil de controlar debido a que el tamaño de los poros es menor que el diámetro del C₆₀. Esta dificultad se puede superar con un tratamiento térmico prolongado a altas temperaturas en celdas con atmósfera inerte.^{8,10,16,17,18} La adsorción a altas temperaturas favorece el movimiento vibracional de la red de zeolita y así se aumenta el tamaño de poro hasta que supere el tamaño cristalográfico del C₆₀. De la misma manera, las altas temperaturas incrementan la energía cinética para la difusión de moléculas favoreciendo su penetración dentro de los poros. Los cálculos teóricos confirmados por la caracterización experimental han demostrado que la inclusión de C₆₀ en las cavidades de zeolitas tridireccionales de tamaño de poro menor que 8 Å es posible a altas temperaturas.⁸

Para nuestro estudio, hemos incluido C₆₀ en una serie de zeolitas Y intercambiadas con iones metálicos alcalinos. La naturaleza del ión metálico alcalino debería influir en la densidad electrónica del C₆₀ adsorbido mediante la formación del complejo de transferencia de carga entre la red de la zeolita y el C₆₀, ya que los oxígenos de la red actúan como electrodonadores (básicos) y el C₆₀ incorporado como electroaceptor (es conocido como el C₆₀ es capaz de aceptar hasta 6 electrones). En este sentido está muy bien establecido que la densidad electrónica de los oxígenos del esqueleto de la zeolita, y por consiguiente la habilidad de la zeolita como electrodonadora, se incrementa con la serie Na⁺ < K⁺ < Cs⁺.^{19,20,21,22,23} Del mismo modo, también ha sido

¹² Rachdi, F.; Hajji, L.; Goze, C.; Jones, D. J.; Mairles-Torres, P.; Roziere, J. *Solid State Commun.* (1996), 100, 237-240.

¹³ Gu, G.; Ding, W.; Du, Y.; Huang, H.; Yang, S. *Appl. Phys. Lett.* (1997), 70, 2619-2621.

¹⁴ Lee, C.-H.; Lin, T.-S.; Lin, H.-P.; Zhao, Q.; Liu, S.-B.; Mou, C.-Y. *Microp. Mesop. Mater.* (2003), 57, 199-209.

¹⁵ Govindaraj, A.; Nath, M.; Eswaramoorthy, M. *Chem. Phys. Lett.* (2000), 317, 35-39.

¹⁶ Kwon, O. H.; Yoo, H.; Jang, D. J. *Eur. Phys. J. D* (2002), 18, 69-75.

¹⁷ Kwon, O.-H. *J. Phys. Chem. B* (2001), 105, 4195-4199.

¹⁸ Jeon, I. C.; Hong, S. B. *Bull. Kor. Chem. Soc.* (1993), 14, 305-7

¹⁹ Barthomeuf, D. *Microp. Mesop. Mater.* (2003), 66, 1-14.

previamente demostrada la influencia del ión metálico alcalino modulando la fuerza de los complejos de transferencia de carga entre el esqueleto de la zeolita y huéspedes orgánicos.^{21,23,24} La Tabla 14 muestra la lista de materiales preparados, el contenido de C₆₀ y otros valores de porosidad y estructura relevantes.

Tabla 14: Lista de las muestras estudiadas en el presente trabajo con todas sus propiedades.

Muestra C ₆₀ @CsY	Anfitrión	Tamaño de partícula (µm)	Diámetro de poro (Å)	Área superficial (m ² ×g ⁻¹)	Contenido C ₆₀ (% C)
C ₆₀ @MCM-41 C ₆₀ @Beta	MCM-41 β	0.0-0.3	Ventana: 7.2 Canales: 32 Cavidades elípticas: 11×7.2	836	0.61
					0.83
					2.43
C ₆₀ @NaY	Y	1	Ventana : 7.4 Cavidades esféricas: 12.5 <small>diámetro</small>	654	1.30
C ₆₀ @KY					0.12

²⁰ Hashimoto, S. *Tetrahedron* (2000), 56, 6957-6963.

²¹ Barthoomeuf, D. *Catal. Rev.* (1996), 38, 521-612.

²² Huang, M.; Kaliaguine, S.; Auroux, A. *Stud. Surf. Sci. Catal.* (1995), 97, 311-18

²³ Alvaro, M.; García, H.; García, S.; Márquez, F.; Scaiano, J. C. *J. Phys. Chem.* (1997), 101, 3043-3051.

²⁴ Park, Y. S.; Um, S. Y.; Yoon, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* (1999), 121, 3193-3200.

II 3.3.2 GSA del C₆₀ incorporado en zeolitas y MCM-41

Nuevamente la eficiencia de estas muestras se determinó en relación a la eficiencia de un *film* de *p*-nitroanilina. Las zeolitas sin funcionalizar daban valores despreciables de generación de segundo armónico.

Dado que el contenido en C₆₀ era diferente en cada muestra los datos se normalizaron para una carga de C₆₀ correspondiente al 1 % en C.

Como era de esperar, la eficiencia relativa para GSA en una serie de C₆₀ incorporado en MCM-41 estaba influenciada por la carga de C₆₀. Se observó que la carga óptima para tener el máximo de señal estaba alrededor del 1 %, ya que cargas mayores o menores conducían a una disminución de la señal de GSA. La carencia de una relación lineal entre la actividad en GSA y la carga de C₆₀ indica la incidencia de fenómenos de reabsorción y saturación. Los valores de eficiencia como generadores de segundo armónico se exponen en la Tabla 15.

Tabla 15: Resultados de la eficiencia relativa en GSA de muestras de C₆₀@MCM-41 con distinta carga de C₆₀ medidas después de 1 ó 90 pulsos de láser.

C ₆₀ @MCM-41 (% C)	Eficiencia normalizada al 1% de C en el primer pulso vs <i>film</i> de <i>p</i> -nitroanilina	Eficiencia normalizada al 1% de C después de 90 pulsos vs <i>film</i> de <i>p</i> -nitroanilina
0.61	3.8	75.8
0.87	4.0	91.8
2.43	2.6	38.5

Además de la carga de C₆₀, la GSA también depende de la estructura del soporte. El hecho de cambiar de MCM-41 mesoporosa a zeolitas microporosas produce un incremento significativo en la eficiencia cuando se comparan los valores específicos (Tablas 15 y 16), es decir la eficiencia por gramo de C₆₀ incorporado. Esto puede reflejar el aislamiento experimentado por el C₆₀ dentro de las cajas de zeolitas así como las interacciones específicas entre el huésped – anfitrión derivadas de un mayor contacto entre el C₆₀ y la red de la zeolita. Así, la estructura de canal de la MCM-41 no produce

aislamiento de las moléculas de C_{60} y el contacto entre moléculas de C_{60} adsorbidas puede ser posible, cosa que no ocurría en las zeolitas.

Tabla 16: Medidas de la eficiencia relativa de GSA para las zeolitas que contienen C_{60} en función del número de pulsos de láser a la que la superficie fue expuesta.

Nº de pulsos de láser	Eficiencia normalizada al 1% de C de $C_{60}@H\beta$ vs <i>film</i> de <i>p</i>-nitroanilina	Eficiencia normalizada al 1% de C de $C_{60}@NaY$ vs <i>film</i> de <i>p</i>-nitroanilina	Eficiencia normalizada al 1% de C de $C_{60}@KY$ vs <i>film</i> de <i>p</i>-nitroanilina	Eficiencia normalizada al 1% de C de $C_{60}@CsY$ vs <i>film</i> de <i>p</i>-nitroanilina
1	6.2	3.7	220.5	260.9
10	7.0	17.2	314.0	267.4
90	17.3	81.29	435.3	419.2

Es muy informativa la tendencia observada para la eficiencia de GSA en función de la naturaleza del ión metálico alcalino. A partir de los valores de las eficiencias relativas expuestas en la Tabla 16, podemos observar que cuanto más básica es la red de la zeolita, la eficiencia de GSA aumenta. Como ya se había comentado, es conocido que la basicidad de la estructura y la densidad electrónica de los oxígenos se incrementa con el radio de los iones metálicos alcalinos.^{19, 25} Probablemente, esta mayor densidad electrónica de los oxígenos de la zeolita favorecerá su interacción con el C_{60} con la consiguiente formación de un complejo de transferencia de carga entre la zeolita y el C_{60} . Ya hemos comentado que el metal modula el carácter electrodonor de la red de zeolita. También está documentado el comportamiento del C_{60} como electroaceptor

²⁵ Barthomeuf, D.; Coudurier, G.; Védrine, J. C. *Mater. Chem. Phys.* (1988), 18, 553-75.

frente a electrodonores.^{26,27,28,29} A la vista de los resultados, pensamos que es este complejo de transferencia de carga, establecido entre los esqueletos básicos electrónicamente ricos de zeolita y los huéspedes adsorbidos de C₆₀, el responsable del aumento en la eficiencia de GSA. En la Tabla 16 se observa claramente que la actividad intrínseca del C₆₀ puede ser modulada por interacciones con el soporte de aluminosilicato de una manera sistemática y fiable.

II 3.3.2.1 Crecimiento de la señal de GSA en función de los pulsos de láser recibidos

Como se puede deducir de las Tablas 15 y 16, un fenómeno que se manifiesta en todas las muestras es un remarcable incremento en la eficiencia de GSA en función del número de pulsos de láser a los que fueron expuestas. Este crecimiento no es ilimitado ya que se llega a un punto donde la señal de GSA se mantiene constante. Dos ejemplos extremos para ilustrar lo anteriormente comentado se recogen en la Figura 32. En ella se presenta la variación de la eficiencia relativa de GSA en función del número de pulsos de láser a 1064 nm a los que estuvieron expuestas muestras de C₆₀@MCM-41 y C₆₀@NaY. El perfil de aumento de eficiencia en GSA del derivado C₆₀@MCM-41 sigue un único crecimiento exponencial (ver Figura 32) sugiriendo que el efecto está relacionado con la población de C₆₀ inalterado. Por otro lado, el perfil de crecimiento para el C₆₀ cuando es un huésped en zeolitas microporosas (ver perfil para C₆₀@NaY en Figura 32) exhibe una curva sigmoide que podría estar relacionada con procesos de inducción o pre-activación.

²⁶ Catalan, J.; Saiz, J. L.; Laynez, J. L.; Jagerovic, N.; Elguero, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1995), 34, 105-7

²⁷ Ivannikov, A. V.; Gun'kin, I. F. *Rus. J. General Chem.* (2003), 73, 627-629.

²⁸ Konarev, D. V.; Shul'ga, Y. M.; Roshchupkina, O. S.; Lyubovskaya, R. N. *J. Phys. Chem. Solids* (1997), 58, 1869-1872.

²⁹ Llacay, J.; Tarres, J.; Rovira, C.; Veciana, J.; Mas, M.; Molins, E. *J. Phys. Chem. Solids* (1997), 58, 1675-1678.

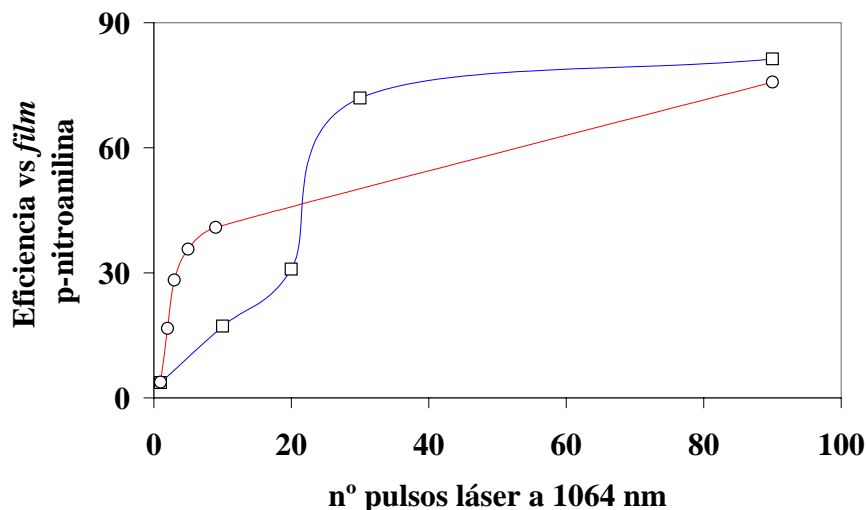


Figura 32: Diagrama de la variación de la eficiencia relativa de GSA para $C_{60}@MCM-41$ (rojo) cargado con un 0.87 % de C_{60} y $C_{60}@NaY$ (azul) en función del número de pulsos a los que las muestras sólidas fueron expuestas. La eficiencia está normalizada al 1 % de C.

II 3.3.2.1.1 Efecto de la irradiación con luz continua de 532 nm

Se ha de remarcar que en muchos casos se observó un aumento de dos órdenes de magnitud en el valor de la eficiencia relativa de GSA. Para intentar comprender mejor este fenómeno, sometimos algunas muestras a una irradiación continua con luz visible, de λ comprendida entre 520 y 590 nm, durante un cierto tiempo y comparamos la eficiencia entre muestras frescas e irradiadas en función del tiempo al que fueron expuestas a la luz. Las zeolitas que contenían C_{60} que habían sido previamente irradiadas siempre exhibían una mayor eficiencia para GSA que aquellas que habían permanecido almacenadas en la oscuridad (Figuras 33 y 34), lo que indicaba que las especies responsables del aumento de la señal de segundo armónico eran especies generadas fotoquímicamente. Experimentos de control realizados con zeolitas sin cargar mostraron, al igual que en los otros casos, una respuesta muy débil que incluso disminuía a valores insignificantes con el aumento en el número de pulsos del láser. Cuando la muestra irradiada, independientemente de si la irradiación había procedido de destellos de láser o de una lámpara de irradiación continua, se dejó en la oscuridad por un periodo de tiempo largo, se observó una disminución lenta, gradual y continua de la eficacia de GSA que duraba días (Figuras 35 y 36) llegando a obtenerse valores muy cercanos a la actividad presentada por las muestras frescas.

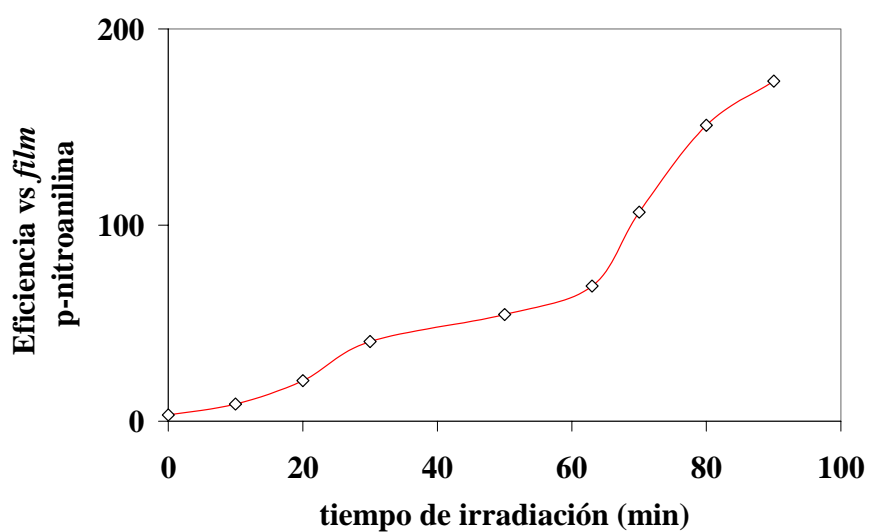


Figura 33: Diagrama de la eficiencia en GSA de la muestra $C_{60}@MCM-41$ (cargada $0.87 \text{ gr} \times \text{gr}^{-1}$) en función del tiempo de irradiación. La irradiación se llevó a cabo con una lámpara de arco de Xenon y la luz fue filtrada con filtros (Andover 520-FD22-50S y 590FD24-50S) que solo dejaban pasar la luz en un rango comprendido entre 520 y 590 nm. La eficiencia está normalizada al 1 % de C.

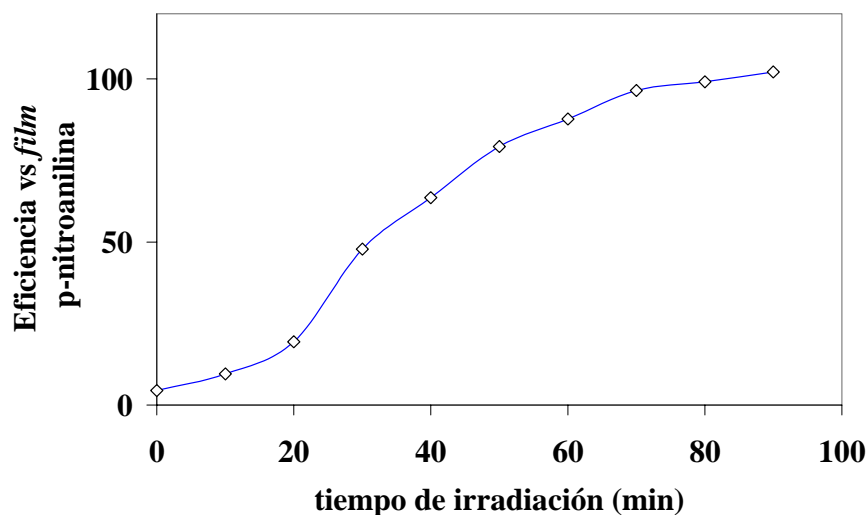


Figura 34: Diagrama de la eficiencia en GSA de la muestra $C_{60}@NaY$ en función del tiempo de irradiación con la lámpara. La irradiación se llevó a cabo con una lámpara de arco de Xenon y la luz fue filtrada con filtros (Andover 520-FD22-50S y 590FD24-50S) que solo dejaban pasar la luz en un rango comprendido entre 520 y 590 nm. La eficiencia está normalizada al 1 % de C.

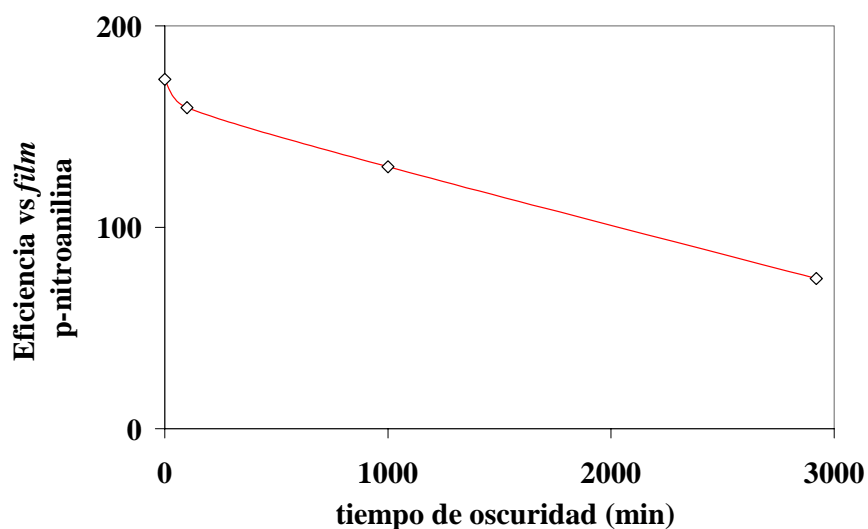


Figura 35: Diagrama de la disminución de la eficiencia en GSA de la muestra de $C_{60}@MCM-41$ (cargada 0.87 C %) irradiada con lámpara en función del tiempo de oscuridad transcurrido después de la irradiación. La eficiencia está normalizada al 1 % de C.

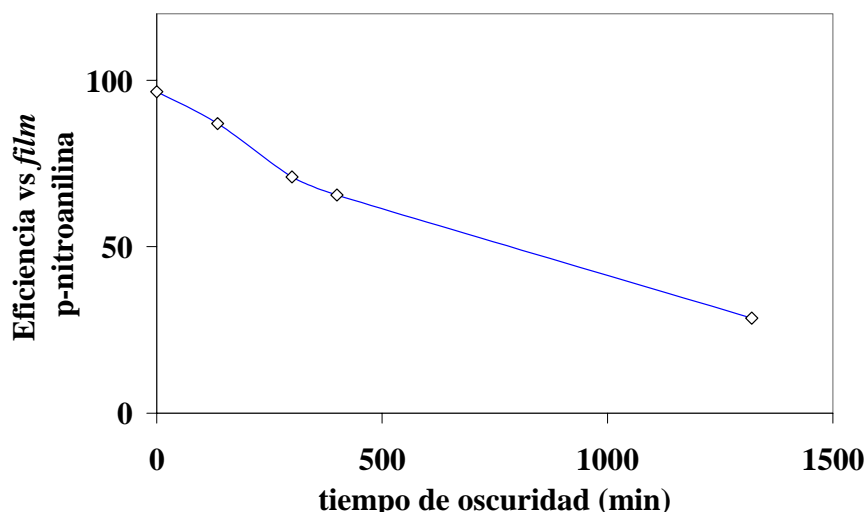


Figura 36: Diagrama de la disminución de la eficiencia en GSA de la muestra de $C_{60}@NaY$ irradiada con lámpara en función del tiempo de oscuridad transcurrido después de la irradiación. La eficiencia está normalizada al 1 % de C.

Estos aumentos en la actividad como GSA se pueden racionalizar asumiendo que durante los experimentos de GSA tiene lugar una reabsorción de la radiación a 532 nm generada por parte del C_{60} formándose un estado excitado triplete del C_{60} . Este nuevo estado del C_{60} podría formar un producto fotoquímico inestable que tenga una mayor eficiencia para GSA que el C_{60} . Para recoger información sobre la naturaleza de este producto se llevaron a cabo estudios de EPR. La espectroscopía de EPR revela la presencia del radical catión del C_{60} en todas las muestras de silicato poroso que contienen C_{60} dado que se observa una señal con $g = 2.0022$ comparable con el valor de $g = 2.0027 \pm 0.0002$ divulgados en la literatura para el $C_{60}^{\bullet+}$ incorporado en zeolita FeY.^{30,31,32,33,34} Este valor de g es significativamente diferente al valor de g para el $C_{60}^{\bullet-}$ que aparece a $g = 2.0000$ ³⁰ y, por lo tanto, el radical anión que es la especie transitoria más frecuente observada en disolución puede ser firmemente descartado en nuestro caso. Se ha de tener en cuenta que aunque el EPR detecta $C_{60}^{\bullet+}$, tiene que ser una especie de menor importancia puesto que la espectroscopia UV-Vis de reflectancia

³⁰ Kukolich, S. G.; Huffman, D. R. *Chem. Phys. Lett.* (1991), 182, 263-5

³¹ Yang, C. C.; Hwang, K. C. *J. Am. Chem. Soc.* (1996), 118, 4693-8.

³² Stankowski, J.; Martinek, J.; Koper, A.; Kempinski, W. *Mol. Phys. Reports* (1994), 5, 33-9.

³³ Fukuzumi, S.; Suenobu, T.; Urano, T.; Tanaka, K. *Chem. Lett.* (1997), 875-876

³⁴ Keizer, P. N.; Morton, J. R.; Preston, K. F.; Sugden, A. K. *J. Phys. Chem.* (1991), 95, 7117-18.

difusa no detecta su presencia y únicamente pueden ser observadas moléculas de C_{60} por espectroscopia convencional. En este sentido el hecho de que el EPR detecte cationes radicales orgánicos es debido a la extrema sensibilidad del instrumento. Después de irradiar las muestras, la señal de $C_{60}^{\bullet+}$ se debilita y aparece una nueva banda ensanchada de poca intensidad.

II 3.3.2.1.2 Fotoproductos responsables del crecimiento de la eficiencia de GSA

Las evidencias recogidas hasta ahora son: baja población de $C_{60}^{\bullet+}$, tiempo de vida de la disminución de la señal en reposo bastante largo y origen fotoquímico del efecto. Todas ellas apuntan a la formación de intermedios fotoquímicos inestables. Existen precedentes sobre la formación de aductos o dímeros inducidos fotoquímicamente.^{35,36,37} Es posible que nuestros intermedios inestables sean productos de este tipo. El periodo de inducción observado en el perfil del incremento de eficiencia para GSA con la irradiación parece indicar la formación de un intermedio o/y la relocalización del C_{60} previamente al efecto de crecimiento.

Intentamos caracterizar estas especies aunque sin éxito. Esto se debe principalmente a que por un lado la carga de C_{60} es pequeña y por otro se trata de una especie transitoria. Una disgregación convencional de los aluminosilicatos con HF condujo a la recuperación de C_{60} inalterado.

Sin embargo, teniendo como objetivo recoger información complementaria sobre la naturaleza del fotoproducto, se realizaron algunos experimentos adicionales. Consistieron en purgar con Ar (1 hora) los sólidos que contenían C_{60} y ver si aumentaba la señal de GSA con el número de pulsos del láser. Los resultados fueron idénticos a los obtenidos en presencia de aire. Es conocido que el O_2 se elimina con dificultad de las zeolitas debido a la presencia de H_2O ⁹⁶ y posiblemente la purga con gas Ar sólo haya disminuido su concentración, pero esta disminución debía de haber sido suficiente para provocar un cambio en la eficiencia en el caso de que el intermedio transitorio fuese una especie resultante de la interacción con el O_2 ocluido. El hecho de observar el mismo

³⁵ Akselrod, L.; Byrne, H. J.; Thomsen, C.; Roth, S. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. A* (1994), 256, 833-8

³⁶ Akselrod, L.; Byrne, H. J.; Thomsen, C.; Roth, S. *Chem. Phys. Lett.* (1993), 215, 131-6.

³⁷ Tsyboulski, D.; Heymann, D.; Bachilo, S. M.; Alemany, L. B.; Weisman, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* (2004), 126, 7350-7358.

comportamiento bajo atmósfera de Ar que de aire sugiere la carencia del O₂ en la participación del fenómeno.

Vale la pena comentar, sin embargo, que en un trabajo reciente de Tsyboulski y colaboradores se observa la formación de fotodímeros inestables de C₆₀O con altos rendimientos, que revierten al correspondiente monomero.³⁷

Por otra parte, la formación de dímeros y oligómeros no se puede llevar a cabo dentro de las cavidades de las zeolitas debido a las limitaciones espaciales. Así, en el caso de que los fotoaductos fuesen los responsables del crecimiento de GSA, solo se podrían formar en la superficie más externa de las partículas, en sitios con defectos o a través de las ventanas de la cavidad. Por lo tanto únicamente una pequeña población de C₆₀ podría participar en el proceso.

Ya se ha comentado que los fullerenos pueden formar complejos de transferencia de carga con los oxígenos de las paredes básicas de las zeolitas. Es posible que sea un complejo de este tipo el que se vea involucrado en la formación del intermedio inestable, aunque no estamos en condiciones de proporcionar datos más concretos sobre su naturaleza. El fullereno también puede formar complejos de transferencia de carga y en algunos casos los grupos dadores son anillos aromáticos de cadenas poliméricas^{38,39,40,41} Estos complejos podrían inducir un aumento en la generación de segundo armónico parecido al propuesto para los fullerenos ocluidos en zeolitas. Con la idea de confirmar la intervención de estos complejos hemos preparado y estudiado dos derivados poliméricos de C₆₀: uno de ellos tiene anillos aromáticos (poliestireno) y el otro carece de tales anillos aromáticos (Sephadex).

II 3.3.3 GSA de C₆₀ anclado en poliestireno

A continuación se describe el comportamiento del C₆₀ anclado a un soporte sólido radicalmente distinto de las zeolitas. Se trata de poliestireno reticulado con

³⁸ Yoshino, K.; Tada, K.; Fujii, A.; Hosoda, K.; Kawabe, S. I.; Kajii, H.; Hirohata, M.; Hidayat, R.; Araki, H.; Zakhidov, A. A.; Sugimoto, R. I.; Iyoda, M.; Ishikawa, M.; Masuda, T. *Fullerene Sci. Technol* (1997), 5(7), 1359-1386.

³⁹ Gutierrez-Nava, M.; Accorsi, G.; Masson, P.; Armaroli, N.; Nierengarten, J. F. *Chem. Eur. J* (2004), 10(20), 5076-5086.

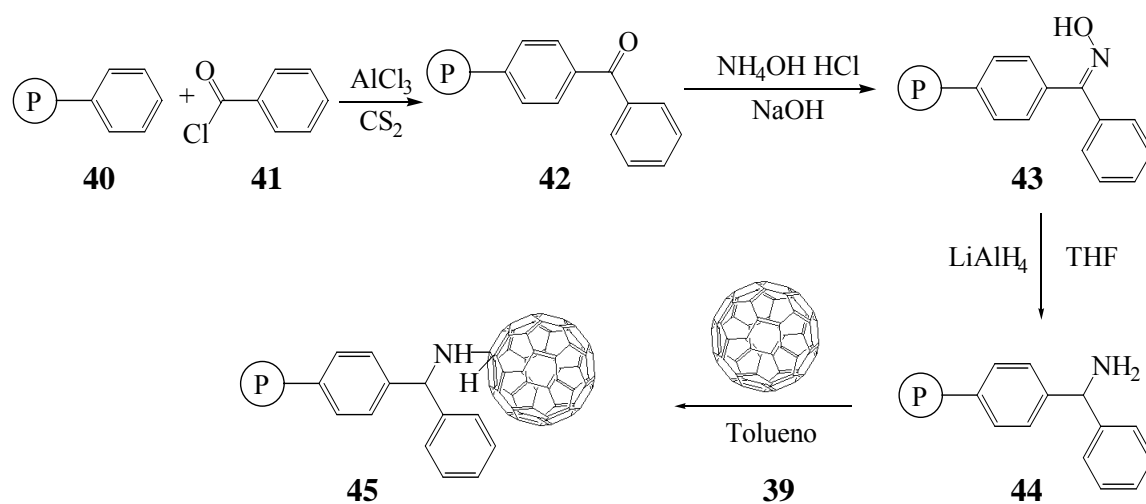
⁴⁰ Bhattacharya, S.; Banerjee, S.; Banerjee, M. *Spectrochim. Acta, Part A* (2005), 61(9), 2065-2071.

⁴¹ Alam, M. M.; Sato, M.; Watanabe, A.; Akasaka, T.; Ito, J. *Phys. Chem. A* (1998), 102(38), 7447-7451.

divinilbenceno (DVB). Hemos explorado su comportamiento como generador de segundo armónico y la dependencia de su eficiencia respecto de la luz recibida.

II 3.3.3.1 Preparación del C₆₀ incorporado a poliestireno

El anclaje de C₆₀ a poliestireno se realizó siguiendo la estrategia utilizada por el Dr. Rafael González en su tesis doctoral (Esquema 21).^{42,43,44, 45}



Esquema 21

El polímero de partida es un polímero cruzado al 2% con divinilbenceno (DVB). Este grado de reticulación hace que el polímero sea insoluble en cualquier disolvente. Una benzoilación con cloruro de benzoilo en disulfuro de carbono conduce a una benzofenona polimérica **42**. Variando la cantidad de cloruro ácido se obtuvieron dos cargas diferentes de benzofenona. En un caso, 10 de cada 100 fenilos resultaron benzoilados y el polímero resultante se denominó poliestireno benzoilado al 10 %. El otro caso permitió obtener poliestireno benzoilado al 1 %. El nuevo grupo carbonilo fue convertido en amina **44** por reacción con clorhidrato de hidroxilamina seguido de

⁴² Gonzalez, R. *Tesis Doctoral* U.A.B. (2000)

⁴³ Bourdelande, J. L.; Font, J.; Sanchez-Ferrando, F. *Can. J. Chem.* (1983), 61(5), 1007-16.

⁴⁴ Pietta, P. G.; Cavallo, P. F.; Takahashi, K.; Marshall, G. R. *J. Org. Chem.* (1974), 39(1), 44-48.

⁴⁵ Seshadri, R.; Govindaraj, A.; Nagarajan, R.; Pradeep, T.; Rao, C. N. R. *Tet. Lett.* (1992), 33(15), 2069-70.

reducción con hidruro de aluminio y litio de la oxima correspondiente, **43**. De acuerdo con los análisis elementales de N, las dos aminas poliméricas tenían una funcionalización de < 1 % y del 7 % respectivamente. El anclaje de fulereno se llevó a cabo utilizando una reacción conocida entre las aminas y el fulereno que consiste en la adición de un enlace N-H a uno de los dobles enlaces del C₆₀.⁴⁵ Para ello el polímero **44** se suspendió y agitó en tolueno que tenía C₆₀ disuelto. Hay que señalar que el tolueno hincha el polímero y permite que el fulereno se aproxime a una mayor superficie del mismo.

La cantidad de C₆₀ incorporada se determinó valorando el fulereno residual que continuaba en disolución una vez finalizada la reacción.⁴⁶ A tal efecto, el polímero se filtró y lavó exhaustivamente hasta no observar desprendimiento de C₆₀ ocluido y fueron todos estos disolventes, el del filtrado y el de lavado, los que se usaron para determinar la cantidad de C₆₀ adsorbida en los polímeros. Esta cantidad fue determinada mediante la diferencia de absorbancia en el UV-Vis a $\lambda = 474$ nm, característica del C₆₀, entre la mezcla de filtrados final y la disolución inicial. Esto se debe a que los polímeros no pueden contener más C₆₀ del que falta en la mezcla de disolventes final y por esta razón se considera definitiva la cantidad determinada por UV-Vis.

A partir de los resultados expuestos en la Tabla 17_a, podemos constatar que el grado de incorporación de C₆₀ es muy pequeño. Esto lo interpretamos por la dificultad de difusión del C₆₀ debido a su gran tamaño, que hace que tan solo reaccione con los NH₂ más exteriores de las perlas de poliestireno.⁴⁷ Este resultado es coherente con los valores publicados para el anclaje de cromóforos en el mismo soporte, según los cuales solo un 1 % de los fenilos son fácilmente accesibles en la superficie de la perla polimérica.⁴⁸

Tabla 17_a: Condiciones de reacción para la obtención de los diversos polímeros y carga de C₆₀.

Polímero	Disolvente	T (°C)	Tiempo (horas)	% NH ₂ polímero de	mmol C ₆₀ /g
----------	------------	--------	----------------	-------------------------------	-------------------------

⁴⁶ Bourdelande, J. L.; Font, J.; Gonzalez-Moreno, R. *J. Photochem. Photobiol., A* (1995), 90(1), 65-7.

⁴⁷ Bourdelande, J. L.; Campa, C.; Camps, J.; Font, J.; De March, P.; Wilkinson, F.; Willsher, C. J. *J. Photochem. Photobiol., A* (1988), 44(1), 51-5.

⁴⁸ Bourdelande, J. L.; Font, J.; Wilkinson, F.; Willsher, C. J. *J. Photochem. Photobiol., A* (1994), 84(3), 279-82.

				partida ^a	
45_A	Tolueno	120	67	1	$\leq 2.3 \times 10^{-3}$
45_B	Tolueno	120	24	7	$\leq 2.8 \times 10^{-3}$
45_C	Tolueno	120	48	7	$\leq 9.1 \times 10^{-3}$

^a % de fenilos funcionarizados con el grupo benzilamina

II 3.3.3.2 Resultados de GSA del C₆₀ incorporado en poliestireno

El comportamiento de los nuevos equivalentes poliméricos de C₆₀ como generadores de segundo armónico se estudió de forma similar a como se había hecho con las zeolitas. Los tres polímeros **45_A**, **45_B** y **45_C** generaron luz de 532 nm al hacerles llegar pulsos cortos de láser de 1064 nm. Las eficiencias registradas después de uno o varios pulsos se recogen en la Tabla 17_b. Nuevamente la referencia es un *film* de *p*-nitroanilina. Se puede deducir dos conclusiones: i) los tres polímeros son eficientes e incluso más que los derivados de C₆₀ en zeolitas, ii) un aumento en el número de pulsos también se traduce en un incremento de la eficiencia aunque ahora es menos acusado que en las zeolitas. Se constata que la eficiencia de GSA crece con la carga de C₆₀ y con el número de pulsos de láser que recibe el polímero (Figura 37). Los nuevos polímeros tienen el C₆₀ unido a una amina que podría provocar su distorsión por la existencia de una transferencia de carga intramolecular. Esto podría justificar la gran eficiencia de generación de segundo armónico. El hecho de que esta eficiencia aumente con el número de disparos podría estar relacionado con la existencia de complejos de transferencia de densidad electrónica entre los anillos aromáticos, muy abundantes, y las unidades de C₆₀. Esta transferencia electrónica no sería diferente a la sugerida en los derivados de C₆₀ y zeolitas ya que en aquel caso la especie electrodonora serían oxígenos ubicados en las paredes y ahora son anillos aromáticos. En cualquier caso, el motivo común sería la existencia de complejos de transferencia de carga.

Tabla 17_b: Eficiencia de los polímeros **45_A**, **45_B** y **45_C** respecto un film de *p*-nitroanilina.

Polímero mmol C ₆₀ /g	Eficiencia de GSA	Eficiencia de GSA	Eficiencia de GSA
	vs <i>film</i> de <i>p</i> -nitroanilina	vs <i>film</i> de <i>p</i> -nitroanilina	vs <i>film</i> de <i>p</i> -nitroanilina

	1 pulso	5 pulsos	10 pulsos
$\leq 2.3 \times 10^{-3}$	13.6	34.4	39.0
$\leq 2.8 \times 10^{-3}$	34.5	49.8	58.3
$\leq 9.1 \times 10^{-3}$	35.6	69.8	86.1

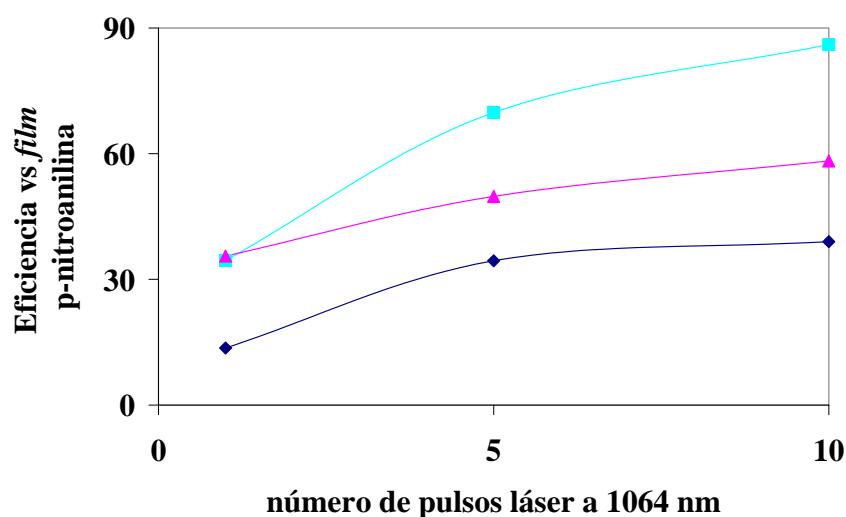


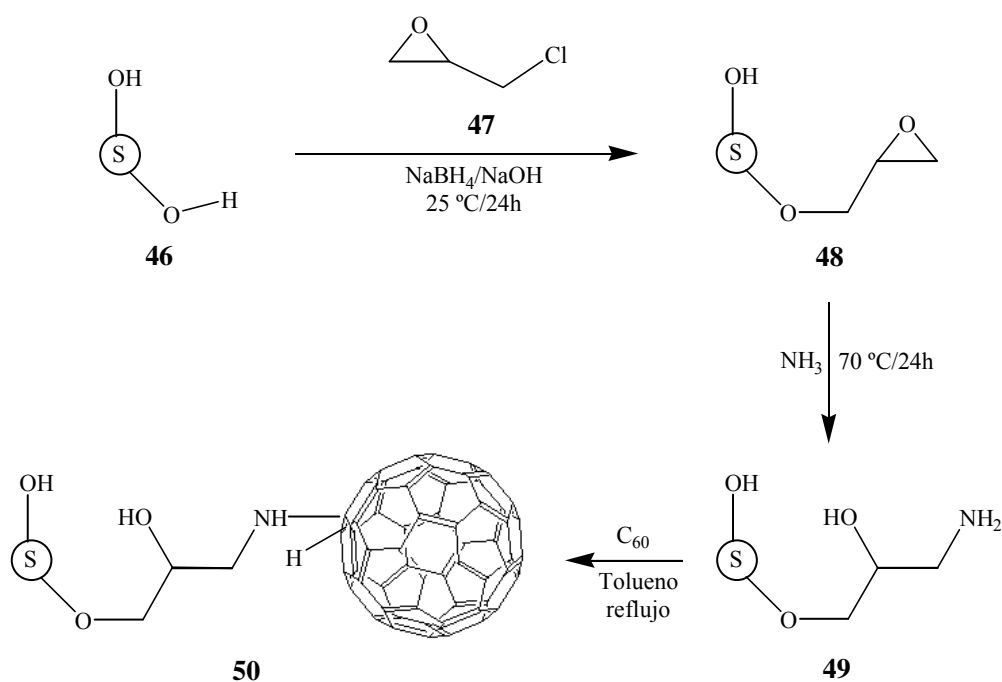
Figura 37: Evolución de la señal de GSA con el número de pulsos de láser a 1064 nm de **45_A** (azul oscuro), **45_B** (rosa) y **45_C** (azul claro).

II 3.3.4 GSA de C₆₀ anclado en Sephadex-G200

El siguiente polímero estudiado era un esqueleto de Sephadex al que está unido covalentemente el C₆₀. A diferencia de lo que ocurría con el poliestireno, el Sephadex no contiene anillos aromáticos en sus cadenas. Por ello no podemos contar con la formación de complejos de transferencia de carga entre los anillos y las unidades de C₆₀.

II 3.3.4.1 Preparación del C₆₀ incorporado a Sephadex-G200

Se ancló el C₆₀ siguiendo la estrategia utilizada por el Dr. Rafael González en su tesis doctoral (Esquema 22).⁴²



Esquema 22

El polímero de partida era comercial. Se trata del Sephadex G-200 que se hincha muy bien en H₂O ofreciendo una gran superficie a las moléculas que se desean incorporar. Nuevamente el C₆₀ se unió a través de una grupo amina que se introdujo en el polímero comercial, **46**, en dos pasos. En el primero de ellos se hizo reaccionar con epicloridrina en medio básico y en presencia de NaBH₄. El epóxido resultante, **48**, se abrió con amoniaco y se obtuvo la amina polimérica deseada, **49**. El análisis elemental de nitrógeno nos indicó que había 0.58 mmol de NH₂ por gramo de polímero. Nuevamente el C₆₀ se unió por adición de unos de los enlaces N-H a uno de los dobles enlaces del fullereno. Para conseguirlo se suspendió el polímero en una disolución 3.4x10⁻⁴ M de C₆₀ en tolueno y se reflujo durante periodos variables de tiempo a lo largo de varios días. La incorporación de C₆₀ fue aumentando con el tiempo de reacción obteniendo cuatro derivados poliméricos nuevos cuyas cargas de fullereno se muestran en la Tabla 19. La cantidad de C₆₀ incorporada se determinó por UV-Vis en la forma ya descrita para los polímeros de poliestireno.

Tabla 19: Condiciones de reacción para la obtención de los diversos polímeros y carga de C₆₀.

Polímero	Tiempo de reacción (días)	mmol C ₆₀ /g polímero
----------	---------------------------	----------------------------------

50_A	12	$\leq 6.7 \times 10^{-3}$
50_B	10	$\leq 3.6 \times 10^{-3}$
50_C	8	$\leq 2.8 \times 10^{-3}$
50_D	7	$\leq 2.4 \times 10^{-3}$

II 3.3.4.2 Resultados de GSA del C₆₀ incorporado en Sephadex-G200

Los nuevos polímeros se estudiaron como las muestras sólidas anteriores. Todos ellos generaban luz de 532 nm al hacerles llegar luz de 1064 nm. Las eficiencias registradas después de uno o varios pulsos se recogen en la Tabla 20 y en la Figura 38.

Tabla 20: Eficiencia de los polímeros **50_A**, **50_B**, **50_C** y **50_D** respecto un film de *p*-nitroanilina que bajo las mismas condiciones da 1 cuentas en el detector.

mmol C₆₀/g polímero	Eficiencia de GSA 1 pulso	Eficiencia de GSA 5 pulsos	Eficiencia de GSA 10 pulsos	Eficiencia de GSA 20 pulsos	Eficiencia de GSA 30 pulsos
$\leq 6.7 \times 10^{-3}$	80.3	32.1	31.0	23.3	19.9
$\leq 3.6 \times 10^{-3}$	83.9			23.7	
$\leq 2.8 \times 10^{-3}$	98.0				
$\leq 2.4 \times 10^{-3}$	71.2				

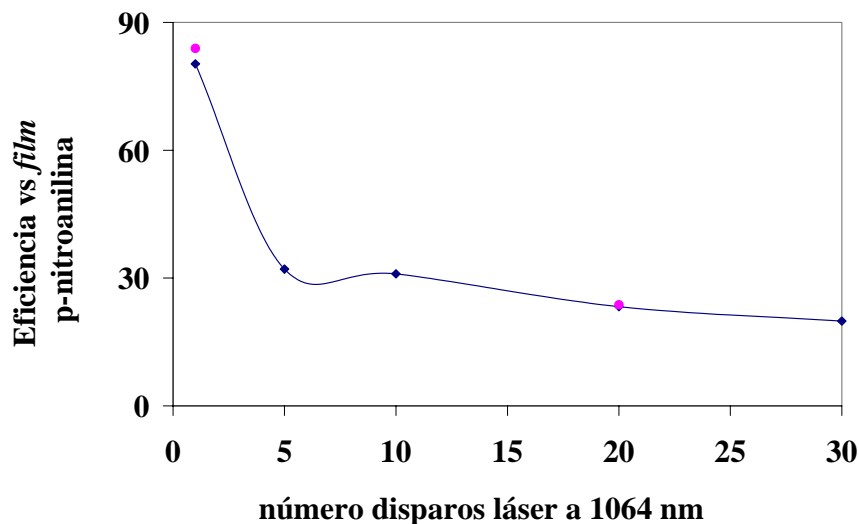


Figura 38: Evolución de la señal de GSA con el número de pulsos de láser a 1064 nm de **50_A** (azul oscuro) y **50_B** (rosa).

Hay que resaltar dos cosas: i) por un lado eran bastantes eficientes en la GSA (eficiencia igual o superior a 70 con el primer disparo), ii) esta eficiencia disminuye drásticamente con el número de disparos. El primer efecto no sorprende ya que el fullereno está unido a una amina como ocurría con el poliestireno y nuevamente debe estar distorsionando por el posible complejo de transferencia de carga intramolecular. El segundo efecto apunta en una dirección opuesta a lo que veníamos observando para el C₆₀ en zeolitas y en poliestireno. La única diferencia radica en la ausencia de grupos exteriores que puedan complejar con el intermedio excitado del C₆₀, ya sea oxígenos cargados (como en las zeolitas) o anillos aromáticos (como en poliestireno). Por lo demás no sorprende la disminución de la señal con el número de pulsos dado que es el comportamiento más común de los compuestos orgánicos debido a que se pueden deteriorar.

En resumen, parece que la existencia de grupos ricos en densidad electrónica próximos al fullereno en los derivados sólidos está relacionada con el aumento de la eficiencia en la GSA inducida por la luz probablemente por la formación de complejos de transferencia de carga.

II 4 ÓPTICA NO LINEAL: Conclusiones

II 4.1 CONCLUSIONES DE LA GSA DE LOS HOMÓLOGOS DE VERDE DE MALAQUITA

II 4.1.1 Conclusiones de la síntesis

- 1) Se han sintetizado los homólogos del MG representados en la Figura 11. Se trata de los compuestos **32**, **33**, **34**, **35** y **36**.
- 2) Se ha diseñado una nueva ruta sintética para la obtención de los cationes vinílicos **35** y **36** con muy buenos rendimientos.
- 3) Se ha diseñado una nueva ruta sintética para la obtención de las calconas **21**, **22** y **23** partiendo de los correspondientes alcoholes **9**, **15** y **12**.

II 4.1.2 Conclusiones de la GSA de los homólogos del verde de malaquita

- 1) Los homólogos **32**, **33**, **34**, **35** y **36** han disminuido su ϵ_{532} debido al desplazamiento hacia el rojo de su λ_{\max} de absorción y este efecto se ha relacionado con un aumento de su planaridad.
- 2) Se ha constatado la eficiencia en la generación de segundo armónico a 532 nm de los compuestos **32**, **33**, **34**, **35** y **36**. En todos los casos es menor que la del MG cuando el experimento se realiza sobre *film*. Cuando el experimento se realiza sobre polvo cristalino, el efecto es el contrario: el derivado t H **33** pasa de tener 11,6% de eficiencia en *film* respecto al MG a tener un 441% en polvo.
- 3) Es mejor el uso de alargadores con doble que con triple enlace.
- 4) Los resultados mejoran al pasar de grupos electroaceptores (NO_2) a electrodonadores (NMe_2) como sustituyentes del anillo separado por el enlace múltiple.

II 4.2 CONCLUSIONES DE LA GSA DE *p*-NITROANILINA INCORPORADA EN ZEOLITAS CON DIFERENTE ESTRUCTURA Y FILM ORIENTADO

- 1) La disposición de los canales tiene una gran influencia en la eficiencia de GSA.

- 2) Las zeolitas más adecuadas son las monodireccionales y las peores las tridireccionales.
- 3) El *film* de silicalita con canales orientados también, es un excelente material para ser aplicado en GSA.

II 4.3 CONCLUSIONES DE LA GSA DEL C₆₀ INCORPORADO EN ZEOLITAS CON CATIONES DE METÁLES ALKALINOS Y MCM-41

- 1) El C₆₀ presenta actividad de GSA cuando se encuentra incorporado en el interior de Faujasitas y MCM-41.
- 2) La señal de GSA procedente del C₆₀ incorporado en zeolita depende del catión metálico alcalino que acompañe a la red. Cuanto más grande es, mayor es la señal.
- 3) Las señales de GSA de estos materiales con el C₆₀ incorporado crecen con el número de pulsos láser que reciben, así como por radiación de luz comprendida entre 520 y 590 nm.
- 4) El crecimiento de la señal, no es debido a un estado excitado triplete del C₆₀ ni a radicales. Tampoco parece ser debido a fotoaductos inestables con el O₂.
- 5) Se han sintetizado polímeros de poliestireno y Sephadex con diferente carga de C₆₀.
- 6) Estos polímeros también son activos en la generación de segundo armónico e incluso son más eficientes que los derivados de silicatos y aluminosilicatos.
- 7) En el caso de los polímeros de poliestireno la señal de segundo armónico también crece con el número de pulsos de láser. En los polímeros de Sephadex pasa todo lo contrario.
- 8) Hemos sugerido que el causante del crecimiento de GSA con la luz sea un complejo de transferencia de carga.

II 5 ÓPTICA NO LINEAL: Parte experimental

II 5 PARTE EXPERIMENTAL DE LA ÓPTICA NO LINEAL

II 5.1 Utensilios de laboratorio e instrumentación utilizada

A continuación se describen las características de los utensilios y de los equipos instrumentales que han sido utilizados para la realización del trabajo experimental:

- **Análisis Elementales:** se han realizado en el servicio de Análisis Química de la Universidad Autónoma de Barcelona. Los sólidos de zeolita se caracterizaron en el servicio de Análisis del Instituto de Tecnología Química (ITQ) de Valencia en un analizador de la firma PERKIN ELMER
- **Calefactores-agitadores:** de la firma SELECTA y de la firma HEIDOLPH.
- **Criotermostatos:** de la firma HAAKE modelo F3-K, para la refrigeración de las reacciones efectuadas a temperaturas inferiores a 0°C.
- **Cromatografías en capa fina (CCF):** se han efectuado sobre cromatofolios Scharlau Alugram Sil G/UV₂₆₄ de 0.20 mm de grosor para CCF de sílica, y cromatofolios DC-Alufolien Aluminiumoxid 60 F₂₅₄ neutral (Typ E) de 0.20 mm de grosor para la CCF de alúmina. El revelado de éstos se ha efectuado con una lámpara de ultravioleta de 254 nm.
- **Cromatografías en columna:** como fase estacionaria se ha utilizado gel de sílice CROMAGEL 60 A CC de la compañía SDS de 230-400 mesh o Alúmina activada, neutra Typ 507C Brockmann I, STD grado, aproximadamente 150 mesh, 58 Å.
- **Cromatografía de gases:** cromatógrafo de la firma HEWLETT-PACKARD modelo 5890A acoplado a un integrador HP-3390A, provisto de una columna capilar HP Ultra1 (reticulado de dimetilsilicona) 12 m * 0.2 mm * 0.3 µm. El programa utilizado ha sido $T_{\text{injetor}}=240^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{detector}}=210^{\circ}\text{C}$, $T_1=100^{\circ}\text{C}$, $\text{gradiente}=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $T_{\text{final}}=240^{\circ}\text{C}$.
- **Espectroscopía de infrarojo:** espectrofotómetro PERKIN-ELMER FT-IR 510 ZDX de la firma NICOLET y un modelo Perkin Elmer 1720X con transformada de Fourier.
- **Espectrometría masas:** se ha realizado en el Servicio de Análisis Química de la Universidad Autónoma de Barcelona en un espectrómetro de la firma HEWLETT-PACKARD modelo 5989A.
- **Espectroscopía de resonancia magnética nuclear:** se ha realizado en el Servicio de RMN de la Universidad Autónoma de Barcelona en espectrómetros de la firma BRUKER modelo AC250 (250 MHz para ¹H-RMN y 62.5 MHz para ¹³C-RMN). La referencia interna en el caso de CDCl₃ es tetrametilsilano.

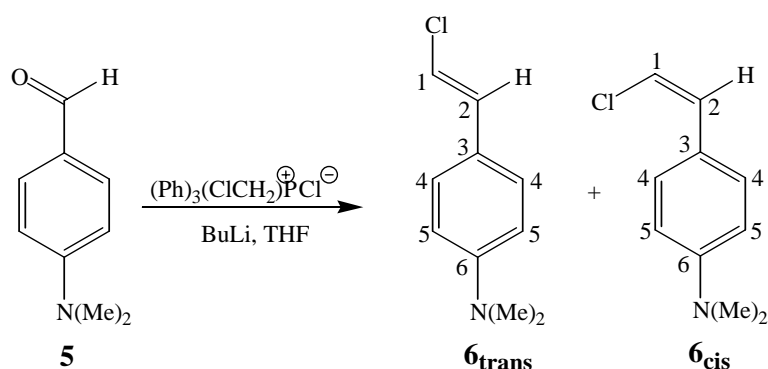
- **Punto de fusión:** bloque KOFLER de la firma REICHERT. Ningún punto de fusión ha sido corregido.
- **Ultrasonidos:** de la firma SELECTA y funcionando a una frecuencia de 50 Hz.
- **Láser:** es un láser de pulsos de nanosegundos de Nd:Yag modelo 502 DPS 7710 de la firma B.M. Industries.
- **Detector:** es un fotomultiplicador de UV-Vis de la firma HAMAMATSU modelo R212 y nº 4K6591.
- **Osciloscopio:** de la firma HP modelo 54720D con dos HP 54713B *Amplifier Plug-In*.
- **Filtros:** los filtros utilizados son de la marca SCHOTT y los modelos utilizados son el NG5, RG610, NG11, NG4 y P10-532-F.
- **Micrómetro:** de la firma SPINDLER & HOYER que dispone de una sensibilidad de 1 μm con una resolución de 10 μm y un recorrido de 25 mm.
- **Espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis):** se han utilizado varios espectrofotómetros de *diode array*: i) de la firma HEWLETT-PACKARD modelo 8453, ii) de la firma HEWLETT-PACKARD modelo 8452A, iii) de la firma JASCO modelo V530.
- **Espectroscopía de ultravioleta-visible de reflectancia difusa:** se ha utilizado un espectrofotómetro de la firma CARY modelo 5G adaptado con el sistema de reflectancia difusa y utilizando BaSO_4 como blanco.
- **EPR:** se ha realizado en el Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona en el laboratorio del Dr. José Vidal en un espectrofotómetro de la firma BRUKER modelo ESP-300E con cavidad cuadrada T-102. Los espectros se recogieron operando a la temperatura de N_2 líquido.

II 5.2 Síntesis de cationes homólogos del verde de malaquita

II 5.2.1 Síntesis de alcoholes con triple enlace

II 5.2.1.1 1,1,3-tri(4-dimetilaminofenil)-2-propin-1-ol.(Alcohol con R=NMe₂).

II 5.2.1.1.1 2-Cloro-[4-(N,N-dimetilamino)fenil]eteno.

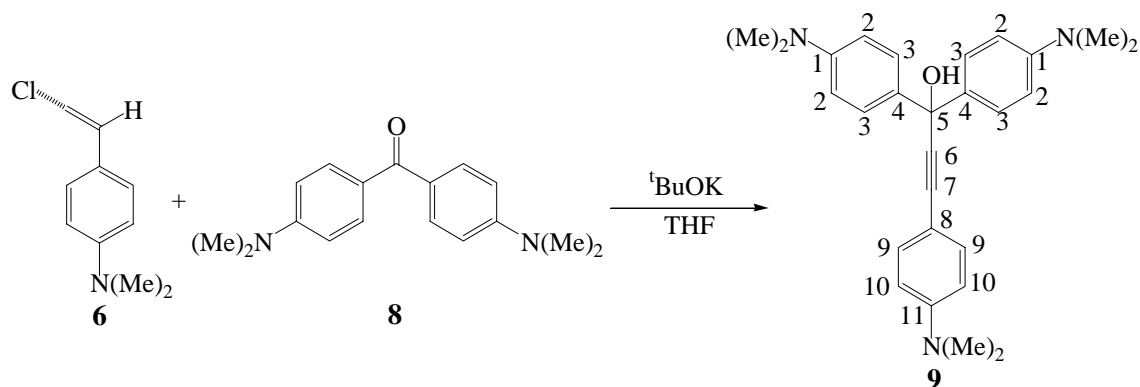


En un matraz de fondo redondo de 50 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y bajo atmósfera de N₂, se prepara una suspensión de 1.70 g (4.90 nmol) de cloruro de (clorometil)trifenil-fosfonio en 12 ml de THF anhidro. La mezcla se enfría en un baño de hielo y se adicionan, gota a gota, 4.1 ml (6.60 mmol) de una disolución de BuLi 1.6 M en hexano. Una vez acabada la adición, se observa como la mezcla adquiere una coloración rojiza y se agita durante 30 min. A continuación, se añaden 0.50 g (3.40 mmol) de 4-dimetilaminobenzaldehído **5** y la mezcla se agita durante 14 horas a temperatura ambiente. Posteriormente se evapora el disolvente a presión reducida y se obtiene un crudo marrón. Éste se purifica a través de cromatografía en columna a presión utilizando sílica gel como fase estacionaria y una mezcla de tolueno/hexano 1:1 como fase móvil. De esta manera se obtienen 0.39 g (2.10 mmol, 98% de rendimiento) de un sólido amarillo que se identifica como 2-Cloro-[4-(N,N-dimetilamino) fenil]eteno **6**, en forma de una mezcla de isómeros cis/trans de 66/34 determinada por ¹H-RMN.

Valores espectroscópicos de **6**:

¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 2.95 (s, 6H, 2CH₃ *trans*), 2.97 (s, 6H, 2CH₃ *cis*), 6.02 (d, J= 8.05 Hz, 1H, CH_{*cis*} 1), 6.40 (d, J= 13.6 Hz, 1H, CH_{*trans*} 1), 6.49 (d, J= 8.05 Hz, 1H, CH_{*cis*} 2), 6.62-6.74 (abs compleja, 5H, 2CH_{*cis*} Ar 5 + 2CH_{*trans*} Ar 5 + CH_{*trans*} 2), 7.16 (d, J= 8.95 Hz, 2H, CH_{*trans*} Ar 4), 7.61 (d, J= 8.78 Hz, 2H, CH_{*cis*} Ar 4).

II 5.2.1.1.2 1,1,3-tri(4-dimetilaminofenil)-2-propin-1-ol



En un matraz de fondo redondo de 100 ml de capacidad y provisto de agitación magnética, se introducen 0.79 g (4.35 mmol) de **6** y se genera atmósfera de N_2 en su interior. Posteriormente se adicionan 60 ml de THF anhidro y 4.32 g (37.30 mmol) de *tert*-butóxido potásico. La mezcla resultante se agita durante durante 30 min y posteriormente se adicionan 1.12 g (4.09 mmol) de cetona de Michler **8**. Pasados 45 min se adiciona la mezcla sobre 600 ml de H_2O , y se enfría en un baño de hielo-agua. El sólido que aparece se filtra y a continuación se disuelve en CH_2Cl_2 , se seca con $MgSO_4$ y se evapora el disolvente. De esta manera, se obtiene un sólido marrón que se recristaliza con CH_2Cl_2 /hexano primero y con $AcOEt$ /hexano después, obteniéndose 0.14 g (0.33 mmol, 18% de rendimiento) de un sólido lila que se identifica como 1,1,3-tri(4-dimetilaminofenil)-2-propin-1-ol **9**.

Valores espectroscópicos de **9**:

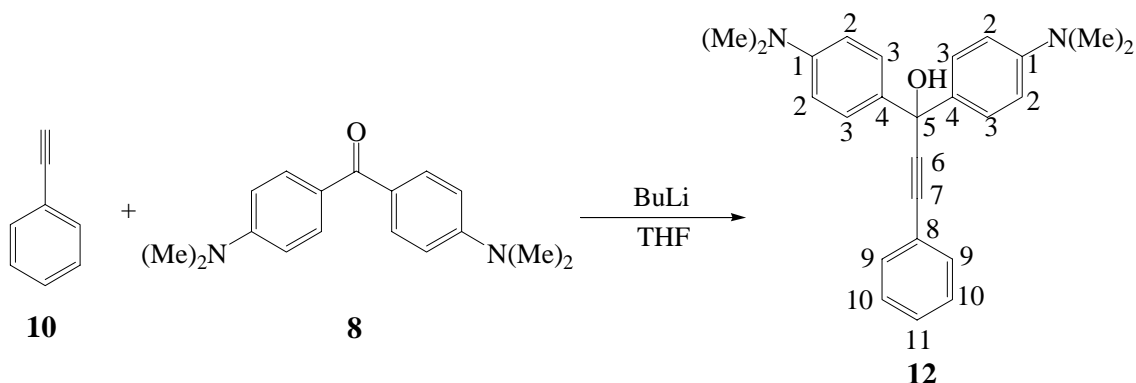
1H -RMN (250 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 2.62 (s, 1H, OH), 2.91 (s, 12H, 4 CH_3), 2.95 (s, 6H, 2 CH_3), 6.60 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, 2CH Ar 10), 6.67 (d, $J = 8.75$ Hz, 4H, 2CH Ar 2), 7.35 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, 2CH Ar 9), 7.50 (d, $J = 8.78$ Hz, 4H, 2CH Ar 3).

^{13}C -RMN (250 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 40.60 (CH_3), 40.99 (2 CH_3), 74.82 (C_5), 87.51 (C_6), 90.98 (C_7), 110.32 (C_8), 112.09 (C_{10}), 112.44 (C_2), 127.47 (C_3), 133.18 (C_9), 134.48 (C_4), 150.21 (C_1), 150.48 (C_{11}).

IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3205, 2884, 2798, 2219, 1609, 1518, 1441, 1351, 1313, 1220, 1146, 1052, 1017.

UV-Vis (CH_2Cl_2 , nm): 228, 292.

II 5.2.1.2 1,1-di(4-dimetilaminofenil)-3-fenil-2-propin-1-ol. (Alcohol con R=H).



En un matraz de fondo redondo de 100 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de N₂, se añaden 45 ml de THF anhidro y, seguidamente, 1.1 ml (9.80 mmol) de fenilacetileno **10**. Posteriormente se adicionan lentamente 5.95 ml (9.52 mmol) de butil litio. Se agita la mezcla durante 30 min y se obtiene una pasta amarilla, sobre la que se añaden 2.55 g (9.31 mmol) de cetona de Michler **8** triturada, bajo atmósfera de N₂. Se deja reaccionar durante 45 min y se adiciona la solución naranja resultante sobre 500 ml de H₂O. Se filtra el sólido que se genera, se seca con MgSO₄ y se recristaliza primero con CH₂Cl₂/hexano y finalmente con AcOEt/hexano, obteniéndose 1.58 g (4.27 mmol, 46% de rendimiento) de un sólido blanco que se identifica como 1,1-di(4-dimetilaminofenil)-3-fenil-2-propin-1-ol **12**.

Valores espectroscópicos de **12**:

¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 2.68 (s, 1H, OH), 2.92 (s, 12H, 4CH₃), 6.68 (d, J=8.95, 4H, CH Ar 2), 7.27-7.30 (abs compleja, 3H, 2CH Ar 10 + CH Ar 11), 7.47-7.50 (abs compleja, 6H, 4CH Ar 3 + 2CH Ar 9).

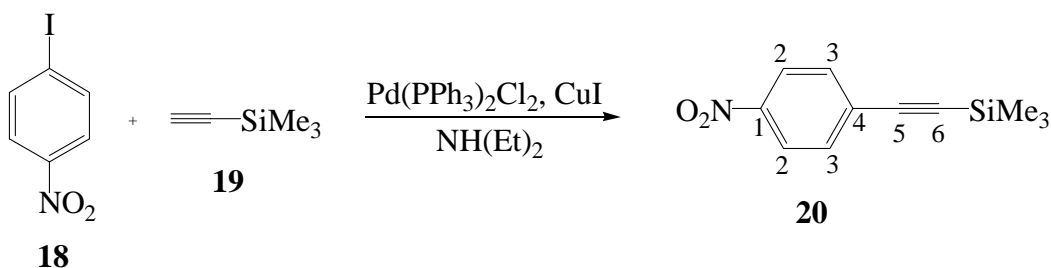
¹³C-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 40.92 (CH₃), 74.74 (C₅), 86.52 (C₆), 93.34 (C₇), 112.44 (C₂), 123.41 (C₈), 127.47 (C₃), 128.55 (C₁₀ + C₁₁), 132.09 (C₉), 133.89 (C₄), 150.34 (C₁).

IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3192, 2965, 2883, 2844, 2795, 1610, 1510, 1443, 1349, 1309, 1223, 1147, 1050.

UV-Vis (CH₂Cl₂, nm): 272.

II 5.2.1.3 1,1-di(4-dimetilaminofenil)-3-(4-nitrofenil)-2-propin-1-ol. (Alcohol con R=NO₂).

II 5.2.1.3.1 *p*-Nitrotrimetilsililetinilbenceno.



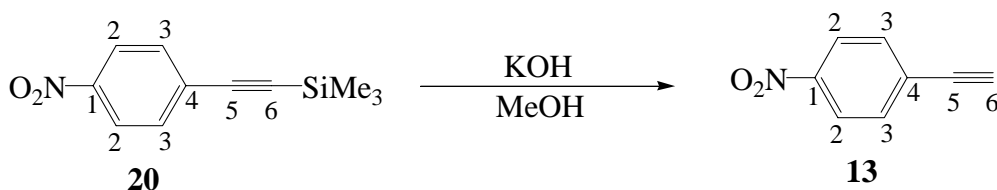
En un matraz de fondo redondo de 100 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de N₂, se disuelven 1.7 ml (12.03 mmol) de trimetilsililacetileno **19** y 2.05 (8.07 mmol) de *p*-iodonitrobenzeno **18** en 40 ml de dietilamina, se adicionan 0.14 g (0.2 mmol) de diclorobis(trifenilfosfina)paladio(II) y 0.01 g (0.1 mmol) de ioduro de cobre(I). Se deja reaccionar durante 4 h y se evapora el disolvente a presión reducida. Se realiza una extracción con 200 ml de una mezcla de benceno/HCl 1M (1/1). Se seca la fase orgánica con MgSO₄ y se evapora el disolvente. Así se obtiene un sólido que se purifica a través de alúmina utilizando como fase móvil una mezcla de hexano / tolueno (3/2). El compuesto naranja aislado se consigue recrystalizar en forma de agujas utilizando hexano, obteniendo 1.60 g (7.30 mmol, 90% rendimiento) de *p*-nitrotrimetilsililetinilbenceno **20**.

Valores espectroscópicos de **20**:

¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.25 (9H, CH₃), 7.57 (d, J= 8.95 Hz, 2H, CH Ar 3), 8.15 (d, J= 8.95 Hz, 2H, CH Ar 2)

¹³C-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.05 (3CH₃), 100.98 (C₆), 103.07 (C₅), 123.84 (C₂), 130.35 (C₄), 133.04 (C₃), 147.56 (C₁).

II 5.2.1.3.2 *p*-Nitroetinilbenceno



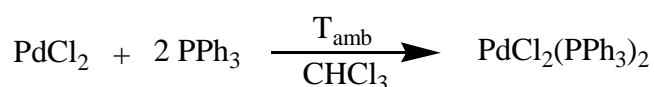
En un matraz de fondo redondo de 100 ml de capacidad provisto de agitación magnética se disuelven 0.59 g (2.69 mmol) de **20** en 25 ml de MeOH y se adicionan 5 ml de KOH 1M. Se deja reaccionar durante 1 h y posteriormente se realizan extracciones con éter (2 × 75 ml). Se juntan las fases orgánicas, se secan con MgSO₄, y se evapora el disolvente. Así se obtiene un sólido, que se purifica a través de alúmina utilizando como fase móvil una mezcla de hexano/tolueno (1/1). El sólido resultante se sublima a una P=1mmHg y a una T=50°C y se recuperan 0.32 g (2.17 mmol, 80% rendimiento) de un sólido amarillo que se identifica como *p*-nitroetnilbenceno **13**.

Valores espectroscópicos de **13**:

¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 3.34 (1H, CH 6), 7.62 (d, J= 8.85 Hz, 2H, CH Ar 3), 8.17 ((d, J= 8.85 Hz, 2H, CH Ar 2).

¹³C-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 81.97 (C₅), 82.62 (C₆), 123.88 (C₂), 129.27 (C₄), 133.30 (C₃), 147.94 (C₁).

II 5.2.1.3.3 Diclorobis(trifenilfosfina)paladio(II).¹⁶⁴



En un matraz de fondo redondo de 100 ml de capacidad se colocan 0.10 g (0.56 mmol) de cloruro de paladio(II) y 0.30 g (1.13 mmol) de trifenilfosfina disueltos en 50 ml de cloroformo. La mezcla se deja bajo agitación a temperatura ambiente durante 24 h. Precipitan 0.36 g de un sólido amarillo que se caracteriza como el *trans*-diclorobis(trifenilfosfina)paladio(II) (92% rendimiento).

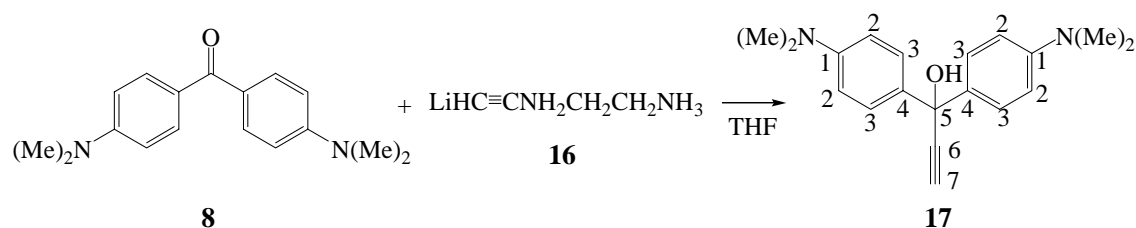
Valores espectroscópicos del complejo final:

IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3054, 2985, 2931, 1479, 1307, 1226, 1185, 1095, 1026, 996, 750, 691.

Punto de fusión: 255-260 °C.

¹⁶⁴ Villarroya, M. *Tesis Doctoral* U.A.B. (1995)

II 5.2.1.3.4 1,1-di(4-dimetilaminofenil)-2-propin-1-ol.



En un matraz de fondo redondo de 250 ml de capacidad, provisto de agitación magnética, bajo atmósfera de N_2 y acoplado a un Hakke, se disuelven 1.55 g (5.66 mmol) de cetona de Michler **8** en 75 ml de THF anhidro y se enfría a $-10^\circ C$. Posteriormente se burbujea acetileno durante 5 min antes y después de adicionar 5.18 g (50.63 mmol) de complejo de acetiluro de litio etilendiamina **16** y se deja reaccionar durante 1.5 h a esta temperatura. Posteriormente se estabiliza el reactor a T ambiente y dejamos reaccionar 1.5 h más. Se adicionan a la mezcla 100 ml de H_2O lentamente. Se separa la fase orgánica de la acuosa y esta última se lava con 100 y 50 ml de tolueno. Se juntan las fases orgánicas, se lavan con 100 ml de solución saturada de NaCl, se secan con $MgSO_4$ y se evapora el disolvente. El sólido obtenido se somete a una digestión con éter dietílico para obtener 1.25 g (4.25 mmol, 75 % de rendimiento (88 % observado por resonancia) de un sólido blanco que se identifica como el 1,1-di(4-dimetilaminofenil)-2-propin-1-ol **17**.

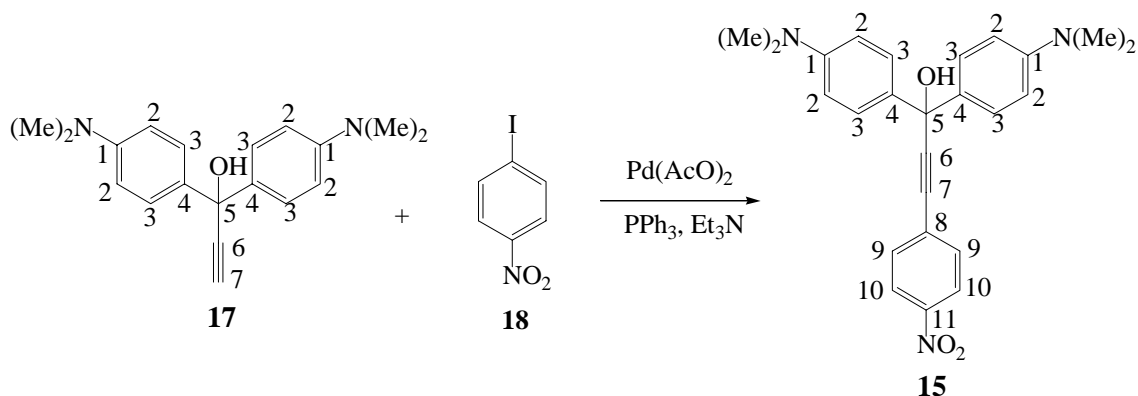
Valores espectroscópicos de **17**:

1H -RMN (250 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 2.58 (s, 1H, CH 7), 2.79 (s, 1H, OH), 2.91 (s, 12H, CH_3), 6.66 (d, $J=9.03$ Hz, 4H, CH Ar 2), 7.41 (d, $J=9.2$ Hz, 4H, CH Ar 3).

^{13}C -RMN (250 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 40.91 ($\underline{C}H_3$), 74.08(C_5), 74.68 (C_7), 87.77 (C_6), 112.36 (C_2), 127.39 (C_3), 133.18 (C_4), 150.39 (C_1).

IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3277, 2919, 2871, 2842, 2785, 2105, 1890, 1610, 1562, 1513, 1481, 1438, 1348, 1310, 1157, 1057, 1014, 933, 900.

CG: $tr_5=20.16$ min $tr_{14}=25.84$ min

II 5.2.1.3.5 1,1-di(4-dimetilaminofenil)-3-(4-nitrofenil)-2-propin-1-ol. (Alcohol t NO₂)

En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 50 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de N₂, se disuelven 150 mg (0.51 mmol) de **17** y 120 mg (0.48 mmol) del *p*-iodonitrobenzeno **18** en 20 ml de Et₃N.

Por otro lado, en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 100 ml de capacidad, provisto de agitación magnética, refrigerante de reflujo, y adaptador de conexión a la línea de vacío, se prepara una mezcla en 10 ml de Et₃N de 8.80 mg (0.04 mmol) de Pd(AcO)₂ y 17.20 mg (0.07 mmol) de PPh₃. Una vez la solución se convierte amarilla, se traspasa, a través de una cánula, la solución que había sido preparada con anterioridad sobre ésta. Se refluje durante 3 h. Después se filtra a través de Célite 212 y se evapora el filtrado. El sólido obtenido se recrystaliza con MeOH/Éter para obtener 140 mg (0.34 mmol, 71% de rendimiento) del 1,1-di(4-dimetilaminofenil)-3-(4-nitrofenil)-2-propin-1-ol **12** como un sólido marrón.

Valores espectroscópicos de **15**:

¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 2.65 (s, 1H, OH), 2.93 (s, 12H, CH₃), 6.68 (d, J= 8.78 Hz, 4H, CH Ar 2), 7.44 (d, J= 8.95 Hz, 4H, CH Ar 3), 7.61 (d, J= 8.95 Hz, 2H, CH Ar 9), 8.16 (d, J= 8.95 Hz, 2H, CH Ar 10).

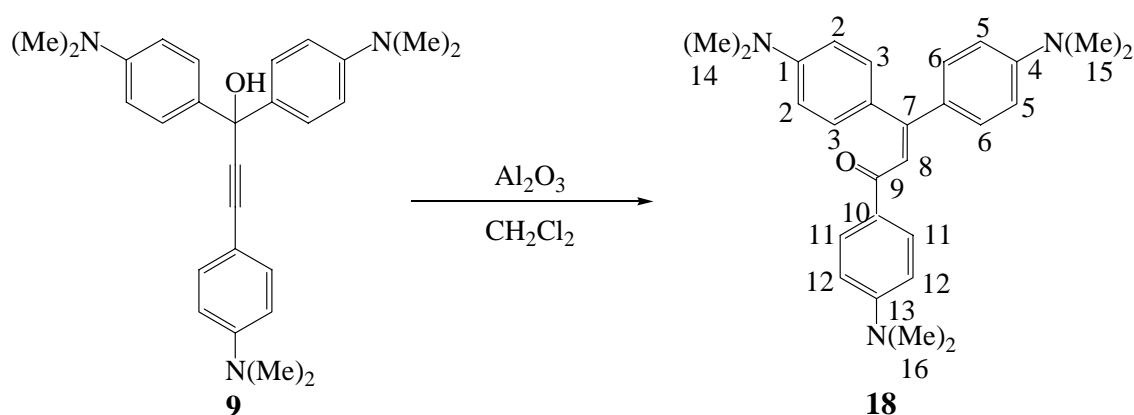
IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3431, 2921, 2851, 2803, 1611, 1593, 1566, 1519, 1445, 1345, 1261, 1163, 1107, 1049.

UV-Vis (isopropanol, nm): 203, 270, 296.

II 5.2.2 Síntesis de alcoholes con doble enlace

II 5.2.2.1 Obtención de calconas

II 5.2.2.1.1 1,3,3-tri(4-dimetilaminofenil)-2-propen-1-ona.(Calcona con R=NMe₂)



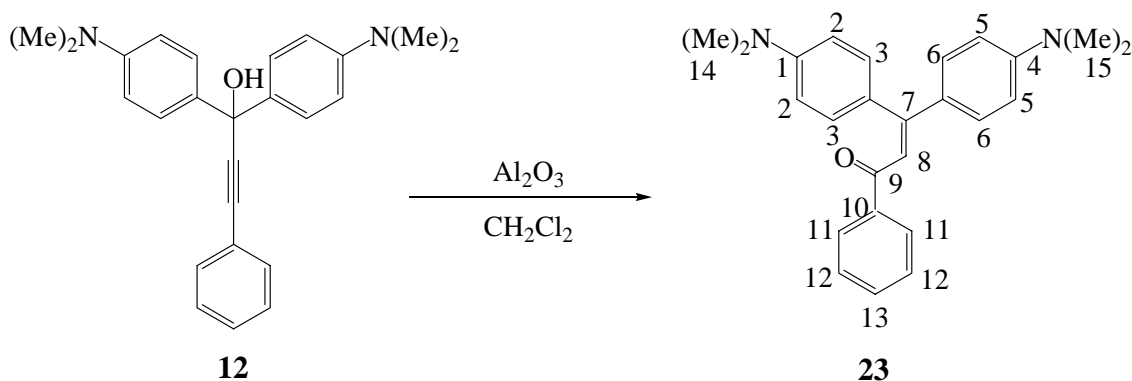
Se columnan 30 mg (0.07 mol) del alcohol t NMe₂ **6** sobre alúmina neutra, utilizando como fase móvil CH₂Cl₂, previamente refluído con CaH₂ y destilado. Se obtiene un sólido amarillo que se recrystaliza con benceno/hexano para obtener 25 mg (0.06 mmol, 83% rendimiento) de un sólido marrón, que se identifica como 1,3,3-tri(4-dimetilaminofenil)-2-propen-1-ona **18**.

Valores espectroscópicos de **18**:

¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 2.93 (s, 6H, 2CH₃ 14), 2.98 (s, 6H, 2CH₃ 15), 3.01 (s, 6H, 2CH₃ 16), 6.57- 667 (abs compleja, 6H, 2 CH Ar 2 + 2 CH Ar 5 + 2 CH Ar 12), 6.91 (s, 1H, CH 8), 7.11 (d, J= 8.95 Hz, 2H, CH Ar 3), 7.29 (d, J= 8.95 Hz, 2H, CH Ar 6), 7.90 (d, J= 9.13 Hz, 2H, CH Ar 11).

IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3433, 2909, 1596, 1520, 1446, 1366, 1230, 1170, 1032.

EM (m/z, (%)): 413 (100), 385 (20.5), 293 (17.7), 251 (15.7), 221 (12.1), 265 (15.2), 193 (55.1), 148 (100), 134 (10.5), 120 (18.5), 77 (13.2), 42 (22.4).

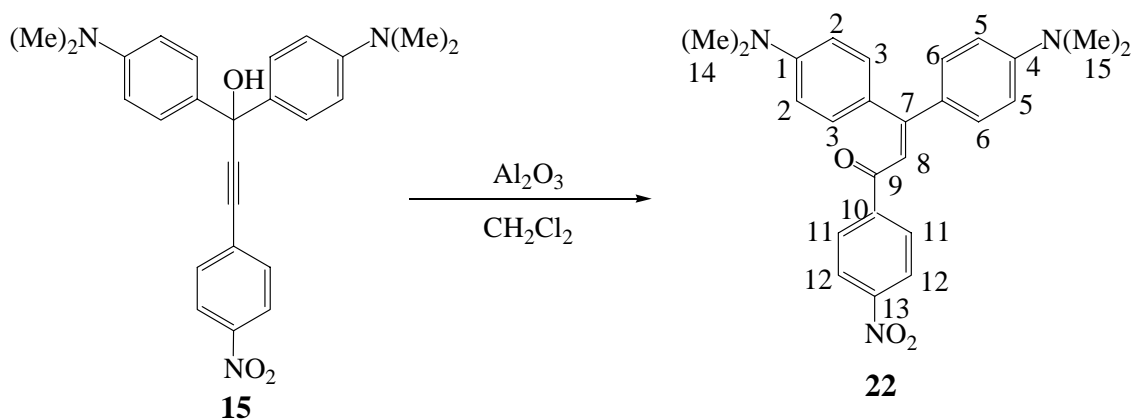
II 5.2.2.1.2 3,3-di(4-dimetilaminofenil)-1-fenil-2-propen-1-ona. (Calcona con R=H).


Se columnan 100 mg (0.27 mmol) del alcohol t H **12** sobre alúmina neutra, utilizando como fase móvil CH_2Cl_2 previamente refluído con CaH_2 y destilado. Se obtiene un sólido naranja que se recrystaliza con CH_2Cl_2 /hexano para obtener 98 mg (0.26 mmol, 98% rendimiento) de un sólido marrón que es identificado como la 3,3-di(4-dimetilaminofenil)-1-fenil-2-propen-1-ona **23**.

Valores espectroscópicos de **23**:

$^1\text{H-RMN}$ (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 2.94 (s, 6H, 2 CH_3 14), 3.00 (s, 6H, 2 CH_3 15), 6.57 (d, $J=8.95$ Hz, 2H, CH Ar 2), 6.65 (d, $J=8.95$ Hz, 2H, CH Ar 5), 6.90 (s, 1H, CH 8), 7.10 (d, $J=8.95$ Hz, 2H, CH Ar 3), 7.30-7.42 (abs compleja, 5H, 2CH Ar 6 + 2CH Ar 12+ CH Ar 13), 7.89 (d, $J=6.8$ Hz, 2H, CH Ar 11).

EM (m/z, (%)): 373 (1.1), 372 (6.6), 371 (26.8), 370(100), 369 (9.4), 368 (1.3), 292 (1.1), 253 (1.2), 185 (1.5), 149 (1.5), 106 (1.2).

II 5.2.2.1.3 3,3-di(4-dimetilaminofenil)-1-(4-nitrofenil)-2-propen-1-ona. (Calcona con R= NO_2).


Se columnan 240 mg (0.65 mmol) del alcohol t NO₂ **15** sobre alúmina neutra, y utilizando como fase móvil CH₂Cl₂ previamente refluído con CaH₂ y destilado. Se obtiene un sólido que se recristaliza con benceno/hexano para obtener 220 mg (0.53 mmol, 91% rendimiento) de un sólido rojo, que se identifica como la 3,3-di(4-dimetilaminofenil)-1-(4-nitrofenil)-2-propen-1-ona **22**.

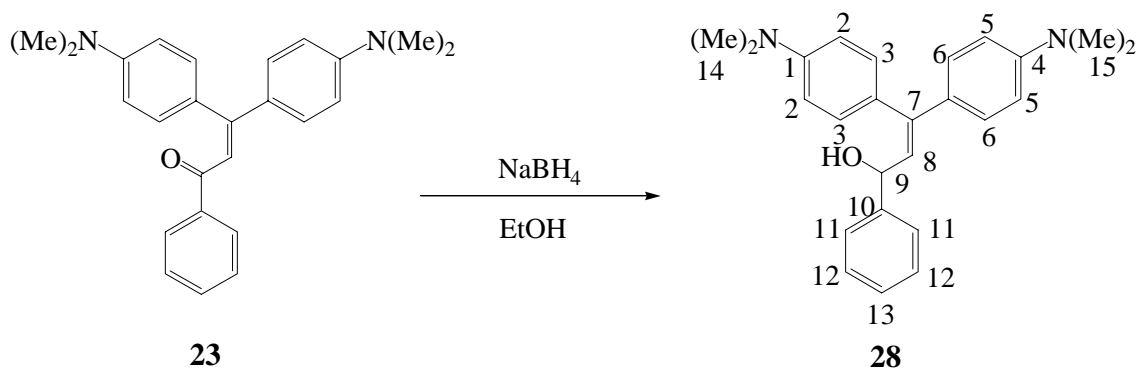
Valores espectroscópicos de **22**:

¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 2.84 (s, 6H, CH₃ 14), 3.02 (s, 6H, CH₃ 15), 6.45 (d, J= 8.85 Hz, 2H, CH Ar 2), 6.66 (d, J= 9.2 Hz, 2H, CH Ar 5), 6.76 (s, 1H, CH), 7.00 (d, J= 8.85 Hz, 2H, CH Ar 3), 7.33 (d, J= 8.35 Hz, 2H, CH Ar 6), 7.79 (d, J= 8.88 Hz, 2H, CH Ar 11), 8.04 (d, J= 8.85 Hz, 2H, CH Ar 12).

IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3431, 2961, 2925, 2856, 1734, 1600, 1562, 1520, 1466, 1363, 1262, 1193, 1171, 1078, 1025, 949, 855, 819.

II 5.2.2.2 Reducción de calconas

II 5.2.2.2.1 Síntesis del alcohol 3,3-di(4-dimetilaminofenil)-1-fenil-2-propen-1-ol.



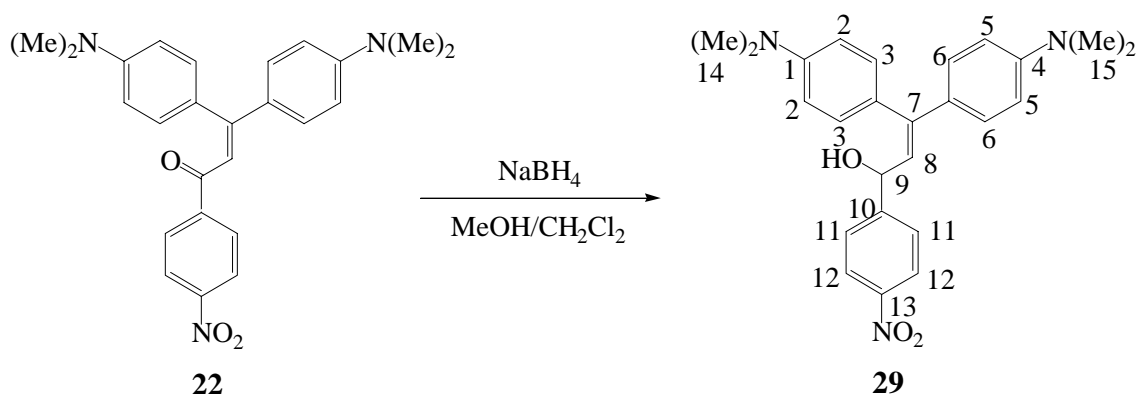
En un matraz de fondo redondo de 10 ml de capacidad provisto de agitación magnética se disuelven 10 mg (0.03 mmol) de **23** en 7 ml de EtOH absoluto. Se añaden 6 mg (0.16 mmol) de NaBH₄ y se refluxe durante 1 día. Se añaden 12 mg (0.32 mmol) más de NaBH₄ y se refluxe otro día. Se añaden 20 ml de H₂O lentamente y posteriormente 20 ml de AcOEt. Se separa la fase orgánica, y la acuosa se lava con 20 ml de AcOEt. Se juntan las fases orgánicas, se lavan con 20 ml de una solución acuosa saturada de NH₄Cl y se secan con K₂CO₃. Una vez evaporado el disolvente se obtiene un sólido que puede ser identificado como el 3,3-di(4-dimetilaminofenil)-1-fenil-2-propen-1-ol **28**, que descompone lentamente con el tiempo.

Valores espectroscópicos de **28**:

¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 2.92 (s, 6H, CH₃ 15), 2.98 (s, 6H, CH₃ 14), 5.33 (d, J= 9.33 Hz, 1H, CH 9), 6.06 (d, J= 9.30 Hz, 1H, CH 8), 6.61 (d, J= 8.95 Hz, 2H, CH Ar 5), 6.72 (d, J= 8.75 Hz, 2H, CH Ar 2), 7.10-7.44 (abs compleja, 9H, 2CH Ar 6 + 2CH Ar 3 + 2CH Ar 11 + 2CH Ar 12 + CH Ar 13).

UV-Vis (isopropanol, nm): 206, 286.

II 5.2.2.2.2 Síntesis del 3,3-di(4-dimetilaminofenil)-1-(4-nitrofenil)-2-propen-1-ol.



En un matraz de fondo redondo de 25ml de capacidad y provisto de agitación magnética se disuelven 60 mg (0.14 mmol) de 3,3-di(4-dimetilaminofenil)-1-(4-nitrofenil)-2-propen-1-ona **22** en 45 ml de una mezcla de MeOH/CH₂Cl₂ 1.5:1. Se añaden 19 mg (0.50 mol) de NaBH₄ y se refluje durante 1 noche. Posteriormente se adicionan lentamente 20 ml de H₂O, seguidos de 20 ml de AcOEt. Se separa la fase orgánica, y la acuosa se lava con 20 ml de AcOEt. Se juntan las fases orgánicas, se lavan con 20 ml de una solución acuosa saturada de NH₄Cl y se secan con K₂CO₃. Una vez evaporado el disolvente se obtiene un sólido que puede ser identificado como el 3,3-di(4-dimetilaminofenil)-1-(4-nitrofenil)-2-propen-1-ol **29**, que descompone lentamente con el tiempo.

Valores espectroscópicos de **29**:

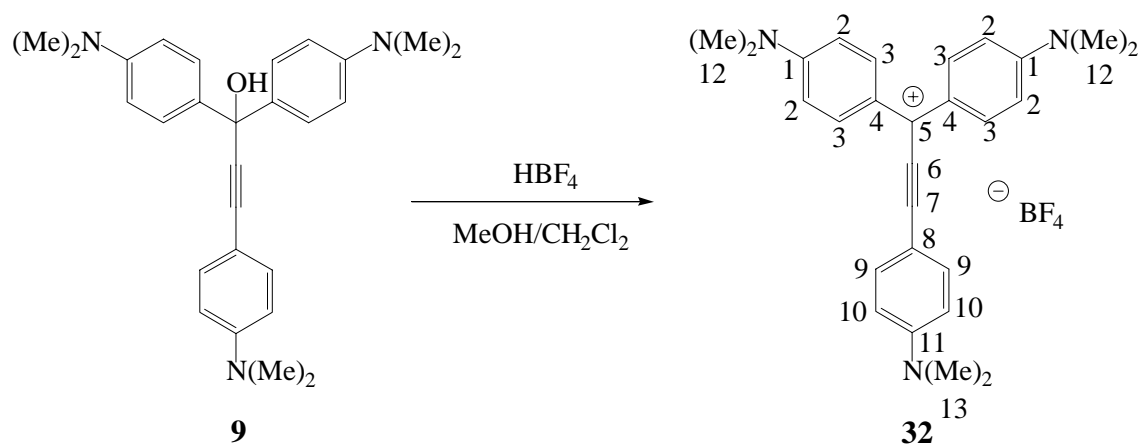
¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 2.92 (s, 6H, CH₃ 15), 2.98 (s, 6H, CH₃ 14), 5.42 (d, J= 9.65 Hz, 1H, CH 9), 5.93 (d, J= 9.33 Hz, 1H, CH 8), 6.60 (d, J= 9.13 Hz, 2H, CH Ar 5), 6.73 (d, J= 8.95 Hz, 2H, CH Ar 2), 7.09-7.15 (abs compleja, 4H, 2CH Ar 3 + 2CH Ar 6), 7.54 (d, J= 8.93 Hz, 2H, CH Ar 11), 8.17 (d, J= 8.95, 2H, CH Ar 12).

UV-Vis (isopropanol, nm): 208, 292.

II 5.2.3 Obtención de cationes

II 5.2.3.1 Cationes con triple enlace

II 5.2.3.1.1 2-propinilio, 1,1-bis[4-(dimetilamino)fenil]-3-(4-dimetilaminofenil)-, tetrafluoroborato. (catión t NMe₂).



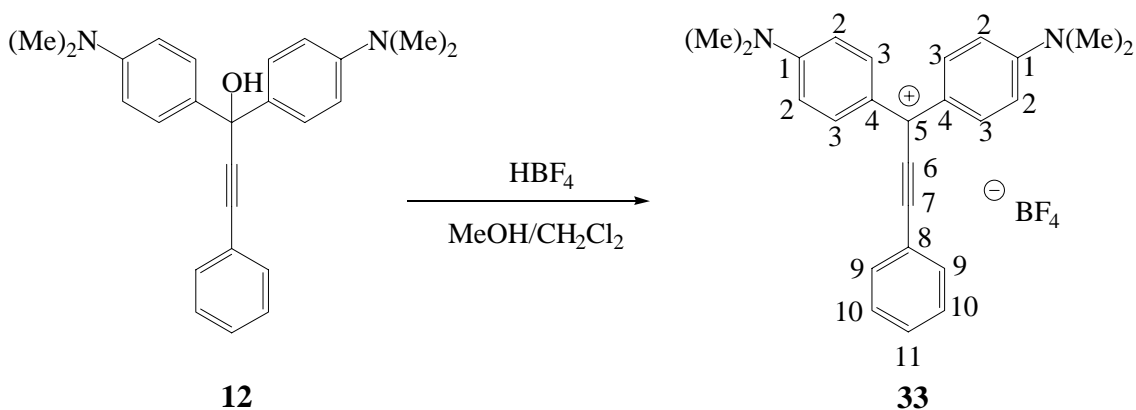
En un erlenmeyer provisto de agitación magnética, se disuelven 40 mg (0.10 mmol) del alcohol t NMe₂ **9** en 20 ml de una mezcla MeOH/CH₂Cl₂ 1:1. Posteriormente se añaden 30 µl (0.15 mmol) de HBF₄. Se agita durante 30 min y se añaden 100 ml de éter dietílico seguido de 100 ml de H₂O. Se forma un sólido verde que se filtra a través de una placa porosa, y se recristaliza con acetona para obtenerse 25.0 mg (0.05 mmol, 54% rendimiento) de un sólido azul que se identifica como el catión t NMe₂ **32**.

Valores espectroscópicos de **32**:

¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 3.13 (s, 6H, CH₃ 13), 3.31 (s, 12H, CH₃ 12), 6.71 (d, 2H, CH Ar 10), 6.91 (d, 4H, CH Ar 2), 7.58 (d, 2H, CH Ar 9), 7.86 (d, 4H, CH Ar 3).

UV-Vis (isopropanol, nm): 206, 272, 332, 668.

II 5.2.3.1.2 2-propinilo,1,1-bis[4-(dimetilamino)fenil]-3-fenil-, tetrafluoroborato. (catión t H).



En un erlenmeyer provisto de agitación magnética, se disuelven 160 mg (0.43 mmol) del alcohol t H **12** en 60 ml de una mezcla MeOH/CH₂Cl₂ 1:1. A continuación se añaden 100 μ l (0.50 mmol) de HBF₄. Se agita durante 30 min. Posteriormente se evapora el disolvente y se obtiene un sólido verde, que se recristaliza con acetona para recuperar 181 mg (0.40 mmol, 93 % rendimiento) del catión t H **33**.

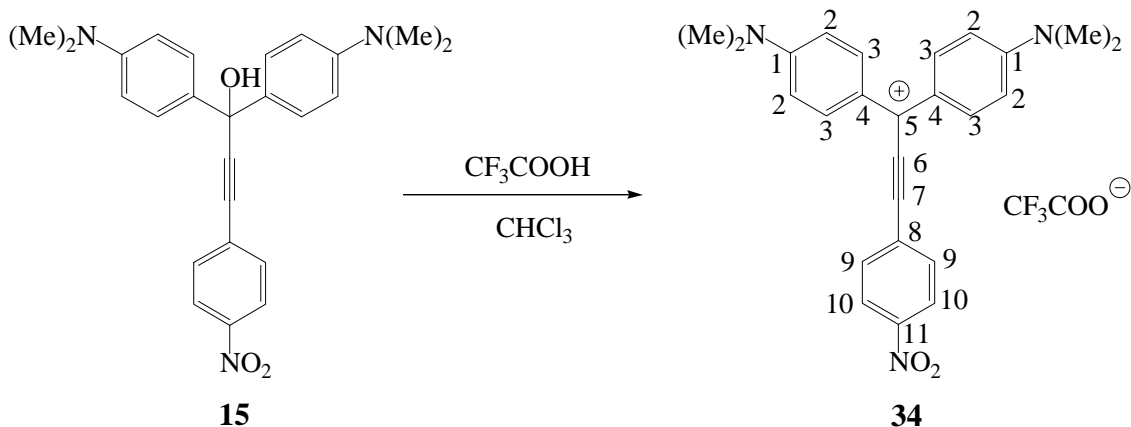
Valores espectroscópicos de **33**:

¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 3.36 (s, 12H, 4CH₃), 6.97 (d, J= 9.48 Hz, 4H, CH Ar 2), 7.45-7.51 (abs compleja, 3H, CH Ar 11 + 2CH Ar 10), 7.67 (dd, J= 7.68 Hz, J= 1.60 Hz, 2H, CH Ar 9), 7.91 (d, J= 9.48 Hz, 4H, CH Ar 3).

IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3415, 2927, 2182, 1618, 1580, 1478, 1358, 1168, 1085, 1051, 939, 906, 831.

UV-Vis (isopropanol, nm): 208, 256, 314, 486, 690.

II 5.2.3.1.3 2-propinilio,1,1-bis[4-(dimetilamino)fenil]-3-(4-nitrofenil)-, trifluoroacetato. (catión t NO₂).



Debido a la inestabilidad del catión en estado sólido, éste no se puede aislar y tanto las medidas, como su determinación, deben realizarse en solución. Para ello se disuelven 20 mg (0.05 mmol) del alcohol **15** en 50 ml de CHCl₃ (CH₂Cl₂, isopropanol, 1-propanol) y se añaden 25 µl (0.34mmol) de CF₃COOH. Observamos como la solución pasa a verde y obtenemos el catión t NO₂ **34**. La determinación de RMN se realiza en el propio tubo donde se ha añadido 1 gota de ácido al alcohol t NO₂ **15**.

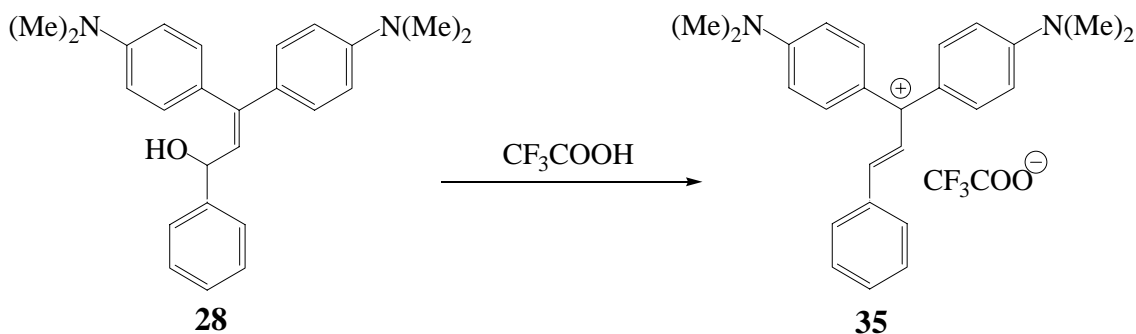
Valores espectroscópicos de **34**:

¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 3.36 (s, 12H, CH₃), 7.50 (d, J= 9.3 Hz, 4H, CH Ar 2), 7.79 (d, J= 9.13 Hz, 2H, CH Ar 9), 7.91 (d, J= 9.3 Hz, 4H, CH Ar 3), 8.32 (d, J= 8.95 Hz, 2H, CH Ar 10)

UV-Vis (isopropanol, nm): 220, 344, 490, 668.

II 5.2.3.2 Obtención de cationes con doble enlace

II 5.2.3.2.1 2-propenilio, 1,1-bis[4-(dimetilamino)fenil]-3-fenil-, trifluoroacetato. (catión d H).

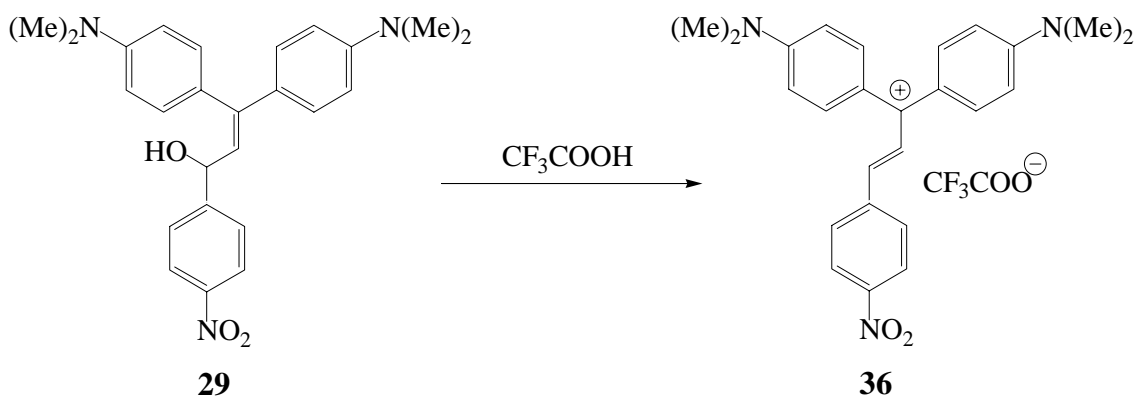


Se preparan 50 ml de una disolución del orden de 10^{-4} M del alcohol **28** en alguno de estos disolventes: isopropanol, 1-propanol, CH_2Cl_2 o CH_3Cl . A continuación se adicionan 2 gotas de CF_3COOH para obtenerse una solución verde en la que se identifica el catión d H **35**. Éste no pudo ser aislado en estado sólido ya que descomponía lentamente.

Valores espectroscópicos de **35**:

UV-Vis (isopropanol, nm): 206, 252, 326, 486, 656

II 5.2.3.2.2 2-propenilio,1,1-bis[4-(dimetilamino)fenil]-3-(4-nitrofenil)-,trifluoroacetato. (catión d NO_2).

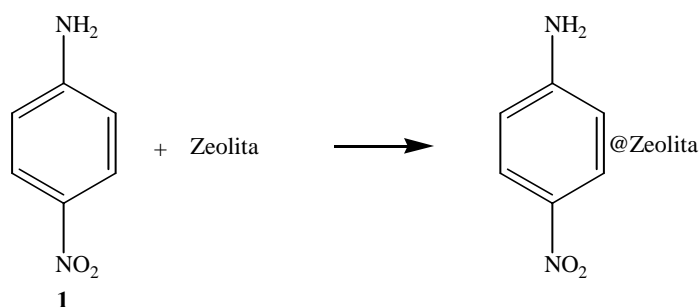


Se preparan 50 ml de una disolución del orden de 10^{-4} M del alcohol **29** en alguno de estos disolventes: isopropanol, 1-propanol, CH_2Cl_2 o CH_3Cl . A continuación se adicionan 2 gotas de CF_3COOH para obtener una solución verde en la que se identifica el catión d NO_2 **36**. Éste no pudo ser aislado en estado sólido ya que descomponía lentamente.

Valores espectroscópicos de **36**:

UV-Vis (isopropanol, nm): 220, 338, 478, 672

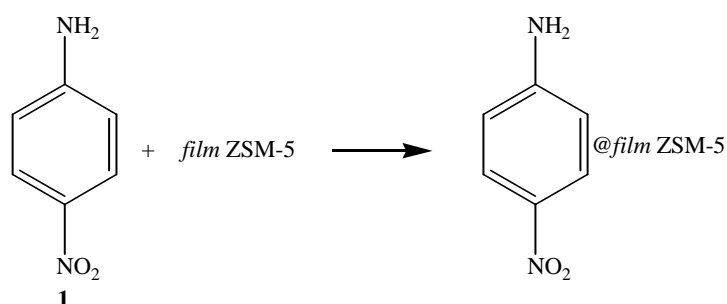
II 5.3 Adsorción de *p*-dinitroanilina en zeolitas



En un matraz de fondo redondo de 25 ml de capacidad y provisto de agitación magnética, se refluje durante una noche una mezcla formada por una cierta cantidad de un tipo de zeolita activada en 20 ml de una disolución 0.015 M de *p*-nitroanilina en CH₃CN. A continuación se filtra el sólido y se le somete a continuas extracciones sólido-líquido con CH₃CN en un shoxlet durante 20 horas. Finalmente éste se seca y analiza.

		Valores espectroscópicos de <i>p</i> -nitroanilina@zeolita				
Zeolita	g zeolita	% N	% C	% H	% S	UV-Vis (nm)
NaMordenita	2.02	1.171	3.001	0.535	0	273
ZSM-5	2.08	1.188	2.997	0.570	0	272
NaY	2.03	0.571	1.439	0.757	0	274

II 5.4 Incorporación de *p*-dinitroanilina en *film* de ZSM-5



En un matraz de fondo redondo de 100 ml de capacidad y provisto de agitación magnética, se refluje durante una noche 100 ml de una disolución 0.02 M de *p*-nitroanilina en CH₃CN con el *film* de zeolita activado. A continuación se extrae el *film* y se la somete a continuas extracciones sólido-líquido con CH₃CN en un shoxlet durante 20 horas. Finalmente éste se seca y analiza.

Valores espectroscópicos de la *p*-nitroanilina incorporada en *film* de ZSM-5:

UV-Vis (reflectancia difusa de sólidos) (nm): 274.

AE: 1.088 %N 2.657 %C 0.493 %H 0 %S

II 5.5 Incorporación de C₆₀ en zeolita Y y MCM-41

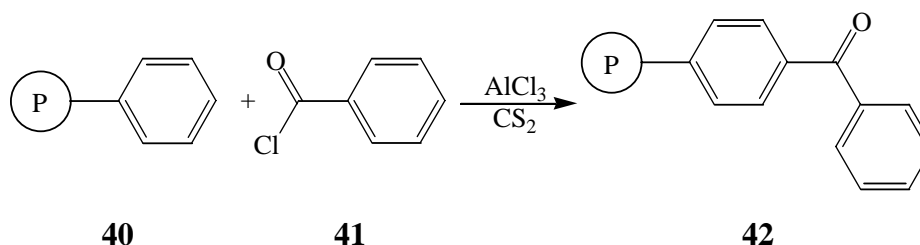
Estas muestras fueron preparadas en el grupo del Prof. Hermenegildo García del ITQ de Valencia mediante una estrategia que ya tienen desarrollada y publicada. Para el caso de la MCM-41, la adsorción de C₆₀ se realizó mediante la agitación de una dispersión de sólido mesoporoso en una solución de C₆₀ en tolueno. Cuando se utiliza zeolita Y como soporte, la incorporación se realiza por un tratamiento térmico prolongado de una mezcla de C₆₀ y zeolita Y a altas temperaturas en celdas con atmósfera inerte.

La carga de C₆₀ de las muestras recibidas se calculó a partir del análisis por combustión química y los resultados fueron:

Tipo de sólido	% N	% C	% H	% S
C ₆₀ @MCM-41	0	0.609	0.002	0
	0	0.871	0	0
	0	2.428	0.001	0
C ₆₀ @Hbeta	0	2.65	0	0
C ₆₀ @NaY	0	1.30	0.003	0
C ₆₀ @KY	0	0.12	0.001	0
C ₆₀ @CsY	0	0.12	0	0

II 5.6 C₆₀ incorporado en poliestireno

II 5.6.1 Síntesis del benzoilpoliestireno-co-2% DVB



En un matraz de fondo redondo de 100 ml de capacidad y provisto de agitación magnética, se introduce una cierta cantidad de copolímero poliestireno-2% DVB **40**, de tricloruro de aluminio y de CS₂. A continuación se adiciona gota a gota una disolución

de cloruro de benzoilo en CS₂ y la suspensión se deja agitar durante 24 horas. Seguidamente se filtra el sólido a través de una placa filtrante y se limpia agitando durante 30 min con:

- HCl 0.5 M / Dioxano 4:1 (4 × 200 ml).
- H₂O / Dioxano 4:1 (4 × 200 ml).

Se continúa limpiando en una placa filtrante pero de una manera más rápida con:

- H₂O / Dioxano 3:1 (150 ml).
- H₂O / Dioxano / Acetona 3:1:1 (150 ml).
- H₂O / Dioxano / Acetona 1:1:3 (150 ml).
- Dioxano / Acetona 1:1 (150 ml).
- Dioxano / Acetona / MeOH 1:1:1 (150 ml).
- Dioxano / MeOH 1:2 (150 ml).
- Dioxano / MeOH 2:1 (150 ml).
- Dioxano / MeOH 3:1 (150 ml).
- Dioxano (150 ml).
- Dioxano / Éter 2:1 (150 ml).
- Dioxano / Éter 1:1 (150 ml).
- Dioxano / Éter 1:2 (150 ml).
- Dioxano / Éter 1:3 (150 ml).
- Éter (200 ml).

Finalmente, el sólido se seca hasta un peso constante y se analiza.

Funcionalización (%)	g 40	mg AlCl ₃ (mmol)	ml CS ₂	Disolución de 41		g 42
				ml 41 (mmol)	ml CS ₂	
1	3	60 (0.45)	30	0.04 (0.35)	9	2.5
10	3	600 (4.5)	38	0.42 (3.5)	30	2.9

Valores espectroscópicos de **42**:

a) 1 %:

IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3057(s), 3022(s), 2924(m), 1665(s), 1602(s), 1489(s), 1447(s), 1025(s), 906(s), 751(m), 695(s).

AE: 0 %N 91.46 %C 7.64 %H 0 %S

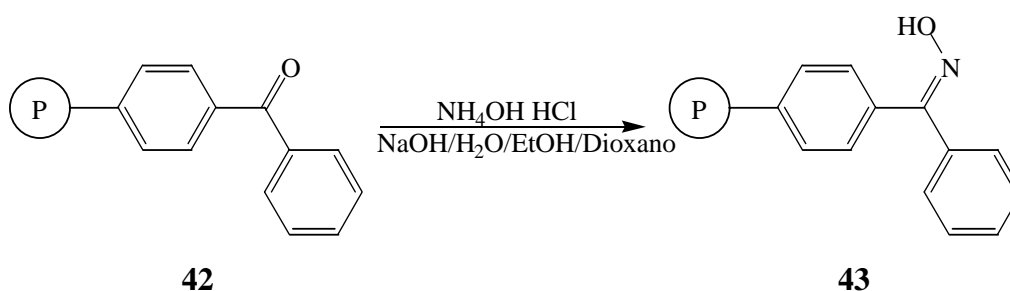
b) 10 %:

IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3057(s), 3022(s), 2924(m), 1658(s), 1602(s), 1489(s), 1489(s), 1447(s), 1025(s), 906(s), 751(m), 695(s).

AE: 0 %N 89.60 %C 7.23 %H 0 %S

El IR presenta la aparición de un pico intenso a 1658 cm^{-1} que corresponde al carbonilo de la benzofenona.

II 5.6.2 Síntesis de la oxima del benzoilpolistireno-co-2% DVB



En un matraz de fondo redondo de 1 L de capacidad y provisto de agitación magnética, se introduce la cantidad requerida de benzoilpoliestireno-co-2% DVB **42**, hidrocloreuro de hidroxilamina, NaOH, dioxano, H_2O y EtOH. La dispersión se deja reaccionar a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 3.5 horas.

Seguidamente, se adiciona el crudo de reacción sobre una mezcla compuesta de una cantidad determinada de hielo y de una solución de HCl 2M / dioxano 1:1. Se deja agitar durante 30 min. Una vez transcurrido este tiempo, se filtra el sólido y se repite dos veces más este mismo proceso:

- H_2O / Dioxano 1:1 (120 ml).
- H_2O / Dioxano / Acetona 1:1:1 (120 ml).
- H_2O / Dioxano / Acetona 1:2:2 (120 ml).
- Dioxano / Acetona 1:1 (120 ml).
- Dioxano / Acetona / MeOH 2:2:1 (120 ml).
- Dioxano / Acetona / MeOH 2:1:2 (120 ml).
- Dioxano / MeOH 1:1 (120 ml).
- Dioxano / MeOH 4:1 (120 ml).
- Dioxano (150 ml).
- Dioxano / Éter 3:1 (120 ml).

- Dioxano / Éter 1:1 (120 ml).
- Dioxano / Éter 1:3 (120 ml).
- Éter (250 ml).

Finalmente, el sólido se seca hasta un peso constante y se analiza.

42	g 42	g NH ₄ OH HCl (mmol)	g NaOH (mmol)	ml dioxano	ml H ₂ O	ml EtOH	g hielo	ml HCl/dioxano 1:1	g 43
1 %	2.2	1.25 (18.07)	2.13 (53.35)	82	8	117	100	100	2.01
10 %	2.3	20.16 (290)	43.03 (1100)	166	14	266	200	300	

Valores espectroscópicos de **43**:

a) 1 %:

IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3600-3300(m), 3057(s), 3022(s), 2924(m), 1665(s), 1602(s), 1489(s), 1447(s), 1025(s), 906(s), 751(m), 695(s).

AE: < 0.1 %N 89.50 %C 7.53 %H 0 %S

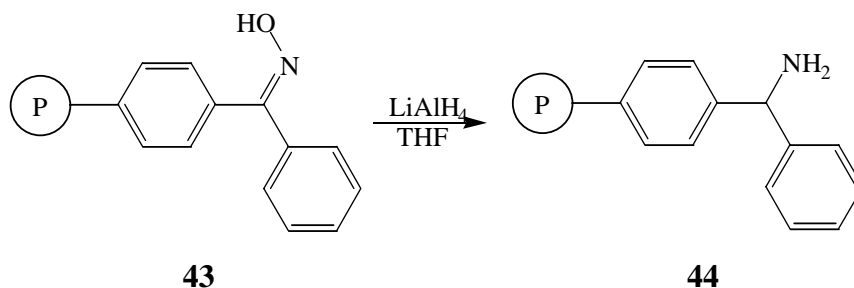
b) 10 %

IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3600-3300(m), 3057(s), 3022(s), 2924(m), 1665(s), 1602(s), 1489(s), 1447(s), 1025(s), 906(s), 751(m), 695(s).

AE: 0.80 %N 88.74 %C 7.23 %H 0 %S

En el IR se observa una disminución del pico del carbonilo a 1665 cm⁻¹, pero no su desaparición completa de la que se deduce que la reacción no se llevó a cabo totalmente. A pesar de esto, se observa claramente la banda entre 3600-3300 cm⁻¹ de la oxima.

II 5.6.3 Síntesis de la fenilaminapolistireno-co-2% DVB



En un matraz de fondo redondo de 250 ml de capacidad y provisto de agitación magnética, se introduce 1.9 g de **43**, 100 ml THF anhidro y se adiciona una disolución compuesta por la cantidad requerida de hidruro de aluminio y litio en 80 ml de THF anhidro durante 3 horas. Se continúa agitando la mezcla durante 24 horas a 90 °C.

Para destruir el exceso de hidruro se adicionan gota a gota: 10 ml de MeOH, 10 ml de MeOH / H₂O (10:1), 10 ml de MeOH / H₂O (5:1), 10 ml de MeOH / H₂O (3:1), 10 ml de MeOH / H₂O (1:1) y finalmente 10 ml de H₂O.

Seguidamente, se filtra el sólido y se pone dentro de un matraz de fondo redondo de 250 ml de capacidad donde se limpia con la siguiente serie de disolventes dejando agitar durante 20 min cada vez:

- H₂O / THF 1:1 (150 ml).
- H₂O (200 ml).
- HCl 1M (200 ml).
- THF / HCl 1M 1:2 (3 × 200 ml).
- THF / HCl 1M 2:1 (3 × 200 ml).
- THF / H₂O 1:1 (3 × 150 ml).
- THF / H₂O 1:3 (3 × 200 ml).
- THF (200 ml).
- CH₂Cl₂ (150 ml).
- CH₂Cl₂ / Et₃N 5:1 (6 × 200 ml).
- CH₂Cl₂ (6 × 150 ml).

Se continúa limpiando en un embudo de placa filtrante con la siguiente serie:

- THF / EtOH 2:1 (100 ml).
- THF / EtOH 1:1 (100 ml).
- THF / EtOH / Éter 1:2:2 (150 ml).

- EtOH / Éter 1:1 (120 ml).
- EtOH / Éter 1:3 (120 ml).
- Éter (100 ml).

Finalmente, el sólido se seca hasta un peso constante y se analiza.

43	g LiAlH₄ (mmol)	Funcionalización real según análisis elemental	g 44
1 %	2.08 (54.8)	< 1 %	1.76
10 %	2.86 (75.5)	< 7 %	1.81

Valores espectroscópicos de **44**:

a) 1 %:

IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3600-3300(m), 3057(s), 3022(s), 2924(m), 1665(s), 1602(s), 1489(s), 1447(s), 1025(s), 906(s), 751(m), 695(s).

Entre 3600-3300 cm⁻¹ se aprecia una banda ancha de la amina.

AE: <0.1%N 59.02 %C 4.84 %H 0 %S

Este análisis elemental corresponde a un polímero que tiene una funcionalización menor al 1% (menos de un fenilo funcionalizado por cada 100 fenilos del polímero).

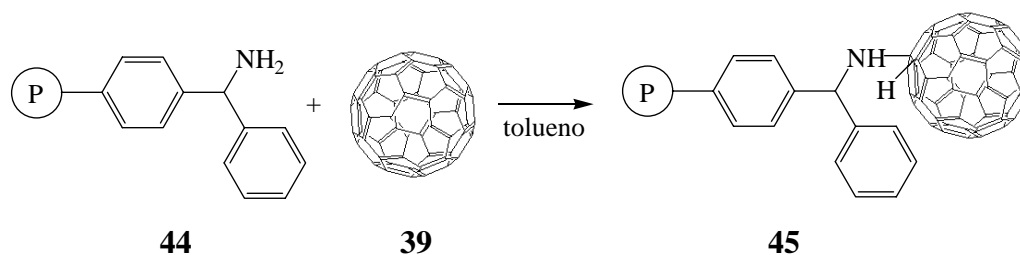
b) 10 %:

IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3600-3300(m), 3057(s), 3022(s), 2924(m), 1665(s), 1602(s), 1489(s), 1447(s), 1025(s), 906(s), 751(m), 695(s).

Entre 3600-3300 cm⁻¹ aparece la banda de la amina, ahora mucho más clara que en el caso anterior.

AE: 0.84%N 85.20 %C 7.20 %H 0 %S

Este análisis elemental corresponde a un polímero que tiene una funcionalización menor al 7% (7 fenilos funcionalizados por cada 100 fenilos del polímero).

II 5.6.4 Síntesis del polímero C₆₀-fenilaminapolistireno-co-2% DVB

En un matraz de fondo redondo de 50 ml de capacidad y provisto de agitación magnética, se introduce una cantidad determinada de **44** y de una disolución de C₆₀ en tolueno. Se agita la mezcla durante un tiempo determinado a reflujo en ausencia de luz.

Seguidamente, se filtra el sólido, se pone dentro de un matraz de fondo redondo con 50 ml de capacidad y se limpia durante 24 horas con 25 ml de tolueno. Se vuelve a filtrar y se repite la misma operación pero esta vez con 25 ml de una mezcla 1:1 de tolueno / THF.

Finalmente, se deposita el sólido sobre un embudo de placa filtrante y se limpia con la siguiente serie:

- Acetona / THF 1:1 (30 ml).
- MeOH / Acetona / THF 1:1:1 (30 ml).
- MeOH / THF 2:1 (30 ml).
- MeOH / THF 1:2 (30 ml).
- MeOH / THF 1:3 (30 ml).
- THF (30 ml).
- THF / Éter 2:1 (30 ml).
- THF / Éter 1:1 (30 ml).
- THF / Éter 1:2 (30 ml).
- THF / Éter 1:3 (30 ml).
- Éter (50 ml).

Finalmente, el sólido se seca hasta un peso constante y se analiza.

44	mg 44	[C₆₀] (M)	ml disolución C₆₀	Tiempo de reacción (horas)	mg 45	nombre
< 1 %	400.1	2x10 ⁻⁴	24	67	367	45₁
< 7 %	151.0	1.36x10 ⁻⁴	9.4	24	112.5	45_{10a}
< 7 %	150.2	1.9x10 ⁻⁴	34	48	108.4	45_{10b}

Se determinó por UV-Vis la cantidad de C₆₀ sin reaccionar en todos estos disolventes de lavado y la solución filtrada inicial. De esta manera se pudo estimar la cantidad de C₆₀ incorporada en el polímero.

45	mg C₆₀ en disolución	mg C₆₀ máximos incorporados	mg polímero	mmol C₆₀/g polímero
45₁	0.8	0.5	400.1	2.3x10 ⁻³
45_{10a}	0.3	0.3	151.0	2.8x10 ⁻³
45_{10b}	0.4	1.0	150.2	9.1x10 ⁻³

Valores espectroscópicos de **45**:

a) **45₁**:

IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3600-3300(m), 3057(s), 3022(s), 2924(m), 1665(s), 1602(s), 1489(s), 1447(s), 1025(s), 906(s), 751(m), 695(s).

AE: <0.1%N 77.65 %C 6.61 %H 0 %S

b) **45_{10a}**:

IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3600-3300(m), 3057(s), 3022(s), 2924(m), 1665(s), 1602(s), 1489(s), 1447(s), 1025(s), 906(s), 751(m), 695(s).

AE: 0.84 %N 85.17 %C 7.20 %H 0 %S

c) **45_{10b}**:

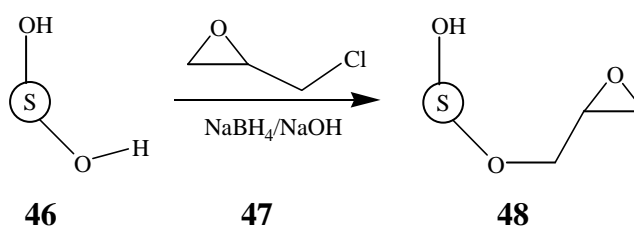
IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3600-3300(m), 3057(s), 3022(s), 2924(m), 1665(s), 1602(s), 1489(s), 1447(s), 1025(s), 906(s), 751(m), 695(s).

AE: 0.84 %N 87.29 %C 7.10 %H 0 %S

En estos IR se observa como la banda que corresponde a la amina no disminuye en gran medida. Además, las bandas del C₆₀ descritas en la literatura a 1430 y 527 cm⁻¹ no se aprecian en estos IR muy probablemente debido a la elevada dilución

II 5.7 C₆₀ incorporado en Sephadex

II 5.7.1 Síntesis del polímero epiclorhidrino-Sephadex G-200



En un matraz de fondo redondo de 1 l de capacidad, provisto de tres bocas, agitación magnética y dos embudos de adición compensada se adicionan 10.2 g de Sephadex G-200 sobre 300 ml de H₂O. A continuación, se adicionan 300 ml de NaOH 2 M. Cuando se consigue una suspensión homogénea se adicionan 1.52 g (40.2 mmol) de NaBH₄ y 20 ml (255.8 mmol) de epiclorhidrina. Seguidamente se adicionan poco a poco y durante dos horas 200 ml de NaOH 2 M y 100 ml (1.3 mol) de epiclorhidrina y se agita durante 24 horas. Posteriormente, se decanta el sólido y se limpia el polímero con la siguiente serie de disolventes:

disolvente	volumen (ml)	nº de limpiezas
H ₂ O	500	5
HCl 0.15 M	100	1
H ₂ O	500	4

El polímero queda en forma gel y para obtenerlo en forma sólida éste se suspende en 600 ml de H₂O, se adiciona, poco a poco, sobre 2 l de un mezcla 1:1 de acetona/MeOH y se deja agitar durante 1 noche. A continuación, se decanta el sólido y se continúa lavando con MeOH (3x500 ml). Posteriormente filtramos el polímero en una placa filtrante y lo limpiamos con 100 ml de acetona.

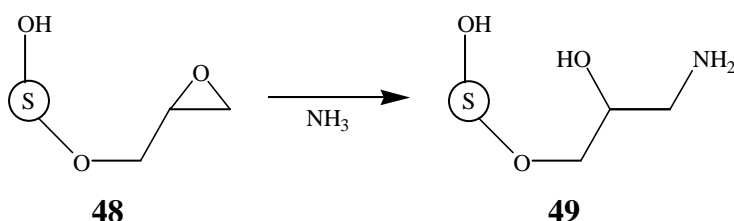
Finalmente se seca el polímero a presión reducida hasta obtener un peso constante de 10.54 g de un polímero **48** caracterizado por IR y análisis elemental.

Valores espectroscópicos de **48**:

IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3430, 2924, 1462, 1018.

AE: 42.92 %C 7.18 %H

II 5.7.2 Síntesis del polímero amino-Sephadex G-200



En un matraz de fondo redondo de 100 ml de capacidad y provisto de agitación magnética, se agita durante 48 horas a 75 °C una suspensión de 0.3 g de polímero **48** en 75 ml de una mezcla de NH_3 (30 %) y H_2O 1:1. A continuación, se filtra el polímero en una placa filtrante y se lava en un matraz redondo de 50 ml con la siguiente serie de limpiezas:

disolvente	volumen (ml)	n° de limpiezas
H_2O	25	2
CH_3COOH 1 %	25	1
Na_2CO_3 (0.1 M)	25	1
H_2O	25	2
MeOH	25	2

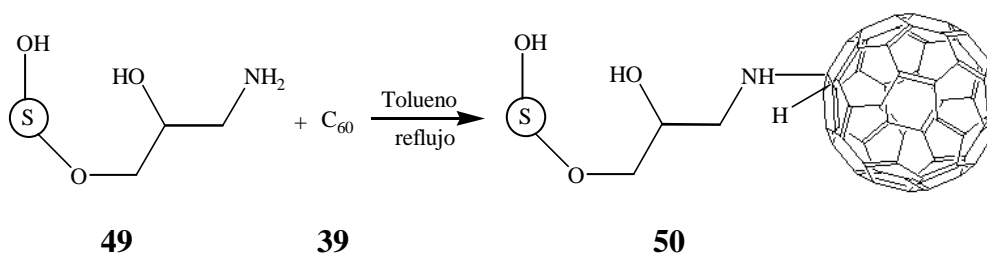
Finalmente se seca el polímero a presión reducida hasta obtener un peso constante de 4.8 g de un polímero **49** caracterizado por IR y análisis elemental.

Valores espectroscópicos de **49**:

IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3057 (s), 3022 (s), 2924 (s), 1665 (s), 1602 (s), 1489 (s), 1447 (s), 1025 (s), 906 (s), 751 (s), 695 (s).

AE: 0.81 %N 45.42 %C 6.52 %H 0 %S

Este análisis elemental corresponde a un polímero que contiene 0.58 mmol de grupos amino por gramo de polímero.

II 5.7.3 Síntesis del polímero C₆₀-Sephadex G-200

En un matraz redondo de 50 ml de capacidad y provisto de agitación magnética se refluje una cantidad determinada de polímero **49** en 25 ml de una solución 3.4×10^{-4} M de C₆₀ en tolueno durante un determinado tiempo. A continuación, los polímeros obtenidos se filtran y se lavan con una mezcla tolueno/H₂O 1:1 (2x25 ml) y MeOH (2x25 ml). Finalmente se secan los polímeros a presión reducida hasta tener un peso constante. Los polímeros obtenidos fueron analizados tanto por espectroscopia de IR como por análisis elemental.

Las condiciones utilizadas para obtener los diferentes polímeros se presentan en la siguiente tabla:

Polímero	mg de polímero 49	Tiempo de reacción (días)
50_A	0.151	12
50_B	0.153	10
50_C	0.148	8
50_D	0.150	7

Valores espectroscópicos de **50**:

Valores de **50_A**:

IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3440 (O-H), 2925 (s), 1636(s), 1458 (s), 1356 (s), 1256 (s), 1107 (s), 1023 (s), 852 (s).

AE: 0.54 %N 44.08 %C 6.20 %H 0 %S

Valores de **50_B**:

IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3440 (O-H), 2925 (s), 1642(s), 1459 (s), 1354 (s), 1258 (s), 1107 (s), 1023 (s), 854 (s).

AE: 0.70 %N 43.83 %C 6.11 %H 0 %S

Valores de **50_C**:

IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3431 (O-H), 2926 (s), 1636(s), 1461 (s), 1369 (s), 1260 (s), 1106 (s), 1017 (s), 847 (s).

AE: 0.37 %N 43.38 %C 6.53 %H 0 %S

Valores de **50_D**:

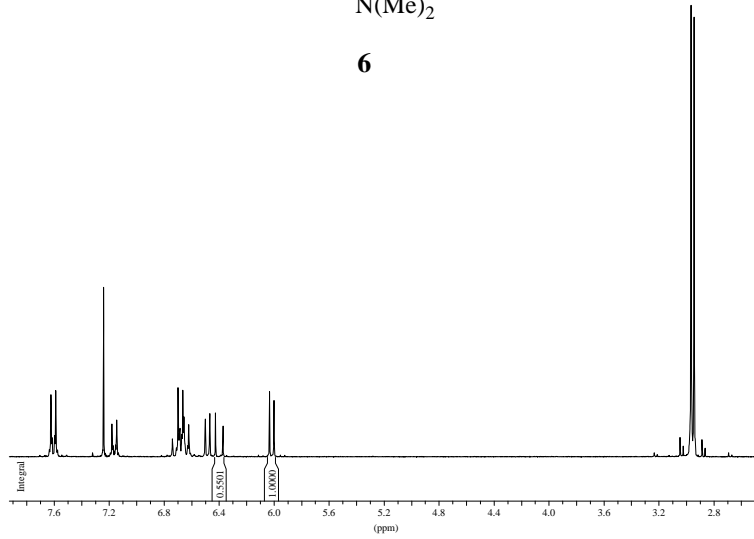
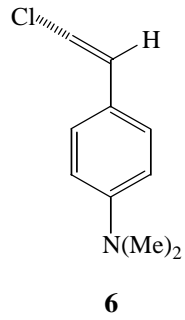
IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3443 (O-H), 2927 (s), 1641(s), 1452 (s), 1366 (s), 1264 (s), 1108 (s), 1021 (s), 850 (s).

AE: 0.21 %N 44.45 %C 6.73 %H 0 %S

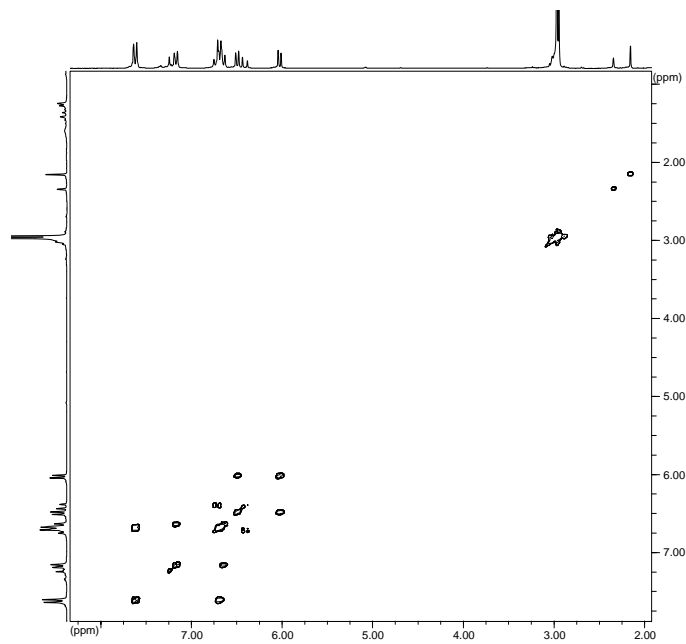
II 6 ÓPTICA NO LINEAL: Colección de espectros

III 6 ÍNDICE DE ESPECTROS

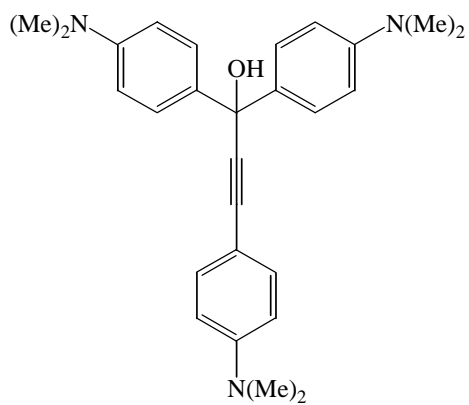
III 6.1 Síntesis homólogos del verde de malaquita



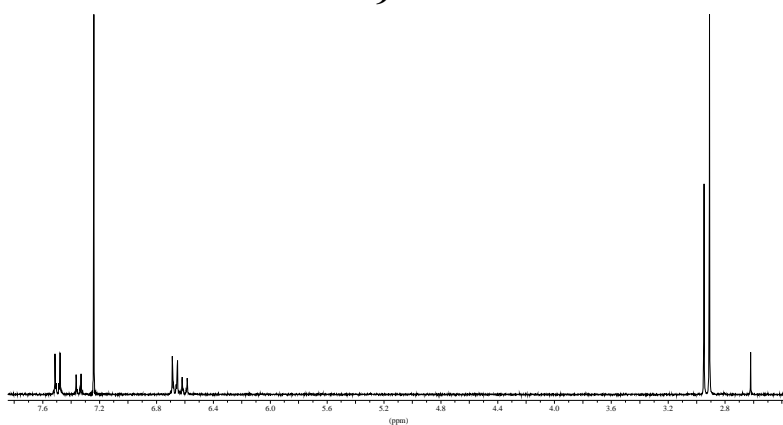
Espectro ^1H -RMN (250 MHz, CDCl_3) de **6**



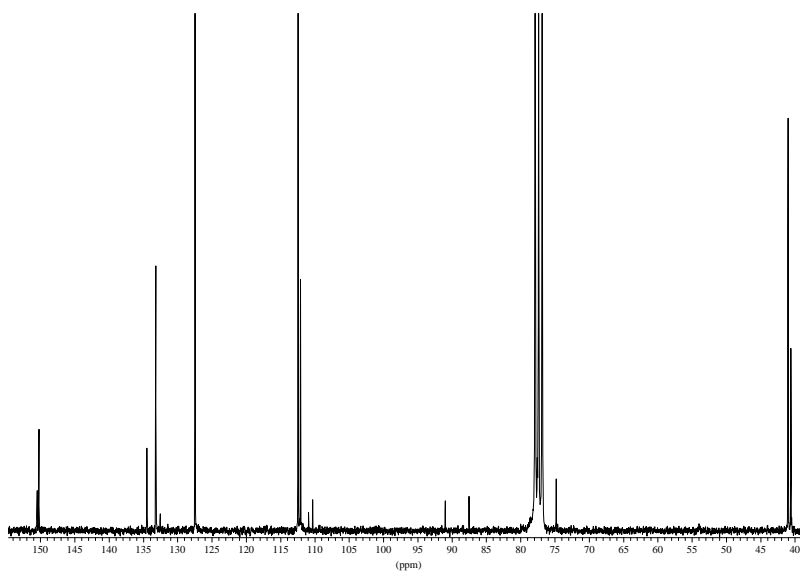
COSY (250 MHz, CDCl_3) de **6**



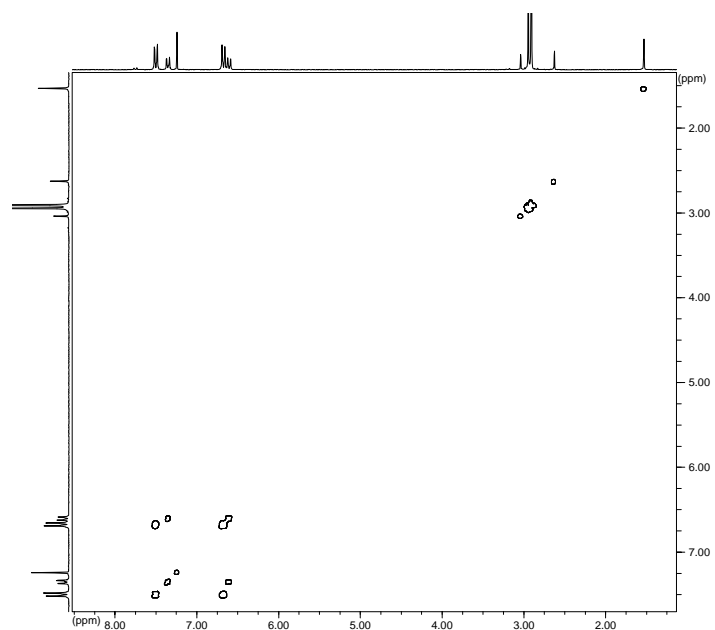
9



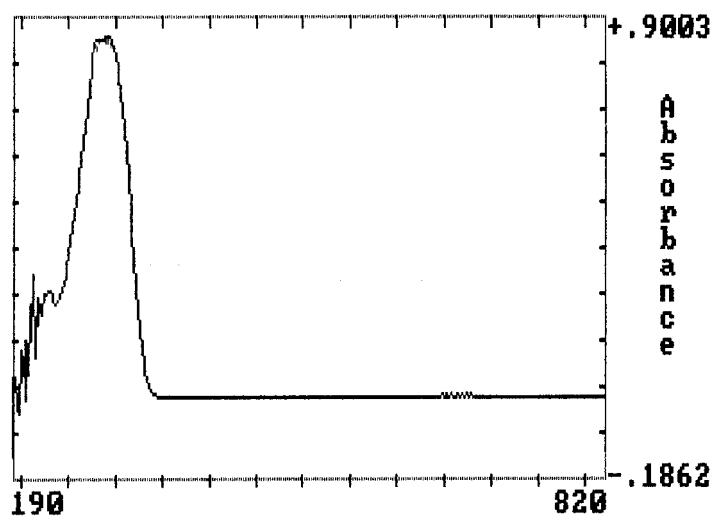
Espectro ^1H -RMN (250 MHz, CDCl_3) de **9**



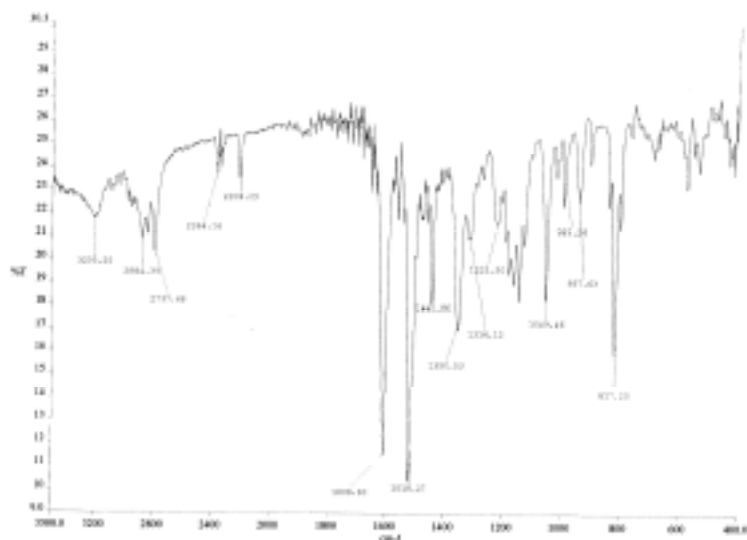
Espectro ^{13}C -RMN (250 MHz, CDCl_3) de **9**



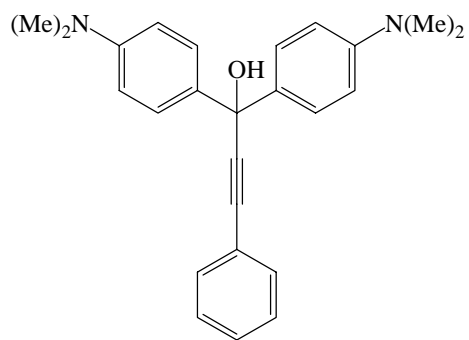
COSY (250 MHz, CDCl_3) de **9**



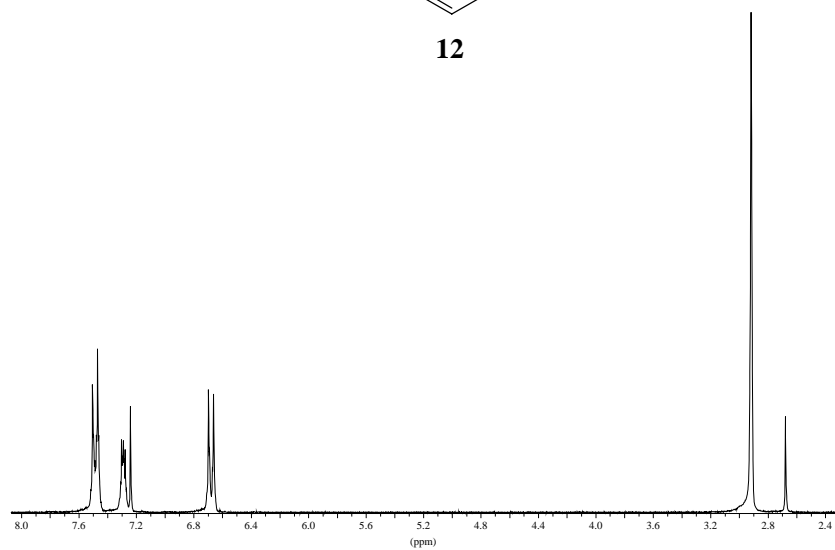
UV-vis (CH_2Cl_2) de **9**



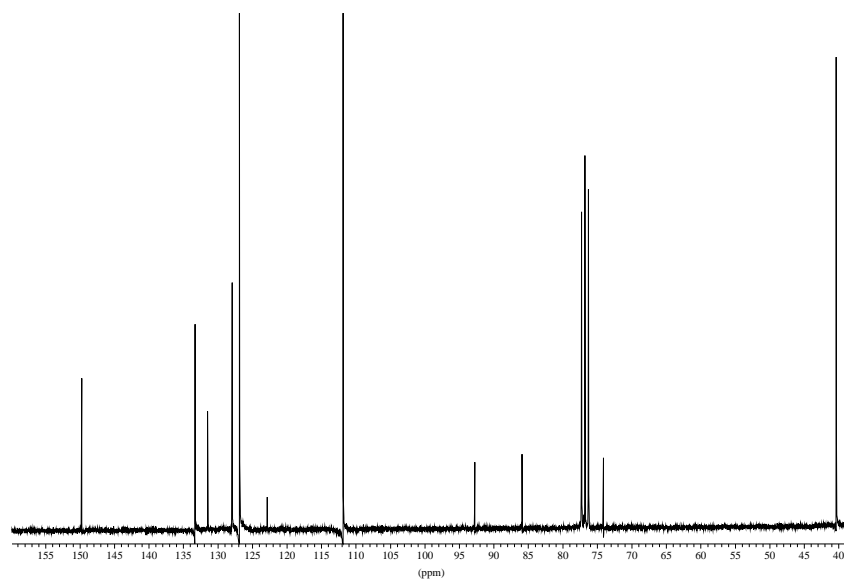
IR (KBr) de **9**



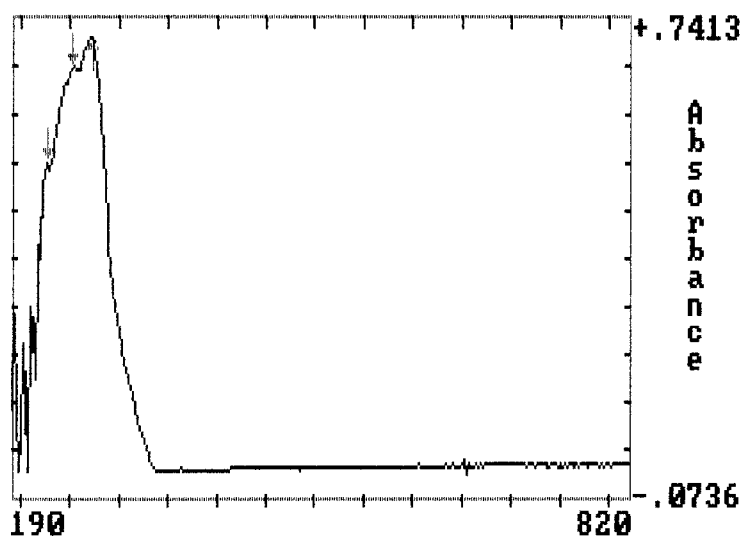
12



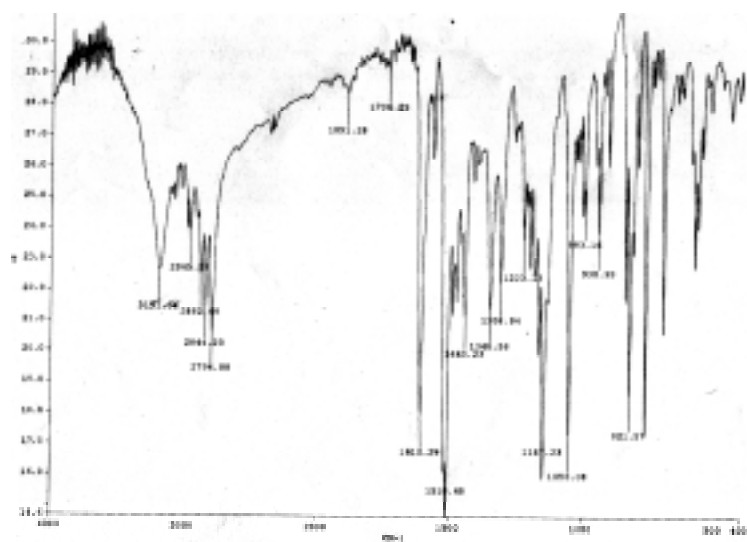
Espectro ¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) de **12**



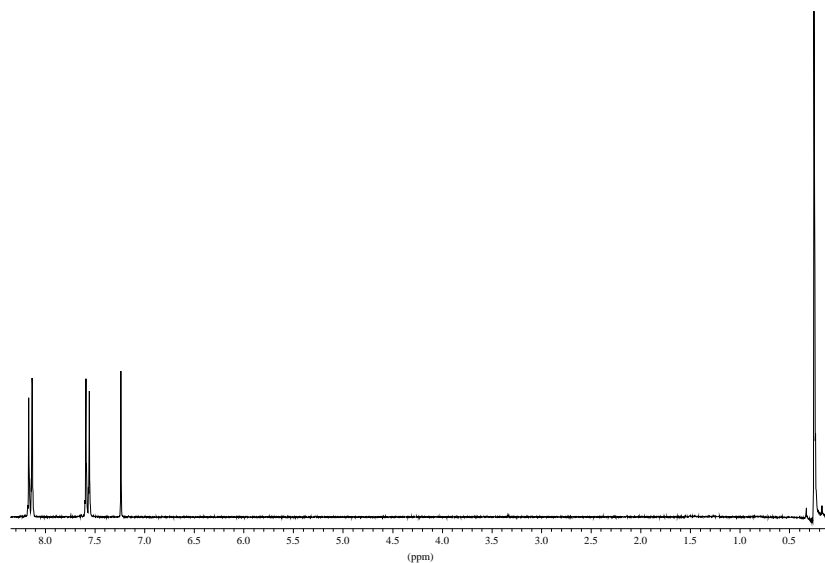
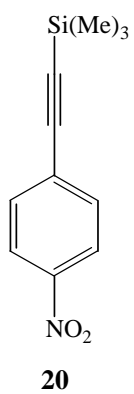
Espectro ^{13}C -RMN (250 MHz, CDCl_3) de **12**



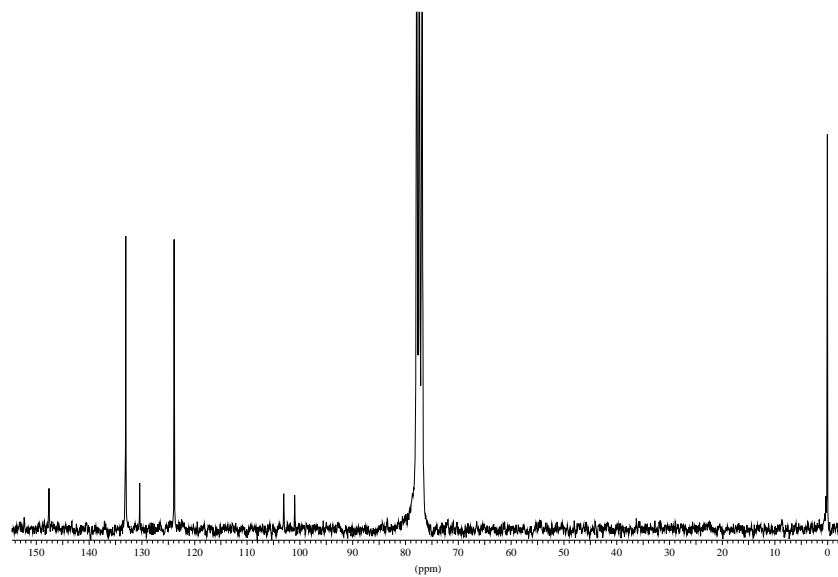
UV-vis (CH_2Cl_2) de **12**



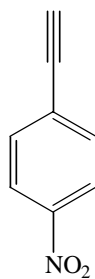
IR (KBr) de **12**



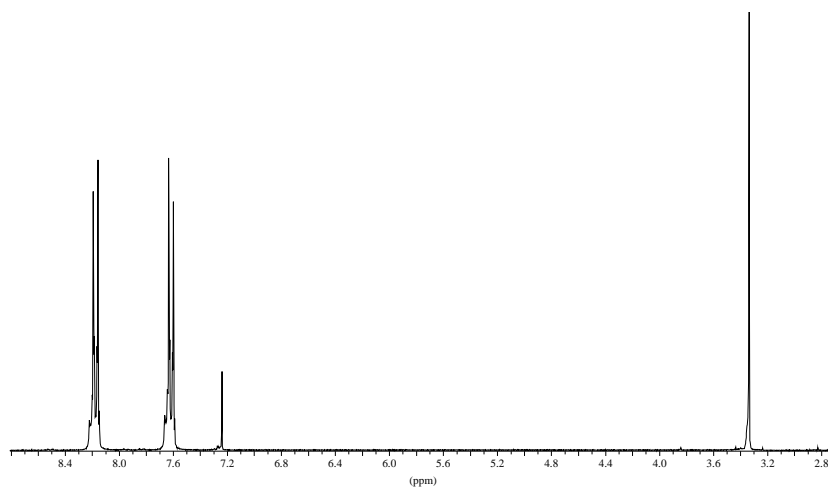
Espectro ^1H -RMN (250 MHz, CDCl_3) de **20**



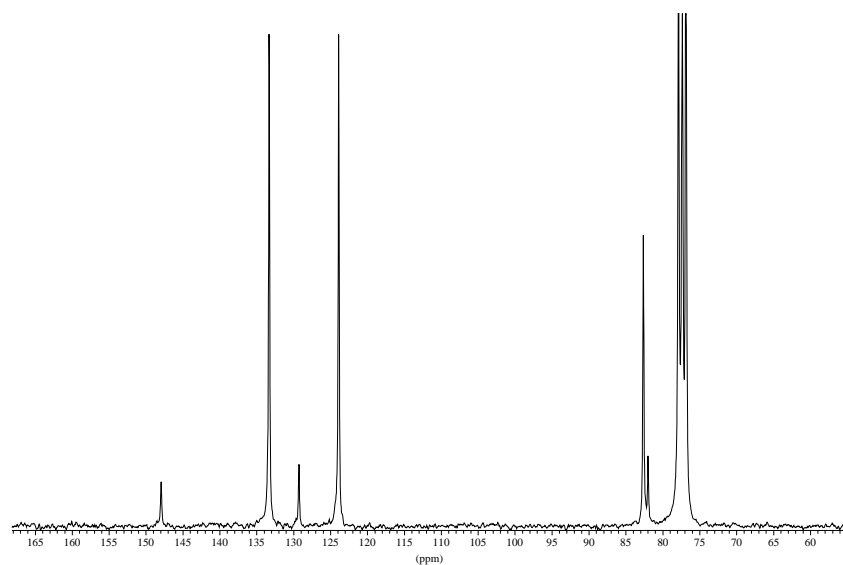
Espectro ^{13}C -RMN (250 MHz, CDCl_3) de **20**



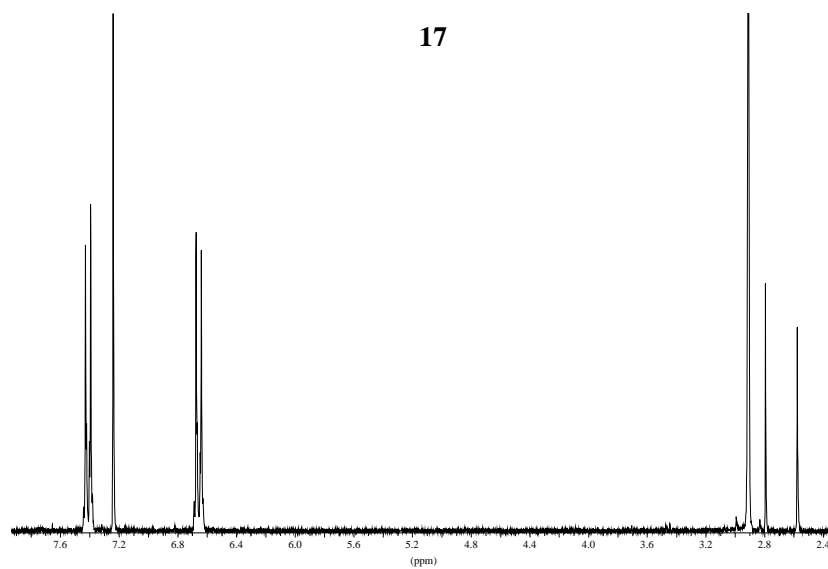
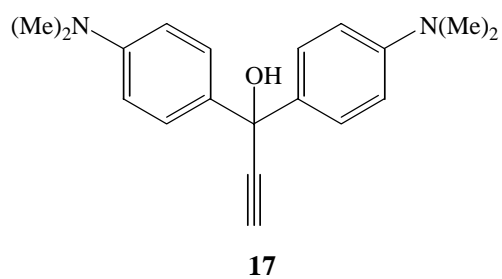
13



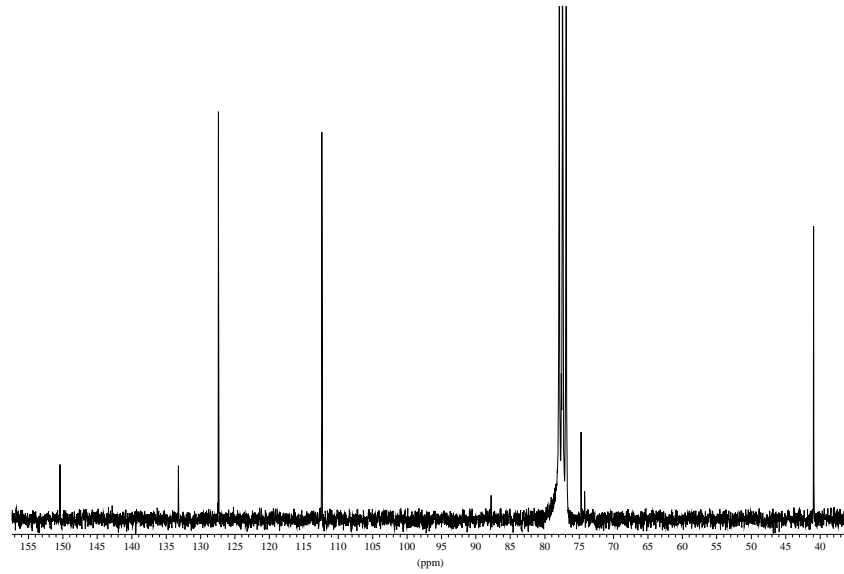
Espectro ^1H -RMN (250 MHz, CDCl_3) de **13**



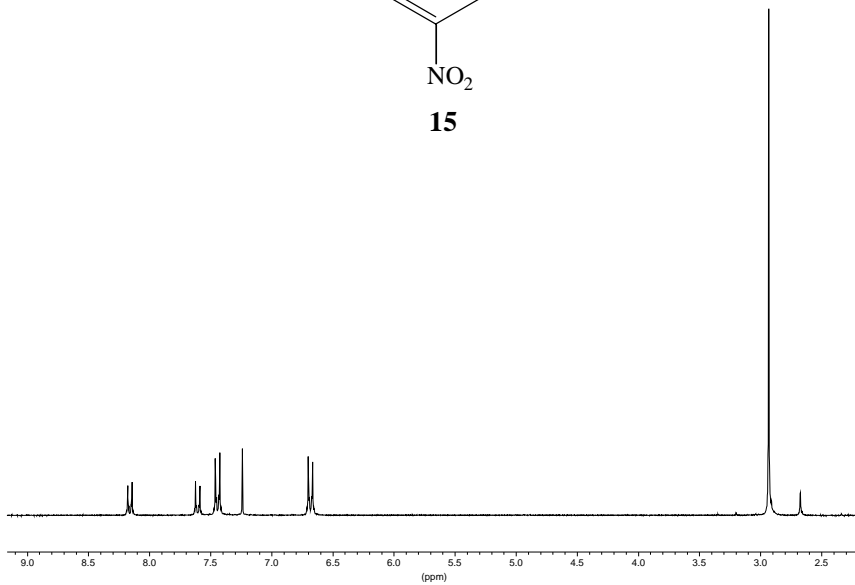
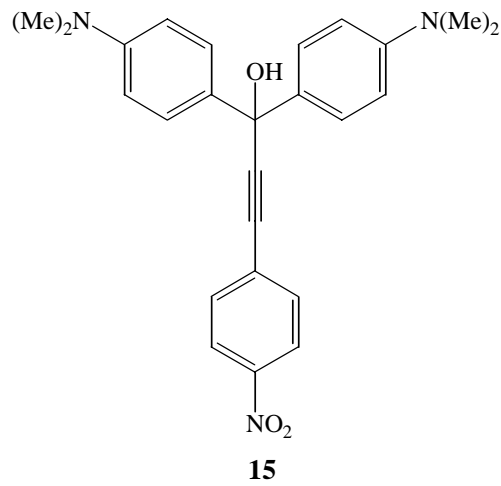
Espectro ^{13}C -RMN (250 MHz, CDCl_3) de **13**



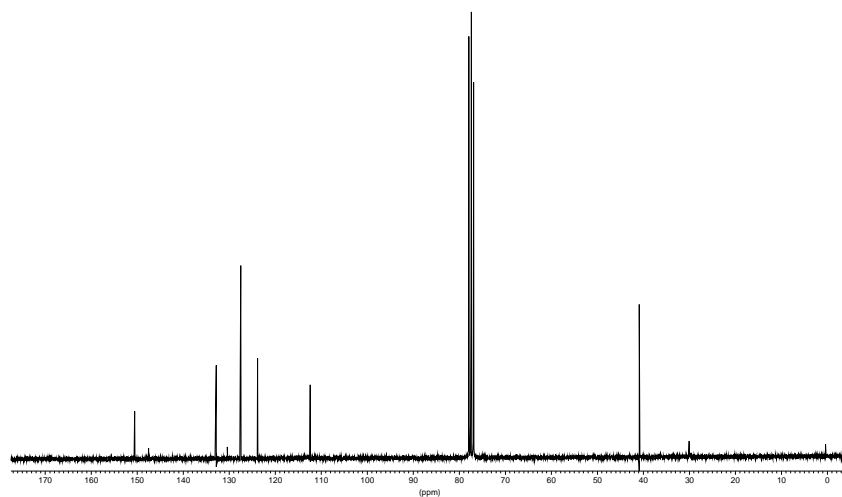
Espectro ^1H -RMN (250 MHz, CDCl_3) de **17**



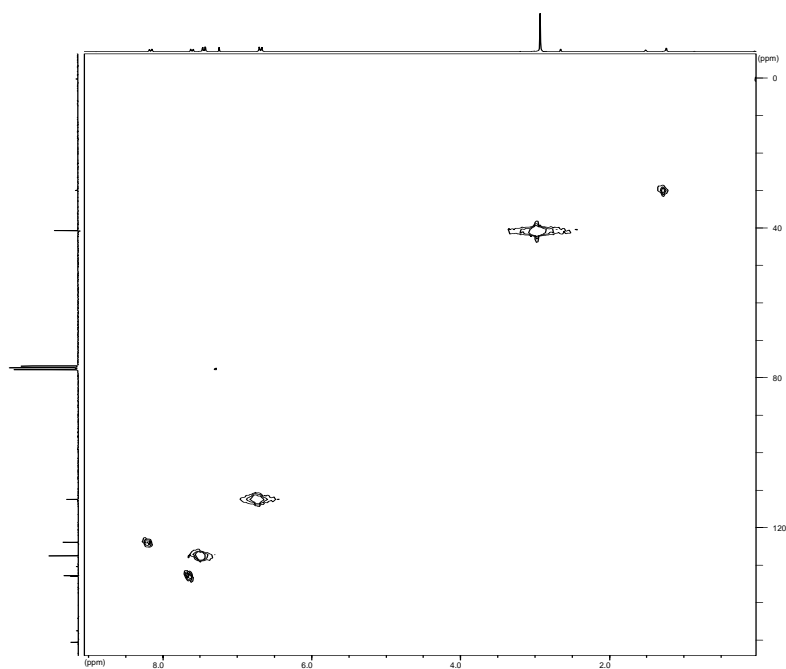
Espectro ^{13}C -RMN (250 MHz, CDCl_3) de **17**



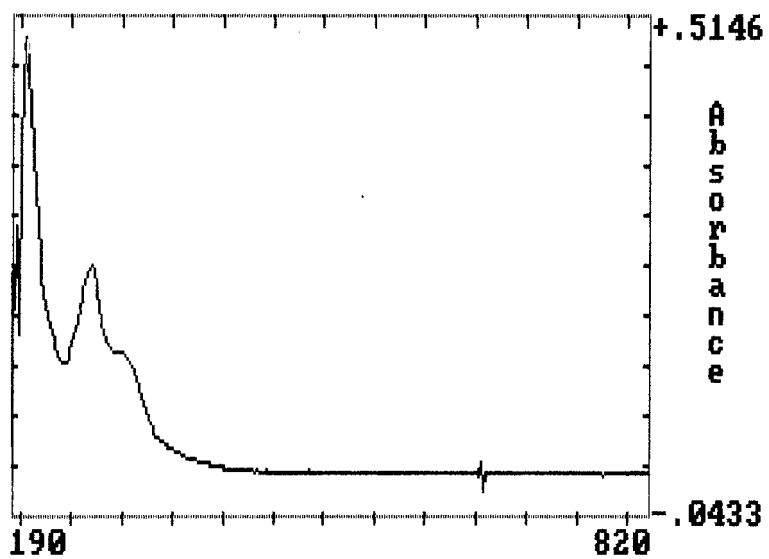
Espectro ^1H -RMN (250 MHz, CDCl_3) de **15**



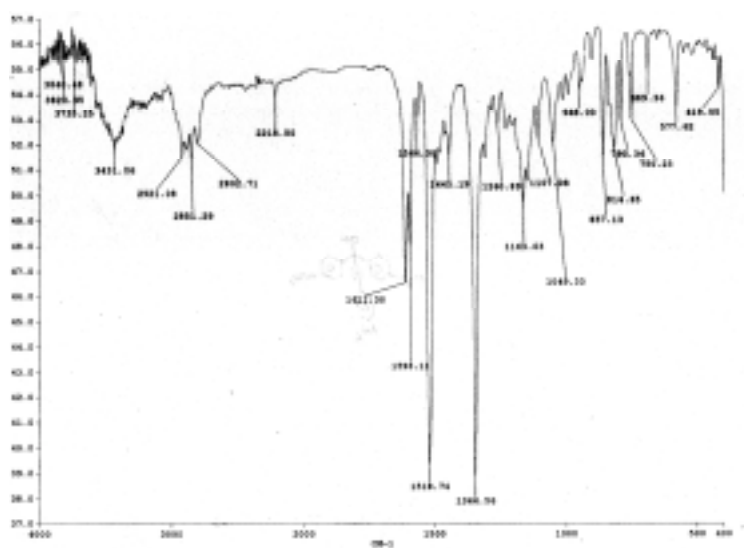
Espectro ^{13}C -RMN (250 MHz, CDCl_3) de **15**



Espectro HMQC (250 MHz, CDCl_3) de **15**



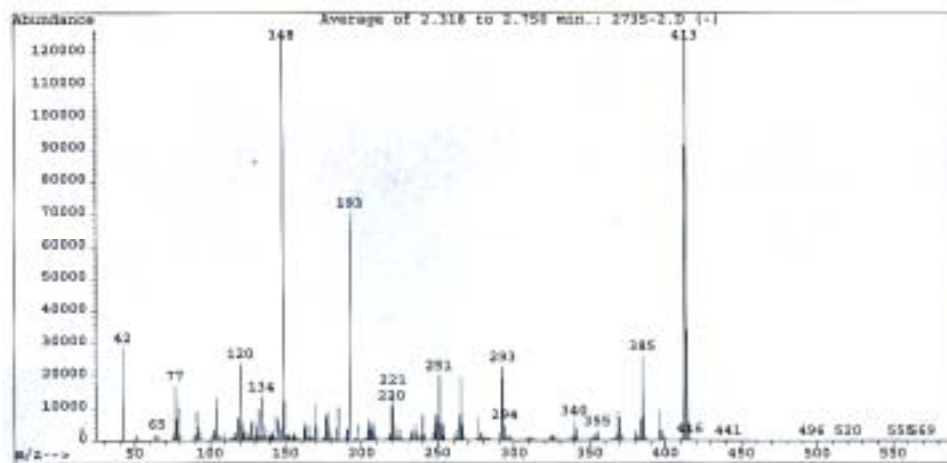
UV-vis (isopropanol) de 15



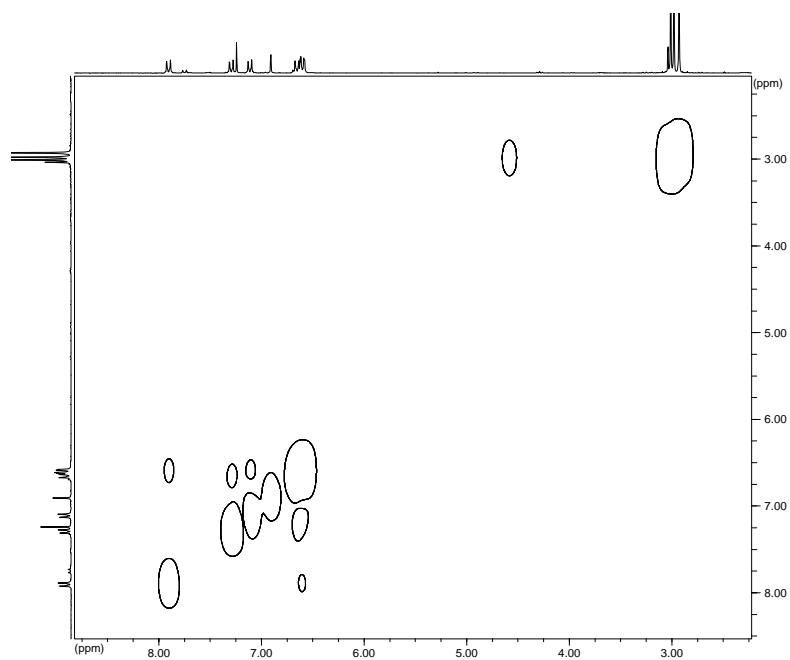
IR (KBr) de 15



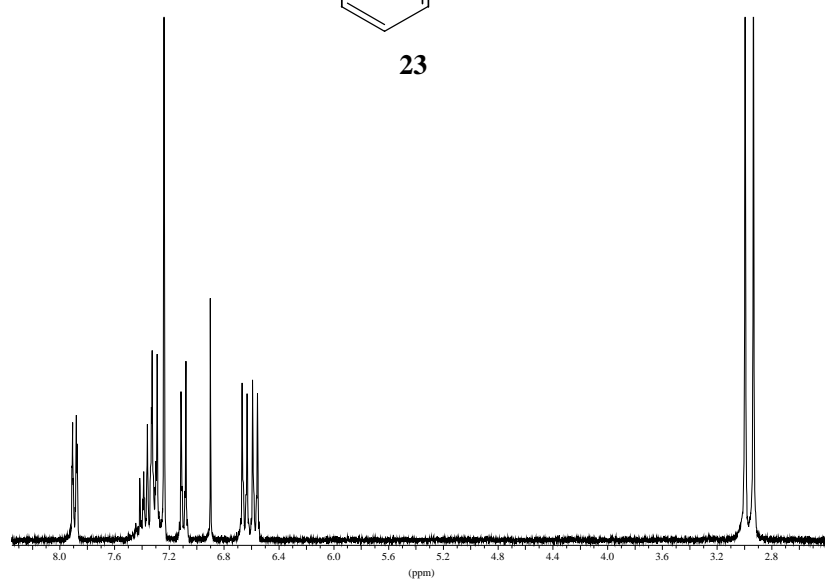
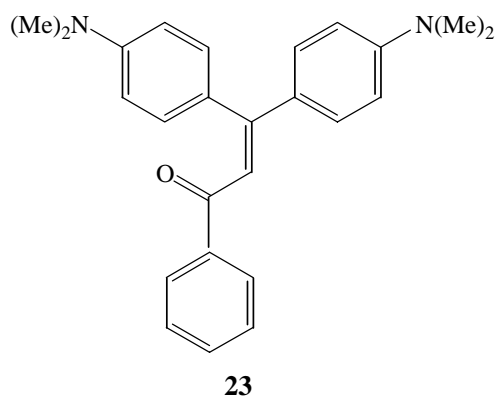
Espectro ^1H -RMN (250 MHz, CDCl_3) de **21**



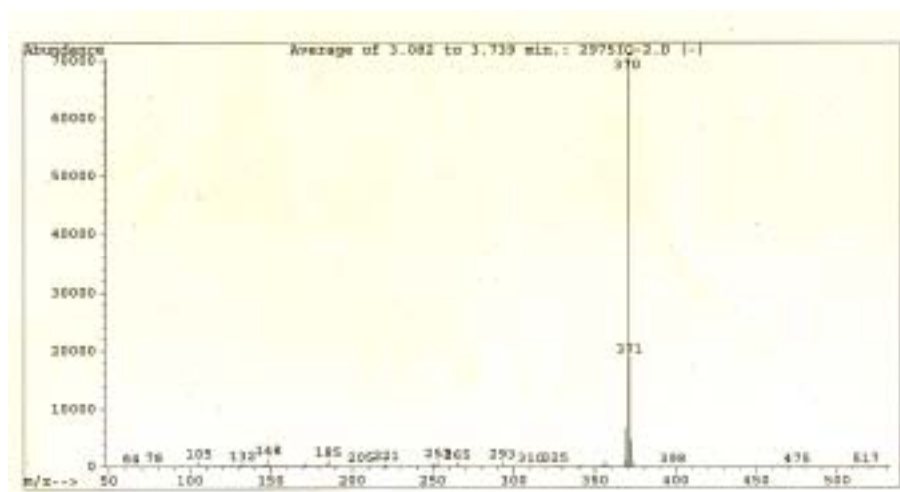
MS (impacto electrónico) de **21**



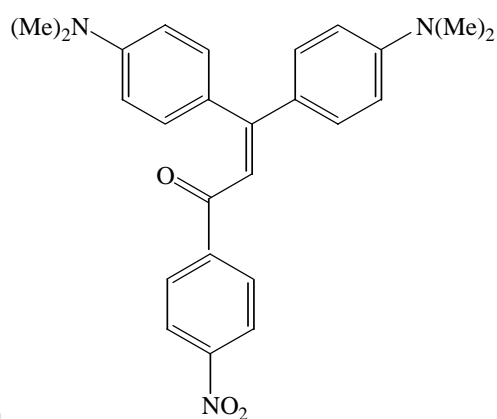
COSY (250 MHz, CDCl₃) de **21**



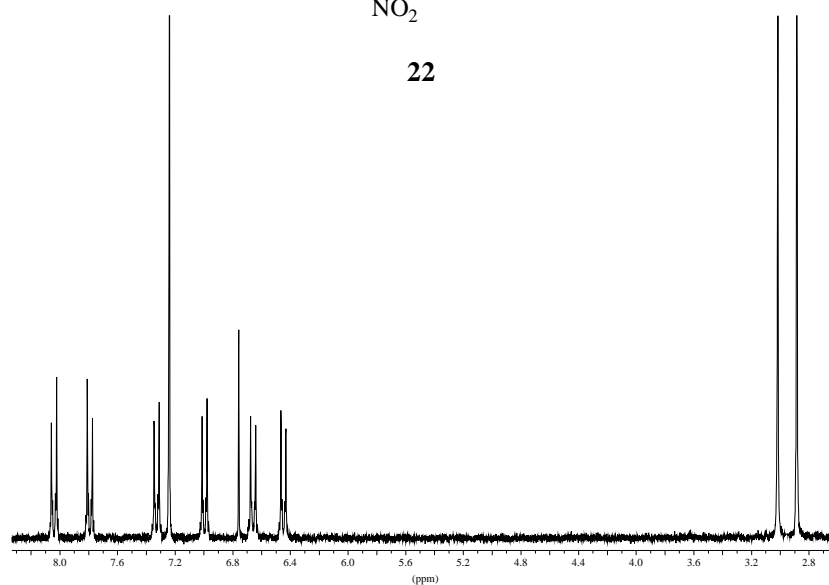
Espectro ¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) de **23**



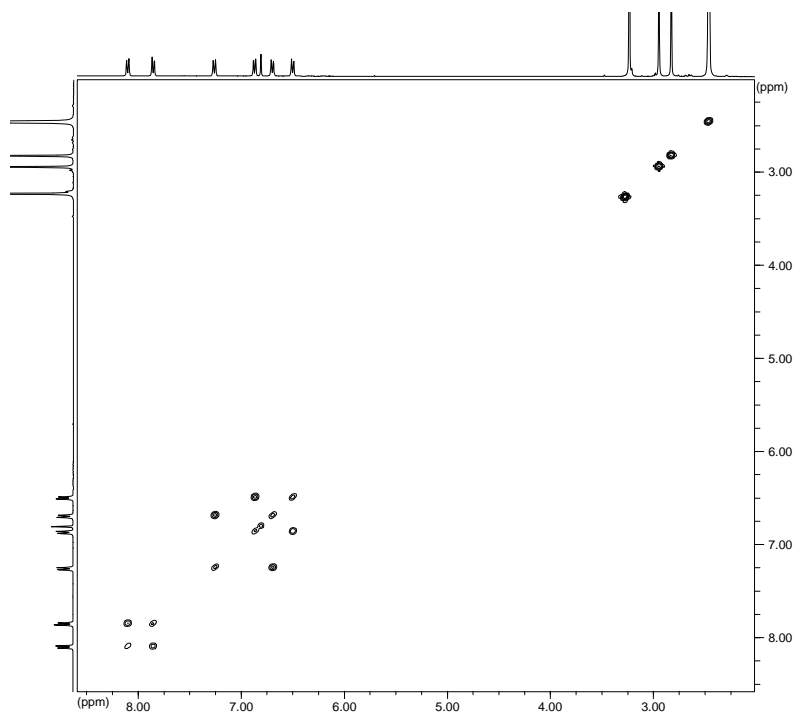
MS (impacto electrónico) de **23**



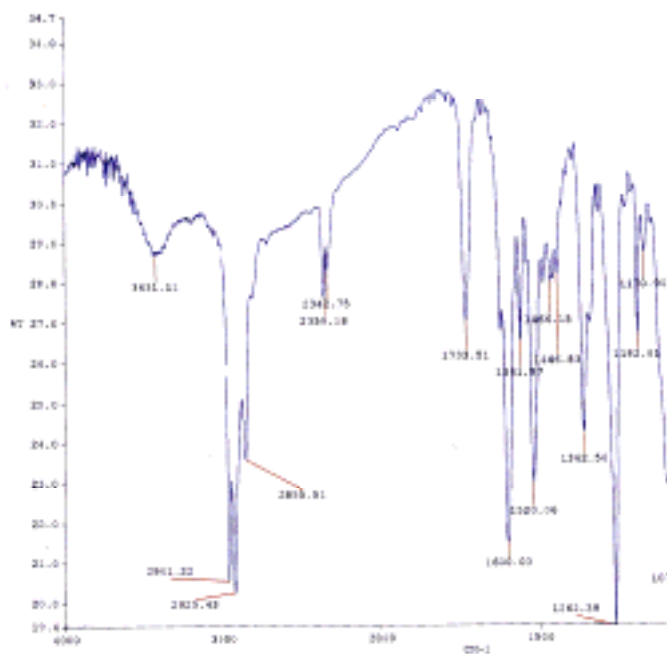
22



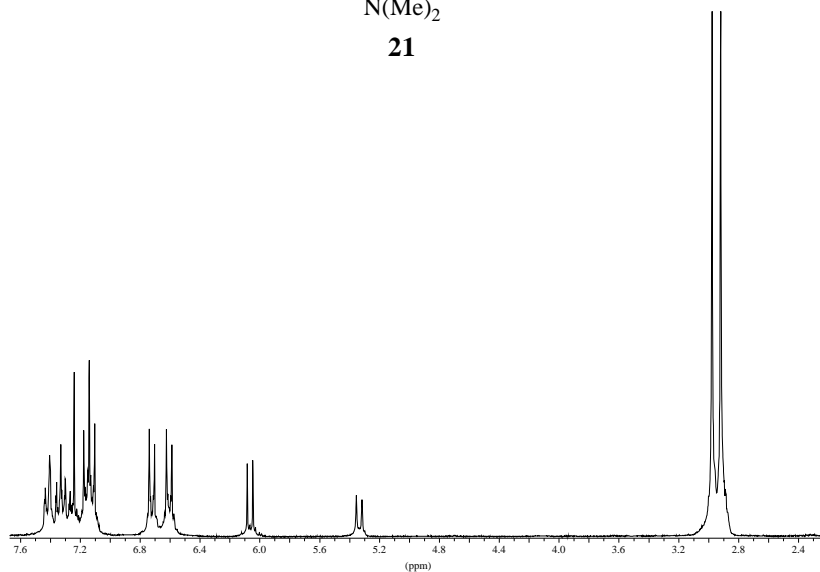
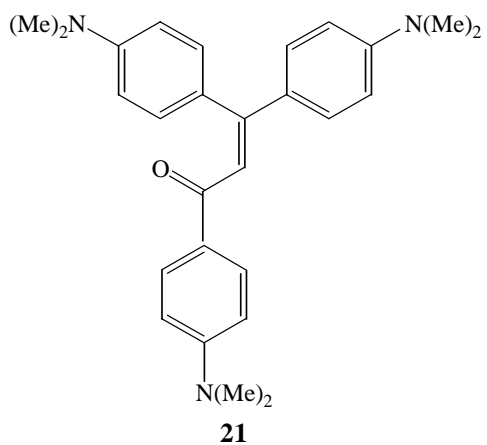
Espectro ^1H -RMN (250 MHz, CDCl_3) de **22**



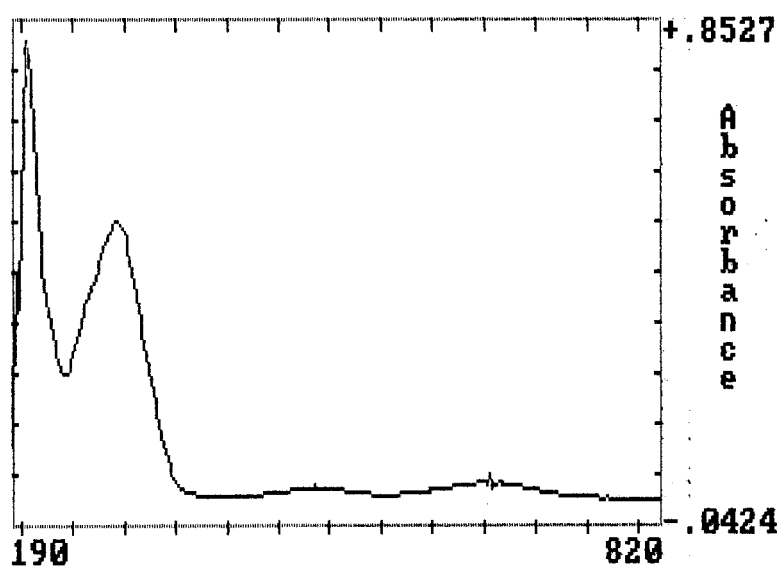
COSY (250 MHz, CDCl₃) de **22**



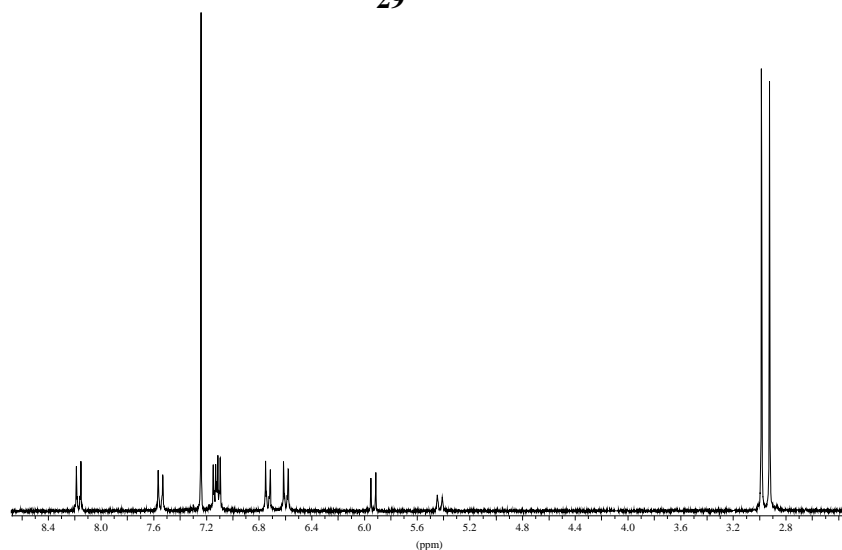
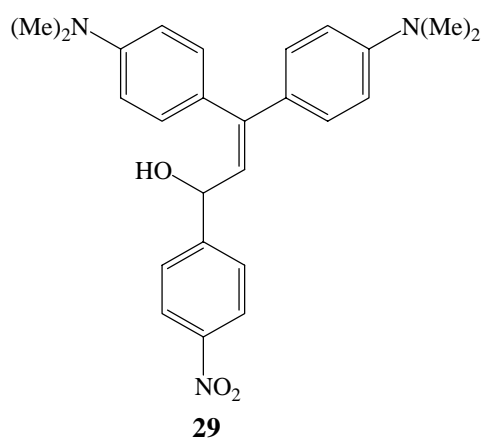
IR (KBr) de **22**



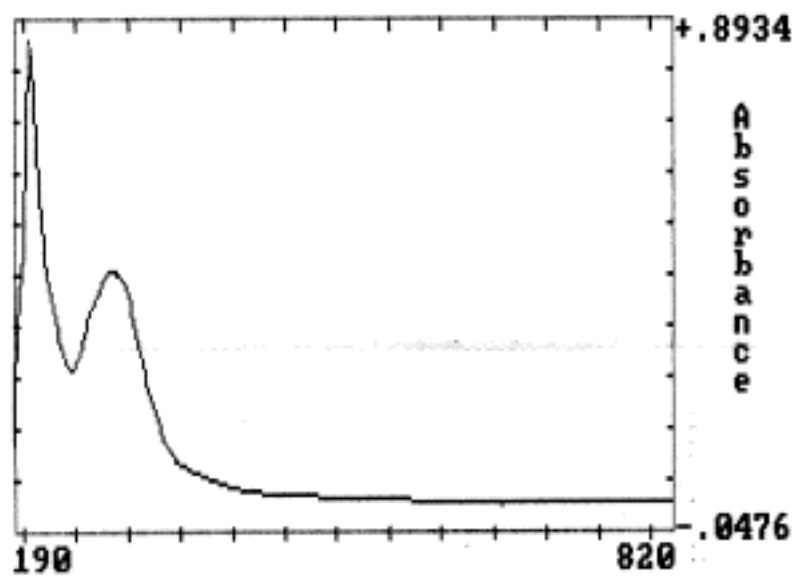
Espectro $^1\text{H-RMN}$ (250 MHz, CDCl_3) de **21**



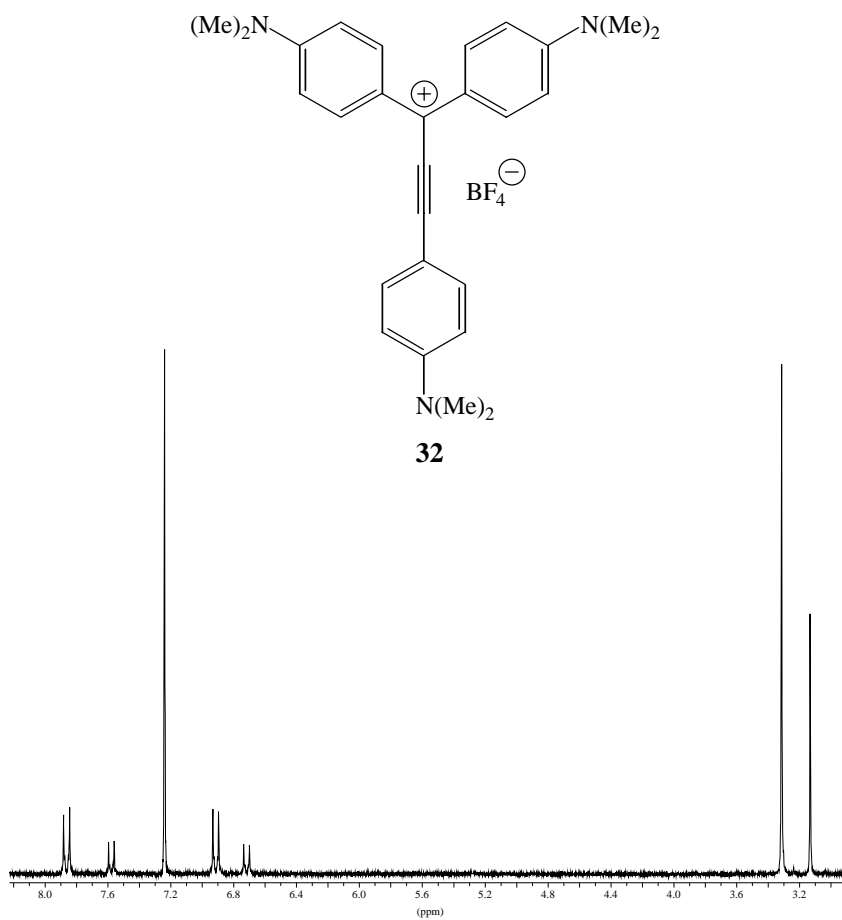
UV-vis (isopropanol) de **21**



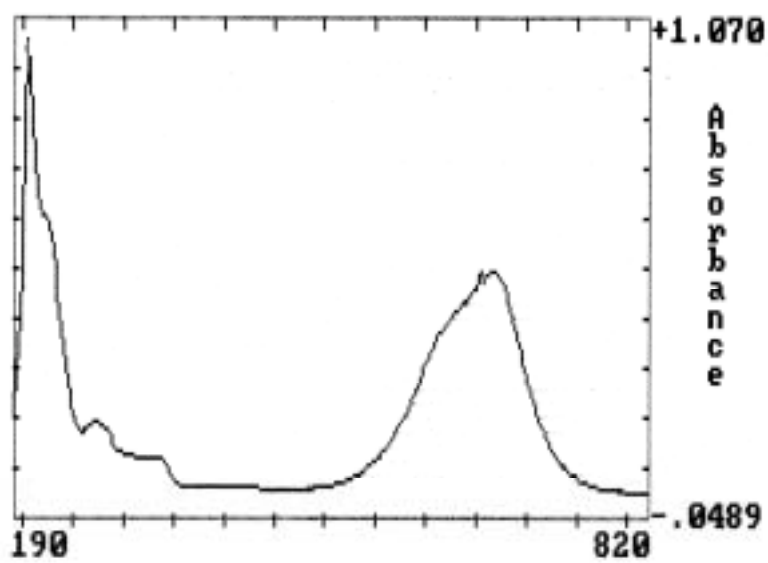
Espectro ^1H -RMN (250 MHz, CDCl_3) de **29**



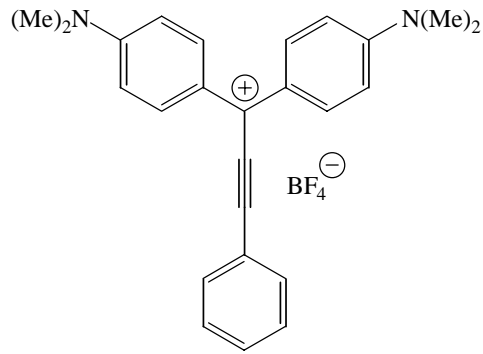
UV-vis (isopropanol) de **29**



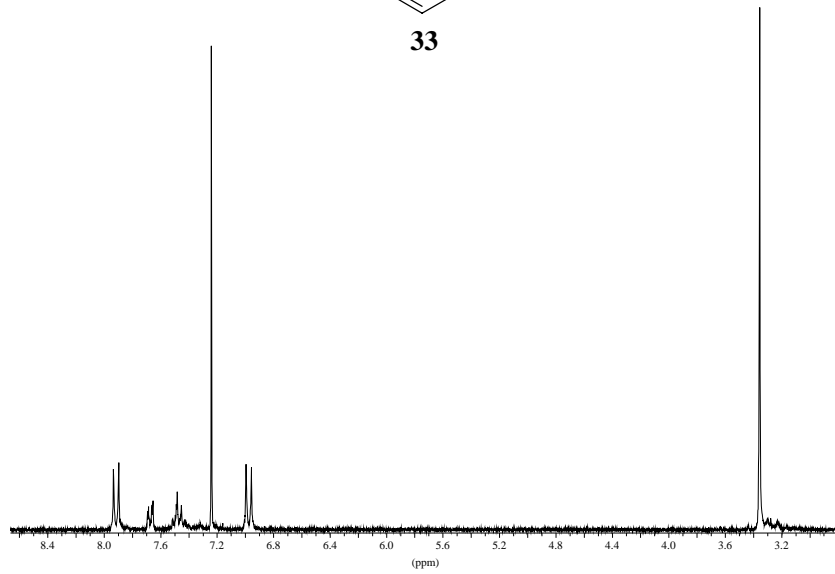
Espectro $^1\text{H-RMN}$ (250 MHz, CDCl_3) de **32**



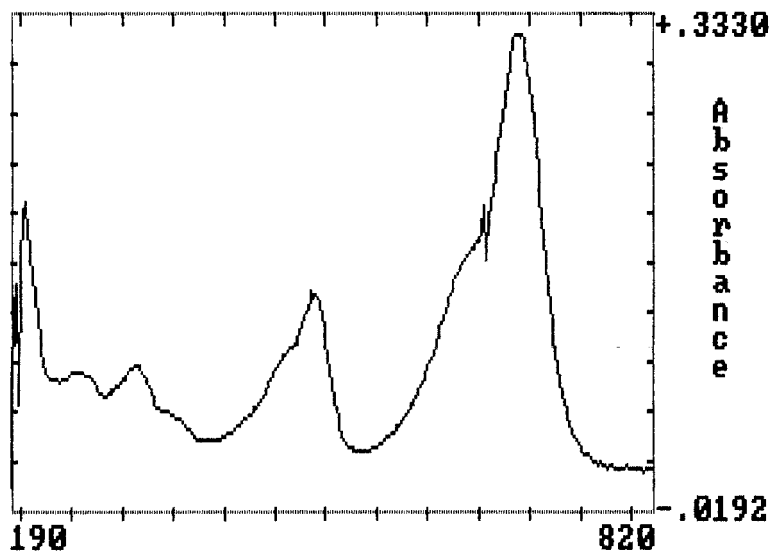
UV-vis (isopropanol) de **32**



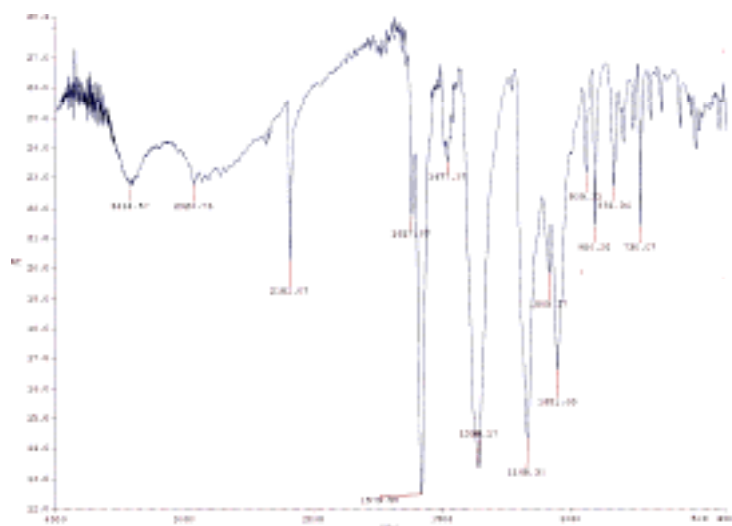
33



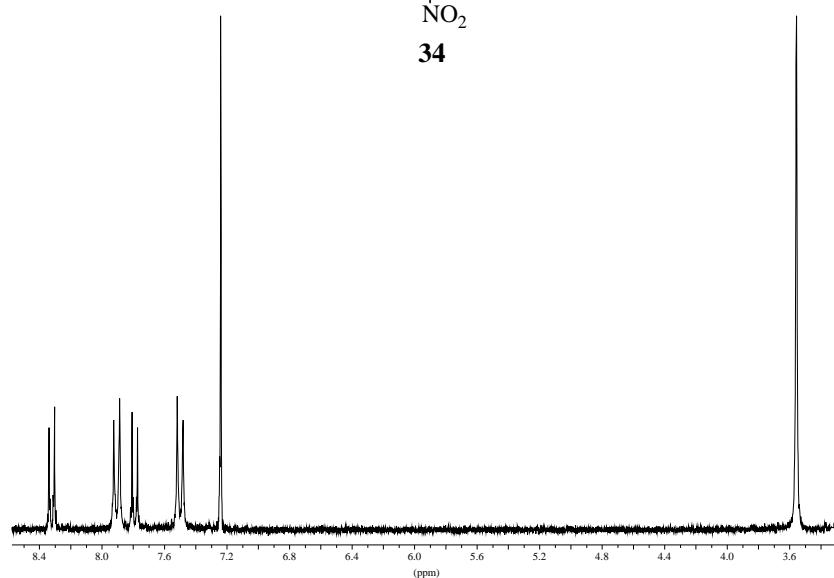
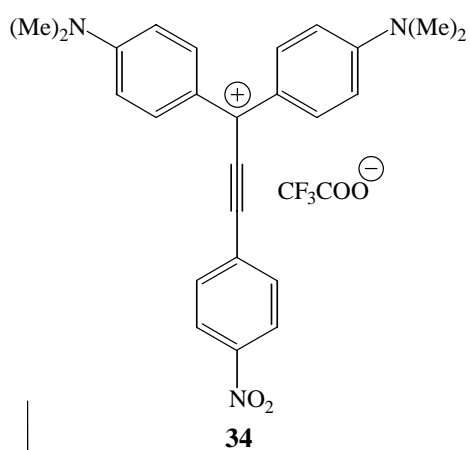
Espectro ¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) de **33**



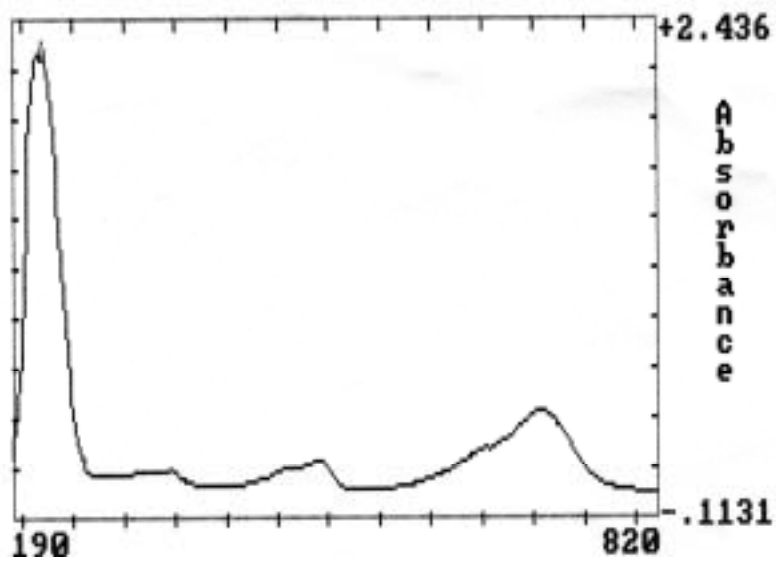
UV-vis (isopropanol) de **33**



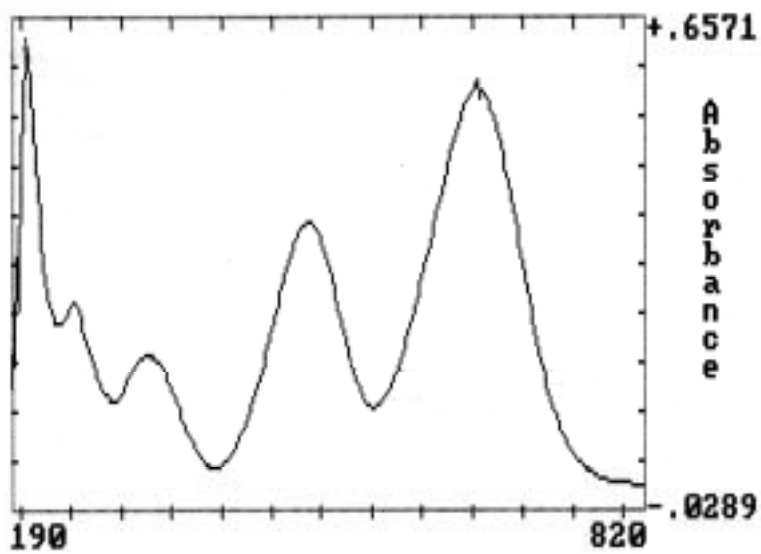
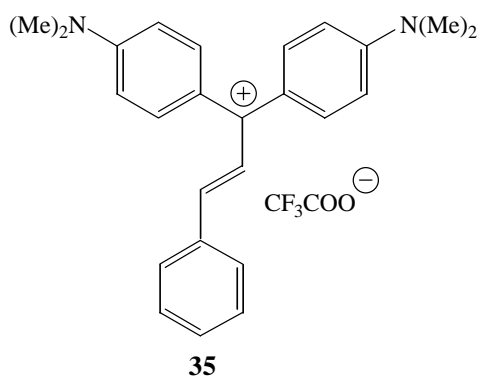
IR (KBr) de **33**



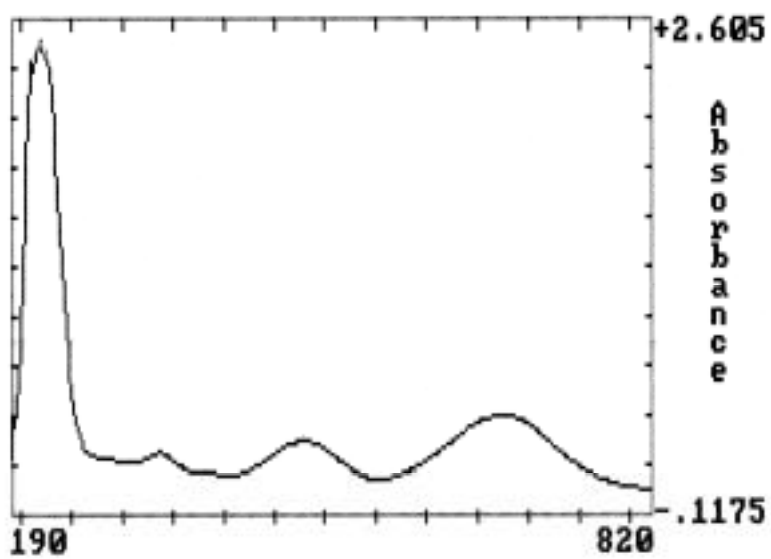
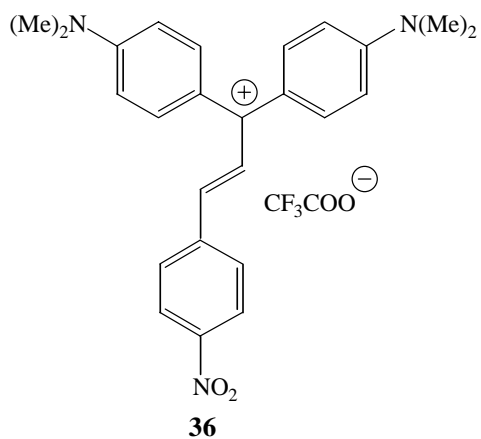
Espectro ^1H -RMN (250 MHz, CDCl_3) de **34**



UV-vis (isopropanol) de 34

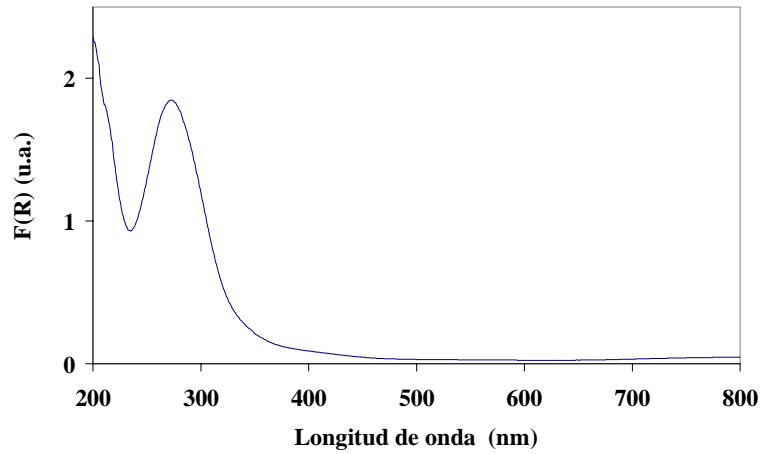
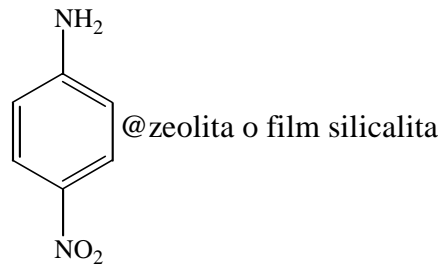


UV-vis (isopropanol) de 35



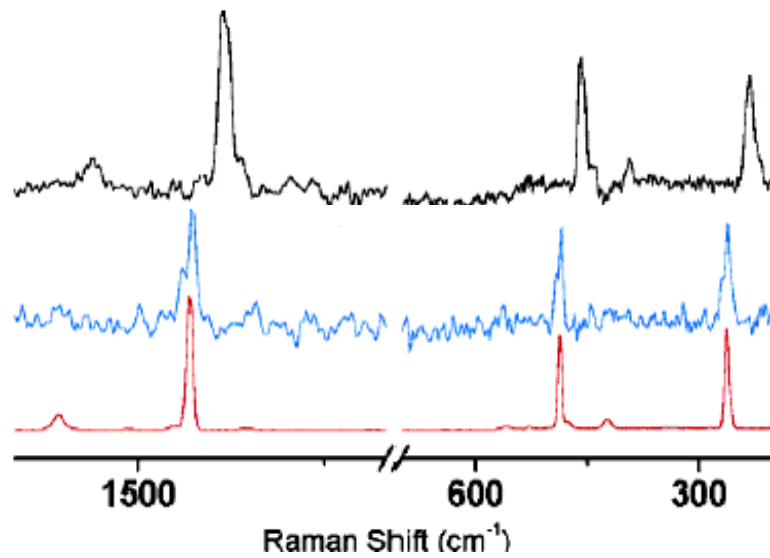
UV-vis (isopropanol) de 36

III 6.2 2,4-dinitroanilina incorporada en zeolitas o film de ZSM-5



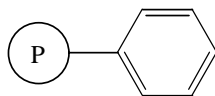
UV-Vis (reluctancia difusa) de la 2,4-dinitroanilina incorporada en zeolitas

III 6.3 C₆₀ incorporado en zeolita Y y MCM-41

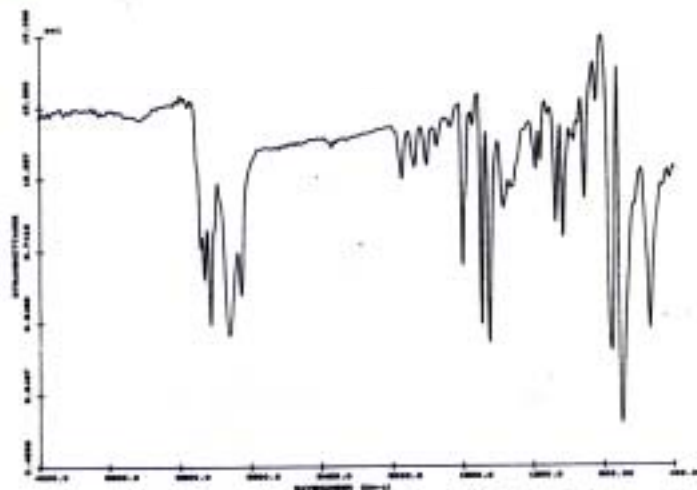


Raman de IR cercano con transformada de Fourier de: C₆₀ (rojo), C₆₀@MCM-41 (azul) y C₆₀@NaY (negro).

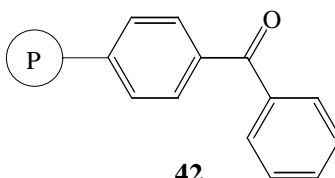
III 6.4 C₆₀ incorporado en polímeros de poliestireno



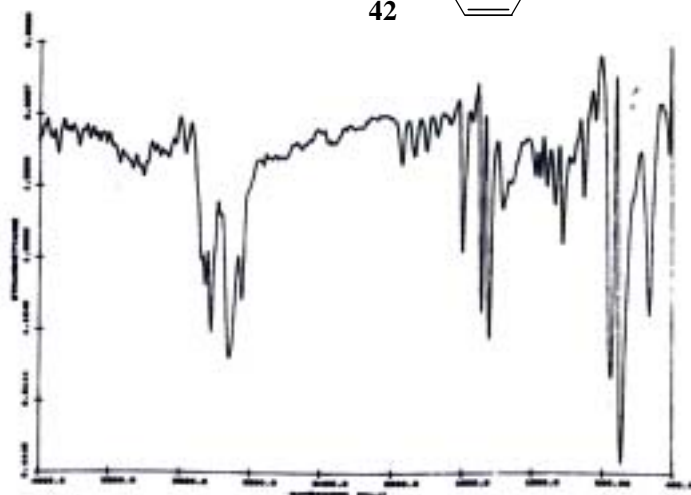
40



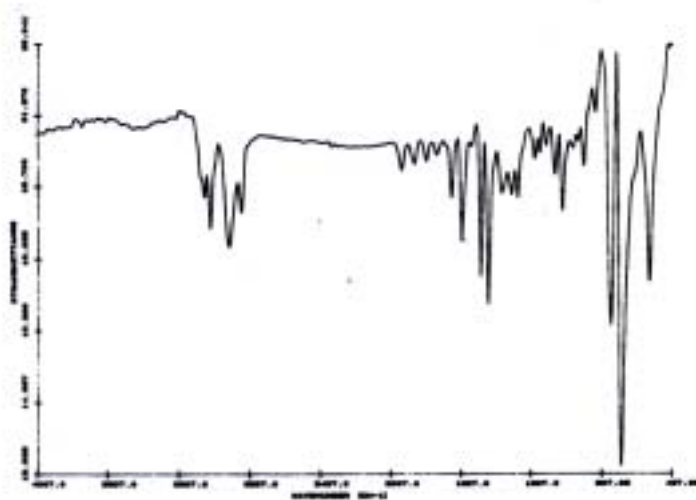
IR (KBr) de 40.



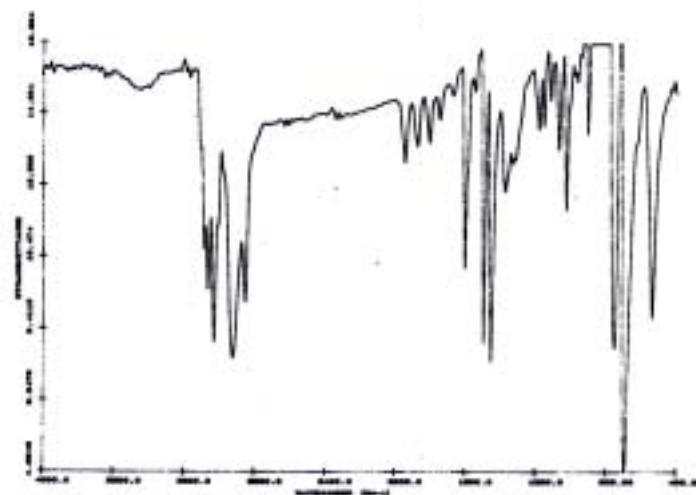
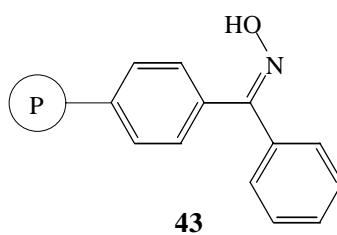
42



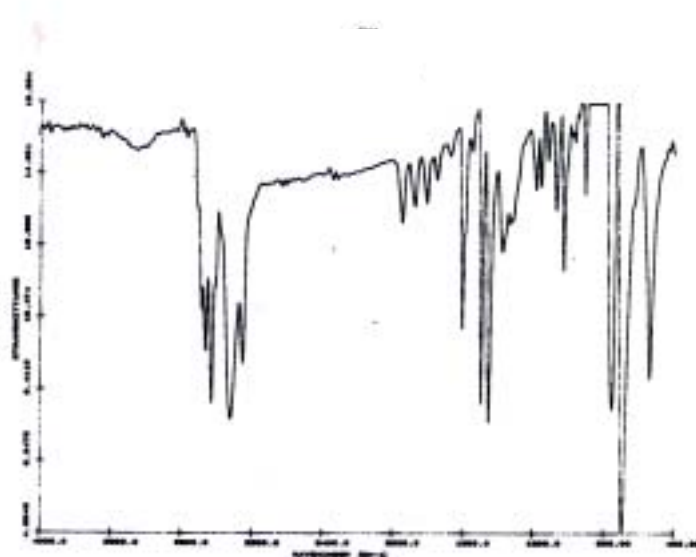
IR (KBr) de 42 (al 1 %).



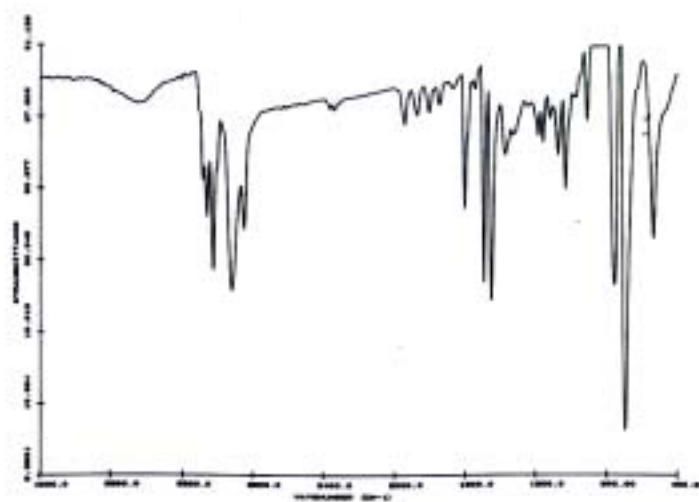
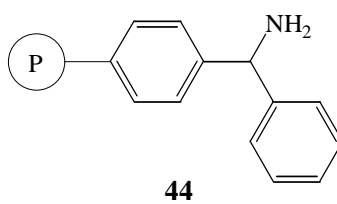
IR (KBr) de **42** (al 10 %).



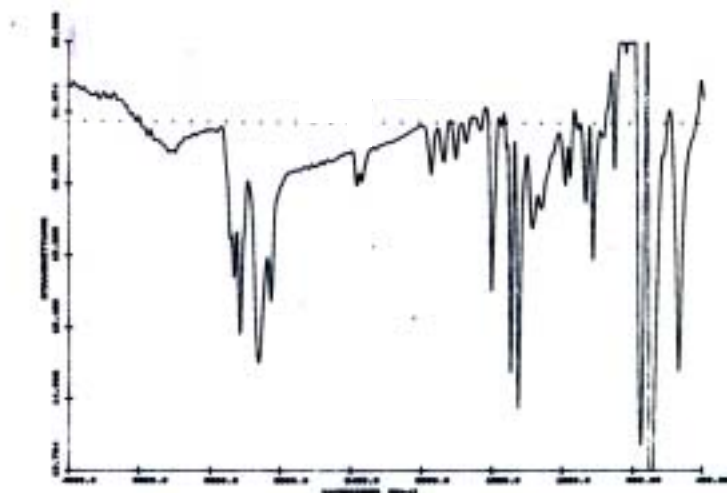
IR (KBr) de **43** (al 1 %).



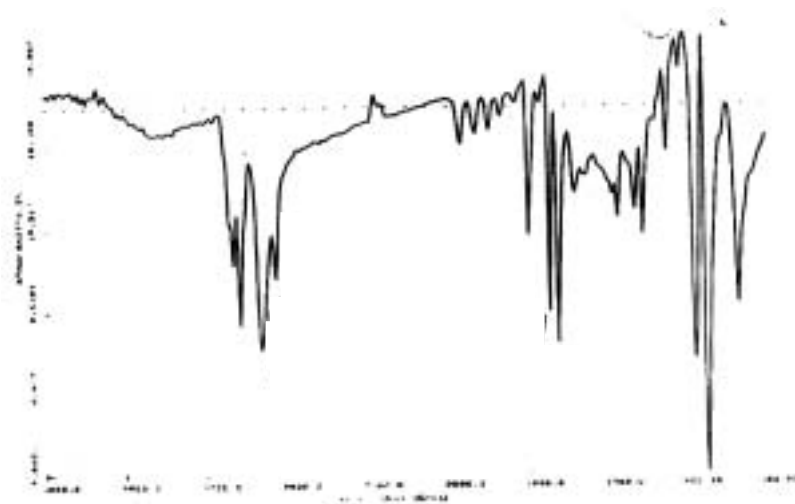
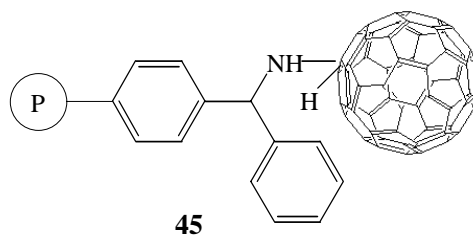
IR (KBr) de **43** (al 10 %).



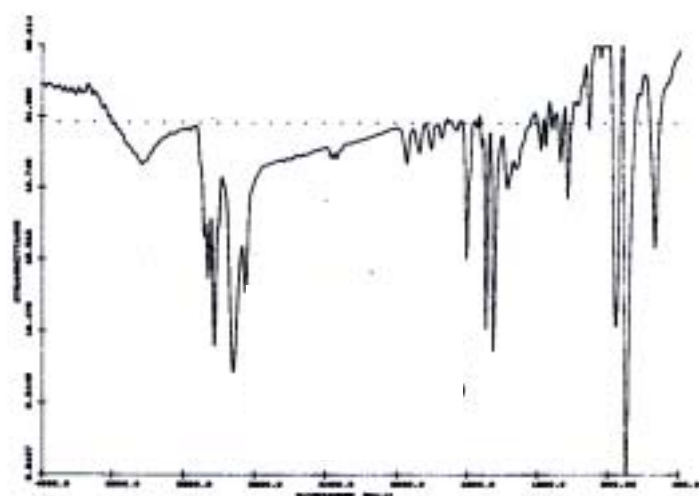
IR (KBr) de **44** (al 1 %).



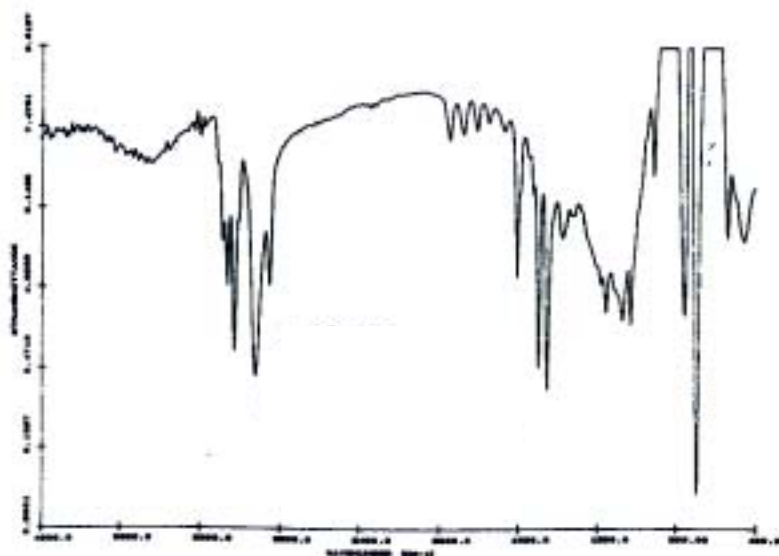
IR (KBr) de **44** (al 10 %).



IR (KBr, ν (cm⁻¹)) de **45** (1%).

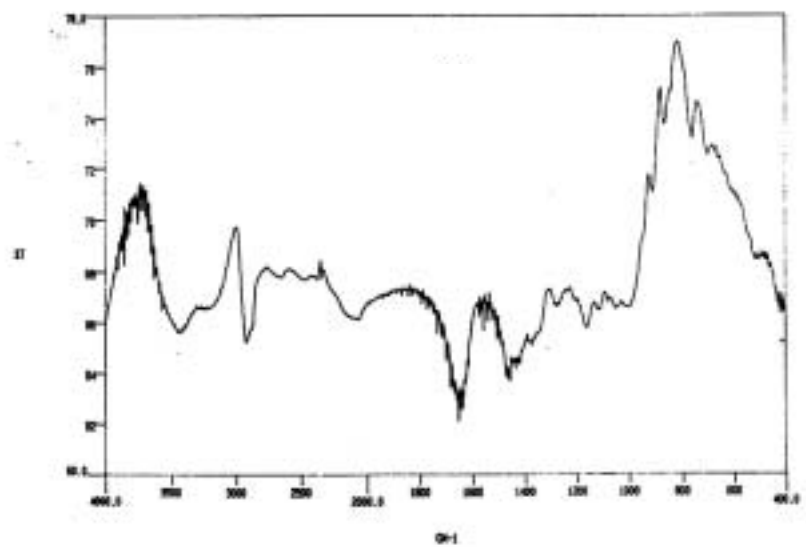
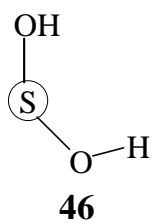


IR (KBr, ν (cm⁻¹)) de **45** (10 %) reflujo de 24 horas.

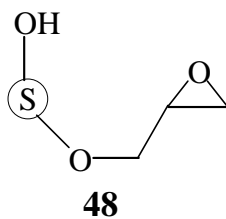


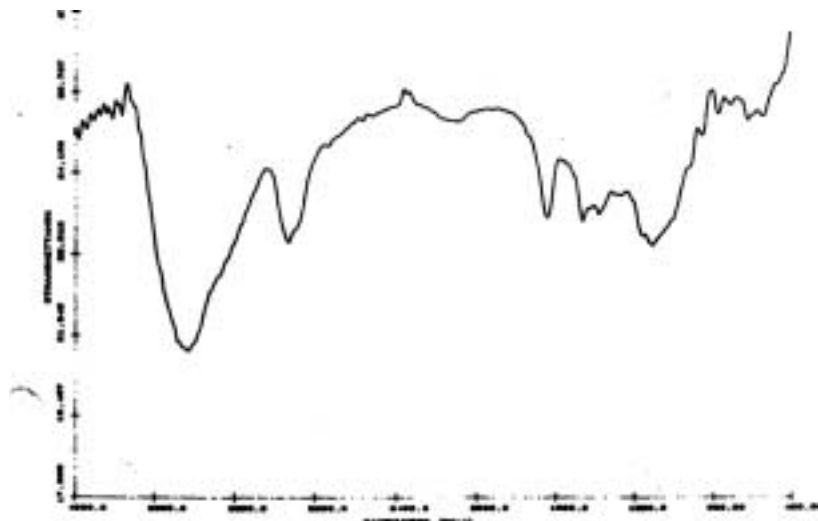
IR (KBr, ν (cm⁻¹)) de **45** (10 %) reflujo de 48 horas.

III 6.5 C₆₀ incorporado en polímeros de Sephadex-G200

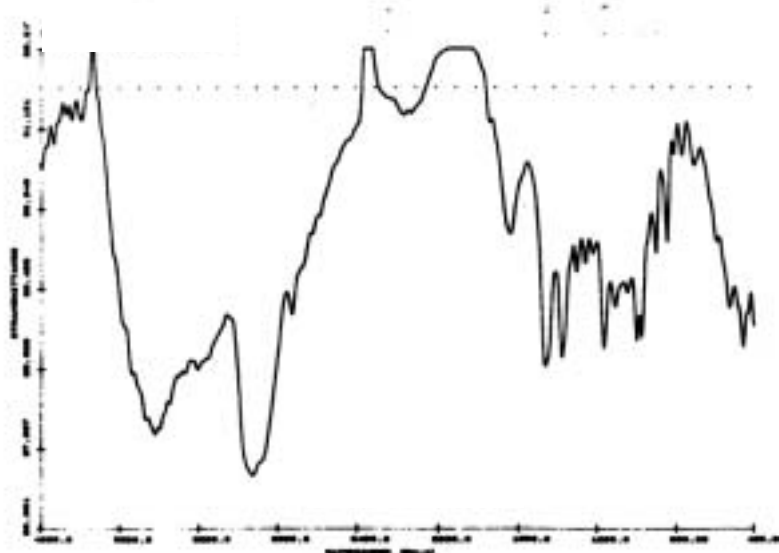
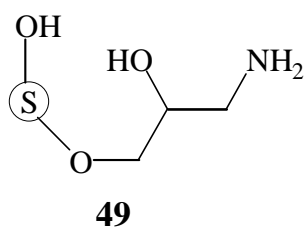


IR (KBr, ν (cm⁻¹)) de **46**.

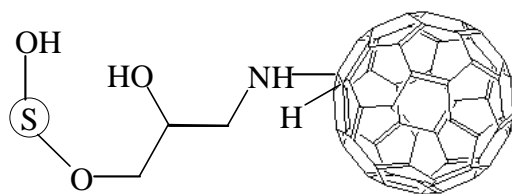




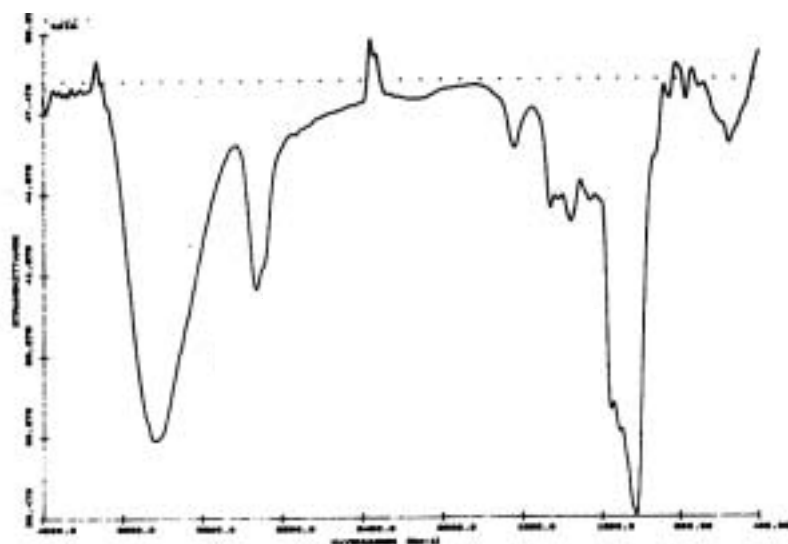
IR (KBr, ν (cm⁻¹)) de **48**.



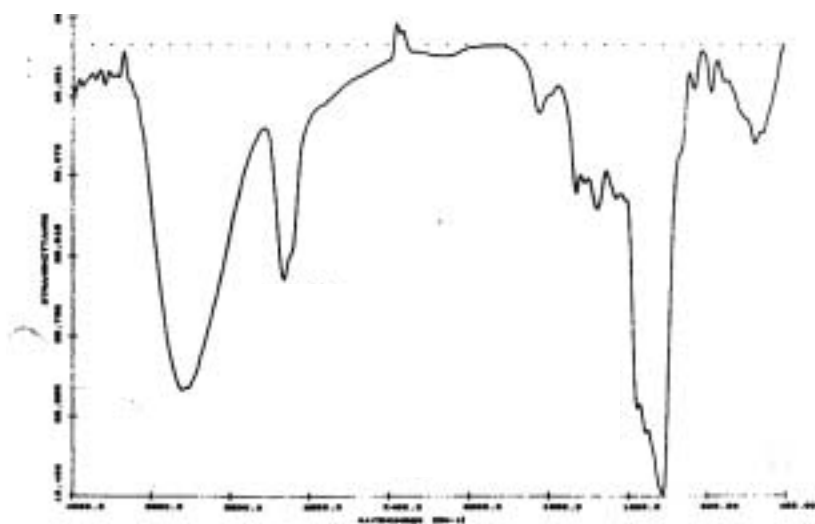
IR (KBr, ν (cm⁻¹)) de **49**.



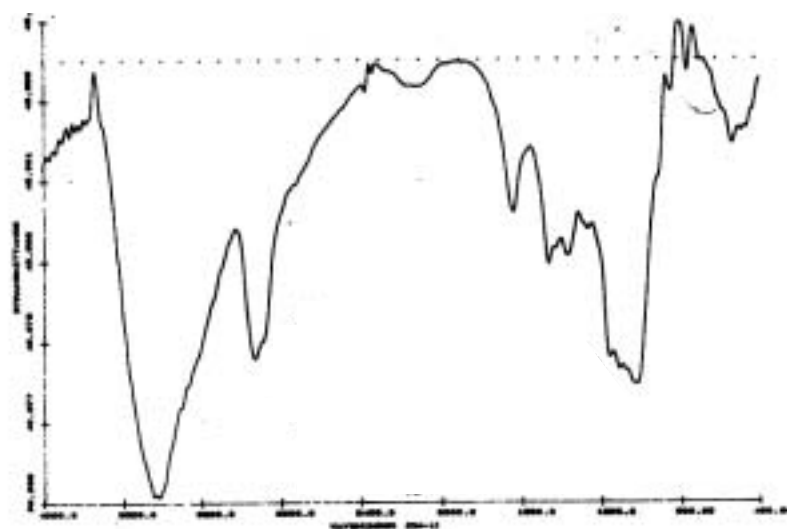
50



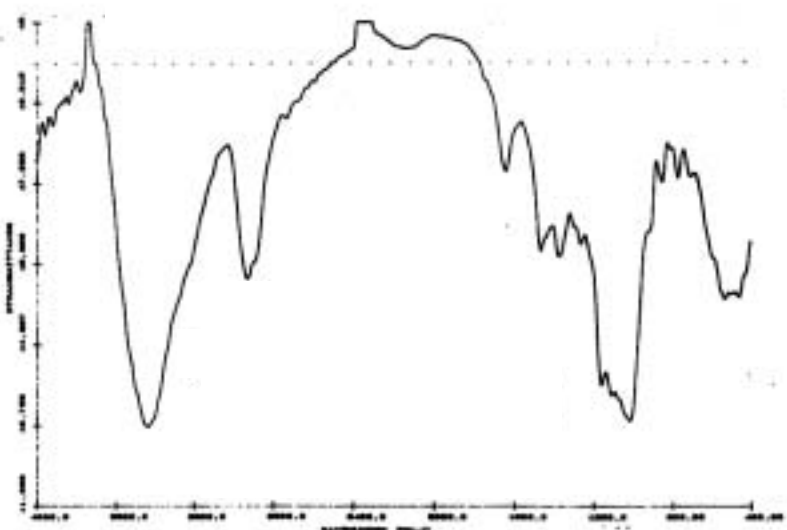
IR (KBr, ν (cm^{-1})) de **50_A**.



IR (KBr, ν (cm^{-1})) de **50_B**.



IR (KBr, ν (cm⁻¹)) de **50c**.

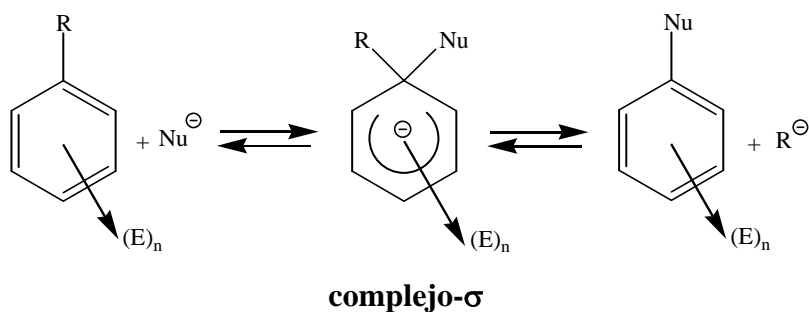


IR (KBr, ν (cm⁻¹)) de **50d**.

III COMPLEJOS DE MEISENHEIMER

III 1 INTRODUCCIÓN A LOS COMPLEJOS DE MEISENHEIMER

El complejo de Meisenheimer o también conocido como complejo- σ , es el intermedio que se genera en una reacción de Sustitución Nucleófila Aromática (S_NAr).^{1,2,3,4} Esta reacción consta de dos etapas, una primera etapa de adición, consistente en la adición de un nucleófilo (Nu) a un anillo aromático convenientemente activado esto es, sustituido con grupos electrónatrayentes, en la que se consigue el compuesto aniónico denominado complejo de Meisenheimer, y una segunda etapa de eliminación, en la que dicho complejo libera un anión R^- , de manera que se obtiene el producto de sustitución en el caso de tener $R \neq Nu$ o el propio producto de partida, en el caso de tener $R = Nu$ (Esquema 22).



Esquema 22

III 1.1 Historia de los complejos de Meisenheimer

Estos complejos de Meisenheimer fueron descritos por primera vez por Jackson y Gazzolo en el año 1900.⁵ Ya entonces, las disoluciones intensamente coloreadas de dichos complejos, como consecuencia de la mezcla de bases con compuestos aromáticos empobrecidos electrónicamente, habían causado gran fascinación entre los químicos de la época. Jackson y Gazzolo propusieron el complejo- σ como el producto coloreado que surgía de la reacción de éteres de picrilo con alcóxidos potásicos (Esquema 23).

¹ Buncel, E.; Dust, J. M.; Terrier, F. *Chem. Rev.* (1995), 95(7), 2261-80.

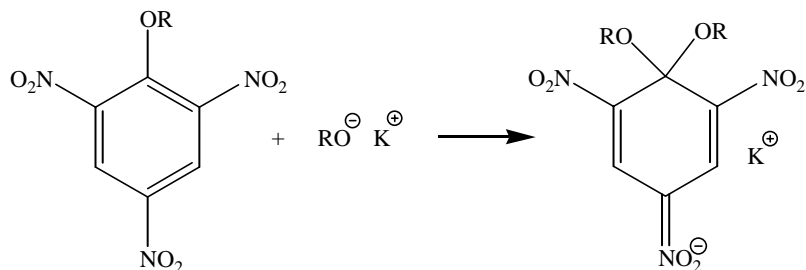
² Strauss, M. J. *Acc. Chem. Res.* (1974), 7, 181-86.

³ Bernasconi, C. F. *Acc. Chem. Res.* (1978), 11, 147-52.

⁴ Terrier, F. *Nucleophilic Aromatic Displacement* (Ed: H. Feuer), VCH, New York, (1991), 257.

⁵ Jacson, C. J.; Gazzolo, F. H. *J. Am. Chem. Soc.* (1900), 23, 376.

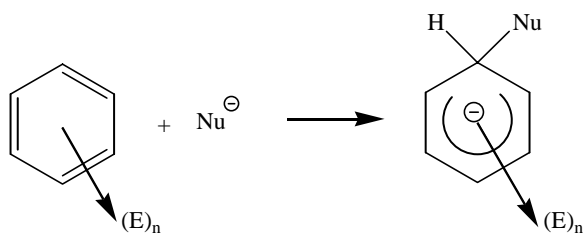
Posteriormente, experimentos realizados por Meisenheimer⁶ dieron soporte a la estructura que se había propuesto y fue a partir de entonces que este tipo de complejos reciben el nombre de complejos de Meisenheimer.



Esquema 23

Los avances en espectroscopía de RMN resultaron de gran importancia para la caracterización e identificación estructural de este tipo de complejos. Fue a partir de la publicación del primer espectro de ¹H-RMN realizado por Crampton y Gold⁷ que la RMN pasó a ser una de las técnicas más importantes y utilizadas en la caracterización estructural de estos complejos.^{8,9,3,2,1}

A lo largo de los años, se pudo confirmar que la carga negativa estaba deslocalizada a través del anillo y que en realidad teníamos una estructura como la que se representa en el Esquema 24.



Esquema 24

No se encuentran estudios cinéticos de los complejos de Meisenheimer hasta el

⁶ Meisenheimer, J. *Justus Liebigs Ann. Chem.* (1902), 323, 205.

⁷ Crampton, M. R.; Gold, V. J. *Chem. Soc.* (1964), 4293.

⁸ Strauss, J. *Chem. Rev.* (1970), 70, 667.

⁹ Crampton, M. R. *Adv. Phys. Org. Chem.* (1967), 7, 211.

año 1955, publicados por Caldin y Long.¹⁰ La razón de la inexistencia de este tipo de estudios previos a la fecha indicada es la elevada velocidad a la que transcurre la formación y descomposición de los complejos, que requiere técnicas de detección muy rápidas de las que no se disponía en la época. Hasta que los laboratorios no pudieron acceder a equipos de “*stopped-flow*” y “*temperature-jump*” no se pudieron realizar estudios de esta índole.¹¹

A lo largo de la historia también se han aplicado otro tipo de técnicas que han contribuido al avance en el estudio de estos complejos- σ , como son la calorimetría,¹² intercambio radioactivo,¹³ cristalografía,^{14,15,16} técnicas de alta presión de “*stopped-flow*”,¹⁷ voltamperometría cíclica.^{18,19,20}

III 1.2 Tipos de complejos de Meisenheimer

El conjunto de todas estas técnicas han permitido determinar un gran abanico de complejos y se han podido constatar que estos pueden proceder de la adición del nucleófilo a diferentes posiciones del anillo aromático, según la regioselectividad del proceso. Por un lado, si el nucleófilo ataca una posición funcionalizada por hidrógeno, el complejo formado se denomina complejo- σ^H .²¹ En cambio, si se adiciona a una posición funcionalizada por un grupo electroatrayente o un heteroátomo, tendremos un complejo- σ^X o ipso-aducto.²⁰ También se ha observado en algunos casos que el complejo resultante de la adición del nucleófilo al anillo aromático activado, evoluciona para dar un nuevo complejo que es el que sufrirá la eliminación para obtener el producto de la S_NAr . El primero de los complejos es conocido como complejo cinético y el

¹⁰ Caldin, E. F.; Long, G. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* (1955), 226, 263.

¹¹ Bernasconi, C. F. *Relaxation Kinetics* Academic Press, New York, (1976).

¹² Murphy, R. M.; Wulff, C. A.; Strauss, J. J. *J. Org. Chem.* (1975), 40, 1499.

¹³ Fendler, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* (1966), 88, 1237.

¹⁴ Destro, R.; Gramaccioli, C.; Simonetta, M. *Acta Crystallogr.* (1968), 24, 1369.

¹⁵ Messmer, G. G.; Palenik, G. J. *Chem Commun.* (1969), 470.

¹⁶ Veda, H.; Sakabe, N.; Tanka, J.; Furusaki, A. *Bull. Chem. Soc. Jap.* (1968), 41, 2866.

¹⁷ Sayaki, M.; Takisawa, N.; Amita, F.; Osugi, J. *Chem. Lett.* (1979), 671.

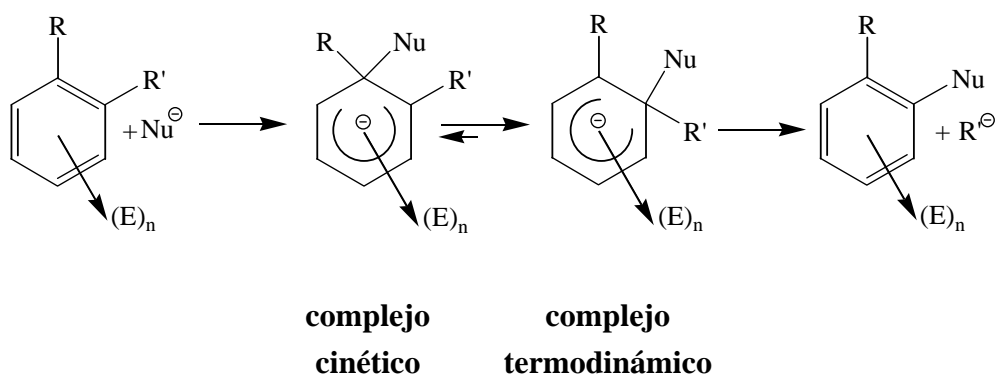
¹⁸ Gallardo, I.; Guirado, G.; Marquet, J. *Chem. Eur. J.* (2001), 7(8), 1759-1765.

¹⁹ Gallardo, I.; Guirado, G.; Marquet, J. *Eur. J. Org. Chem.* (2002), (2), 251-259.

²⁰ Gallardo, I.; Guirado, G.; Marquet, J. *J. Electroanal. Chem.* (2000), 488(1), 64-72.

²¹ Gallardo, I.; Guirado, G.; Marquet, J. *J. Org. Chem.* (2002), 67(8), 2548-2555.

segundo como termodinámico, y el paso del uno al otro consiste en una transposición del nucleófilo a otra parte del anillo (Esquema 25).¹



Esquema 25

+

No sólo son posibles complejos de Meisenheimer monoaniónicos, donde el anillo aromático ha sido atacado por un único nucleófilo, sino que también podemos encontrar compuestos dianiónicos y trianiónicos, donde se han llevado a cabo dos y tres adiciones respectivamente, como es el caso de algunos compuestos trinitro o *m*-dinitro aromáticos.^{22,23,24} Se ha formulado que estos compuestos di y trisustituidos presentan una inestabilidad más elevada que los correspondientes complejos monosustituidos y por lo tanto su tendencia a actuar como reductores es mucho más elevada.

III 1.3 Reactividad de los complejos de Meisenheimer

Tanto la pérdida de la aromaticidad del compuesto de partida, así como la tendencia a ser oxidados (bajos potenciales de oxidación) que presentan los complejos de Meisenheimer, hacen que éstos sean bastantes inestables.^{1,2526} En la bibliografía no hay ejemplos de complejos de Meisenheimer que sean estables de por vida y todos acaban descomponiéndose, unos en cuestión de segundos y otros en días.^{27,28}

²² Boubaker, T.; Goumont, R.; Jan, E.; Terrier, F. *Org. Biomol. Chem.* (2003), 1(15), 2764-2770.

²³ Bujan, E. I.; Canas, A. I.; de Rossi, R. H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (2001), (10), 1973-1977.

²⁴ Bacaloglu, R.; Bunton, C. A.; Ortega, F. *J. Am. Chem. Soc.* (1988), 110(11), 3503-12.

²⁵ Gallardo, I.; Guirado, G.; Marquet, J. *J. Org. Chem.* (2003), 68(2), 631-633.

²⁶ Gallardo, I.; Guirado, G.; Marquet, J. *Chem. Commun.* (2002), (22), 2638-2639.

²⁷ Atkins, P. J.; Gold, V.; Wassef, W. N. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1983), 1197-1198.

²⁸ Gold, V.; Miri, A. Y.; Robinson, S. R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1980), 243-249.

En nuestro grupo de investigación se ha estudiado en los últimos años la activación oxidativa de las reacciones de Substitución Nucleófila Aromática (S_NAr). Según el complejo formado, su oxidación puede conllevar la eliminación de un grupo electroatractivo o heteroátomo en cuyo caso tenemos una reacción tipo NASX (*Nucleophilic Aromatic Substitution of Heteroatom*) o la eliminación de un hidruro siendo entonces la reacción tipo NASH (*Nucleophilic Aromatic Substitution of Hydrogen*) (Esquema 26).^{3,17,18,29} Por lo que se refiere al caso NADX el desplazamiento del átomo X depende en gran medida de la naturaleza del grupo saliente y del nucleófilo, así como también del medio en el que transcurre la reacción. En este tipo de sustitución el disolvente utilizado es muy determinante ya que afecta muy directamente a la energía del proceso. La eliminación del heteroátomo en estos complejos se ve favorecida en presencia de catálisis ácida, por eso los disolventes próticos son los más adecuados para las reacciones de este tipo.⁴ Para la eliminación del grupo nitro, en cambio, se precisa el uso de disolventes polares apróticos, como el HMPA.^{30,31}

En el caso de la reacción tipo NASH, en cambio, el nucleófilo se encuentra situado sobre una posición sustituida por H en lugar de heteroátomo, de manera que el grupo que se eliminará posteriormente será un hidruro. Para provocar esta eliminación hay tres posibles vías como son: la Sustitución Nucleófila Vicaria (VNS),^{32,33,34,35,36,37,38,39,40} la oxidación provocada por un agente externo o el propio compuesto aromático de partida^{41,42,43,44,45} y la oxidación que se realiza por vía

²⁹ Gallardo, I.; Guirado, G.; Marquet, J. *Eur. J. Org. Chem.* (2001), 99-106.

³⁰ Kornblum, N.; Cheng, L.; Kerber, R. C.; Kestner, M. M.; Newton, B. N.; Pinnick, H. W.; Smith, R. G.; Wade, P. A. *J. Org. Chem.* (1974), 41, 1560.

³¹ Beck, J. R. *Tetrahedron* (1978), 34, 2057.

³² Makosza, M.; Winiarski, J. *Acc. Chem. Res.* (1987), 20, 282.

³³ Makosza, M.; Lemek, T.; Kwast, A. *Tetrahedron Lett.* (1999), 40(42), 7541-7544

³⁴ Halama, A.; Machacek, V. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* (1999), (17), 2495-2499

³⁵ Halama, A.; Kavalek, J.; Machacek, V.; Weidlich, T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* (1999), (13), 1839-1845.

³⁶ Makosza, M. *Tetrahedron* (1998), 54, 6811.

³⁷ Makosza, M.; Lemek, T.; Kwast, A. *Tetrahedron Lett.* (1999), 40, 7541.

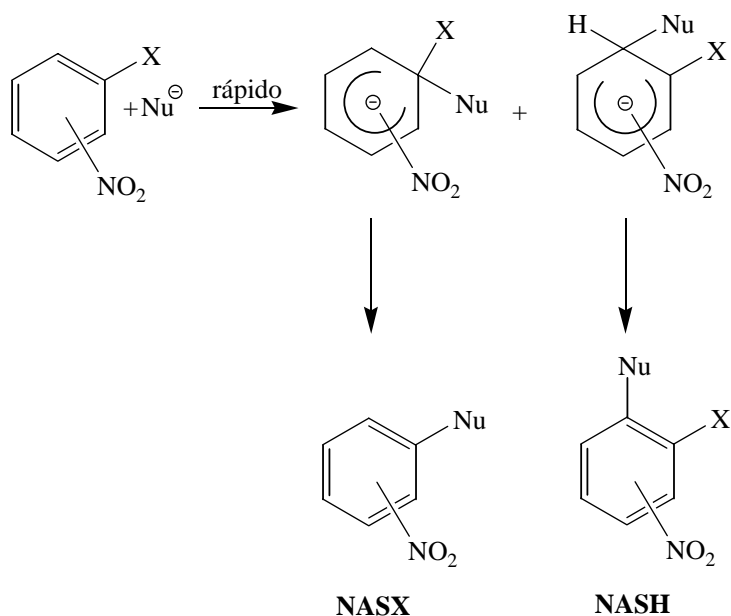
³⁸ Terrier, F.; Goumont, R.; Pouet, M.; Halle, J. C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1995), (8), 1629-37.

³⁹ Haglund, O.; Nilsson, M. *Synthesis* (1994), (3), 242-4.

⁴⁰ Lawrence, N. J.; Liddle, J.; Jackson, D. A. *Synlett* (1996), (1), 55-6.

⁴¹ Makosza, M.; Bia-lecki, M. *J. Org. Chem.* (1998), 63(15), 4878-4888.

electroquímica.^{46,20,17} La reacción tipo NASH suele tener, por lo general, un rendimiento muy bajo y ha sido por vía electroquímica donde se han conseguido los mejores resultados¹⁸ o en el caso de la VNS que da unos rendimientos razonables que pueden ser aumentados a través de una catálisis básica.^{1,2}



Esquema 26

III 1.4 Mecanismos de oxidación de complejos de Meisenheimer

Es muy importante conocer detalladamente los mecanismos que operan en la evolución del complejo de Meisenheimer ya que podrían permitirnos diseñar nuevas reacciones desconocidas hasta el momento. El conocimiento de estos mecanismos y en concreto de los factores que determinan que tenga lugar uno u otro, así como el conocimiento de los factores que intervienen en la regioselectividad del proceso resultarían de gran utilidad en varios campos. Así, la elucidación de estos mecanismos sería de notable relevancia en el campo de la síntesis orgánica, ya que permitiría ampliar

⁴² Katrizky, A. R.; Lourenzo, K. S. *J. Org. Chem.* (1986), 51, 5039.

⁴³ Katrizky, A. R.; Lourenzo, K. S. *J. Org. Chem.* (1988), 53, 3978.

⁴⁴ Huertas, I.; Gallardo, I.; Marquet, J. *Tetrahedron Lett.* (2001), 42(20), 3439-3441.

⁴⁵ Huertas, I.; Gallardo, I.; Marquet, J. *Tetrahedron Lett.* (1999), 41(2), 279-281.

⁴⁶ Moutiers, G.; Pinson, J.; Terrier, F.; Goumont, R. *Chem. Eur. J.* (2001), 7(8), 1712-9.

el uso de estas reacciones tanto en la síntesis de nuevos fármacos como de polímeros. Además, también se puede encontrar una destacada aportación de estas reacciones a la química verde.^{1,47,48,49} De hecho, es en este último campo donde nuestro grupo de investigación ha hecho grandes avances, ya que ha registrado una patente basada en la introducción de un novedoso método de activación por oxidación electroquímica de una S_NAr tipo NASX.⁵⁰

Para el desarrollo de nuevas rutas sintéticas de menor impacto medioambiental, también se requiere el uso de reacciones que sean atómicamente eficientes. Por esto nuestro grupo de investigación se centró posteriormente en el estudio de la activación electroquímica de reacciones tipo NASH, ya que permiten obtener compuestos aromáticos funcionalizados sin la necesidad de usar compuestos halogenados. En estas reacciones según se describe en la bibliografía,²⁰ la oxidación del complejo- σ^H es promovida por el material de partida o por la adición de un oxidante externo, y no suponen la generación de compuestos halogenados, de manera que estas reacciones resultaron ser grandes candidatas para las mejoras que se querían llevar a cabo. En contra, los bajos rendimientos de este tipo de reacción (exceptuando algunos casos) y la falta de generalidad resultaron ser las desventajas de este tipo de procedimiento sintético.^{45,51} Del mismo modo, en numerosas ocasiones los oxidantes utilizados son desfavorables desde el punto de vista medioambiental.³ Es por todo esto que nuestro grupo de investigación decidió el uso de técnicas electroquímicas para aumentar los rendimientos y evitar el uso de oxidantes químicos. De esta manera se consiguió reducir el impacto medioambiental en la obtención de nuevos productos que puedan ser de interés, utilizando una nueva metodología que es atómicamente eficiente, con muy buenos rendimientos y con un gran control en la quimioselectividad a base del control que se ejerce en los potenciales aplicados.^{18,21}

⁴⁷ Takashi, I.; Nagata, K.; Ogata, M.; Ohsawa, A. *Chem. Pharm. Bull.* (1993), 42, 220.

⁴⁸ Dust, J. M.; Harris, J. M. *J. Polym. Sci. Chem. A* (1990), 28, 1875.

⁴⁹ Gray, A. P.; Cepa, S. P.; Simon, I. J.; Aniline, O. *J. Org. Chem.* (1979), 41, 2435.

⁵⁰ Gallardo, I.; Guirado, G.; Marquet, J. *Patent Pending, ES2000/489* (2000)

⁵¹ Cervera, M.; Marquet, J. *Tetrahedron Lett.* (1996), 37, 759.

III 1.4.1 Tipos de mecanismos operativos conocidos

Por lo que se refiere al mecanismo con el que se descomponen este tipo de complejos de Meisenheimer, existen dos vías posibles. Por un lado está el mecanismo concertado^{52,53} donde el grupo que se elimina lo hace en una sola etapa y por lo tanto en forma de anión. El otro mecanismo posible es el radicalario, donde la eliminación se lleva a cabo en varios pasos, en los cuales están involucradas transferencias electrónicas y por lo tanto se generan intermedios radicalarios.^{54,55,56,57,58,59,60,61,62} En nuestro grupo de investigación se han llevado a cabo estudios mecanísticos de índole electroquímica sobre reacciones tipo NASX y NASH, activadas oxidativamente a través de la técnica de voltamperometría cíclica de ambos. Se llegó a la conclusión que los mecanismos que operan en las dos oxidaciones son diferentes pero ambos radicalarios.^{18,19} En lo que hace referencia a la oxidación del complejo en el proceso NASX, estos estudios electroquímicos han concluido que el mecanismo operante consiste en una primera etapa de transferencia electrónica en la que se forma el complejo radical, seguida de una segunda etapa en la que dicho radical evoluciona perdiendo el átomo que es labilizado en forma de radical. En el caso del mecanismo electroquímico propuesto para la oxidación del complejo- σ^H correspondiente al proceso NASH es también radicalario pero diferente al anterior ya que ahora el mecanismo transcurre con una primera transferencia electrónica, seguida de una protónica y finalmente de una última transferencia electrónica.^{18,19} Esta propuesta contradecía la realizada por Terrier y colaboradores para complejos- σ^H donde el mecanismo de oxidación electroquímica transcurría a través de una primera transferencia electrónica seguida de un átomo de

⁵² Marquet, J.; Jiang, Z.; Gallardo, I.; Batlle, A.; Cayón, E. *Tetrahedron Lett.* (1993), 34, 2801.

⁵³ Galli, C.; Bunnett, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* (1979), 101, 6137.

⁵⁴ Zhao, W.; Huang, Z. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1991), 1967.

⁵⁵ Sammes, P. G.; Thetford, D.; Voyle, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (1988), 3229.

⁵⁶ Bacaloglu, R.; Bunton, C.A.; Cericheli, G. *J. Am. Chem. Soc.* (1987), 109, 621.

⁵⁷ Bacaloglu, R.; Bunton, C.A.; Cericheli, G.; Ortega, F. *J. Am. Chem. Soc.* (1988), 110, 3495.

⁵⁸ Bacaloglu, R.; Bunton, C.A.; Ortega, F. *J. Am. Chem. Soc.* (1988), 110, 3503.

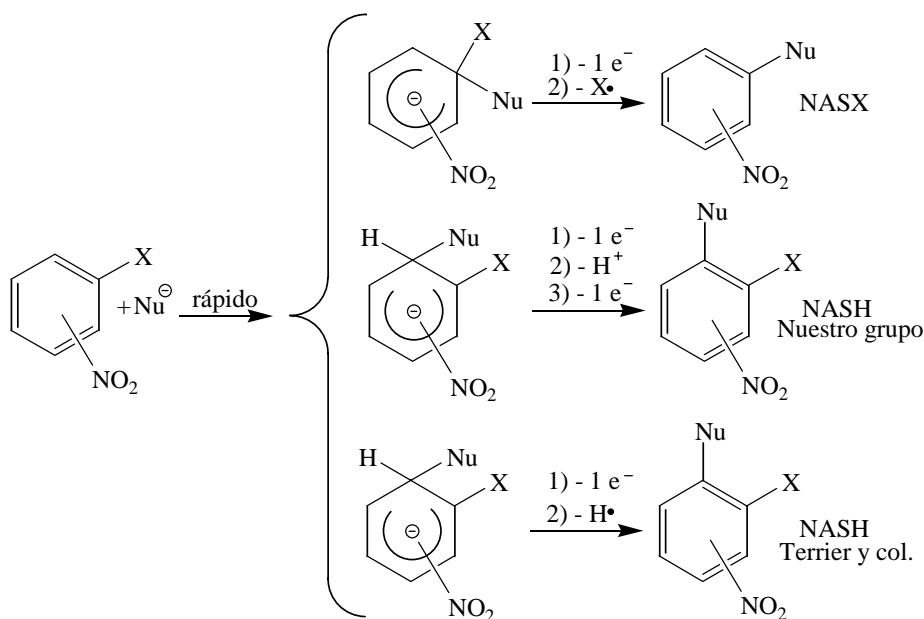
⁵⁹ Bilkis, I. L.; Shein, S. M. *Tetrahedron* (1975), 31, 969.

⁶⁰ Relles, C. F.; Johnson, D. S.; Manello, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* (1977), 99, 6677.

⁶¹ Abe, T.; Ikegami, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1976), 49, 3227.

⁶² Sauer, A.; Wasgestian, F.; Barbasch, B. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* (1990), 1317.

hidrógeno.⁴⁶ A modo de resumen puede verse el Esquema 27.



Esquema 27

Todos estos mecanismos han sido propuestos en el caso de la oxidación electroquímica, pero pocos estudios mecanísticos se han llevado a cabo para el caso del NASH cuando el complejo- σ^H es oxidado por agentes químicos. Esto constituirá uno de los objetivos de la presente Tesis.

III 1.5 Reactividad de los complejos de Meisenheimer en presencia de luz y oxígeno

Debido al objetivo que anteriormente nos hemos marcado, también se realizarán estudios sobre los efectos de la luz y del oxígeno en la oxidación de complejos- σ^H . Pensamos que estos dos agentes básicos en la naturaleza pueden provocar situaciones interesantes en la oxidación de los complejos de Meisenheimer. Por un lado la luz, que ya ha sido utilizada en nuestro grupo de investigación para la activación de complejos- σ ,^{45,63,64} hace que el complejo pase a su estado excitado y con

⁶³ Tejero, I. *Trabajo de Investigación* U.A.B. (2002).

⁶⁴ Huertas, I. *Tesis Doctoral* U.A.B. (2001).

esto su capacidad reductora u oxidante sea mayor y diferente a cuando se encuentra en su estado fundamental. Es decir, la luz puede actuar como activador dando a la molécula un nuevo potencial redox que puede ser expresado por la ecuación de Wéller (Ecuación 7), que permite determinar la energía libre implicada en un proceso de transferencia electrónica fotoinducido ($\Delta G^{o'}$) cuando se conoce la energía cedida por la luz al reactivo que se excita (E_D^*) y los potenciales de reducción del dador ($E^0(D/D^{\bullet})$) y del aceptor ($E^0(A^{\bullet}/A)$).

.⁶⁵

$$\Delta G^{o'} \text{ (Kcal/mol)} = 23.06 \times [E^0(A^{\bullet}/A) - E^0(D/D^{\bullet})] - E_D^* \quad (7)$$

En lo que hace referencia al O_2 , en muchos casos se ha considerado como un promotor de la reacción S_NAr .^{66,67} Creímos conveniente estudiar el papel del O_2 respecto de complejos- σ^H , ya que es uno de los oxidantes más baratos, por encontrarse en grandes concentraciones en nuestro planeta, y podría utilizarse como oxidante externo. Además, siguiendo con nuestra filosofía de preservar el medioambiente, no provocaría contaminaciones indeseadas y estaríamos llevando a cabo química verde. Por otro lado, si tenemos en cuenta la forma con la que se abordan la inmensa mayoría de reacciones en un laboratorio, donde se hacen en atmósferas que contienen O_2 o trazas de éste y sin protección de la luz, nos vemos en la necesidad de abordar estudios que nos permitan controlar los mecanismos en que estos elementos están operando, con el fin de controlar la obtención de los productos deseados o dar explicación en la obtención de indeseados. Todo ello nos ha llevado, pues, a plantear el estudio del papel de la luz y el oxígeno en el proceso de oxidación de complejos- σ^H .

III 1.6 NADH

Desde otro punto de vista y teniendo en cuenta que lo que en realidad estamos haciendo con la oxidación de un complejo- σ^H es la transferencia de un hidruro a un oxidante externo, los complejos de Meisenheimer podrían tener una gran relevancia

⁶⁵ Kavarnos, G. J.; Turro, N. *Chem. Rev.* (1986), 86, 401-449.

⁶⁶ Tejero, I.; Huertas, I.; González, A.; Lluch, J. M.; Marquet, J. *J. Org. Chem.* (2005), 20, 2345.

⁶⁷ Omelechko, E. N.; Ryabinin, V. A.; Shein, S. M. *Zhur. Organisch. Khim.* (1982), 18, 1123.

aplicados en el campo de las reducciones en síntesis orgánica y en concreto en la obtención de productos ópticamente activos. El hecho de utilizar un complejo de Meisenheimer que tuviese un grupo inductor de quiralidad en su estructura, podría permitir su uso como agente reductor orgánico y con aplicación en uno de los campos con mayor importancia en síntesis orgánica como es la obtención de compuestos quirales de forma estereoselectiva. Esta reducción quiral lo que hace es dotar al producto final de un valor añadido que en muchos casos requiere de síntesis complejas. En realidad, los complejos de Meisenheimer pueden ser modelos de co-enzimas biológicas como el NADH y el NAD(P)H, utilizados por enzimas del tipo hidrogenasa (Figura 39). Tanto el NADH, como homólogos de éste, han sido ya aplicados en reducciones quirales de compuestos químicos.^{68, 69}

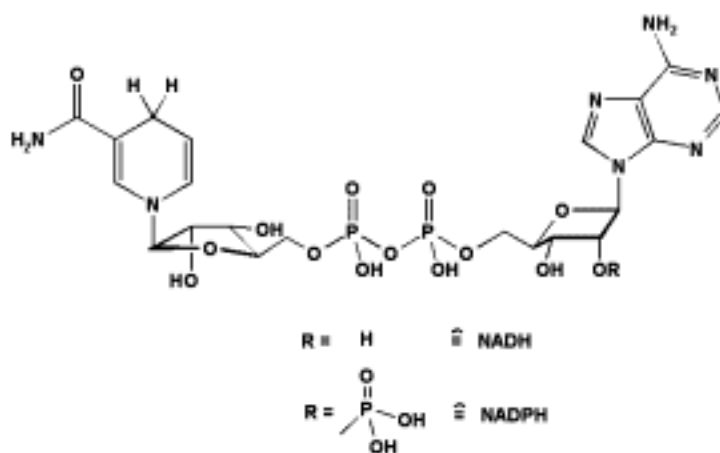
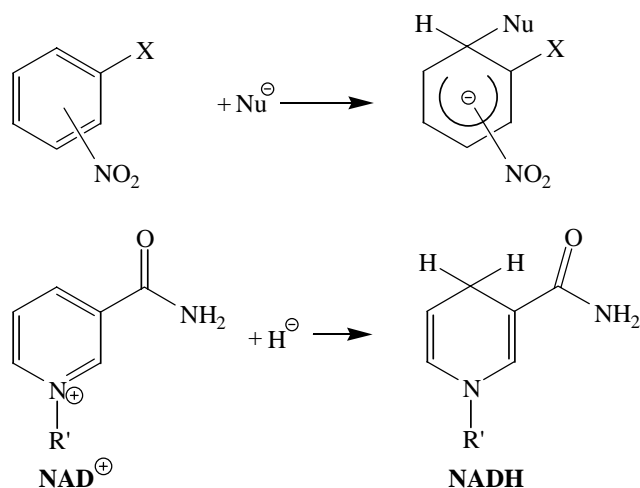


Figura 39: Estructura del NADH y NADPH.

Si observamos detalladamente estos co-enzimas, que son los causantes finales de las reducciones en los procesos donde están involucrados, observamos que no dejan de ser un tipo de complejo- σ^H , ya que cuando el nucleófilo, en este caso un hidruro, se adiciona al NAD^+ , se pierde la aromaticidad del producto de partida, pasando de tener un carbono con hibridación sp^2 a sp^3 , y además, el NADH formado tiene la capacidad de volver a ceder un hidruro, actuando por tanto como un complejo- σ^H (Esquema 28).

⁶⁸ Schröer, J.; Sanner, M.; Reymond, J. L.; Lerner, R. A. *J. Org. Chem.* (1997), 62, 3220-3229.

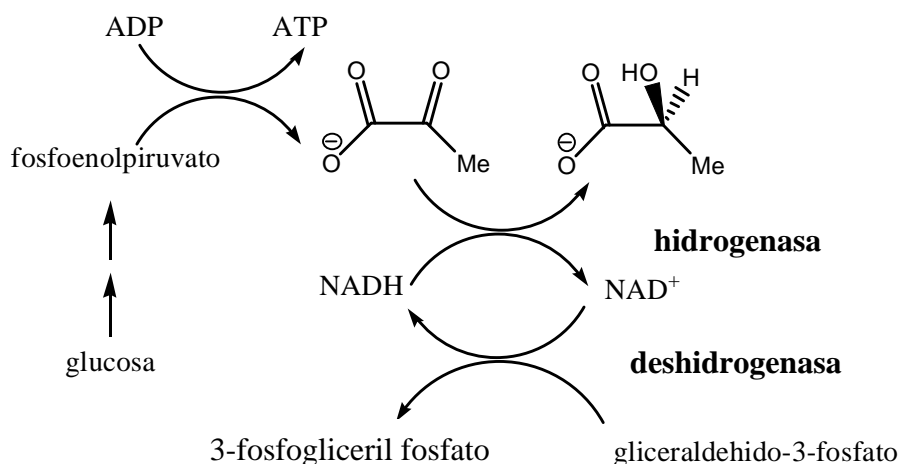
⁶⁹ Mikata, Y.; Hayashi, K.; Mizukami, K.; Matsumoto, S.; Yano, S.; Yamazaki, N.; Ohno, A. *Tetrahedron Lett.* (2000), 41, 1035-1038.



Esquema 28

El NADH está presente en muchos procesos donde están involucradas enzimas tipo hidrogenasas o deshidrogenasas. Por un lado, las hidrogenasas se encargan de hacer reducciones y por lo tanto utilizan el NADH como agente reductor, siendo este último oxidado a NAD^+ , con lo que en último término se está llevando a cabo la oxidación del complejo- σ^{H} . Por otra parte, las deshidrogenasas se encargan de oxidar y para ello lo que utilizan es el NAD^+ como agente oxidante para así formar el NADH, con lo que se está llevando a cabo la formación del complejo- σ^{H} . Hay varios procesos donde está involucrado este co-enzima, a modo de ejemplo podemos citar la glucólisis (Esquema 29).⁷⁰

⁷⁰ Nelson, D. L.; Cox, M. M. *Lehninger Principles of Biochemistry* Ed: W. H. Freeman; 4th edition, (2004).



Esquema 29

III 1.6.1 Mecanismos de oxidación del NADH

Una vez concretado todo esto, vemos que el estudio mecanístico del proceso de oxidación del complejo- σ^H por parte de oxidantes externos ofrece una importancia adicional, ya que no solo puede servir para el diseño de nuevas rutas sintéticas con economía de átomos, sino también para esclarecer y entender los mecanismos de procesos biológicos donde se encuentran involucrados este tipo de complejos.

Hace más de 50 años que se está trabajando para esclarecer el mecanismo con el que opera el NADH.^{71,72,73} En la bibliografía se pueden encontrar todo tipo de propuestas, algunas de ellas comporta procesos concertados^{74,75,76,77,78,79,80} y otras radicalarios por etapas.^{81,82,83,84,85,86,87,88,89,90} Parece por tanto interesante profundizar en

⁷¹ Fukuzumi, S.; Inada, O.; Suenobu, T. *J. Am. Chem. Soc.* (2003), 125, 4808-4816.

⁷² Cheng, J. P.; Lu, Y.; Zhu, X.; Mu, L. *J. Org. Chem.* (1998), 63, 6108-6114.

⁷³ Magin, I. M.; Kruppa, A. I.; Leshina, T. V.; Lüsis, V.; Muceniece, D. *J. Photochem. Photobiol., A* (2003), 155, 119-126.

⁷⁴ Bunting, J. W.; Sindhuatmadji, S. *J. Org. Chem.* (1981), 46, 4211.

⁷⁵ Bunting, J. W.; Chew, V. S. F.; Chu, G. *J. Org. Chem.* (1982), 47, 2303.

⁷⁶ Chung, S. K.; Park, S. U. *J. Org. Chem.* (1982), 47, 3197

⁷⁷ Kreevoy, M. M.; Lee, I. S. H. *J. Am. Chem. Soc.* (1984), 106, 2550.

⁷⁸ Carlson, B. W.; Millar, L. L. *J. Am. Chem. Soc.* (1985), 107, 479.

⁷⁹ Miller, L.L.; Valentine, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* (1988), 110, 3982.

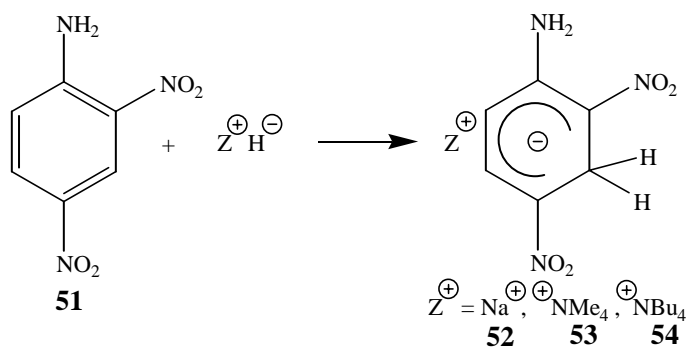
⁸⁰ Coleman, C. A.; Rose, J. G.; Murray, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* (1992), 114, 9755.

⁸¹ Fukuzumi, S.; Koumitsu, S. Hironaka, K.; Tanaka, T. *J. Am. Chem. Soc.* (1987), 109, 305.

el conocimiento mecanístico de la transferencia de hidruro desde complejo- σ .

III 1.7 Elección del complejo de Meisenheimer

Así pues, para conseguir el objetivo de mejorar nuestro conocimiento sobre los mecanismos de oxidación de los complejos tipo σ^H , en la presente tesis doctoral se han llevado a cabo estudios con el complejo de Meisenheimer producto de la adición de hidruros de boro a la 2,4-dinitroanilina (Esquema 30).



Esquema 30

La elección de este complejo de Meisenheimer se realizó por tres motivos:

- 1) Con él se pueden llevar a cabo estudios mecanísticos de oxidación de complejos- σ^H en procesos NASH.
- 2) Debido a que el nucleófilo es un hidruro, nos encontramos con un complejo que mantiene una gran similitud con el NADH y por consiguiente puede servir como modelo para realizar estudios relacionados con este co-enzima, que como hemos visto pueden llegar a tener una gran relevancia.

⁸² Tanner, D.; Kharrat, A. *J. Org. Chem.* (1988), 53, 1646.

⁸³ Burtin, J. W. *Bioorg. Chem.* (1991), 19, 456.

⁸⁴ Fukumuza, S.; Tozuda, .; *J. Phys. Chem.* (1993), 97, 3737.

⁸⁵ Fukuzumi, S.; Nishizawa, N.; Tanaka, T. *J. Org. Chem.* (1984), 49, 3571.

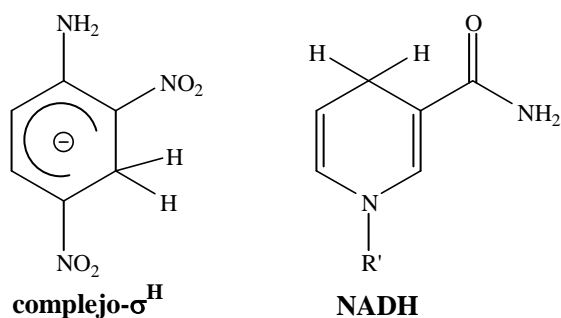
⁸⁶ Fukuzumi, S.; Nishizawa, N.; Tanaka, T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* (1985), 371.

⁸⁷ Fukuzumi, S.; Iishikawa, M.; Tanaka, T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* (1989), 1811.

⁸⁸ Tanner, D. D.; Kharrat, A.; Oumar, H. *Can. J. Chem.* (1990), 68, 1662.

⁸⁹ Iishikawa, M.; Fukuzumi, S. *J. Chem. Soc., Faraday Trans* (1990), 86, 3531.

⁹⁰ Fukuzumi, S.; Chiba, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* (1991), 1393.



- 3) Al poderse obtener en forma de una sal sólida y además ser uno de los más estables de los descritos en la bibliografía (bajo atmósfera inerte y T bajas puede tener 10 días de vida en estado sólido), hace que sea mucho más fácil su manipulación.²⁷

III 1.8 Incorporación del complejo de Meisenheimer en sólidos porosos

Debido a las necesidades para avanzar en los estudios sobre complejos de Meisenheimer, donde nuestro grupo de investigación tiene una gran experiencia en lo que se refiere a la caracterización de éstos, creímos conveniente su incorporación en sólidos.

III 1.8.1 Incorporación del complejo de Meisenheimer en zeolitas

Debido a la inestabilidad de estos complejos de Meisenheimer, pensamos en la posibilidad de incorporarlos en el interior de una matriz donde fuesen aislados del ambiente, protegiéndolos de este modo de los posibles agentes oxidantes atmosféricos y aumentar así su estabilidad. Esto supondría una mejora para el estudio y caracterización de este tipo de especies no realizado hasta el momento. Con esta incorporación, se abriría un campo directamente enlazado con la química supramolecular. Las características fisicoquímicas de estas matrices, permitirían realizar estudios mecanísticos de otra índole, no realizados hasta el momento, que podrían esclarecer situaciones mecanísticas o comportamientos desconocidos de este tipo de compuestos. Se propuso la introducción dentro de sólidos cuyas paredes hiciesen de barreras físicas para los agentes externos anteriormente citados. Los sólidos escogidos para este tipo de estudio fueron las zeolitas y sólidos de óxidos metálicos laminares.

Por un lado se escogieron las zeolitas debido a que existen precedentes sobre carbocationes que tienen en disolución un tiempo de vida en la escala de milisegundos, y que, en cambio, pueden vivir un tiempo indefinido cuando están en el interior de las zeolitas debido a una protección por parte de la estructura de ésta que los aísla del entorno.^{30,91} Esta persistencia es sobretodo remarcable cuando el carbocatión tiene una gran interacción con las paredes, cargadas negativamente, de la zeolita. Lo mismo pasa con cationes radicales fotoquímicamente generados en el interior de estas zeolitas donde el tiempo de vida es de seis órdenes de magnitud superior al mismo generado en disolución.^{30,95} También con zeolitas se han estabilizado intermedios transitorios de cationes orgánicos, como cationes radicales de una manera indefinidamente persistente.^{92,93,94,95,96,97,98,99,100,101,102}

Por otro lado, al estar las paredes compuestas por aluminosilicatos y teniendo en cuenta que no deja de ser vidrio, con la incorporación de especies en el interior de zeolitas se facilita el estudio y caracterización de éstas a través de técnicas espectroscópicas convencionales como puede ser la de UV-Vis.

Todo ello hace que las zeolitas sean un medio idóneo para llevar a cabo estudios mecanísticos de compuestos catiónicos, como consecuencia de la gran persistencia de este tipo de especies así como del uso de técnicas convencionales debido, en gran parte, al tipo de esqueleto de las zeolitas. Como se ha explicado anteriormente, las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos cuya estructura está básicamente definida por canales y

⁹¹ Sankararaman, S.; Yoon, K. B.; Yabe, T.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* (1991), 113, 1419.

⁹² Zhang, G.; Thomas, J. K. *J. Phys. Chem. B* (2003), 107, 7254-7260.

⁹³ Kojima, M.; Nakajoh, M.; Matsubara, C.; Hashimoto, S. *J. Chem. Soc. Perkin Tans. 2* (2002), 1894-1901.

⁹⁴ Moissette, A.; Marquis, S.; Gener, I.; Bremard, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2002), 4, 5690-5696.

⁹⁵ Gener, I.; Buntinx, G.; Moissette, A.; Bremard, C. *J. Phys. Chem. B* (2002), 106, 10322-10329.

⁹⁶ Ranjit, K. T.; Kevan, L. *J. Phys. Chem. B* (2002), 106, 9306-9312.

⁹⁷ Turro, N. J.; Jockusch, S.; Lei, X.-G. *J. Org. Chem.* (2002), 67, 5779-5782.

⁹⁸ Moissette, A.; Vezin, H.; Gener, I.; Patarin, J.; Bremard, C. *Angew. Chem. Int. Edit* (2002), 41, 1241-1244.

⁹⁹ Chang, Z.; Kevan, L. *Langmuir* (2002), 18, 911-916.

¹⁰⁰ Ranjit, K. T.; Bae, J. Y.; Chang, Z.; Kevan, L. *J. Phys. Chem. B* (2002), 106, 583-588.

¹⁰¹ O'Neill, M. A.; Cozens, F. L.; Schepp, N. P. *J. Phys. Chem. B* (2001), 105, 12746-12758.

¹⁰² Kim, Y.; Choi, J. R.; Yoon, M.; Furube, A.; Asahi, T.; Masuhara, H. *J. Phys. Chem. B* (2001), 105, 8513-8518.

cavidades con una estricta periodicidad en el rango de las dimensiones moleculares.^{14,103} La presencia de aluminio en su estructura hace que ésta tenga carga negativa y para compensarla requiere de cationes que mantengan la electroneutralidad del sólido. Debido a esta carga negativa en su estructura, estas son muy conocidas como intercambiadores catiónicos tanto de naturaleza inorgánica como orgánica.

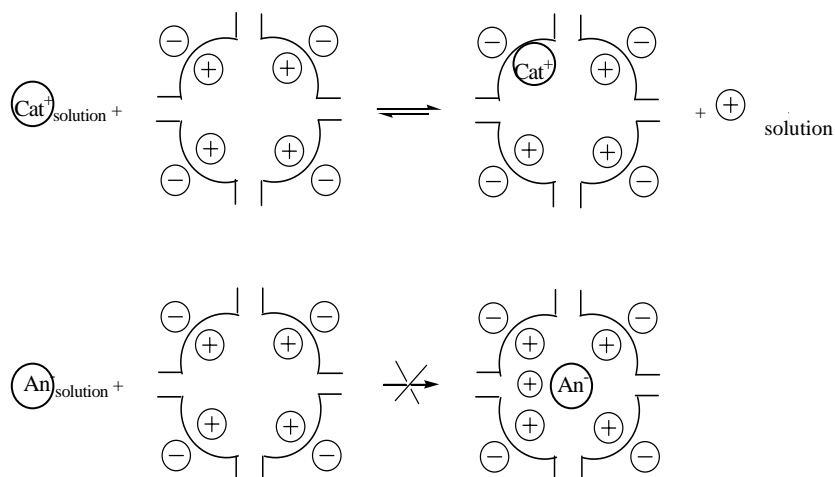
Esta habilidad para incorporar carbocationes ha sido objeto de una intensa investigación y la mayoría enfocada sobre las propiedades de los carbocationes incluidos en el interior de zeolitas. En muchos casos, el huésped es estabilizado respecto al ataque de nucleófilos debido al intenso campo electrostático de los muros de la zeolita que repele el paso de dichos nucleófilos.¹⁴ En otros casos, como se ha comentado anteriormente, se conocen estabilizaciones de compuestos adsorbidos en el interior de zeolitas por el hecho de quedar aislados de agentes atmosféricos, como es el O₂, ya que la difusión de estas especies a través de los canales es dificultosa y lenta.³⁰

En contraste con la gran información obtenida con cationes en el interior de los microporos de zeolitas, pocos esfuerzos se han llevado a cabo para el estudio de aniones.¹⁴ Esto es debido al hecho que las zeolitas tienen una estructura cargada negativamente que permite la incorporación de especies neutras o positivas, pero el paso de especies negativas parece estar impedido. La razón principal del impedimento de la difusión de especies con carga negativa en el interior de zeolitas es la repulsión Coulómbica entre los aniones y la estructura negativa de las zeolitas que causa una barrera electrostática y de esta manera bloquea la entrada de aniones dentro de los poros. Por todo esto, las zeolitas son buenas adsorbentes de cationes a través de un mecanismo de intercambio iónico donde los cationes asociados a las cargas negativas de los muros en el interior migran hacia el exterior a la vez que ingresa otro catión para sustituir al original. En todo momento del intercambio, la electroneutralidad del sólido se ha de mantener (Esquema 31). Obviamente, este tipo de mecanismo no puede ser operativo para la incorporación de aniones y está firmemente demostrado que cuando una disolución contiene un electrolito, simplemente el catión puede ser incorporado en la zeolita a través del mecanismo previamente descrito y el anión no es co-incluido.

i) Adsorción a través de un mecanismo de intercambio catiónico.

¹⁰³ Corma, A.; Garcia, H. *Dalton* (2000), 1381-1394.

ii) Adsorción de aniones impedida.



Esquema 31

En la bibliografía encontramos escasos precedentes de aniones en el interior de zeolitas. En la mayoría de los casos, el anión localizado en el interior del sólido microporoso, es generado in-situ a partir de un precursor neutro que previamente se había adsorbido. Los ejemplos están limitados a pocas especies, como el superóxido,¹⁰⁴ polisulfitos y poliselenitos aniones radicales,¹⁰⁵ yoduro,¹⁰⁶ radicales aniones del fullereno^{150,151} y hidrocarburos aromáticos aniones radicales.^{107, 108, 109, 110, 111} Una posibilidad para la incorporación de especies cargadas negativamente sería cuando éstas tuvieran una gran asociación con cationes para formar pares iónicos y por consiguiente se pudiesen introducir como si fuesen especies neutras. Este es el caso de NaCl, NaCN y NaI donde mediante la formación de un fenómeno de “*salt occlusion*” se ha podido introducir el anión en el interior de zeolitas.^{1,112,113,114,115}

¹⁰⁴ Yoon, K. B.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* (1988), 110, 6586-6588.

¹⁰⁵ Reinen, D.; Lindner, G.-G. *Chem. Soc. Rev.* (1999), 28, 75-84.

¹⁰⁶ Lee E J; Park Y S; Yoon K B. *Chem. Commun.* (2001), 18, 1882-1883

¹⁰⁷ Kuchi, V.; Oliver, A. M.; Paddon-Row, M. N.; Howe, R. F. *Chem. Commun.* (1999), 1149-1150.

¹⁰⁸ Hashimoto, S.; Fukazawa, N.; Fukumura, H.; Masuhara, H. *Chem. Phys. Lett.* (1994), 219, 445.

¹⁰⁹ Liu, X. S.; Iu, K.-K.; Thomas, J. K. *Chem. Phys. Lett.* (1993), 204, 163-167.

¹¹⁰ Liu, X.; Iu, K.-K.; Thomas, J. K. *J. Phys. Chem.* (1994), 98, 7877-7884.

¹¹¹ Chretien, M. N.; Cosa, G.; Garcia, H.; Scaiano, J. C. *Chem. Commun.* (2002), 2154-2155.

¹¹² Breck, D. W. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, John Wiley and Sons, New York, (1974).

¹¹³ Bresinska, I.; Drago, R. S. *Stud. Surf. Sci. Catal.* (1991), 69, 101.

En la presente tesis doctoral se pretenden realizar estudios para la incorporación de complejos de Meisenheimer en el interior de zeolitas, ya que de esta manera se abriría un nuevo campo de estudio interesante en el área de la química supramolecular debido a la incorporación de especies voluminosas de carácter aniónico en el interior de este tipo de sólidos microporosos. Por otro lado, posiblemente como consecuencia de su incorporación era previsible que, tanto los complejos como los intermedios de su oxidación se estabilizarían al igual que lo hacen los carbocationes permitiendo un estudio detallado.

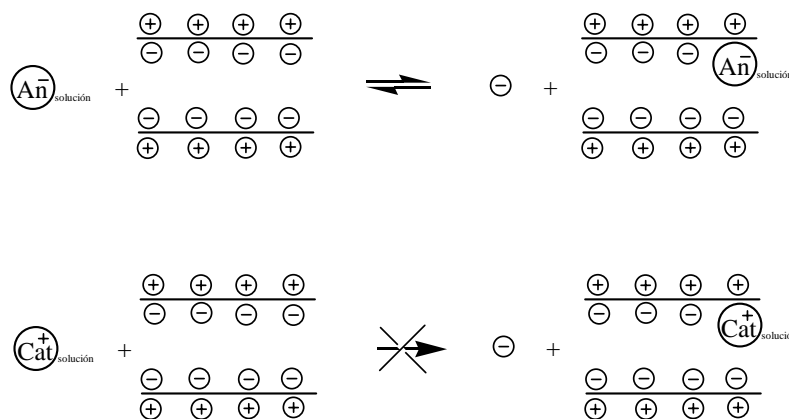
III 1.8.2 Incorporación del complejo de Meisenheimer en hidrotalcitas

En contraposición a las zeolitas están los óxidos metálicos laminares, como las hidrotalcitas. Estas son muy conocidas como intercambiadores aniónicos debido a que sus paredes poseen carga positiva y necesitan de aniones para compensar la carga y así mantener la electroneutralidad del sólido.^{44,45} En ellas se han observado la incorporación tanto de especies neutras como de aniones.^{48,49,50,51,52,53,54,55,56} La incorporación de cargas negativas se puede llevar a cabo a través de un mecanismo de intercambio aniónico parecido al que hacen las zeolitas con los cationes (Esquema 32).⁵⁷ En este tipo de sólido ahora si que se puede incluir aniones en principio sin dificultades y protegerlos del entorno.

i) Adsorción a través de un mecanismo de intercambio aniónico.

¹¹⁴ Drago, R. S.; Bresinska, I.; George, J. E.; Balkus, K. Jr.; Taylor, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* (1988), 110, 304.

¹¹⁵ Yoon, K. B.; Kochi, J. K. *J. Phys. Chem.* (1991), 95, 1348
ii) Adsorción de cationes impedida.

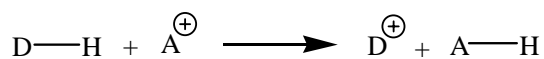


Esquema 32

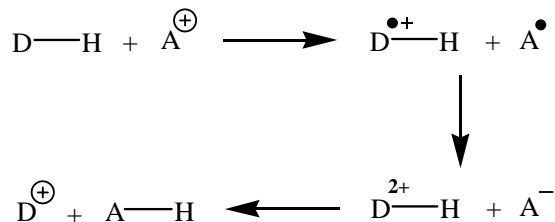
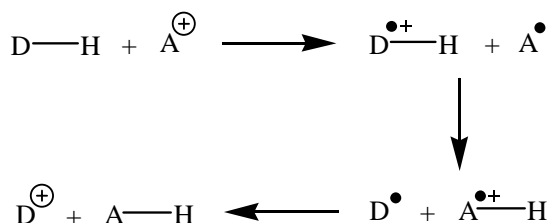
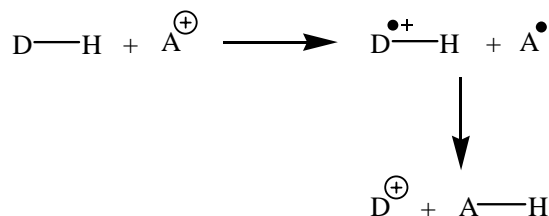
A pesar que a priori resultaría sencillo introducir los complejos de Meisenheimer en el interior de estos sólidos de óxidos metálicos laminares, por ser intercambiadores de aniones, no resultaría de utilidad para el estudio mecanístico que queremos llevar a cabo, y se nos hace necesario intentar introducir los complejos en el interior de zeolitas, aunque se prevea más complicado. El motivo para esta elección es que en el proceso de oxidación de los complejos de Meisenheimer se pierde formalmente, tanto en un proceso NASX como NASH, un anión. En las zeolitas dicho anión se vería impedido de viajar a través de sus canales debido a la repulsión electrostática.

III 1.9 Mecanismos de transferencia de hidruro

Varias son las posibilidades mecanísticas con las que un hidruro puede ser transferido entre dos moléculas a través de un proceso de oxidación-reducción. Por un lado nos encontramos con un tipo de mecanismo concertado donde el hidruro es transferido en una sola etapa y por otro lado nos encontramos con el mecanismo radicalario donde éste es transferido en varias etapas y que se caracteriza por la presencia de radicales. A su vez, en este último mecanismo las posibilidades son tres. A modo de resumen se presenta el Esquema 33:

1) Mecanismo concertado: transferencia directa de H^{\ominus} 

2) Mecanismo radicalario:

2.1) $\text{e}^{\ominus} + \text{e}^{\ominus} + \text{H}^{\oplus}$ 2.2) $\text{e}^{\ominus} + \text{H}^{\oplus} + \text{e}^{\ominus}$ 2.3) $\text{e}^{\ominus} + \text{H}^{\bullet}$ 

Esquema 33

En la bibliografía se encuentran ejemplos de cada uno de los mecanismos. Encontramos muchos ejemplos de reacciones donde la transferencia de hidruro transcurre a través de un mecanismo concertado, como la reducción de carbonilos de cetonas por parte de hidruros de complejos metálicos como es el caso del NaBH_4 , LiAlH_4 ,... En lo que se refiere a mecanismos de tipo radicalario, hay varios ejemplos en la bibliografía, algunos de los cuales se describen para el caso del NADH. Las reacciones que transcurren a través de este tipo de mecanismo son mucho más rápidas que las concertadas ya que transcurren a través de radicales y con procesos de

transferencia electrónica.¹¹⁶ Respecto a los dos primeros casos (2.1 y 2.2.) anteriormente expuestos sobre el mecanismo radicalario de transferencia de hidruro, existen diversos ejemplos pero siempre se hace evidente la dificultad para decidir entre ambos mecanismos.⁷¹ Por el contrario, existen ejemplos en la bibliografía de reducciones que transcurren a través de un mecanismo radicalario del tipo 2.3) como es el caso de la reacción de Meerwein-Ponndorf-Verley.¹¹⁷ Lo que diferencia a este último mecanismo radicalario respecto al resto es que en él se encuentra la transferencia de un átomo de H. Esta transferencia no es inhabitual ya que ha sido propuesta en diversas reacciones descritas tanto para sistemas biológicos en proteínas, como para reacciones utilizadas en síntesis orgánica, como es el caso de la reacción de Barton-McCombie.¹¹⁷

En nuestro grupo de investigación se han llevado a cabo estudios mecanísticos sobre la oxidación de complejos- σ^H mediante técnicas electroquímicas y en estos se concluyó que el tipo de mecanismo de oxidación que procedía era del tipo 2.2). Según se ha hecho referencia a lo largo de esta introducción, debido a la importancia del conocimiento del mecanismo de oxidación de complejos- σ^H por parte de oxidantes externos, nos propusimos su estudio en la presente tesis doctoral.

¹¹⁶ March, J. *Advanced Organic Chemistry, 4th ed.*, Wiley, New York, (1992)

¹¹⁷ Zard, S.Z. *Radical Reaction in Organic Síntesis*. Oxford Press, New York, (2003)

III 2 COMPLEJOS DE MEISENHEIMER: Objetivos

III.2 OBJETIVOS DE ESTE APARTADO

- 1) Estudio del mecanismo de descomposición de un complejo de Meisenheimer activado mediante irradiación y/o O₂.
- 2) Estabilización de un complejo de Meisenheimer en zeolitas e hidrotalcitas.
- 3) Estudio del mecanismo de transferencia de hidruro entre un complejo de Meisenheimer incluido en zeolitas y agentes oxidantes aceptores de hidruro.

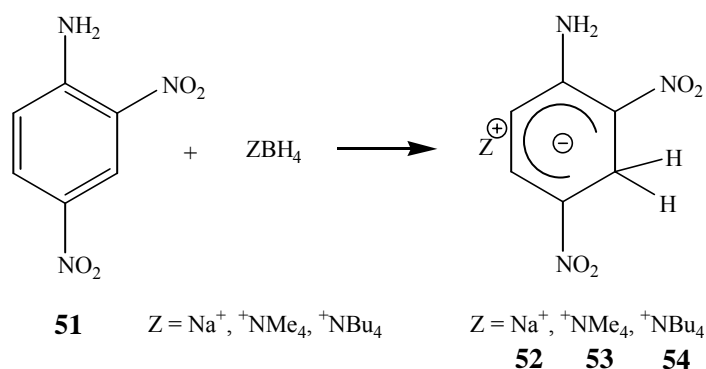
III 3 COMPLEJOS DE MEISENHEIMER: Resultados y discusión

III 3.1 ESTUDIO DEL EFECTO DE LA LUZ Y EL O₂ SOBRE LA DESCOMPOSICIÓN DE UN COMPLEJO DE MEISENHEIMER

III 3.1.1 Aspectos generales

Los complejos de Meisenheimer presentan la característica común de formar soluciones coloreadas como consecuencia de su absorción en la zona del visible. Además, en sus espectros de ¹H-NMR se observa un desplazamiento de las absorciones hacia campos más altos, respecto el producto de partida y el de sustitución, fruto de la carga negativa que adquiere el anillo. Ambas características hacen que los complejos de Meisenheimer sean lo suficientemente diferentes tanto del producto de partida como del de oxidación para facilitar su seguimiento en la realización de estudios con ellos.

En nuestro caso, será objeto de estudio el complejo-σ^H que surge como consecuencia de la adición de un hidruro de boro a la 2,4-dinitroanilina (Esquema 34).



Esquema 34

Los complejos **52** y **53** fueron inicialmente descritos por Gold y colaboradores¹ como complejos monoaniónicos donde la adición de hidruro se realizaba en la posición tres del anillo. Para su obtención, se prepara una disolución de 2,4-dinitroanilina en CH₃CN anhidro y se adiciona el hidruro de boro correspondiente, manteniendo la mezcla durante 90 min protegida de la luz. Una vez transcurrido este tiempo, se adiciona éter dietílico para conseguir la precipitación del complejo, que se filtra y recristaliza con CH₃CN anhidro/Éter dietílico anhidro para aislarlo puro, según se comprueba con el espectro de ¹H-RMN.

El complejo **53** ya fue objeto de estudio en nuestro grupo de investigación. ^{¡Error! Marcador no definido.} Los estudios realizados fueron de tipo electroquímico, usando la técnica de voltamperometría cíclica, y permitieron concluir que esta especie tenía una única onda de oxidación irreversible con una única absorción a un potencial de 0.35 V.

Los espectros de UV-Vis y ^1H -RMN del complejo **53**, así como los correspondientes de la 2,4-dinitroanilina, que es el producto de sustitución e inicial a la vez, se muestran en las Figuras 40 a 42, corroborando que son notablemente diferentes.

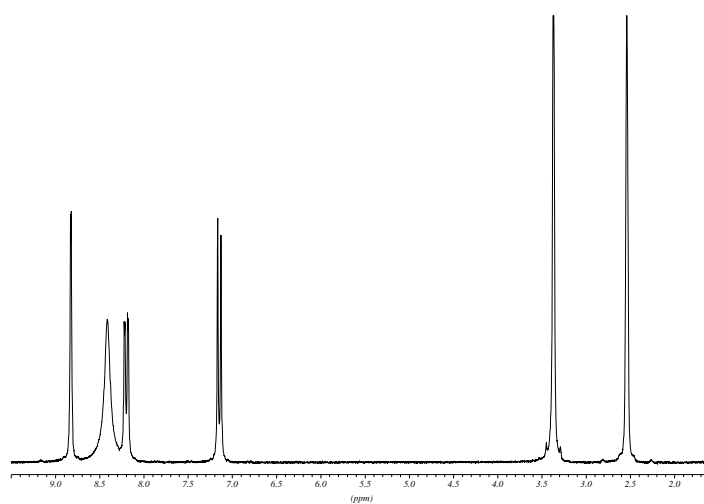


Figura 40: Espectro ^1H -RMN de la 2,4-dinitroanilina a 250 MHz en DMSO.

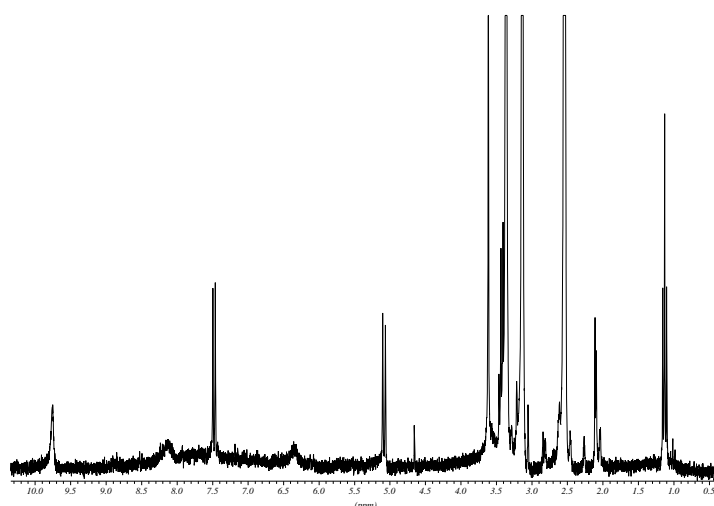


Figura 41: Espectro ^1H -RMN del complejo **53** a 250 MHz en DMSO.

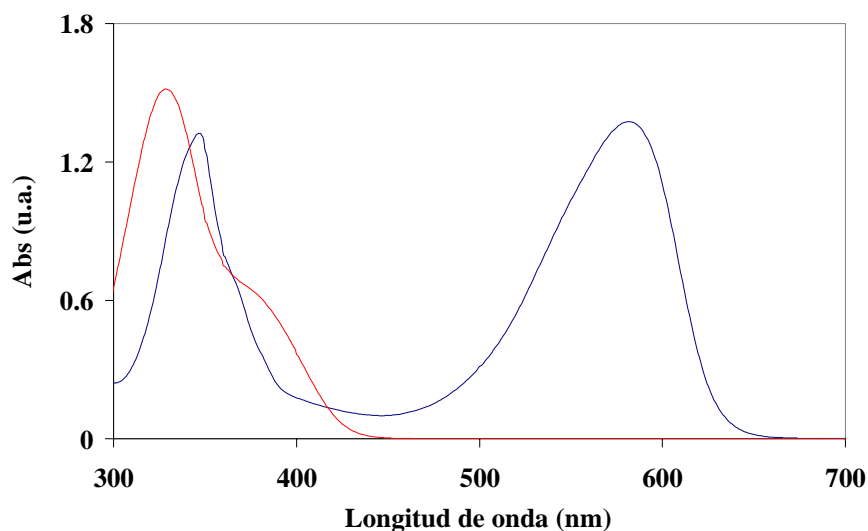


Figura 42: Espectros de absorción en UV-Vis de una solución de 2,4-dinitroanilina (rojo) y complejo **53** (azul) en CH_3CN .

Estas diferencias entre el complejo y el producto de sustitución, nos permitieron realizar una serie de estudios cinéticos para evaluar los efectos provocados por la luz visible y el O_2 en la descomposición del complejo hacia el compuesto aromático final. Estos experimentos se llevaron a cabo sobre soluciones compuestas de una cantidad conocida de complejo (básicamente con el catión Me_4N^+ como contraión) en DMF previamente anhidrizado¹ y bajo una concentración conocida de O_2 . Dichas disoluciones se expusieron a la radiación de luz visible requerida para cada experimento. Con todos estos parámetros controlados, se realizaron estudios cinéticos donde se observó la evolución del complejo de Meisenheimer en el tiempo mediante un análisis por espectroscopía UV-Vis, siguiendo la evolución del máximo a 578 nm característico. Una vez finalizado cada experimento, el crudo resultante se trató para determinar cual era el producto de descomposición. Para esto, se adicionó una cantidad de H_2O sobre la mezcla y se sometió a continuas extracciones con Éter dietílico (para conseguir eliminar la DMF, que debido a sus características físico-químicas dificulta mucho los análisis posteriores). Tras este tratamiento se obtuvo, para todos los casos, un sólido que fue identificado por $^1\text{H-NMR}$ y CG como la 2,4-dinitroanilina, excepto en los casos donde se introdujeron atrapadores de radicales, como el galvinoxil, donde se obtuvo un producto distinto que no fue caracterizado. Esto nos demuestra que la presencia de luz y

¹ Vogel, A. I.; Tatchell, A. R.; Furnis, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P. W. G *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistr.* 5th ed, Prentice Hall, (1996).

O₂ provoca la descomposición del complejo de Meisenheimer, probablemente a través de oxidación.

Los valores obtenidos de densidad óptica a 578 nm se representaron de distinta manera vs el tiempo para determinar el tipo de cinética que seguía el proceso. Los diferentes ajustes ensayados fueron para una cinética de orden 0, 1 o pseudo-primer orden y 2. Para esto se efectuaron las siguientes representaciones:²

orden 0: $Abs(t)-Abs(fin)$ vs t

orden 1: $-\ln(Abs(t)-Abs(fin)/Abs(0)-Abs(fin))$ vs t

orden 2: $1/(Abs(t)-Abs(fin))$ vs t

En este tipo de representaciones se suele utilizar la concentración en lugar de la absorción, pero en nuestro caso se utilizó el parámetro de la absorción porque las muestras presentaron siempre valores por debajo de $Abs = 1$, y donde resulta operativa la Ley de Lambert-Beer ($Abs = \epsilon l C$) y por lo tanto absorción y concentración son magnitudes directamente proporcionales.

Por medio de estas representaciones cinéticas se consigue obtener información sobre el tipo de proceso que se está llevando a cabo y su velocidad. De esta forma pretendíamos averiguar de qué manera estaban involucrados tanto el O₂ como la luz en la descomposición del complejo de Meisenheimer. A continuación, discutiremos los resultados obtenidos.

III 3.1.2 Estudio del efecto del O₂.

Para estudiar el efecto del O₂ en el proceso de descomposición del complejo de Meisenheimer (CM) **53**, se registró la evolución de la absorción debida al complejo Meisenheimer en el UV-Vis con el tiempo de soluciones con la misma concentración del complejo, protegidas de la luz y con diferentes concentraciones de O₂. Los valores de concentración de O₂ fueron determinados a través de su solubilidad en DMSO ya que no existen valores de solubilidad de O₂ en DMF y, por ser el DMSO un disolvente muy parecido a la DMF (polar no prótico), no cabía esperar diferencias notables. Las

² Atkins, P.; de Paula, J. *Atkins' Physical Chemistry*. 7th Ed, Oxford University Press, (2004).

diferentes concentraciones fueron obtenidas mediante la eliminación de oxígeno del medio (0 M) o con la saturación del disolvente con oxígeno puro (0.0022 M), aire (0.000462 M), una mezcla de O₂/N₂ al 10 % (0.00022 M) y al 50 % (0.0011 M). Los resultados obtenidos quedan reflejados en la siguiente tabla (Tabla 21):

Tabla 21: Experimentos realizados para evaluar el efecto del O₂.

[O ₂] (M)	%O ₂	[CM] (M)	[O ₂]/[CM]	K _{orden1} (u.a./t)	R ²
0.0022	100	0.0001	22	0.006	0.982
0.0011	50	0.0001	11	0.0046	0.992
0.000462	21	0.0001	4.62	0.0041	0.851
0.00022	10	0.0001	2.2	0.0043	0.961
0	0	0.0001	0		

En la primera columna se representa la concentración de oxígeno en el medio; en la segunda, el % de O₂ que contenía la atmósfera del reactor; en la tercera, la concentración del complejo de Meisenheimer; en la quinta, los datos de constante de velocidad en un ajuste a una cinética de primer orden; y en la última, los valores de R² correspondientes a un ajuste lineal.

La constante de velocidad se determina para cada caso como la pendiente de la recta que surge al aplicar el ajuste requerido correspondiente a la variación de la absorción del complejo con el tiempo.

Las cinéticas fueron bien ajustadas a un orden 1 o pseudo primer orden, exceptuando el caso de la muestra que no contenía O₂, ya que prácticamente no tuvo lugar la descomposición del complejo, según se comprueba en la Figura 43.

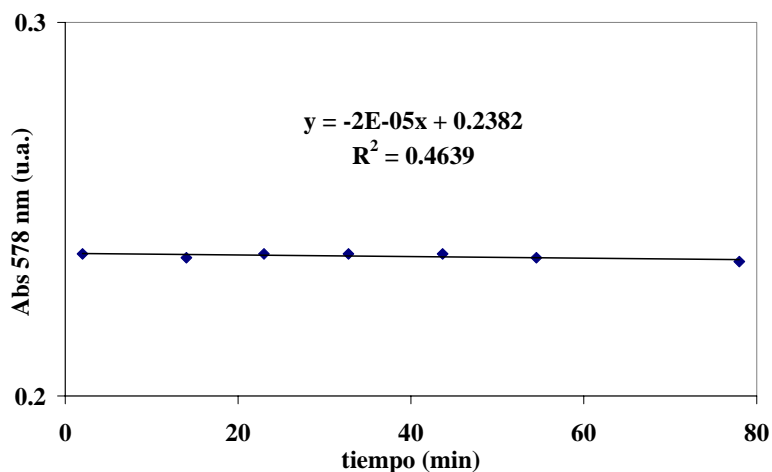


Figura 43: Variación de la absorción a 578 nm característica de **53** con el tiempo en un medio sin O₂ y luz.

En este caso, una vez transcurridos 90 minutos sin O₂ y tras no observar evolución del complejo, se burbujeó O₂ en la disolución para observar su efecto, comprobando que en esta situación sí que se descompone el complejo (Figura 44).

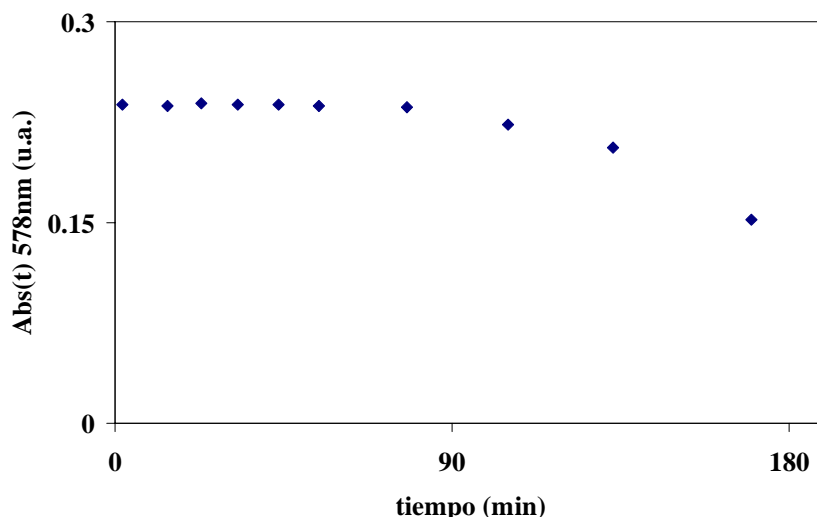


Figura 44: Variación de la absorción a 578 nm característica de **53** con el tiempo en un medio sin O₂ y sin luz, donde a los 80 min se adiciona O₂.

A modo de ejemplo, para confirmar el efecto observado en ausencia de O₂, estudiamos el comportamiento del Meisenheimer cuando la disolución está saturada con una mezcla 9:1 de N₂/O₂ (Figura 45) y confirmamos de este modo la necesaria presencia

de éste para que se lleve a cabo la descomposición (Figura 46):

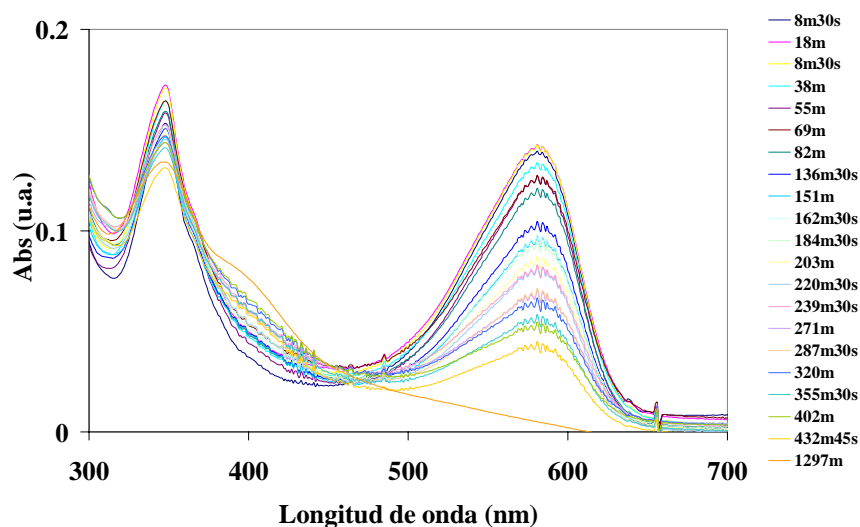


Figura 45: Evolución del espectro UV-vis vs tiempo de una solución de complejo **53** con atmósfera de N_2/O_2 : 9/1.

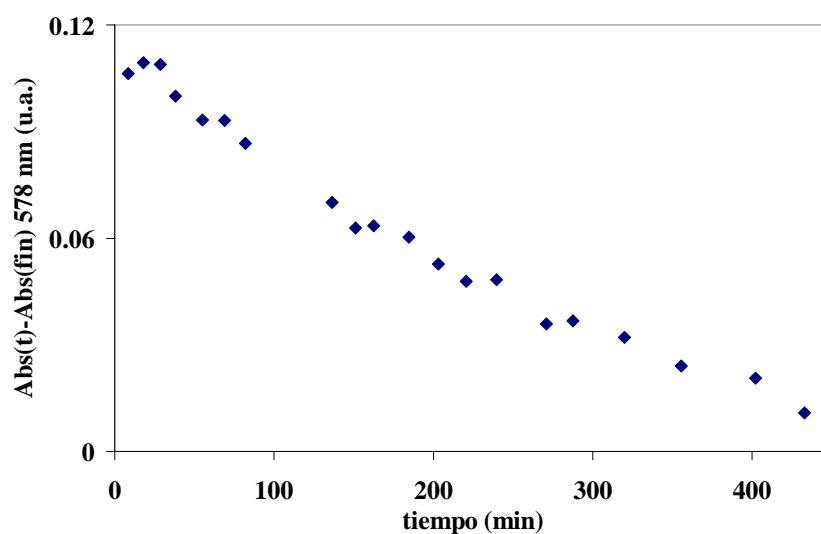


Figura 46: Evolución del máximo de absorción del complejo **53** a 578 nm de una disolución de éste en una atmósfera de N_2/O_2 : 9/1.

Los valores de constante de velocidad obtenidos con estos experimentos y presentados en la Tabla 21 anterior, fueron representados vs la concentración de O_2 (Figura 47). Se obtiene una constante de velocidad en la oscuridad de 0.93 u.a./t y se constata que la velocidad del proceso de descomposición varía de manera lineal con la $[O_2]$.

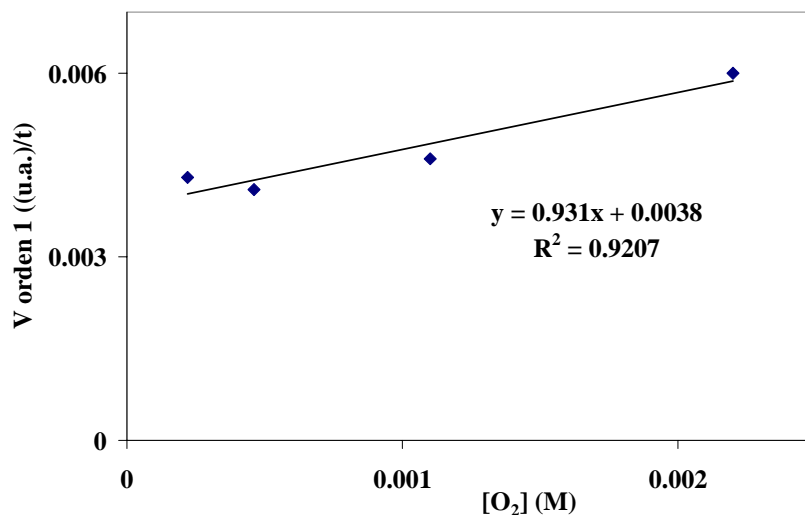
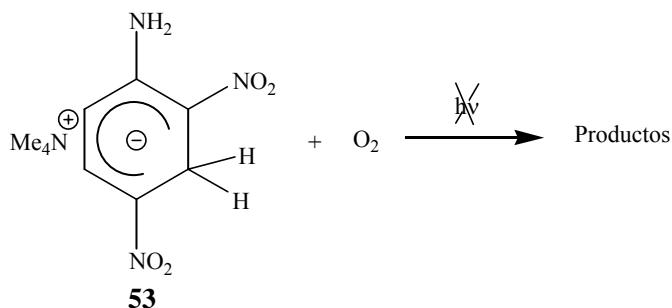


Figura 47: Representación de la constante de velocidad de orden 1 vs la concentración de oxígeno de procesos de descomposición del complejo de Meisenheimer preservados de la luz.

Así, partiendo del conocimiento que el proceso probablemente sigue una cinética de orden 1 o pseudo-primer orden, se puede deducir que el O₂ participa en el proceso siguiendo una ecuación cinética como la mostrada en la Ecuación 8 donde $K_{\text{obs}} = 0.931 \text{ u.a.} \times \text{t}^{-1} \times \text{M}^{-1}$.



Por tanto, podríamos pensar en una reactividad del Meisenheimer con el O₂ como la que se presenta en el Esquema 35:



Esquema 35

Desde otro punto de vista, observando la poca variación en la velocidad del

proceso al aumentar la concentración de O_2 en el medio, nos hace pensar que aún siendo necesaria la existencia de éste para que se de el proceso de descomposición por oxidación (sin O_2 el Meisenheimer se mantiene inalterado, Figura 43), quizás no entre directamente en juego en un proceso de reactividad como el representado anteriormente (Esquema 35).

III 3.1.3 Estudio del efecto de la luz.

Para estudiar el efecto causado por la luz en los procesos de descomposición del complejo de Meisenheimer, se irradiaron, con lámparas de distinta potencia, disoluciones donde se mantenía constante la concentración de complejo (0.001 M) en ausencia de O_2 . Las potencias ensayadas en el presente trabajo fueron por un lado 0 W (oscuridad), unos 60 W (luz de las vitrinas) y 500 W (lámpara de tungsteno (visible)). Se recogieron las variaciones de absorción a 578 nm en función del tiempo y se intentaron ajustar a cinéticas de orden 0 y 1. Los resultados obtenidos fruto de estos experimentos se presentan en la siguiente tabla (Tabla 22):

Tabla 22: Diferentes parámetros de luz ensayados en procesos en ausencia de O_2 y resultados de los ajustes para cinéticas de orden 0 y 1.

h ν (W)	V _{orden0} (u.a./t)	R ²	K _{orden1} (u.a./t)	R ²
0	-0.0001	0.440	0.0008	0.728
Ambiente	-0.0002	0.572	0.0013	0.580
500			0.194	0.989

En el caso de la irradiación con luz de vitrina sin O_2 observamos que no hay un buen ajuste ni para una cinética de orden 0 ni 1 (Figura 48) pero en presencia de luz de 500 W la cinética si resulta ser de orden 1. A pesar de ello, para todos los casos ensayados en presencia de luz y ausencia de O_2 se observa una evolución del complejo, a diferencia del experimento con ausencia de luz (Figura 43).

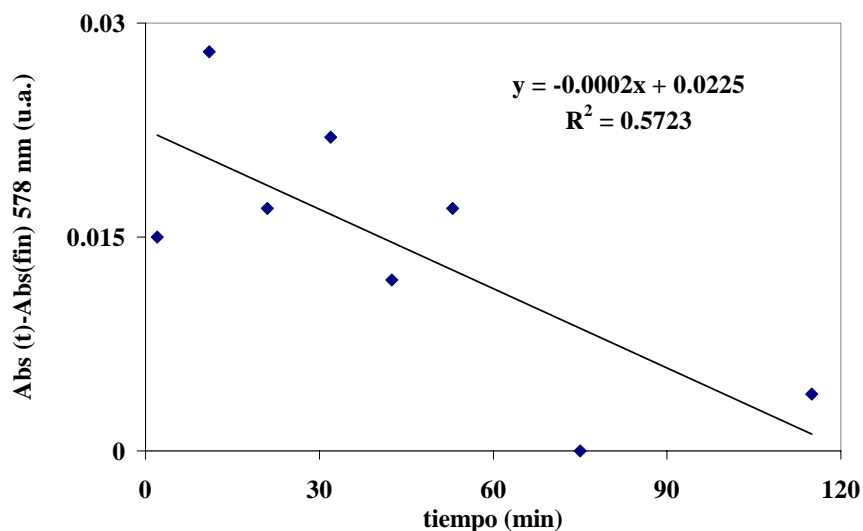


Figura 48: Evolución del máximo de absorción del complejo a 578 nm para una disolución de éste en presencia de luz ambiente y ausencia de O_2 .

A través de los resultados obtenidos en la Tabla 22, concluimos que la luz por sí sola provoca una descomposición del complejo de Meisenheimer y no necesita en el medio la presencia de ningún oxidante como podría ser el O_2 .

En realidad, a pesar de la descomposición observada en el complejo de Meisenheimer, la luz no es evidentemente un agente oxidante, sino que actúa excitando las moléculas y de esta manera las activa, haciéndolas más oxidantes o reductoras. Cuando una molécula recibe luz y la absorbe lo primero que hace es promocionar un electrón a un estado excitado. Si este electrón es promocionado a un orbital distinto del S_1 , rápidamente relaja su energía hasta conseguir estar en el estado excitado de mínima energía. Una vez llegado a este estado pueden tener lugar varios procesos como son: a) la fluorescencia y pasar al estado fundamental, b) que exista un cruce de sistemas y la molécula ahora pase a un estado triplete (biradicalario), c) que tenga lugar una reacción. Si nos encontramos en el caso que la molécula se ha convertido en un biradical los procesos que puede llevar a cabo son: b1) fosforescencia y pasar al estado fundamental, b2) transferencia de energía a otra molécula, b3) reacción. Estos procesos se pueden visualizar a modo de resumen en la figura que se presenta a continuación (Figura 49):

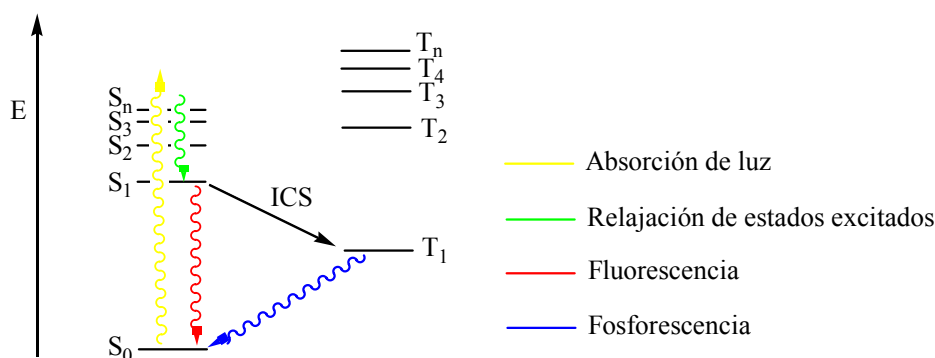


Figura 49: Diferentes procesos electrónicos causados en una molécula cuando absorbe luz.

El hecho que una molécula pase a ser más oxidante en presencia de luz se debe a la promoción de un electrón a un orbital de energía superior en el proceso de excitación, dejando un hueco electrónico en su orbital fundamental. Entonces, resulta más favorable la promoción de un electrón a este orbital fundamental semiocupado que al orbital de energía superior donde debería ir si la especie no estuviera excitada y su orbital fundamental estuviera totalmente ocupado.^{¡Error! Marcador no definido.} Por tanto, si en esta situación excitada a la molécula le resulta más sencillo incorporar un electrón es que tiene una mayor capacidad oxidante (Figura 50).

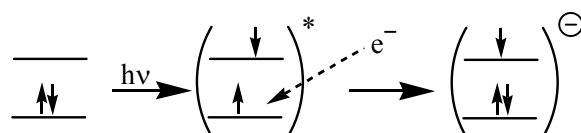


Figura 50: Representación del aumento de la capacidad oxidante de una molécula por el hecho de captar luz.

Del mismo modo, se ha observado también cómo moléculas reductoras aumentan su capacidad de reducción al encontrarse en situaciones de excitación provocadas por la luz. En este caso, el hecho de promocionar un electrón a un orbital de energía superior en el proceso de excitación, y encontrarse entonces con una energía extra, provoca que sea mucho más fácil su promoción a una orbital de la molécula oxidante, y de esta manera la molécula aumenta su capacidad reductora (Figura 51).^{¡Error! Marcador no definido.}

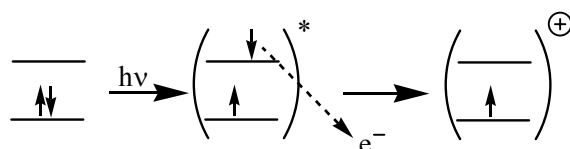
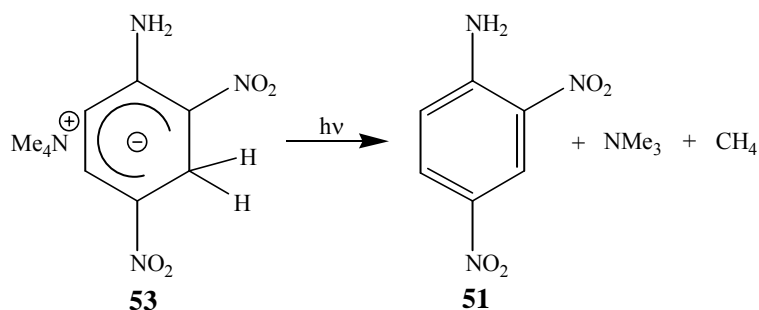


Figura 51: Representación del aumento de la capacidad reductora de una molécula por el hecho de captar luz.

Con todo, podemos decir que la luz es capaz de cambiar los potenciales de reducción de las moléculas. La ecuación de Weller (Ecuación 7) permite determinar la energía libre implicada en un proceso de transferencia electrónica fotoinducido cuando se conoce la energía cedida por la luz al reactivo que se excita y los potenciales de reducción de ambos reactivos.

Para intentar comprender el aumento de la capacidad reductora de este complejo de Meisenheimer en presencia de luz, inicialmente nos planteamos estudiar si era posible que la descomposición del complejo tuviese lugar mediante la reducción del catión tetrametilamonio por parte del complejo de Meisenheimer **53** en el estado excitado para dar 2,4-dinitroanilina (Esquema 36). Para ello nos planteamos el mismo



Esquema 36

experimento sin O_2 y con luz de 500 W pero en este caso con el Meisenheimer que contiene Na^+ como contraión (complejo **52**, Figura 52), donde fuese más difícil la reducción del catión ya que no se trata de un proceso irreversible. En ambos casos observamos descomposición del complejo de Meisenheimer ya que constatamos la disminución de su absorción en el UV-Vis con el tiempo. Ambas cinéticas resultaron ser de orden 1 y la determinación de las respectivas constantes de velocidad (Figuras 53 y 54) nos permitió observar que la descomposición en presencia del catión Me_4N^+

resulta más rápida que la descomposición en presencia de Na^+ , ya que las constantes son de 0.194 a 0.118 u.a./t, respectivamente (Figuras 53 y 54).

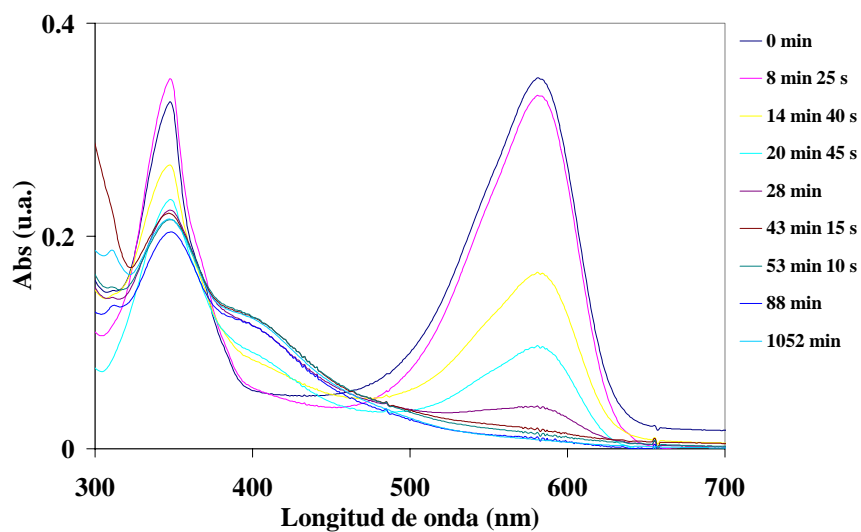


Figura 52: Evolución para una solución de **52** en presencia de luz de 500 W y ausencia de luz.

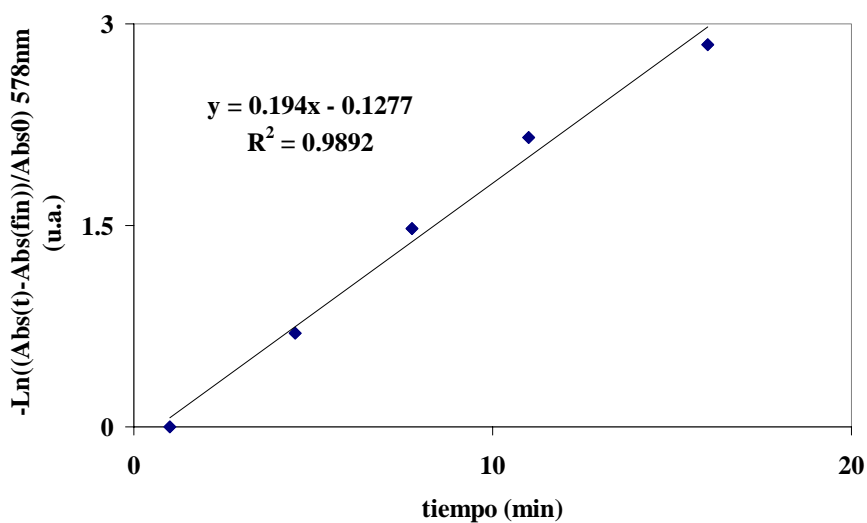


Figura 53: Ajuste a una cinética de primer orden para la descomposición del complejo de Meisenheimer **52** en presencia de luz

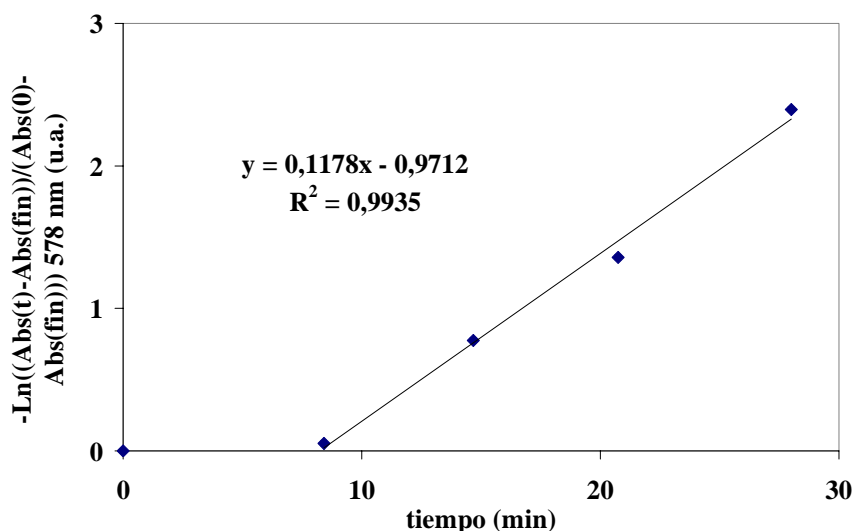


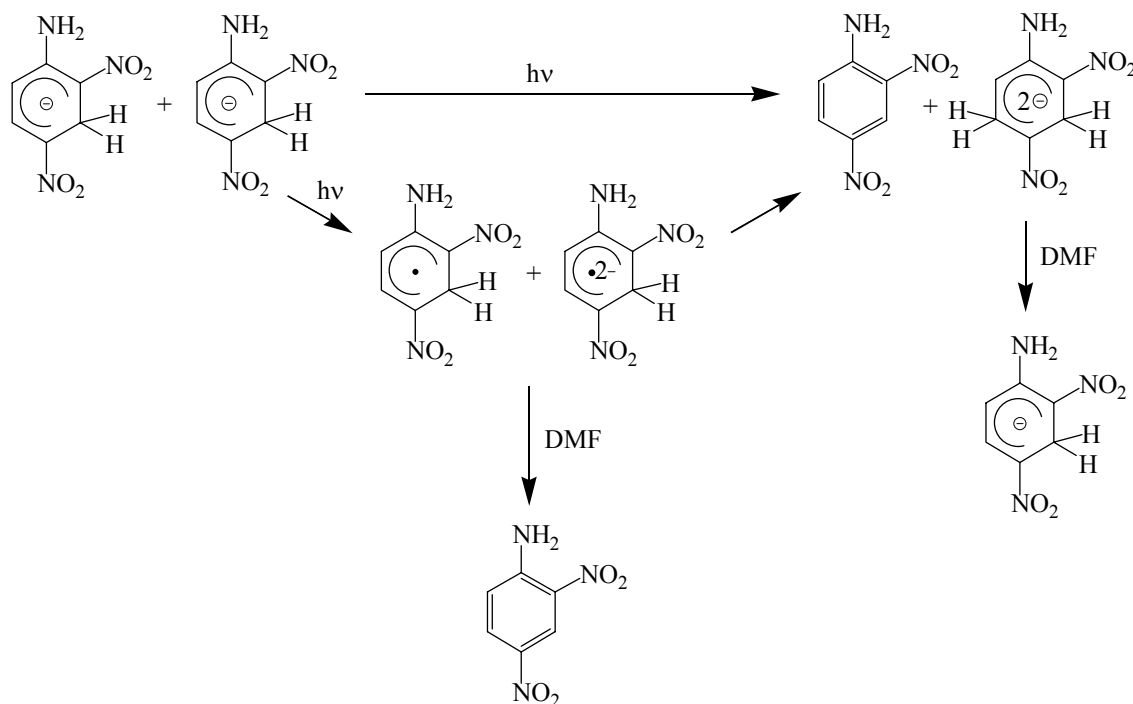
Figura 54: Ajuste a una cinética de primer orden para la descomposición del complejo de Meisenheimer **53** en presencia de luz.

Conociendo el potencial redox del Na ($E = -2,87.V$ vs SCE),^{Error! Marcador no definido.} y el potencial redox que adquiere el complejo de Meisenheimer en su estado excitado ($E = 0,3 V$ vs SCE + la energía a 578 nm),^{Error! Marcador no definido.} determinamos la energía libre del proceso de transferencia electrónica mediante la ecuación de Weller (Ecuación 7) obteniendo un valor de $\Delta G \sim 10,0$ Kcal/mol lo que indica un proceso endergónico. Así, se concluye que, aún habiendo aumentado su capacidad reductora, el complejo no parece capaz de reducir los cationes citados. Sin embargo, hemos comprobado la formación de 2,4-dinitroanilina. Podemos probablemente concluir que una vez el complejo está en estado excitado, parece evolucionar hasta su descomposición a través de un mecanismo en el que no intervienen los cationes.

Otra posibilidad sería que el complejo fuera capaz de reducir el propio disolvente. Pero nuevamente si comparamos el potencial redox de la DMF ($> 3 V$ vs SCE)^{Error! Marcador no definido.} con el del complejo en estado excitado, vemos que esta opción tampoco es factible. Esto nos hizo pensar en que posiblemente se estuvieran dando procesos de dismutación entre complejos, donde se generarían especies altamente reactivas (Esquema 37).

Estas dismutaciones entre complejos de Meisenheimer ya son conocidas, aunque son muy pocos los ejemplos que se pueden encontrar a lo largo de la bibliografía, y en

ningún caso para el que se estudia en el presente trabajo.^{3,4,5}



Esquema 37

Con todo, podemos concluir que la luz es capaz de excitar el complejo de Meisenheimer dando lugar a especies altamente reactivas, fruto probablemente de procesos de dismutación, que conllevan la descomposición final del complejo hasta 2,4-dinitroanilina.

III 3.1.4 Estudio del efecto de la presencia de luz y O₂ de forma simultánea

Seguidamente pasamos a evaluar los efectos conjuntos de $h\nu$ y O₂ en la descomposición del complejo. Para esto se realizaron una serie de experimentos y los resultados de estos quedan reflejados en las siguientes tablas (Tablas 23, 24 y 25):

³ Maricich, T. J.; Harrington, C. K. *J. Am. Chem. Soc.* (1972), 94(14), 5115-16.

⁴ Kopecky, K. R.; Gillan, T. *Can. J. Chem.* (1969), 47(13), 2371-86.

⁵ Simamura, O.; Suzuki, H. *Bull. Chem. Soc. Jap.* (1954), 27, 231-5.

1) Variación de la fuente de irradiación con una solución saturada de O₂ ([Meisenheimer] = 0.0001 M, [O₂] = 0.0022 M):

Tabla 23: Parámetros de irradiación y resultados de un ajuste a una cinética de primer orden para la descomposición del complejo de Meisenheimer **53** en una disolución de concentración constante tanto de complejo como de oxígeno, donde se va cambiando la potencia de la luz con la que se irradia la mezcla.

hv (W)	K _{orden1} (u.a./t)	R ²
0	0.006	0.982
Ambiente	0.0115	0.9695
500	0.1463	0.9997

2) Variación de la fuente de irradiación con una disolución saturada de aire ([Meisenheimer] = 0.0001 M, [O₂] = 0.000462 M):

Tabla 24: Parámetros de irradiación y resultados de un ajuste a una cinética de primer orden para la descomposición del complejo de Meisenheimer **53** en una disolución de concentración constante tanto de complejo como de oxígeno, donde se va cambiando la potencia de la luz con la que se irradia la mezcla.

hv (W)	K _{orden1} (u.a./t)	R ²
0	0.004	0.851
Ambiente	0.0051	0.9814

3) Variación de la concentración de O₂ y bajo luz ambiente como fuente de irradiación ([Meisenheimer] = 0.0001 M, hv = ambiente:

Tabla 25: Parámetros de irradiación y resultados de un ajuste a una cinética de primer orden para la descomposición del complejo de Meisenheimer **53** en una disolución de concentración de complejo y potencia de luz constante, donde se va cambiando la concentración de oxígeno.

[O ₂] (M)	% O ₂	[O ₂]/[CM]	K _{orden1} (u.a./t)	R ²
0.0022	100	22	0.0115	0.9695
0.0011	50	11	0.0076	0.9541
0.000462	21	4.62	0.0051	0.9814
0.00022	10	2.2	0.0053	0.979
0	0	0	0.0011	0.5795

Estos resultados permiten concluir que, utilizando una concentración de O₂ y de complejo de Meisenheimer constante, el aumento de la potencia de la luz conlleva un aumento en la velocidad del proceso.

Del mismo modo, utilizando una irradiación de potencia constante y concentración de complejo de Meisenheimer también constante, al ir aumentando la concentración de O₂ también se produce un aumento de la velocidad. Además, los efectos causados por la luz son mayores que los provocados por un aumento de O₂. En la Figura 55, se muestra la determinación de la constante de velocidad del proceso de descomposición del complejo de Meisenheimer para los casos donde se mantiene constante tanto la concentración de éste como la potencia de la luz y se varía la concentración O₂.

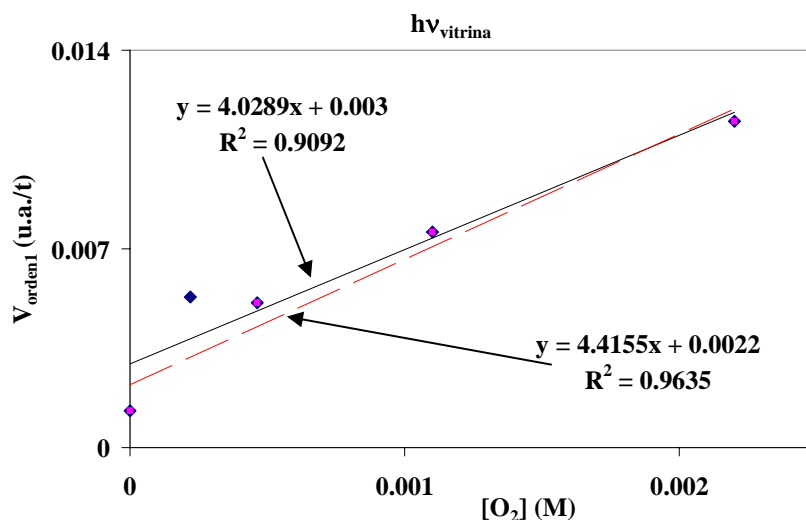
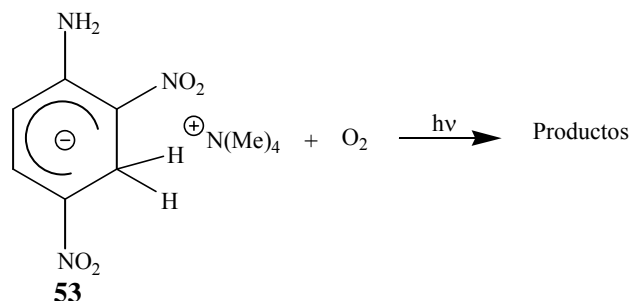


Figura 55: Representación de la velocidad que surge de una ajuste de primer orden respecto la concentración de O_2 de oxidaciones de **53** en sistemas iluminados con la luz ambiente.

Si comparamos la constante de velocidad obtenida en el caso donde tenemos como fuente de irradiación la luz ambiente, (~ 4 u.a./t) con la que habíamos determinado previamente en la Figura 47 (0.931 u.a./t), en la oscuridad, observamos que se produce un incremento muy notable en la constante de velocidad como consecuencia de la intervención de los dos factores al mismo tiempo. Esto nos hizo pensar que quizás el efecto que producen la luz y el O_2 en la aceleración del proceso de descomposición no sea independiente, esto es, que ambos factores no actúen por separado.

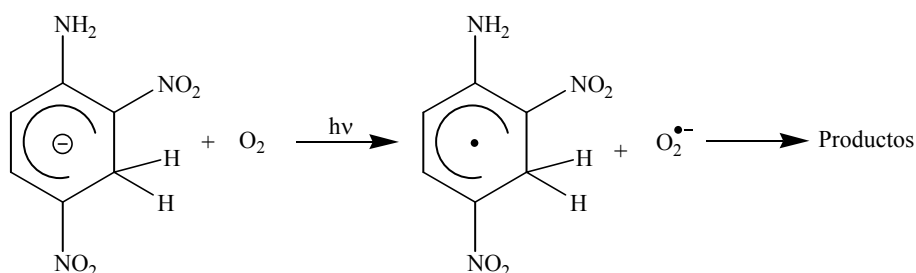
Esto parece confirmar la activación por parte de la luz de un proceso en el que interviene el O_2 (Esquema 38).



Esquema 38

Una posibilidad sería que ocurriesen transferencias electrónicas fotoinducidas

desde el complejo hacia el oxígeno para generar el radical anión superóxido. Así, se formaría el radical del Meisenheimer que evolucionaría hasta la 2,4-dinitroanilina (Esquema 39). Este efecto con el O_2 ya ha sido observado por parte del NADH,^{6,7,8,9} y por ser éste un complejo- σ^H relacionado con el complejo que estudiamos, pensamos que este proceso podía ser posible también en nuestro sistema. Si ésta fuese la etapa determinante de la velocidad, la ecuación cinética vendría representada por la Ecuación 9 y estaría conforme con los datos cinéticos observados.



Esquema 39

$$V = KI[\text{Meisenheimer}][O_2] \quad (9)$$

Inicialmente, para confirmar si la reacción transcurría a través de procesos de transferencia electrónica y por lo tanto se generaban radicales en el transcurso de la reacción, se realizaron experimentos en presencia de atrapadores de radicales.^{10,11} Este tipo de experimentos, son muy utilizados para demostrar la existencia de radicales en el transcurso de una determinada reacción. En nuestro caso utilizamos el galvinoxil, que tiene una estructura como la que se presenta en la Figura 56.

⁶ Fukuzumi, S.; Ishikawa, M.; Tanaka, T *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* (1989), 8, 1037-45.

⁷ Kenzo, I.; Matsuura, T.; Saito, I. *J. Photochem.* (1984), 25(4-5), 511-18.

⁸ Peters, G.; Rodgers, M. A. J. *Biochim. Biophys. Acta* (1981), 637(1), 43-52.

⁹ Davila, J.; Arriman, A. *Photochem. Photobio.* (1989), 50(1), 29-35.

¹⁰ Vallribera, A.; Marquet, J.; Moreno-Mañas, M.; Cayón, E. *Tetrahedron* (1993), 49, 6437.

¹¹ Marquet, J.; Casado, F.; Cervera, M.; Espin, M.; Gallardo, I.; Mir, M.; Niat, M. *Pur. Appl. Chem.* (1995), 67(5), 703-10.

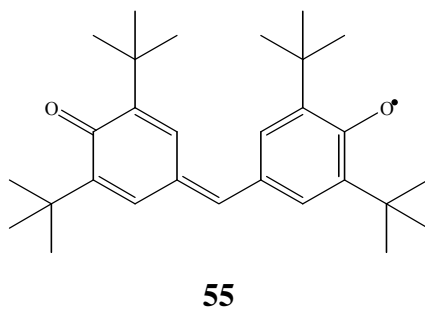


Figura 56: Estructura del Galvinoxil.

Se realizaron dos experimentos, uno con aire y el otro sin O₂, ambos con la misma concentración de Meisenheimer en DMF anhidro (1×10^{-4} M) y también la misma potencia de luz (luz ambiente). En ambos experimentos, una vez consumido todo el complejo, se obtuvo un producto diferente a la 2,4-dinitroanilina. Esto fue determinado tanto por ¹H-RMN como por CG y nos venía a confirmar la presencia de radicales en el medio y por lo tanto el más que probable transcurso de la reacción a través de transferencias electrónicas fotoinducidas.

En este punto decidimos evaluar los efectos causados por la variación de la concentración del complejo de Meisenheimer en la descomposición de éste.

Se realizaron experimentos bajo luz ambiente, manteniendo una concentración de O₂ constante de 0.0022 M y variando la concentración de complejo. Una vez analizados los valores de disminución del máximo de absorción del Meisenheimer a 578 nm con el tiempo pudimos determinar la constante de velocidad de reacción para cada concentración de complejo. A partir de la representación de las constantes frente la concentración de complejo de Meisenheimer, se pretendía determinar la ecuación cinética y constante de velocidad para el proceso (Tabla 26, Figura 57).

Tabla 26: Condiciones utilizadas en los experimentos realizados con **53** en sistemas con diferente concentración de complejo de Meisenheimer y el resto de parámetros iguales.

[O ₂] (M)	[CM] (M)	[O ₂]/[CM]	K _{orden 1} (u.a./t)	R ²
2.20E-03	1.00E-04	22	0.0093	0.9695
2.20E-03	1.10E-03	2	0.0282	0.9916
2.20E-03	2.20E-03	1	0.0481	0.9933
2.20E-03	2.93E-03	0.75	0.0548	0.9845
2.20E-03	4.40E-03	0.5	0.0956	0.9663
2.20E-03	8.80E-03	0.25	0.0834	0.9976
2.20E-03	2.20E-02	0.1	0.0729	0.9700

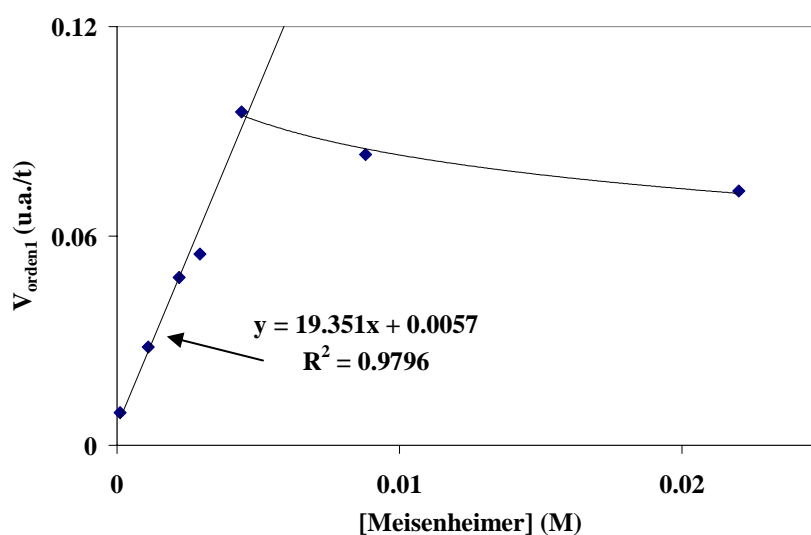


Figura 57: Representación de las constantes de velocidad obtenidas en la Tabla 26 vs la concentración de complejo de Meisenheimer.

El comportamiento descrito en la Figura 57 corresponde a un típico comportamiento de saturación, siendo probablemente la etapa determinante del proceso la generación de la especie excitada del complejo- σ . Al ir aumentando la concentración, se alcanza un punto en que la limitación viene dada por el número de moléculas que alcanzan el estado excitado, obteniéndose a concentraciones altas una independencia de la constante de velocidad con la concentración del complejo.

Este comportamiento estaría de acuerdo con la ecuación cinética general propuesta en la Ecuación 9.

II 3.2 INCORPORACION DEL COMPLEJO DE MEISENHEIMER EN ZEOLITAS

Con el objetivo de estabilizar complejos de Meisenheimer, así como obtener más información sobre el mecanismo de oxidación de estos, se decidió intentar su incorporación en el interior de zeolitas.

III 3.2.1 Incorporación del complejo de Meisenheimer dentro de zeolitas sódicas

Para intentar la incorporación del complejo de Meisenheimer en el interior de zeolitas se sintetizó éste en forma de su sal sódica, utilizando 2,4-dinitroanilina y NaBH_4 para su obtención. El hecho de utilizar su sal sódica y no la de tetrametilamonio es por el mayor tamaño de este último, que podría provocar una mayor dificultad en la incorporación del complejo en la zeolita debido a cuestiones estéricas.

Una vez obtenido el complejo, se prepararon una serie de disoluciones de éste en CH_3CN anhidro y se llevaron a cabo las adsorciones en distintos silicatos, cristalinos (zeolitas) y amorfos. Según se ha mencionado ya en la introducción, considerando la carga negativa del complejo- σ , se podría anticipar la dificultad de llevar a cabo su incorporación en el interior de zeolitas debido a la carga negativa de la red de éstas. Sorprendentemente, fueron adsorbidas cantidades significativas de complejo de Meisenheimer en el interior de faujasitas sódicas, según se puede concluir al comparar los espectros de UV-Vis de reflectancia difusa del complejo de Meisenheimer adsorbido en las faujasitas con el espectro de UV-Vis del complejo de Meisenheimer en disolución (Figura 58). El corrimiento de la banda hacia longitudes de onda más bajas indica que ha tenido lugar su adsorción en el interior de las zeolitas, según se comentará posteriormente.

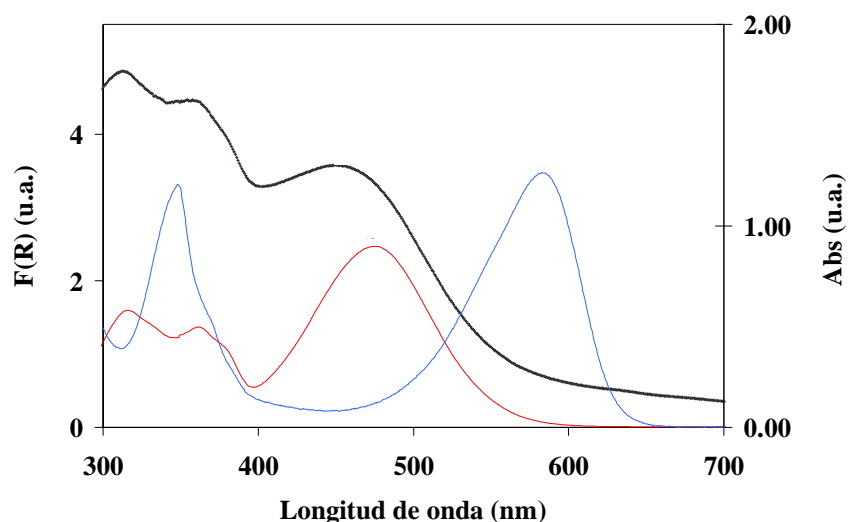
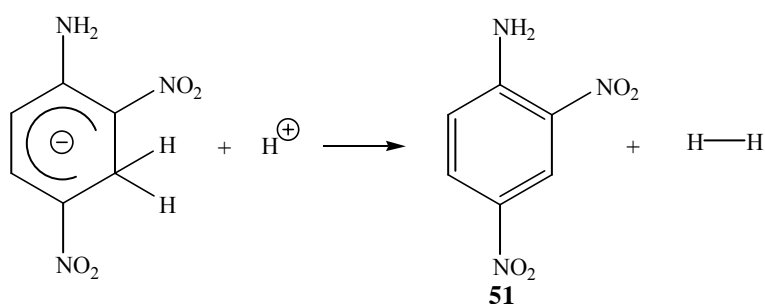


Figura 58: Espectros de UV-Vis registrados por el modo de reflectancia difusa (espectro trazado utilizando una función de Kubelka-Munk de la reflectancia $F(R)$, eje de la izquierda) o modo de transmisión (espectro trazado mediante la densidad óptica de la solución, eje de la derecha) para muestras de complejo de Meisenheimer adsorbidas en NaX (negro), NaY (rojo) o en solución de CH_3CN anhidro (azul) (10^{-4} M).

Cuando la adsorción se quiso realizar en zeolitas ácidas en su forma protónica o con muestras que contenían una gran población de grupos silanoles, entonces el complejo de Meisenheimer se descompuso inmediatamente tal y como reflejaban los espectros de UV-Vis de reflectancia difusa de los sólidos, en los que sólo se aprecia 2,4-dinitroanilina, así como la pérdida de color de la disolución, indicando la desaparición del complejo de Meisenheimer. Este fue el caso de la zeolita ácida H^+ -Beta y zeolitas con gran población de silanoles como son las Beta pura sílice y Na^+ Beta. El fenómeno observado de desaparición del complejo de Meisenheimer en estas zeolitas está de acuerdo con la conocida reactividad de estos complejos, que son fácilmente atacados por protones o grupos hidroxilos ácidos (Esquema 40).
 Marcador no definido.



Esquema 40

En contraste con este tipo de zeolitas, están las faujasitas X e Y que tienen un alto grado de cristalinidad y una reducida población de silanoles. En la Figura 59 se muestra la región de vibración del OH en espectroscopía IR para las zeolitas usadas en el presente trabajo, de manera que quedan patentes las variaciones en la densidad de población de silanoles de los diferentes sólidos. Los grupos silanoles podrían ser lo suficientemente ácidos como para destruir el complejo por simple reacción ácido-base ($pK_a \sim 5-6$). Tal y como se muestra en la Figura 59, tanto la zeolita NaY como NaX están prácticamente desprovistas de grupos silanoles. En estas faujasitas la adsorción del complejo de Meisenheimer sí tiene lugar.

La cantidad de Meisenheimer adsorbido es superior, según el análisis químico de combustión, en NaY (0.51 % peso de C) que en NaX (0.36 % peso de C). Esto corresponde a 1 molécula por cada 100 cajas en el caso de la NaY y 0.76 moléculas por cada 100 cajas en el caso de la NaX. Esto se puede racionalizar por el volumen del microporo libre, que es mayor en la zeolita NaY respecto la NaX. Además, es más pequeña la barrera electrostática para la difusión de aniones en la zeolita Y comparada con la X, debido a que la distribución de las cargas negativas en la estructura de la zeolita Y ($Si/Al = 2.4$) es la mitad que en la faujasita X ($Si/Al = 1.2$). La densidad de cargas negativas de la estructura está sumamente relacionada con la cantidad de Al que contienen las zeolitas ya que por cada tetraedro de AlO_4^- se introduce una carga negativa neta en las paredes del aluminosilicato y debe ser contrarestanda por un catión intercambiable.^{1,2}

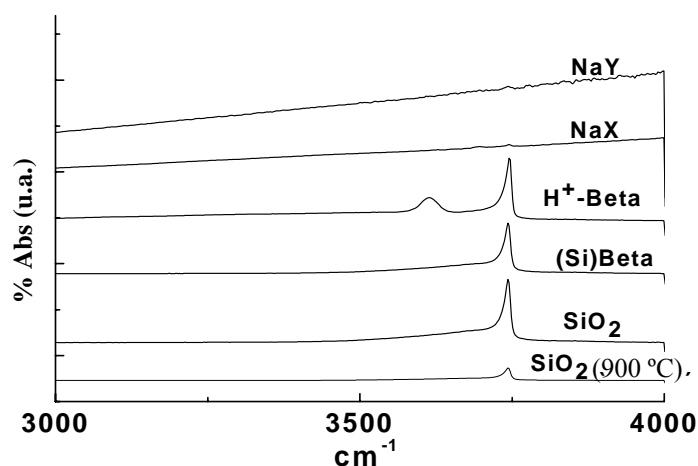


Figura 59: Región de alta frecuencia del espectro de IR recogidos en celdas selladas a temperatura ambiente de una serie de zeolitas usadas en el presente trabajo después de eliminar el H₂O co-adsorbida a 200 °C y una presión de 10⁻² P durante 1 hora. La presencia de grupos Si-OH son visibles a través de su banda de stretching característica a 3720 cm⁻¹, mientras los puentes hidroxilos ácidos Si(OH)Al aparecen cercanos a 3600 nm.

Cuando se quiere saber cual es el papel de la microporosidad de las zeolitas sobre la adsorción, así como su influencia sobre la reactividad química de los huéspedes orgánicos presumiblemente incorporados, un buen control es la comparación del estudio de las zeolitas microporosas con los de SiO₂ y SiO₂-Al₂O₃ (25 % Al₂O₃) amorfas. Estos dos óxidos inorgánicos tienen la misma composición química que las zeolitas, pero carecen de la estructura cristalina y porosidad de las zeolitas, de manera que las sílicas amorfas no son microporosas. En nuestro caso, el complejo de Meisenheimer no pudo ser caracterizado por espectroscopía convencional como una especie persistente en atmósfera ambiental cuando se encontraba en la superficie externa de la SiO₂ y SiO₂-Al₂O₃, independientemente de si la SiO₂-Al₂O₃ se encontraba en su forma ácida o sódica. La espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa claramente demostraba la ausencia de complejo de Meisenheimer sobre SiO₂ o SiO₂-Al₂O₃ después de llevar a cabo la absorción, desde una solución de complejo de Meisenheimer en CH₃CN anhidro, en las mismas condiciones que en zeolitas y exponiendo los sólidos a condiciones ambientales. El único compuesto que pudo ser identificado sobre la sílica y sílica-alúmina por esta técnica fue 2,4-dinitroanilina. Para confirmarlo, se sometieron los sólidos a una extracción sólido-líquido en un soxhlet con CH₃CN anhidro y el único

compuesto que pudo ser identificado y caracterizado por espectroscopia $^1\text{H-RMN}$ una vez extraído de los sólidos amorfos fue la 2,4-dinitroanilina (Figura 60). Además, el contenido de 2,4-dinitroanilina determinado por análisis de combustión química de la SiO_2 y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue de 2.5 % y no hubo detección de complejo de Meisenheimer, dándonos a entender que este tipo de especies orgánicas no sobrevive cuando se encuentra adsorbida en la superficie externa de estos sólidos. Así, el estudio sobre SiO_2 y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ puede parecer indicar que el complejo de Meisenheimer presente en solución puede ser adsorbido sobre la superficie externa de los sólidos no porosos, pero no persiste demasiado tiempo cuando se expone al ambiente. Aparentemente, el complejo- σ^{H} es rápidamente atacado por la humedad, oxígeno o por los grupos silanoles de los sólidos y desaparece formando 2,4-dinitroanilina.

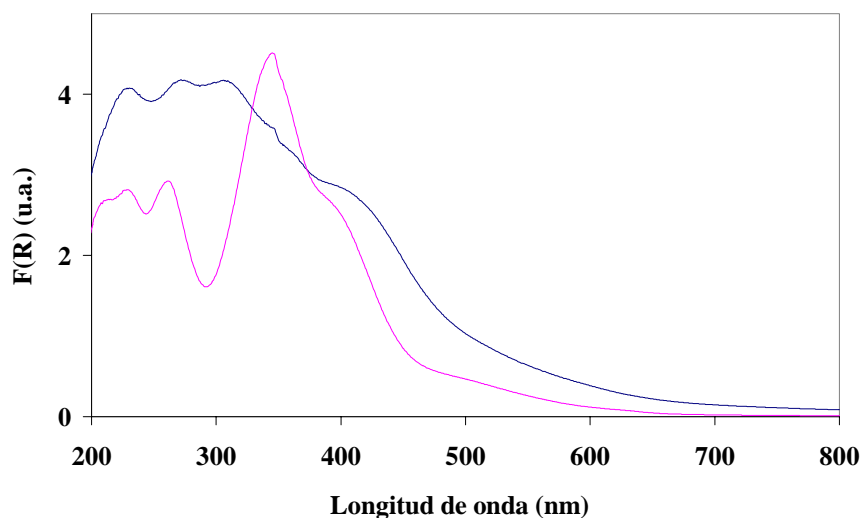
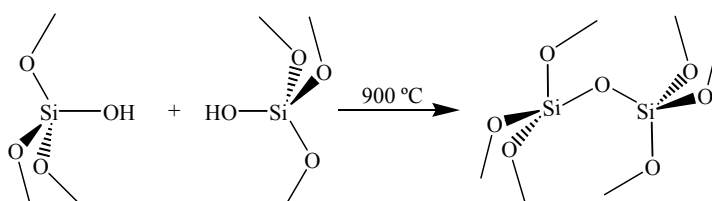


Figura 60: Espectros de UV-Vis registrados por el modo de reflectancia difusa (utilizando una función de Kubelka-Munk de la reflectancia $F(R)$) para muestras de SiO_2 (azul) y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (rosa) calcinadas a $150\text{ }^\circ\text{C}$ donde se ha intentado adsorber el complejo de Meisenheimer.

Para observar la influencia de la densidad de los grupos silanoles sobre la estabilización del complejo de Meisenheimer, se usó una muestra de SiO_2 y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinada a $900\text{ }^\circ\text{C}$ y otra de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ inicialmente calcinada a $900\text{ }^\circ\text{C}$ y posteriormente tratada con Na_2CO_3 , para intercambiar los posibles protones ácidos por Na^+ . Es conocido que la población de grupos silanoles puede ser minimizada por la calcinación de muestras a altas temperaturas, debido a una condensación térmicamente inducida de silanoles

vecinos para formar puentes silanóxidos (Esquema 41).^{12,13,14,15} De la misma manera, en esta muestra de SiO₂ y SiO₂-Al₂O₃ con superficie deshidroxilada (Figura 59 para su población relativa de silanoles), no se observó estabilización alguna del complejo de Meisenheimer (Figura 61), aún siendo mayor el contenido de carbono procedente del Meisenheimer adsorbido (5 % en peso según el análisis de combustión química) con respecto a las muestras de SiO₂ sin calcinar. Este resultado parece indicar que es el ataque de agentes atmosféricos uno de los principales procesos responsables de la desaparición del complejo de Meisenheimer sobre la superficie de la SiO₂ y SiO₂-Al₂O₃ no porosas.



Esquema 41

¹² Hozumi, A.; Yokogawa, Y.; Kameyama, T.; Hiraku, K.; Sugimura, H.; Takai, O.; Okido, M. *Adv. Mater.* (2000), 12, 985.

¹³ Naono, H.; Hakuman, M.; Tanaka, T.; Tamura, N.; Nakai, K. *J. Colloid Interf. Sci.* (2000), 225, 411.

¹⁴ Ishikawa, T.; Matsuda, M.; Yasukawa, A.; Kandori, K.; Inagaki, S.; Fukushima, T.; Kondo, S. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* (1996), 92, 1985.

¹⁵ M. Okamoto, K. Nobuhara, K. Jinno, *J. Chromatogr.* (1991), 556, 407.

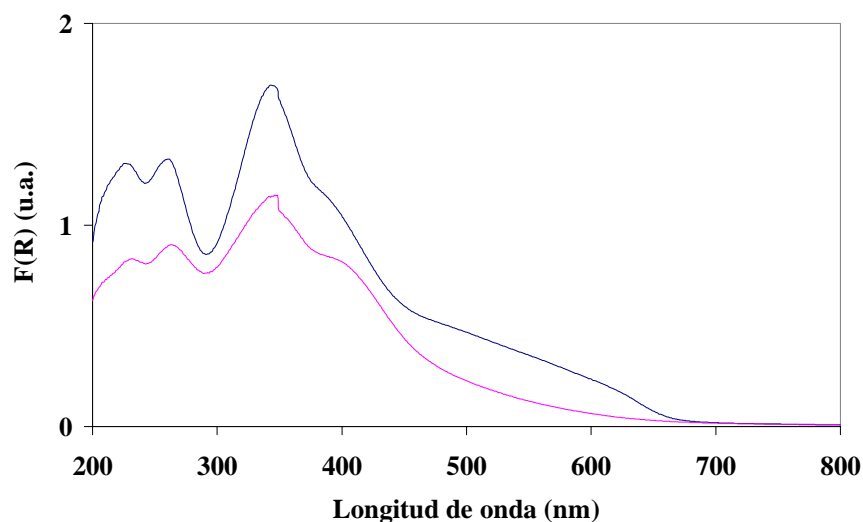


Figura 61: Espectros de UV-Vis registrados por el modo de reflectancia difusa (utilizando una función de Kubelka-Munk de la reflectancia $F(R)$) para muestras de SiO_2 (rosa) y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (azul) calcinadas a $900\text{ }^\circ\text{C}$ donde se ha intentado adsorber el complejo de Meisenheimer.

La no persistencia del complejo de Meisenheimer sobre la SiO_2 o $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en comparación a las faujasitas, se puede interpretar fácilmente como reflejo de la influencia positiva sobre la estabilidad del complejo de Meisenheimer que proporciona su inclusión dentro de los microporos. Muestras de zeolitas NaY y NaX conteniendo el complejo pueden estar almacenadas por períodos mayores de tres meses en viales bajo atmósfera de aire sin experimentar ninguna descomposición aparente. En contraste, cristales puros de complejo de Meisenheimer descomponen en pocas horas bajo condiciones idénticas de almacenaje.

Además de la adsorción directa del complejo de Meisenheimer en zeolitas desde soluciones preformadas, también ensayamos un procedimiento indirecto para su preparación. Este procedimiento es conocido como *ship-in-a-bottle*,^{14,1}**Error! Marcador no definido.** que consiste en la formación *in situ* del complejo de Meisenheimer en el interior de los aluminosilicatos al hacer reaccionar con un exceso de NaBH_4 la 2,4-dinitroanilina previamente adsorbida en éstos. Antes de esta generación *in situ* del complejo, nos sorprendió que la 2,4-dinitroanilina (10^{-2} M) no se pudiera adsorber en las faujasitas sódicas. Está muy bien documentado que para que las zeolitas puedan adsorber dentro de sus poros huéspedes orgánicos, el tamaño molecular de estos huéspedes ha de ser menor que la apertura de poro que posee la zeolita. El hecho de que la 2,4-dinitroanilina no se adsorbiera fue inesperado debido a que el tamaño de la molécula es inferior al

tamaño de la apertura de poro en las faujasitas.^{1,2} Pensamos que quizás la 2,4-dinitroanilina sería capaz de formar agregados y, debido al mayor tamaño, no era posible su inclusión en zeolitas. La 2,4-dinitroanilina tiene un gran momento dipolar y la presencia de fuertes grupos dadores y aceptores de electrones, así como la posibilidad de formar puentes de hidrógeno. Todo esto puede promover la asociación de moléculas de 2,4-dinitroanilina formando agregados. La agregación de las moléculas aumentaría el tamaño de la entidad que difunde e impediría la difusión dentro de los microporos.

Para comprobar la posibilidad de formación de agregados por parte de la 2,4-dinitroanilina, realizamos un estudio sobre la influencia de la concentración de 2,4-dinitroanilina en los espectros UV-Vis y así tener evidencias espectroscópicas de la formación de agregados de 2,4-dinitroanilina. Se registraron los espectros de absorción en el UV-Vis de soluciones con diversas concentraciones de 2,4-dinitroanilina en CH_3CN en el rango usado para llevar a cabo el proceso de adsorción. Al aumentar la dilución, la banda de absorción de longitud de onda más alta (λ_{max} entre 427 y 400 nm) se desplaza gradualmente a longitudes de onda más pequeñas y decrece su intensidad hasta llegar a convertirse en un hombro y prácticamente desaparecer (Figura 62). De la misma manera, este efecto también se pudo observar cuando trabajábamos con CH_2Cl_2 como disolvente.

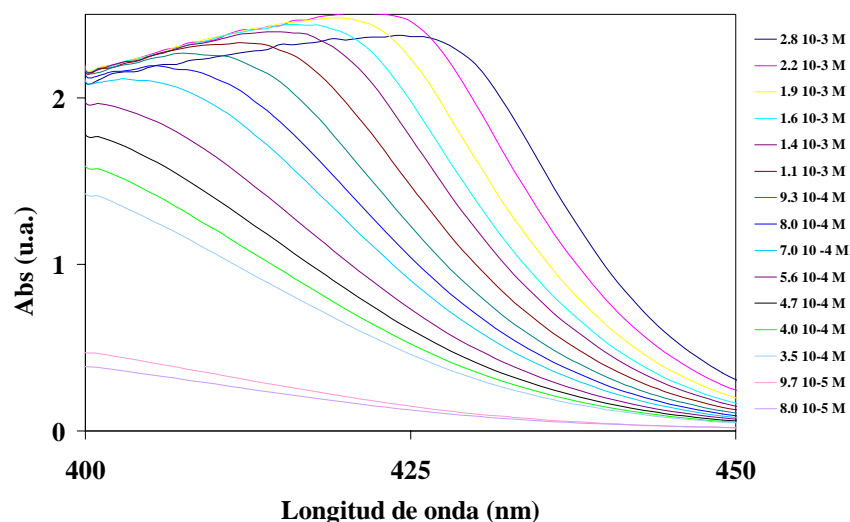


Figura 62: Variación del espectro UV-Vis de absorción de una solución de 2,4-dinitroanilina en CH_3CN con la concentración en el rango comprendido entre $2.8 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $8.8 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Esta banda entre 427-400 nm la atribuimos a la presencia de agregados en la 2,4-

dinitroanilina. Su variación en λ_{\max} e intensidad sería debida a los cambios en el grado y la fuerza de la agregación así como a la variación en la concentración de agregados debida a la formación de monómeros. La utilización de disoluciones de concentración 4.7×10^{-4} M en CH_3CN nos permitió adsorber una cantidad suficiente de 2,4-dinitroanilina en el interior de faujasitas como para detectarla a través del UV-Vis, ya que en esta concentración se minimiza la formación de agregados, cosa que no sucedía cuando trabajamos en altas concentraciones de este compuesto ($> 10^{-3}$ M). La formación de agregados de 2,4-dinitroanilina también se pudo deducir a través de pequeñas variaciones, pero significativas, en el desplazamiento de las absorciones correspondientes a los protones H-3, H-5 y H-6 en el espectro de ^1H -RMN al pasar de una solución concentrada a diluida (Figura 63). El hecho de que H-5 y H-3 experimentaran variaciones hacia campos más altos y de menor importancia en sus desplazamientos químicos (sobre 0.004 ppm cuando está agregado) respecto H-6 (sobre 0.012 ppm) donde es más notable y además el desplazamiento se produce hacia campos más bajos, nos estaba dando probablemente una información valiosa sobre la estructura de estos agregados (Tabla 27). Un modelo molecular para un dímero compatible con los datos ^1H -NMR se muestra en la Figura 64 donde se refleja la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos amino y nitro de los anillos aromático.

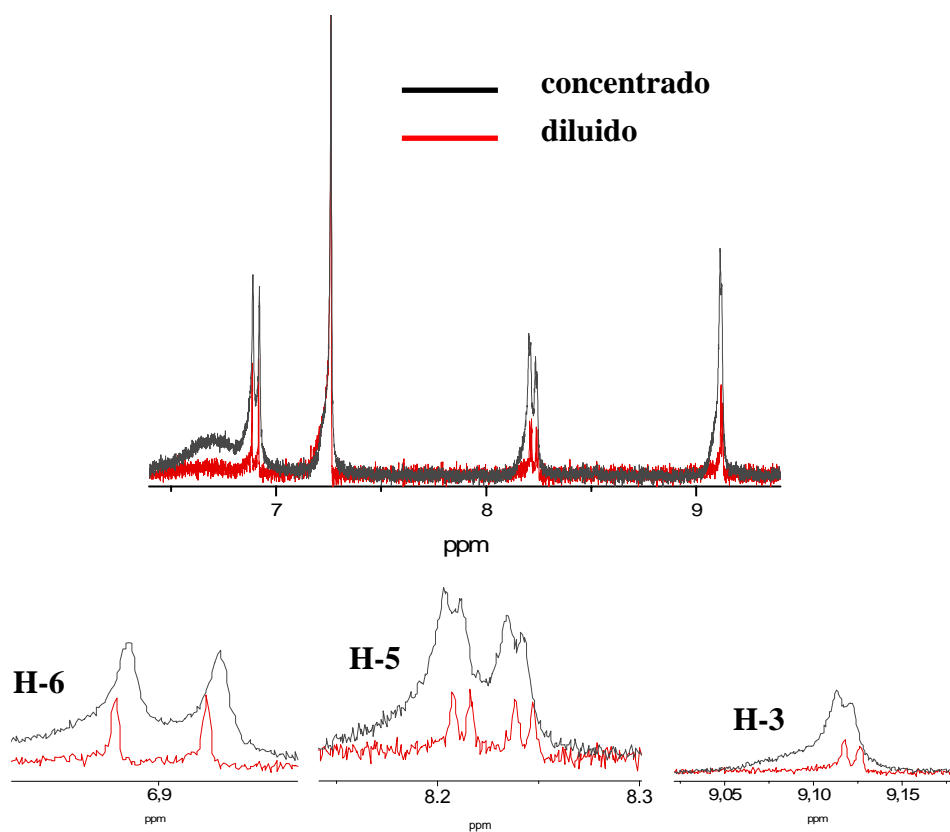


Figura 63: ^1H -RMN (300 MHz, DMSO) de un muestra concentrada y otra diluida de 2,4-dinitroanilina.

Tabla 27: Diferentes absorciones en ^1H -RMN (300 MHz, DMSO) producidas por los hidrógenos de una solución concentrada y diluida de 2,4-dinitroanilina.

	H	ppm	multiplicidad	J
concentrado	3	9.117	d	2.4
diluido	3	9.122	d	2.4
concentrado	5	8.225	dd	9.3 / 2.4
diluido	5	8.228	dd	9.3 / 2.4
concentrado	6	6.905	d	9.3
diluido	6	6.901	d	9.3

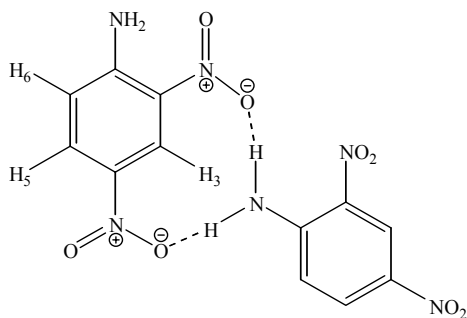


Figura 64: Posible modelo estructural de los agregados de 2,4-dinitroanilina.

Una vez quedó demostrado que la incorporación de 2,4-dinitroanilina en zeolitas se podía llevar a cabo trabajando con soluciones diluidas de 4.7×10^{-4} M en CH_3CN en lugar de soluciones más concentradas, procedimos a su incorporación para realizar una síntesis *ship-in-a-bottle* del complejo de Meisenheimer al hacer reaccionar la zeolita, con 2,4-dinitroanilina incorporada, con un exceso de NaBH_4 en CH_3CN anhidro. Esta síntesis, según caracterización espectroscópica en UV-Vis, se realizó con éxito para la zeolita menos básica como es la Na^+ Beta (1.97 % peso de C) (Figura 65), pero en el caso de las más básicas, como son la NaY y NaX, no se pudo conseguir. Este hecho fue atribuido a la alta densidad de cargas negativas que contienen los canales de estas zeolitas más básicas, que impide la difusión del hidruro.

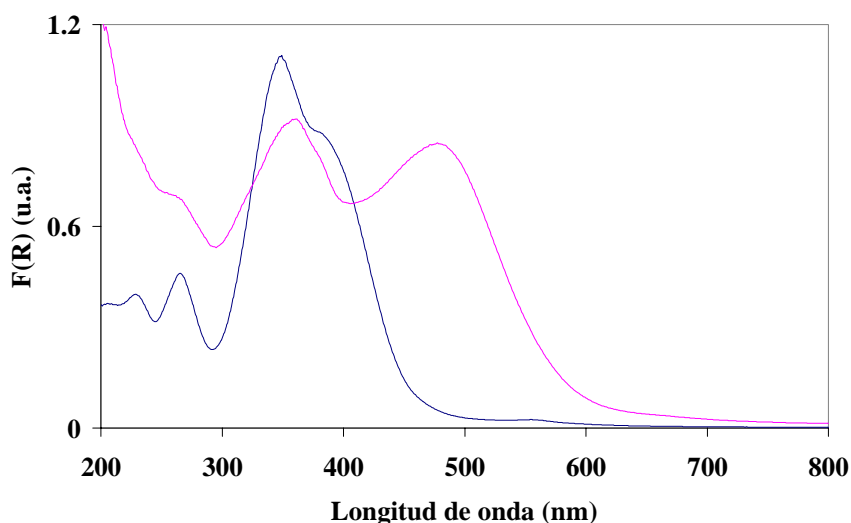


Figura 65: Espectros de UV-Vis realizados con el modo de reflectancia difusa usando la función de Kubelka-Munk para su trazado de 2,4-dinitroanilina (azul) adsorbida en Na^+ Beta y complejo de Meisenheimer preparado mediante *ship-in-a-bottle* (rosa) en Na^+ Beta.

III 3.2.2 Estudio espectroscópico del complejo de Meisenheimer adsorbido

La incorporación del complejo de Meisenheimer en los microporos de las zeolitas de sodio como huésped persistente se reflejó inmediatamente en el desplazamiento solvatocrómico del espectro óptico característico del complejo de Meisenheimer. En CH₃CN anhidro, el complejo de Meisenheimer exhibe una banda visible a 578 nm (véase la Figura 58, espectro azul) responsable de su intensa coloración violeta. En contraste, después de su adsorción en zeolitas, los espectros UV-Vis de reflectancia difusa de los sólidos, con complejo de Meisenheimer incorporado, exhiben un desplazamiento remarcable hacia el azul de la λ_{\max} de unos 100 nm, con respecto a la λ_{\max} en CH₃CN.

Para entender el origen de este gran cambio solvatocrómico, registramos el espectro UV-Vis del complejo de Meisenheimer en soluciones anhidras de DMF donde se incrementaba progresivamente la concentración de sales de distintos metales alcalinos. El estudio se realizó en DMF como disolvente en lugar de CH₃CN debido a una mayor solubilidad de los compuestos iónicos. Al adicionar sales de K⁺ (K₂SO₄), Al³⁺ (Al(CH₃CO₂)₃) o Cs⁺ (Cs(CH₃CO₂)) no se produjeron cambios significativos en la λ_{\max} del espectro de absorción óptica (Figuras 66, 67 y 68 respectivamente). En contraste, al adicionar sales de Na⁺ (NaClO₄) y Li⁺ (LiCl), el espectro de UV-Vis del complejo de Meisenheimer registrado en DMF anhidro exhibía un desplazamiento gradual hacia longitudes de onda más bajas, junto con una aparente disminución en el coeficiente de absorción molar al incrementar la concentración de estos metales alcalinos (Figuras 69 y 70 respectivamente).

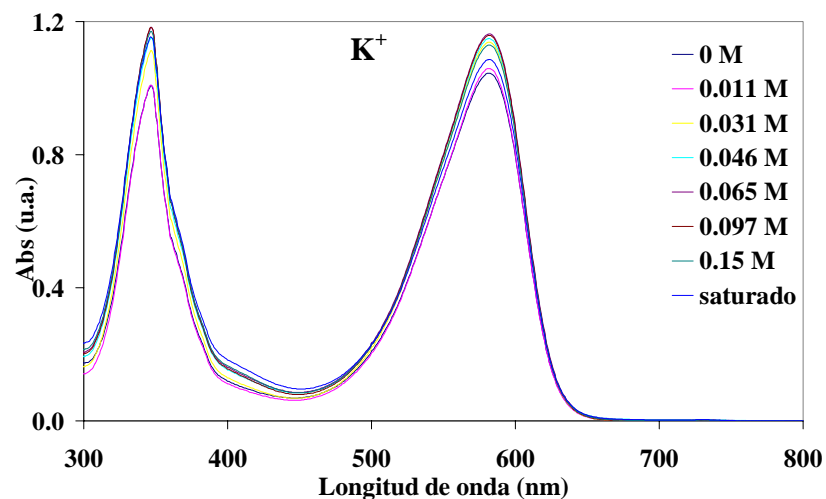


Figura 66: Espectro de absorción UV-Vis registrado para una solución 10^{-3} M de complejo de Meisenheimer en DMF anhidro donde se va incrementando la concentración de K^+ .

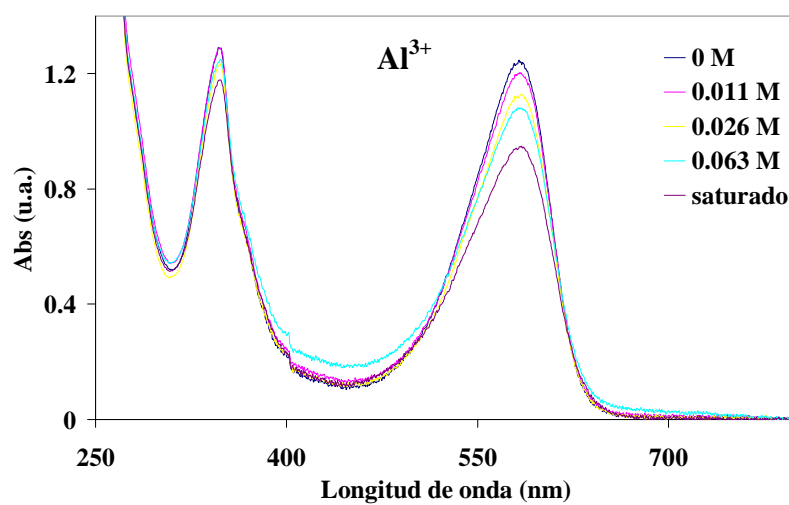


Figura 67: Espectro de absorción UV-Vis registrado para una solución 10^{-3} M de complejo de Meisenheimer en DMF anhidro donde se va incrementando la concentración de Al^{3+} .

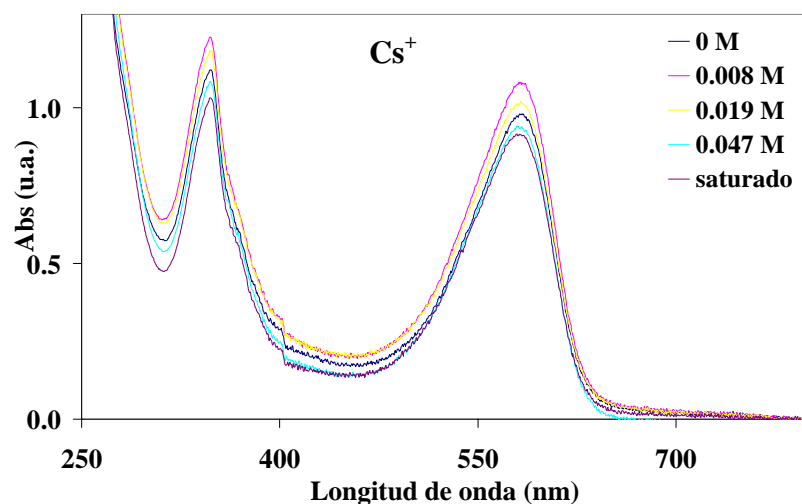


Figura 68: Espectro de absorción UV-Vis registrado para una solución 10^{-3} M de complejo de Meisenheimer en DMF anhidro donde se va incrementando la concentración de Cs^+ .

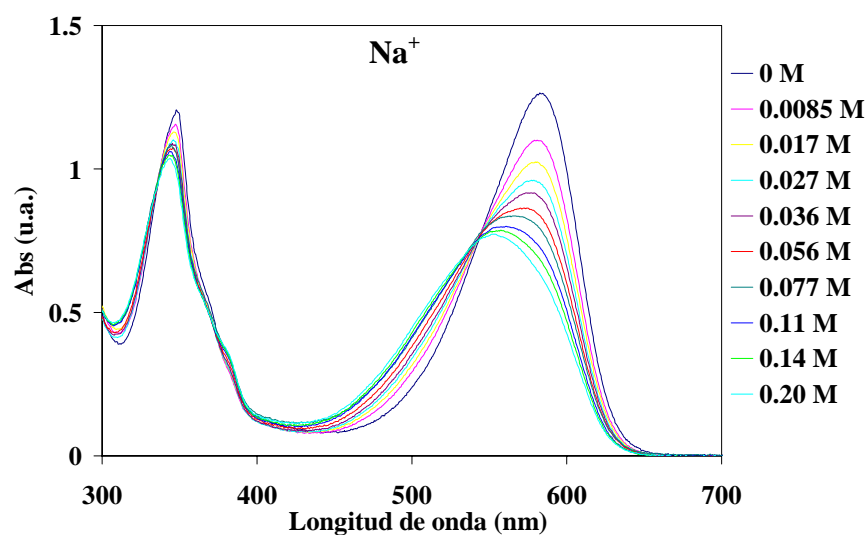


Figura 69: Espectro de absorción UV-Vis registrado para una solución 10^{-3} M de complejo de Meisenheimer en DMF anhidro donde se va incrementando la concentración de Na^+ .

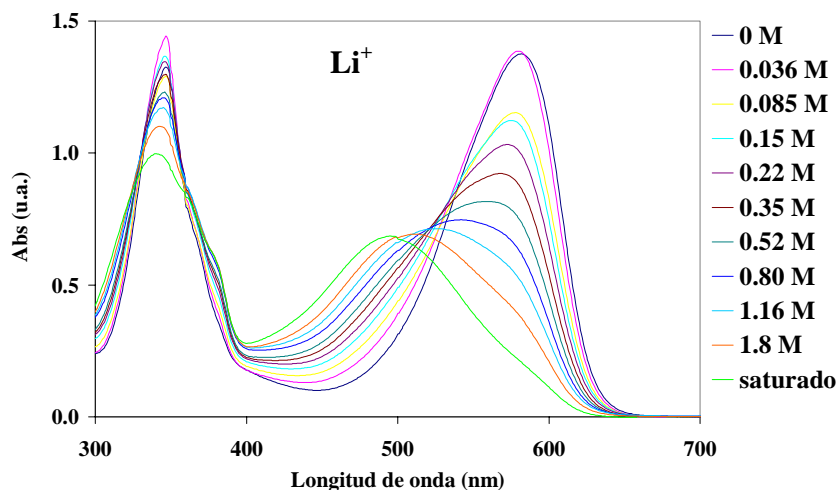
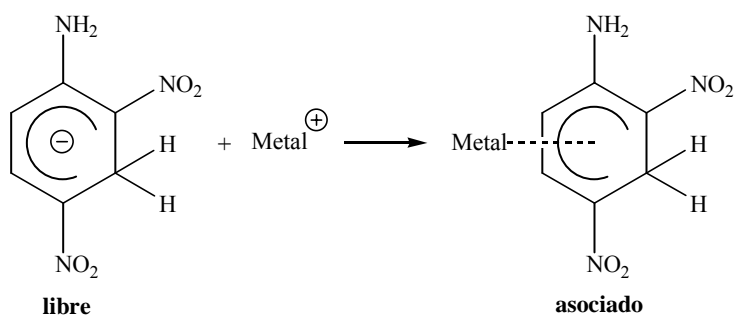


Figura 70: Espectro de absorción UV-Vis registrado para una solución 10^{-3} M de complejo de Meisenheimer en DMF anhidro donde se va incrementando la concentración de Li^+ .

Las observaciones anteriores relacionadas con la influencia de la naturaleza y concentración del catión alcalino sobre el espectro óptico en solución pueden ser racionalizadas asumiendo que en DMF anhidro el complejo de Meisenheimer, a una concentración 10^{-3} M, está mayoritariamente presente como un ión disociado libre, exhibiendo una banda de absorción alrededor de 578 nm. Cuando hay un aumento en la concentración de sales de Li^+ y Na^+ en solución, este Meisenheimer se puede asociar con estos cationes, para formar pares iónicos (Esquema 42) cuya banda de absorción (λ_{max}) se desplaza hacia longitudes de onda más cortas.



Esquema 42

Además de la asociación coulombica entre el Meisenheimer y el ión metálico alcalino, también puede haber un efecto solvatocrómico provocado por el aumento de la

fuerza iónica y polaridad del medio, que afectaría básicamente a la λ_{\max} del par iónico (observar que hay un desplazamiento hacia longitudes de onda más pequeñas en la λ_{\max} del par iónico asociado) pero no a la del ión Meisenheimer libre (observar que en la Figuras 69 y 70 la λ_{\max} a 578 nm, atribuida al complejo de Meisenheimer disociado, permanece inalterada cuando se adicionan sales al medio). Este desplazamiento solvatócromico de la λ_{\max} para el par iónico asociado correspondiente al Meisenheimer-metal alcalino explica la ausencia de un claro punto isobéstico, particularmente entre las bandas de 578 y ~ 480 nm para el caso del Li^+ (Figura 70) en donde puede existir una alta concentración de sal en DMF. Sin embargo, se pueden claramente distinguir dos puntos isobésticos a más baja longitud de onda (330 y 370 nm) indicando también cambios en esta región del espectro correspondiente al UV y la interconversión entre dos especies.

Asumiendo una estequiometría 1 a 1 para el complejo de Meisenheimer-metal alcalino se puede aplicar la ecuación de Benesi-Hildebrand (Ecuación 10) que se utiliza para obtener la constante de asociación de complejos de transferencia de carga. En esta ecuación asumimos A como el complejo de Meisenheimer, B como la sal adicionada, ϵ_{CT} es la absorción molar del complejo de transferencia de carga a una determinada longitud de onda, b es una constante y K es la constante de asociación del complejo formado.

$$1/\text{Abs.} = (1/bK\epsilon_{\text{CT}}[\text{A}]_0)1/[\text{B}] + 1/bK\epsilon_{\text{CT}}[\text{A}]_0 \quad (10)$$

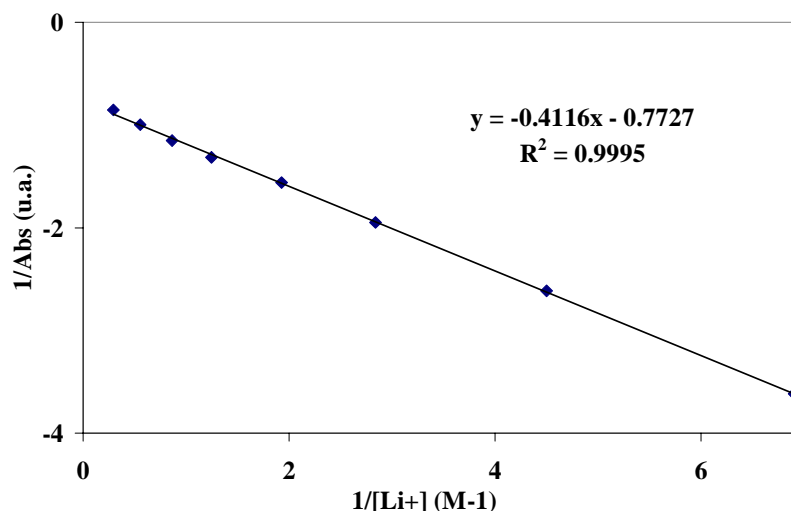


Figura 71: Representación del inverso de la variación en la densidad óptica a 578 nm vs el inverso de la concentración de LiCl adicionada a una solución de complejo de Meisenheimer 10^{-3} M en DMF anhidro. De la pendiente de esta representación se deduce la constante de asociación mediante la aplicación de la ecuación de Benesi-Hildebrand.

La constante de asociación para el complejo Li^+ -Meisenheimer en DMF se estimó de 1.88 M (Figura 71). Para el caso del Na^+ no se pudo obtener un valor fiable de la constante de asociación debido a que el rango de concentraciones posibles con la sal de Na^+ en DMF fue demasiado pequeño. Cabe esperar que el valor de esta constante con Na^+ sea menor que con Li^+ de acuerdo con la variación en la densidad de carga al pasar de Na^+ al Li^+ . Para el K^+ , Al^{3+} y Cs^+ no se observó formación de pares iónicos en las condiciones ensayadas, con DMF anhidro. Cabe destacar que la formación de pares iónicos en complejos de Meisenheimer ya ha sido descrita en la bibliografía,^{16,17} aunque para un tipo diferente de complejos.

El estudio del complejo de Meisenheimer en DMF anhidro puede servir como base para interpretar el desplazamiento en la λ_{max} (~ 100 nm) observado después de la adsorción de este complejo en zeolitas. Si comparamos los valores de λ_{max} obtenidos en zeolitas con los recogidos en solución de DMF anhidro, se puede concluir que la incorporación en el interior de faujasitas sódicas produce un efecto similar al que se observa para altas concentraciones de Na^+ en solución pero con una intensidad más

¹⁶ Snyder, S. E.; Carey, J. R.; Shvets, A. B.; Pirkle, W. H. *J. Org. Chem.* (2005), 70, 4073-4081.

¹⁷ Sekiguchi, S.; Aizawa, T.; Aoki, M. *J. Org. Chem.* (1981), 46(18), 3657-3661.

fuerte, como se puede observar en el mayor desplazamiento de λ_{\max} . Por ejemplo, en una solución de complejo de Meisenheimer en DMF anhidro saturada con NaClO_4 (> 0.2 M) la λ_{\max} del par iónico aparece a 515 nm. Análogamente, para una que esté saturada con LiCl (> 3.4 M), la λ_{\max} del complejo Li^+ -Meisenheimer aparece a 495 nm. El mismo efecto pero con mayor intensidad podría ser el causante de que en las faujasitas sódicas X e Y se observe la λ_{\max} a 444 y 471 respectivamente. El hecho de incorporar el complejo de Meisenheimer dentro de la zeolita NaY equivaldría a tenerlo en una solución 5 M de NaCl en DMF, en el caso de que esta concentración se pudiera obtener. Por lo tanto, el desplazamiento de λ_{\max} al incorporar el complejo de Meisenheimer en el interior de zeolitas puede atribuirse a la formación de pares iónicos entre el complejo de Meisenheimer y el contraión de la zeolita.

Para demostrar que dentro de las zeolitas también hay influencias respecto a la naturaleza del catión alcalino, preparamos zeolitas LiY, KY y CsY, mediante un proceso de intercambio iónico a partir de la NaY comercial, y estudiamos la incorporación del complejo de Meisenheimer en estas zeolitas. Se observó que el complejo de Meisenheimer adsorbido sobre faujasita LiY exhibía una λ_{\max} a 457 nm que, si se compara con la λ_{\max} de 471 y 482 nm para NaY y KY respectivamente (Figura 72), nos estaba reflejando de nuevo que la constante de asociación de los pares iónicos formados era más fuerte cuanto más ácido era el catión utilizado ($\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$).

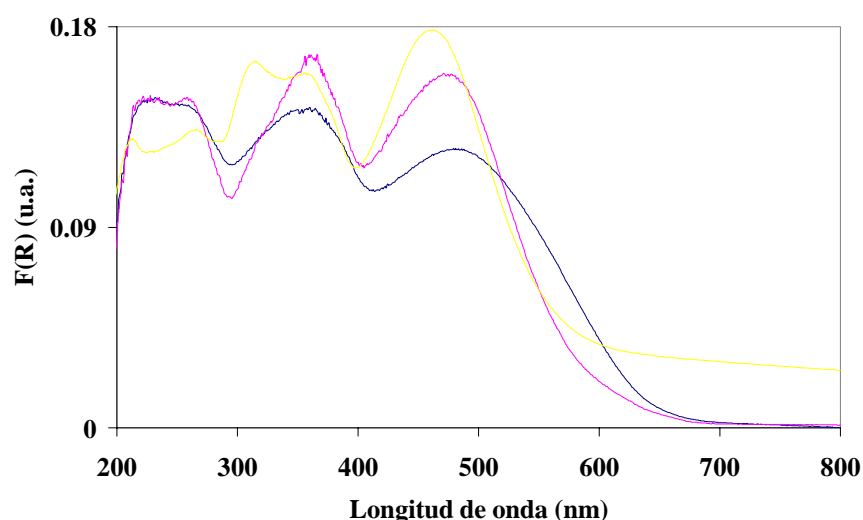


Figura 72: Espectros de UV-Vis registrados por el modo de reflectancia difusa (espectro trazado utilizando una función de Kubelka-Munk de la reflectancia $F(R)$) del complejo de Meisenheimer incorporado en zeolita LiY (amarillo), NaY (rosa) y KY (azul).

En el caso de la zeolita CsY no se pudo estabilizar el complejo de Meisenheimer una vez que el sólido había sido expuesto al ambiente. Muy probablemente, la razón proceda de un impedimento para difundir el complejo hacia el interior de la zeolita. Probablemente se habrá producido una disminución de las dimensiones del canal de la zeolita provocado por una mayor dimensión del catión asociado a ésta (radio iónico del: $\text{Li}^+ = 0.60 \text{ \AA}$, $\text{Na}^+ = 0.95 \text{ \AA}$, $\text{K}^+ = 1.33 \text{ \AA}$, $\text{Cs}^+ = 1.69 \text{ \AA}$). Así, el complejo de Meisenheimer solo es adsorbido en la superficie externa de la zeolita y se oxida de la misma manera que sucederá en el caso las sílicas amorfas, tal y como habíamos comentado anteriormente.

III 3.2.3 Evidencias en apoyo de la localización interna del complejo de Meisenheimer adsorbido

La variación en los valores de λ_{max} sugiere que el complejo de Meisenheimer está fuertemente asociado al metal alcalino compensativo de carga presente en las cavidades de las zeolitas y que la constante de asociación del par iónico Na^+ -complejo de Meisenheimer es más fuerte en las zeolitas que en solución. Este aumento significativo en la constante de asociación de los complejos de Meisenheimer, junto con la localización interna de los iones alcalinos es una evidencia indirecta en soporte de su localización en el interior de las cajas de las zeolitas. Un incremento de la constante de asociación de los complejos de transferencia de carga reunidos en el interior de zeolitas no procede para huéspedes neutros. Kochi y colaboradores utilizaron el término de “*efecto de presión interna*” para referirse a este incremento en la constante de asociación para complejos de transferencia de carga entre arenos y viológenos después de su encapsulación en los microporos de las zeolitas.^{18,19,20} La influencia de la naturaleza del ión metálico alcalino de la zeolita sobre el “*efecto de presión interna*” experimentado por complejos de transferencia de carga en el interior de faujasitas también ha sido establecida por García y colaboradores.²¹ En el interior de las cavidades de las zeolitas el espacio es limitado y favorece la interacción entre complejos de

¹⁸ Yoon, K. B.; Kochi, J. K. *J. Phys. Chem.* (1991), 95, 3780.

¹⁹ Yoon, K. B. *Chem. Rev.* (1993), 93, 321

²⁰ Yoon, K. B.; Huh, T. J.; Kochi, J. K. *J. Phys. Chem.* (1995), 99, 7042.

²¹ Alvaro, M.; García, H.; García, S.; Fernández, L. *Tetrahedron Lett.* (1996), 37, 2873.

transferencia de carga dador-aceptor por confinamiento espacial. De esta manera, se promueve la aproximación entre las parejas del complejo de la misma manera como las altas presiones promueven la asociación en solución debido a la reducción del volumen molecular después de la formación del complejo.

El notable desplazamiento en λ_{max} del complejo de Meisenheimer (> 100 nm) en el mismo sentido que el observado en solución para altas concentraciones de cationes alcalinos junto con la poca persistencia del complejo- σ^{H} cuando se encuentra adsorbido sobre SiO_2 (incluso después de la deshidroxilación a altas temperaturas) o SiO_2 - Al_2O_3 (incluyendo en la forma Na^+ de estos sólidos), son evidencias para asumir la localización interna de los complejos de Meisenheimer en los microporos de las zeolitas. Esta suposición también es compatible con experimentos de reactividad que serán comentados más adelante. En realidad, mientras la espectroscopía de UV-Vis sirve para identificar la especie adsorbida, su localización no puede ser directamente determinada por ninguna técnica espectroscópica y normalmente se deduce a partir de evidencias indirectas como variaciones espectroscópicas anormales o reactividades inusuales.¹⁴

Para confirmar específicamente la localización interna vs la externa del complejo de Meisenheimer realizamos un análisis de XPS combinado con un bombardeo rápido de Ar^+ . Cuantitativamente el análisis por XPS da la relación atómica de los elementos presentes en una capa poco profunda (~ 10 Å) de la partícula de zeolita. Por otra parte, el rápido bombardeo de iones produce una destrucción parcial de la superficie más externa que originalmente antes del bombardeo era interna. Cuando se acopla el análisis por XPS con el rápido bombardeo de iones, se puede obtener un perfil de la relación atómica vs la profundidad de la penetración en las partículas. Los resultados obtenidos al utilizar esta técnica con una muestra de complejo de Meisenheimer adsorbido en zeolita NaY se pueden ver en la Figura 73. Como se puede observar en esta figura, átomos de C y N están presentes en la superficie externa pero también en el interior de las partículas. De hecho, aunque la relación atómica N/Si decrece cuando aumenta la penetración en las partículas de zeolita, es evidente que hay N a 150 nm por debajo de la superficie externa. Esto corresponde a unas 10 supercajas internas de la partícula de zeolita que es el máximo de penetración que se puede conseguir con el bombardeo rápido de iones. Se ha de tener en cuenta que para la realización de los análisis por XPS la incorporación de complejo de Meisenheimer se llevó a cabo utilizando CH_2Cl_2 como disolvente para eliminar cualquier interferencia de N procedente de solvente residual.

Además, se realizó un experimento control en el que se sometió una muestra de NaY sin complejo al mismo tipo de análisis. En este experimento no se detectó presencia de átomos de N confirmando así que los resultados en el caso donde el Meisenheimer está adsorbido son debidos únicamente al complejo. Además, la relación atómica de $C/N = 2$ se mantiene durante todo el perfil y corresponde a lo esperado para el complejo de Meisenheimer prominente de la 2,4-dinitroanilina. Asumiendo que el C y N es debido al complejo de Meisenheimer, el perfil de N/Si presente en la Figura 73 indica que esta especie se distribuye entre la parte externa e interna de la zeolita. Además, la Figura 73 también presenta el promedio de las relaciones atómicas de N/Si y C/Si estimados por análisis de combustión química de dichas muestras. A partir de estas relaciones se puede decir que el complejo de Meisenheimer se encuentra distribuido entre la superficie externa y el interior de las zeolitas aunque predominando en la parte interna de la partícula.

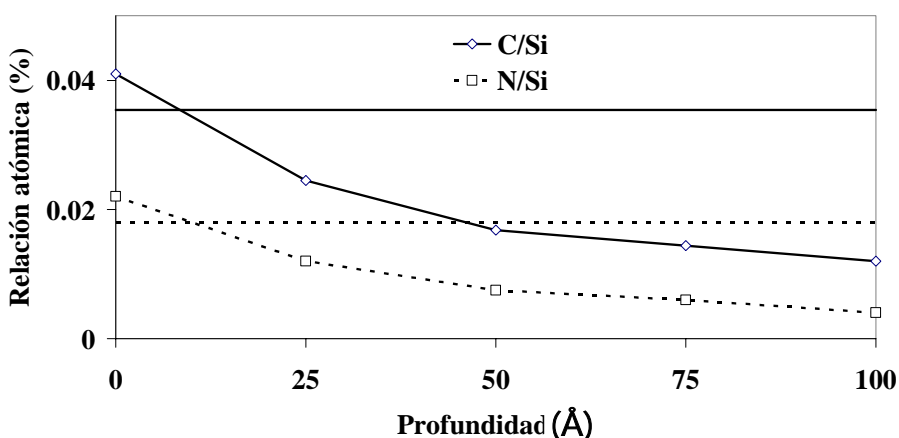


Figura 73: Perfil de la relación C/Si y N/Si obtenido mediante un análisis XPS cuando se va penetrando con un bombardeo de Ar^+ una zeolita NaY con complejo de Meisenheimer adsorbido.

La electroquímica de electrodos modificados con zeolitas, que contienen moléculas orgánicas adsorbidas, ha sido otra evidencia ampliamente utilizada para obtener información sobre la localización interna de huéspedes orgánicos en zeolitas.^{22,23} Para este análisis se utiliza la técnica de voltamperometría cíclica de onda

²² Doménech, A.; García, H.; Alvaro, M.; Carbonell, E. *J. Phys. Chem. B* (2003), 107, 3040.

cuadrada con electrolitos que contienen sales de cationes que pueden ser introducidos en los canales de una cierta zeolita (por ejemplo Na^+) y de otros que tienen su paso impedido (por ejemplo Bu_4N^+). Esta demostración se basa en la observación de las señales correspondientes al huésped orgánico cuando se registra el espectro de voltamperometría cíclica con sales de cationes pequeños que permiten la libre difusión del catión por los canales de la zeolita, cosa que no sucede cuando se utilizan cationes voluminosos que tienen impedido el paso.

La electroquímica de electrodos modificados con zeolitas NaY, NaX, LiY y LiX que contenían complejo adsorbido, también proporcionó evidencias de la localización interna del complejo de Meisenheimer. De acuerdo con estos estudios, electrodos modificados con las zeolitas citadas más arriba y que contenían el complejo de Meisenheimer adsorbido, exhibían picos de oxidación como los que se presentan en la Tabla 28 usando como electrolitos tanto NaClO_4 como Me_4NClO_4 en CH_3CN . Cuando fue utilizado Bu_4NClO_4 como electrolito en las mismas condiciones que en el caso anterior, la respuesta electroquímica desapareció y solo se consiguió señal proveniente de las moléculas adsorbidas en la superficie externa debido a la imposibilidad del catión voluminoso del electrolito para difundir dentro de los poros (Figura 74).

Tabla 28: Valores de potencial en voltamperometría de onda cuadrada para electrodos modificados con los complejos de Meisenheimer asociados a las diferentes zeolitas (Meisenheimer@zeolita)

zeolita	$E_p(\text{I})$ (mV)	$E_p(\text{II})$ (mV)
Meisenheimer@NaY	+ 415	+ 640
Meisenheimer@LiY	+ 395	+ 645
Meisenheimer@NaX	+ 410	+ 665
Meisenheimer@LiX	+ 385	+ 655

Los experimentos fueron realizados sumergiendo los electrodos modificados en una solución 0.1 M de NaClO_4 en CH_3CN . El espectro fue registrado con un incremento de 4mV cada paso; 35 mV de amplitud de onda cuadrada y frecuencia de 25 Hz.

²³ Doménech, A.; Casades, I.; García, H. *J. Org. Chem.* (1999), 64, 3731.

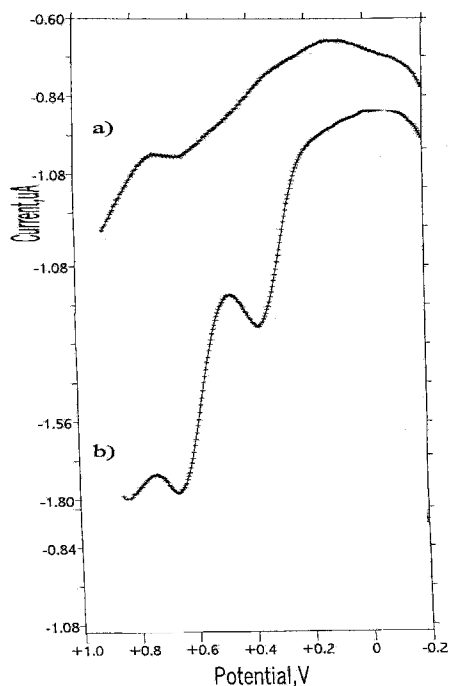


Figura 74: Voltamperometría de onda cuadrada para electrodos modificados con complejo de Meisenheimer adsorbido en zeolita LiY y sumergidos en una: a) una solución 0.1 M de Bu_4NClO_4 en CH_3CN b) una solución 0.1 M de Me_4NClO_4 en CH_3CN . El espectro fue registrado con un incremento de 4mV cada paso; 35 mV de amplitud de onda cuadrada y frecuencia de 15 Hz.

El hecho de que al realizar la voltamperometría de complejos de Meisenheimer en solución solo se observe una única onda de oxidación, debido a la descomposición instantánea del Meisenheimer a 2,4-dinitroanilina cuando pasa a ser un radical, y ahora al encontrarse el complejo de Meisenheimer incorporado en zeolita se observen dos señales de oxidación en voltamperometría, siendo más positivo el potencial que corresponde a la primera transferencia electrónica (de + 350 mV en solución a + 400 mV en zeolita), nos da idea del aumento de estabilidad del complejo de Meisenheimer y sus intermedios de oxidación cuando se encuentran incorporados en el interior de las zeolitas.

Por otro lado, en el caso de la electroquímica con el complejo de Meisenheimer adsorbido en el interior de la zeolita LiX, en donde los efectos solvatocrómicos eran superiores debido a una mayor fuerza de interacción, ésta exhibe una onda reversible (Figura 75) que nunca se había observado en disolución ni en ninguna de las otras zeolitas con las que se experimentó. Esta reversibilidad nos confirma que el intermedio

de reacción generado en el proceso de oxidación del Meisenheimer está estabilizado debido a su localización aislada en el interior de la zeolita, del mismo modo que también lo está el complejo de Meisenheimer.

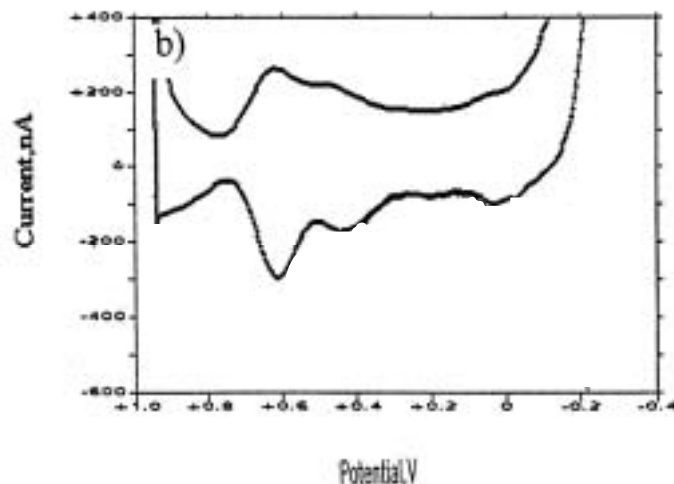


Figura 75: Convolución semiderivativa de voltamperometría de onda cuadrada para un electrodo modificado con zeolita LiX sumergido en una solución 0.1 M de Me_4NClO_4 en CH_3CN bajo renovación del electrolito. El experimento fue realizado con: un incremento de potencial de 4 mV por paso; amplitud de onda cuadrada de 25 mV; frecuencia 15 Hz.

III 3.2.4 Reactividad química del complejo de Meisenheimer encapsulado en el interior de zeolitas

De acuerdo con la estructura de los complejos de Meisenheimer y su naturaleza como intermedios de reacción, estos carbaniones son especies altamente reactivas que pueden comportarse como dadoras de electrones y de hidruro. Por ejemplo, en una solución de CH_3CN anhidro, el complejo de Meisenheimer reacciona con el O_2 para formar 2,4-dinitroanilina a través del mecanismo ya comentado en el apartado III 3.1 (Figura 76). Trabajando a una concentración 10^{-4} M en CH_3CN anhidro a temperatura ambiente, la desaparición del complejo de Meisenheimer se completa en aproximadamente 120 min. En contraste con este estudio en solución, cuando el complejo de Meisenheimer se encuentra adsorbido en zeolitas puede ser almacenado en condiciones ambientales (donde hay presencia de aire) por periodos superiores a tres meses sin un significativo decrecimiento en la intensidad de su banda de absorción característica (Figura 77). No obstante, cuando se agita una dispersión de complejo de

Meisenheimer adsorbido en faujasita NaY en CH_3CN anhidro saturado de O_2 por un periodo prolongado de tiempo acontece la formación parcial de 2,4-dinitroanilina (Figura 77). Esto indica que el proceso de oxidación se puede llevar a cabo en la zeolita pero con una velocidad más lenta y para solo una cierta población de complejos, probablemente los localizados más externamente. Sugerimos que esta reactividad reducida es otra vez una manifestación de la estabilidad adquirida por el complejo de Meisenheimer cuando se encuentra incorporado en el interior de las zeolitas por asociación con los cationes equilibrantes de carga. De hecho, un efecto similar pero no tan pronunciado como en zeolitas se ha observado para soluciones de DMF anhidro saturadas con Li^+ o Na^+ , donde el complejo de Meisenheimer reacciona con el O_2 pero de una manera más lenta que sin la presencia de sales, siendo mucho más lenta cuanto más desplazada hacia longitudes de onda más pequeñas esté la banda de absorción característica del complejo o, lo que es lo mismo, la interacción de par iónico sea más fuerte (Figuras 78 y 79).

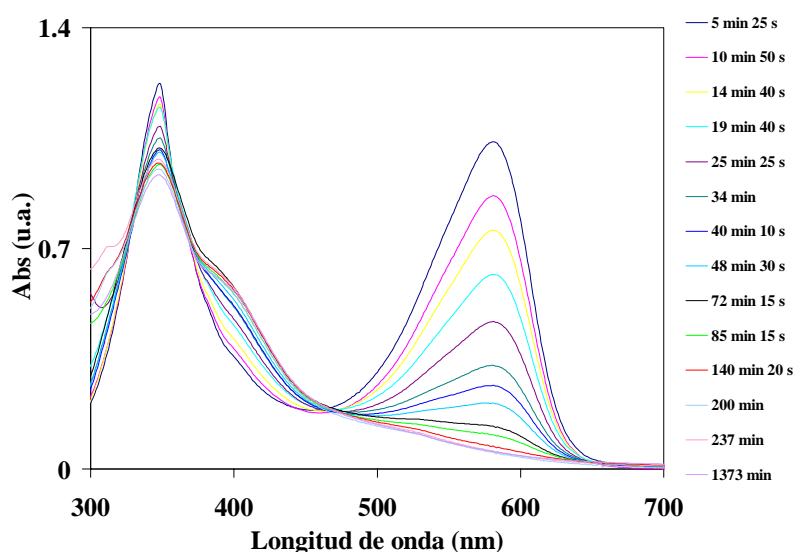


Figura 76: Espectros de absorción UV-Vis registrados a diferentes tiempos para una solución 10^{-4} M de complejo de Meisenheimer en CH_3CN anhidro saturada con una mezcla N_2/O_2 9:1.

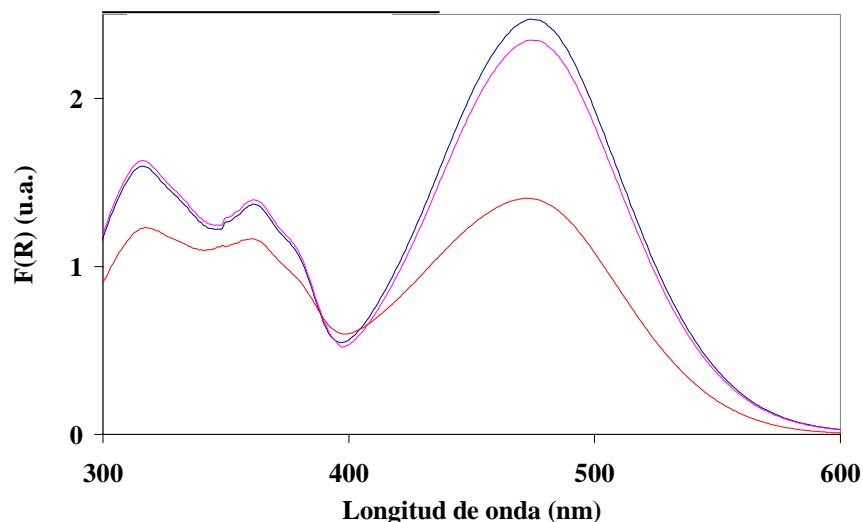


Figura 77: Espectros de UV-Vis registrados por el modo de reflectancia difusa (espectro trazado utilizando una función de Kubelka-Munk de la reflectancia $F(R)$) del complejo de Meisenheimer incorporado en zeolita NaY (azul), después de estar 3 meses el sólido expuesto al ambiente (rosa) y después de hacer reaccionar el sólido modificado con una solución saturada de O_2 en CH_3CN anhidro (rojo) durante una noche.

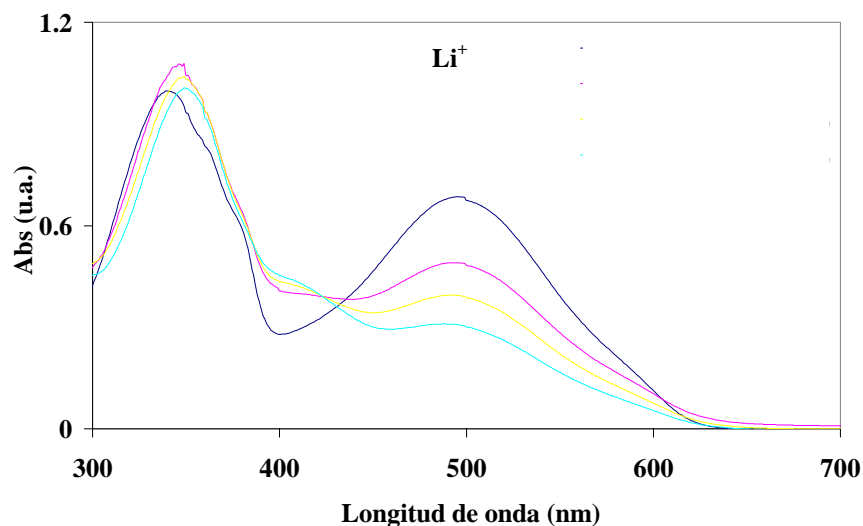


Figura 78: Espectros de absorbancia UV-Vis registrados con una solución 10^{-4} M de complejo de Meisenheimer en CH_3CN anhidro saturada con $LiCl$ (azul marino), después de dejar la mezcla anterior durante: 20 horas con atmósfera de aire (rosa); 20 horas con atmósfera de aire más 3.5 horas saturada de O_2 (amarillo) y 20 horas con atmósfera de aire mas 6.5 horas saturada con O_2 (azul claro).

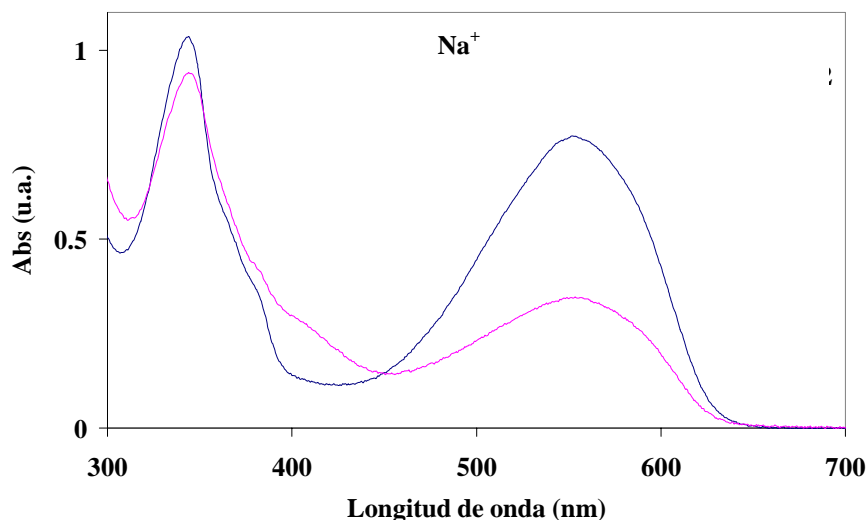


Figura 79: Espectros de absorción UV-Vis registrados con una solución 10^{-4} M de complejo de Meisenheimer en CH_3CN anhidro saturada con NaClO_4 (azul) y después de dejar la mezcla anterior durante 13.5 horas saturada con O_2 (rosa).

La mayor reactividad frente al oxígeno molecular del complejo de Meisenheimer adsorbido en zeolita NaY cuando se encuentra en suspensión en el seno de CH_3CN en comparación a cuando se encuentra en forma de sólido seco se puede explicar por varios factores. Por un lado, cuando tenemos el sólido en suspensión en el seno de CH_3CN , la difusión del O_2 a través de los microporos de la zeolita es más favorable que al tener el sólido seco, debido a su miscibilidad con el CH_3CN y con el H_2O co-adsorbida fijada en los poros de la zeolita. Por otro lado, al tener el sólido en el seno de CH_3CN también se pueden dar procesos de extracción del complejo de Meisenheimer hacia la disolución, donde reaccionaría más fácilmente. Ambos factores, la miscibilidad del O_2 en H_2O o CH_3CN y la solubilidad del complejo de Meisenheimer en CH_3CN , hacen el proceso de oxidación más fácil que para los sólidos secos. Los sólidos secos son notablemente más inertes frente al oxígeno que sus suspensiones y permanecen inalterados por meses.

Para conocer más sobre la reactividad en procesos de transferencia electrónica de la zeolita que incorpora complejos de Meisenheimer, suspendimos muestras de zeolita NaY y NaX que contenían encapsulado complejo de Meisenheimer en una solución anhidra y desoxigenada de CH_3CN que contenía *p*-benzoquinona. Es conocido que la *p*-benzoquinona y complejos de Meisenheimer reaccionan instantáneamente en disolución a través de un mecanismo de transferencia electrónica. En nuestro caso, esta reacción daría lugar a la 2,4-dinitroanilina y al anión de la *p*-hidroquinona (Esquema

43).²⁴ Para las suspensiones de zeolita con complejo de Meisenheimer encapsulado preparadas en CH₃CN anhidro, la reacción con *p*-benzoquinona también tuvo lugar y la *p*-hidroquinona fue detectada por HPLC como producto de la reacción después de su neutralización (Figura 80). El curso de la reacción en diferentes zeolitas pudo supervisarse convenientemente a través de espectroscopia UV-Vis observando el aumento de la concentración del anión de la *p*-hidroquinona en la disolución a lo largo del tiempo (Figuras 81 y 82). En disolución este crecimiento fue demasiado rápido como para supervisararlo por espectroscopia óptica convencional. A partir de los resultados observados con espectroscopia UV-Vis, se puede concluir que el complejo de Meisenheimer ocluido, que se encuentra notablemente estabilizado por atrapamiento, todavía exhibe su reactividad característica aunque más lenta.

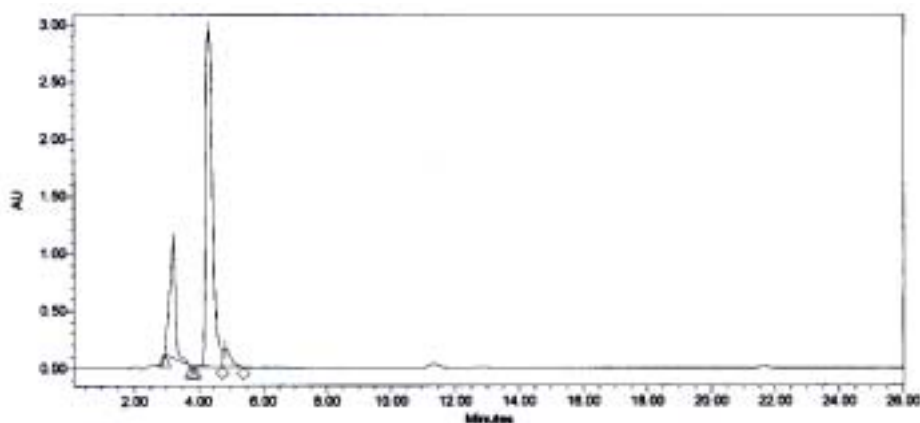
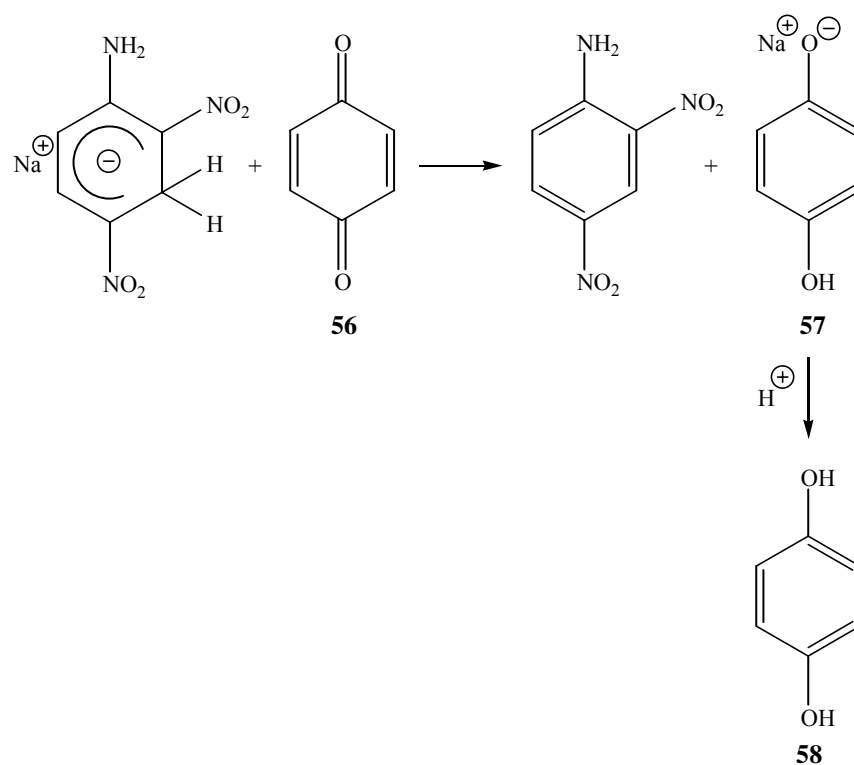


Figura 80: Cromatograma de HPLC, con detector de UV-Vis a 280 nm, del crudo que se obtiene cuando se hace reaccionar el complejo de Meisenheimer adsorbido en zeolita NaX con una solución de *p*-benzoquinona en CH₃CN anhidro. Las señales con un $t_R = 3.209, 4.324$ y 4.835 min corresponden a *p*-hidroquinona, *p*-benzoquinona y 2,4-dinitroanilina respectivamente.

²⁴ Atkins, J. P.; Gold, V.; Wassef, W. N. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1986), 463-465.



Esquema 43

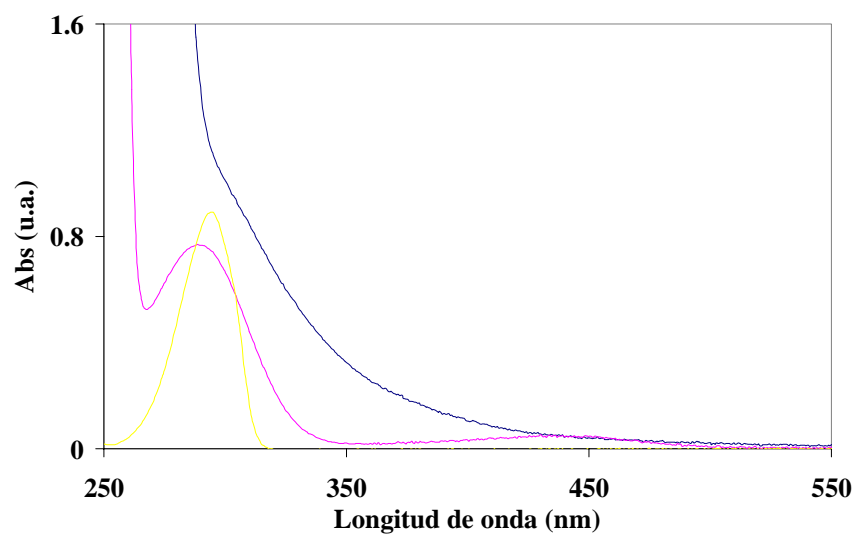


Figura 81: Espectros de absorción UV-Vis registrados en CH_3CN anhidro para: *p*-benzoquinona (rosa), *p*-hidroquinona (amarillo) y anión de hidroquinona (azul) generado al adicionar a la solución de hidroquinona anterior LDA.

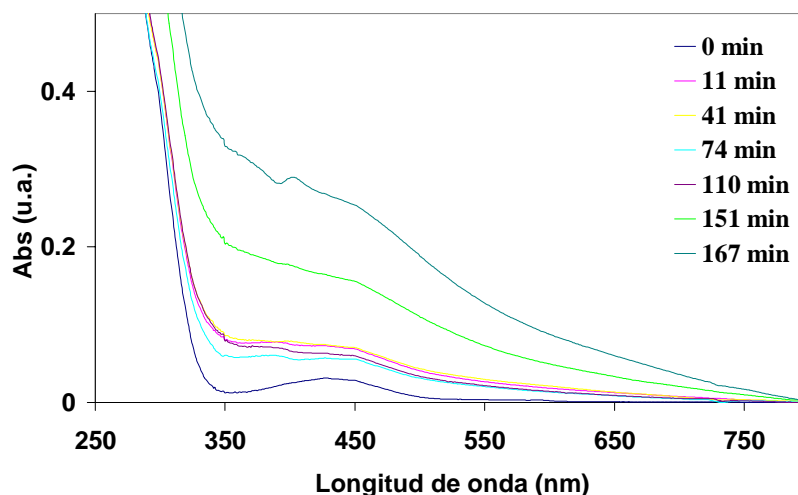


Figura 82: Espectros UV-Vis de absorbancia registrados a distintos tiempos para cuando se hace reaccionar una solución de *p*-benzoquinona en CH_3CN anhidro con el complejo de Meisenheimer adsorbido en zeolita NaX.

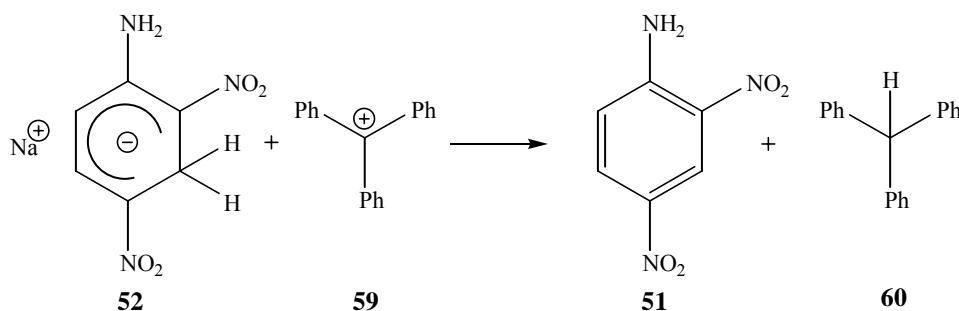
Una metodología indirecta que ha sido frecuentemente utilizada para localizar la situación interna vs la externa de huéspedes en zeolitas ha sido su reactividad con reactivos voluminosos que no pueden difundir a través de los canales de la zeolita.²⁵ Con este reactivo pueden reaccionar los huéspedes localizados en la superficie externa de la partícula, mientras que los situados en el interior de la zeolita no lo pueden hacer debido al impedimento estérico de este reactivo.

Con tal de aplicar esta metodología en el contexto de la reactividad del complejo de Meisenheimer fijado por adsorción, lo hicimos reaccionar con el catión trifenilmetano. Inicialmente, hicimos reaccionar en fase homogénea el complejo de Meisenheimer con una solución de catión trifenilmetano en CH_3CN anhidro (Esquema 44). En este caso, la reacción se completó de forma instantánea obteniendo trifenilmetano y 2,4-dinitroanilina como productos que se pudieron confirmar mediante análisis de $^1\text{H-NMR}$ y CG-MS (Figura 83a). Debido al tamaño del catión trifenilmetano,^{21,26} este poderoso aceptor de hidruro es demasiado grande para entrar en los poros y entonces solo puede reaccionar exclusivamente con los complejos de Meisenheimer localizados en la superficie externa de las partículas de zeolita, que son

²⁵ Saltiel, J.; Wang, S. *J. Am. Chem. Soc.* (1995), 117, 10761-10762.

²⁶ Cano, M. L.; Corma, A.; Fornés, V.; García, H.; Miranda, M.; Baerlocher, C.; Lengauer, C. *J. Am. Chem. Soc.* (1996), 118, 11006-11013.

los únicos que lo tienen accesible a partir de una solución de catión trifenilmetano en CH_3CN anhidro. Como se anticipó en vista de obtener evidencias espectroscópicas de la localización interna del complejo de Meisenheimer dentro de los poros de las zeolitas, el catión trifenilmetano no reaccionó de modo instantáneo con todo el Meisenheimer que contenían las zeolitas y únicamente lo hizo con una fracción. Sin embargo y para nuestra sorpresa, cuando se dejó reaccionar más tiempo todo el complejo de Meisenheimer se oxidó y se generó más trifenilmetano (Figura 83b). Estos resultados fueron corroborados tanto por espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa del sólido, a los 2 min y al finalizar la reacción, como por ^1H -RMN y CG-MS de la solución, observando en este último tipo de análisis un aumento de la señal monitorizada a 244 u.m.a. En vistas de los resultados obtenidos, pensamos que inicialmente reaccionan de manera más rápida los complejos adsorbidos en la superficie externa, haciéndolo de manera similar a cuando el Meisenheimer se encuentra en solución, y de una manera más lenta los Meisenheimers que se encuentran en el interior de la partícula, que reaccionan a través de un proceso de transferencia electrónica a distancia o a través de un mecanismo de desorción-adsorción. Teniendo en cuenta que no se detectó 2,4-dinitroanilina en solución, y que tras finalizar la reacción, el análisis por UV-Vis de reflectancia difusa de la zeolita indicaba la presencia de 2,4-dinitroanilina en su interior, resulta probable que la reacción haya tenido lugar a través de un proceso de transferencia electrónica, que será comentado más adelante. El hecho que ciertos complejos de Meisenheimer adsorbidos en zeolitas sobrevivan periodos más largos de tiempo en presencia de una solución de aceptor de hidruro voluminoso, hace indicar que muchos de los complejos de Meisenheimer pueden estar localizados en el interior de los poros de las zeolitas y protegidos de la abstracción instantánea de hidruro. Esto estaría de acuerdo con el perfil de la relación atómica de N/Si obtenido del análisis por XPS.

**Esquema 44**

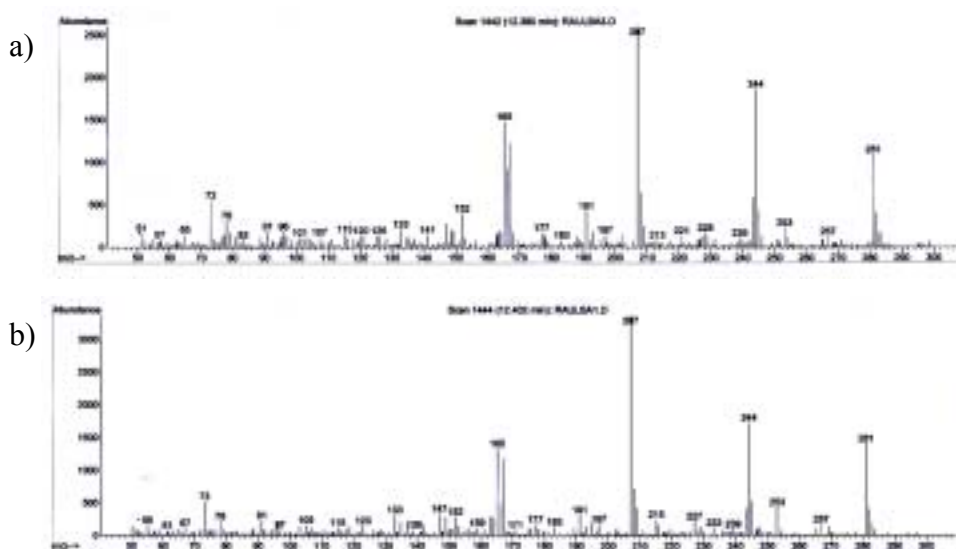


Figura 83: Espectros de MS a un $t_R = 12.4$ min procedentes de la inyección en un CG-MS del crudo de hacer reaccionar una solución anhidra del catión trifenilmetano en CH_3CN con: el complejo de Meisenheimer adsorbido en zeolita NaY (a) y el complejo de Meisenheimer (b).

Aún más notable, en términos de carencia de reactividad, fue el hecho de que el complejo de Meisenheimer encapsulado en zeolita persistiera más de tres meses sin oxidarse en muestras de zeolita que contenían simultáneamente H_2O co-adsorbida. El agua reacciona completamente con el complejo de Meisenheimer tanto en forma sólida como disuelto en CH_3CN . Sugerimos que esta reducción en la reactividad del complejo, tanto en presencia de H_2O co-adsorbida como de otros reactivos, es resultado de una combinación de varios factores incluyendo: i) estabilización del complejo de Meisenheimer mediante la asociación fuerte con el ión metálico alcalino, ii) inmovilización del H_2O co-adsorbida por la fuerte solvatación de los iones metálicos alcalinos de las cajas de la zeolita que hace que estas moléculas de H_2O sean menos reactivas que en solución, iii) el confinamiento del complejo de Meisenheimer en un espacio restringido que impone limitaciones geométricas a los estados de la transición y al acercamiento de reactivos electrófilos.

III 3.2.5 Mecanismo de adsorción del complejo de Meisenheimer cargado negativamente dentro de faujasitas

El mecanismo más razonable de adsorción del complejo de Meisenheimer cargado negativamente desde la solución a los huecos internos de faujasitas con una alta

densidad de cargas negativas en su estructura consistía en que este complejo de Meisenheimer sea adsorbido como un par iónico con el correspondiente ión metálico alcalino. Esta propuesta es consistente con los trabajos anteriores sobre *salt occlusion* divulgadas para sales inorgánicas simples tales como NaCl, NaCN y NaI.¹ En nuestro caso, como se comentó anteriormente, hemos obtenido fuertes evidencias sobre el incremento en la constante de asociación con metales para complejos de Meisenheimer cuando se encuentran ocluidos en zeolitas. Así, la adsorción del complejo de Meisenheimer se lleva a cabo como par iónico Meisenheimer- Na^+ neutro pero no como una especie cargada negativa, que no tendría lugar.

Para dar soporte a este mecanismo, que es compatible con lo que se conoce en química de zeolitas, preparamos el complejo de Meisenheimer de la 2,4-dinitroanilina usando borhidruro de tetrabutilamonio. A falta de cualquier ión metálico alcalino, el par iónico actual podría ser el complejo de Meisenheimer y el catión tetrabutilamonio voluminoso. Según lo comentado en este trabajo, estudios electroquímicos han demostrado que el catión tetrabutilamonio tiene descartada su entrada en los microporos de las zeolitas debido a su tamaño tan voluminoso.²⁷ Además, nuestras medidas realizadas por espectroscopia UV-Vis nos indican que la interacción entre el complejo de Meisenheimer y el catión tetrabutilamonio es muy débil, ya que en altas concentraciones de tetrabutilamonio en DMF (1 M) no se produce ningún desplazamiento significativo en la λ_{max} del Meisenheimer (Figura 84), en oposición a lo que se observó para los cationes Na^+ y Li^+ . En contraste con lo que se conoce con una solución de sal de Na^+ , que es inmediatamente adsorbida dentro de NaY, en las mismas condiciones la sal de tetrabutilamonio de nuestro complejo de Meisenheimer es adsorbida sólo en parte y una significativa concentración del Meisenheimer permanece inalterada en solución por un periodo largo de tiempo, como evidencia el espectro óptico de la solución. Por otra parte, el color característico del Meisenheimer desaparece del sólido cuando este se expone al ambiente, exhibiendo así un comportamiento similar al que se observa cuando se adsorbe sobre sílicas amorfas. Esto sugiere la localización exclusivamente externa de la pequeña fracción adsorbida del complejo de Meisenheimer cuando el tetrabutilamonio es el catión acompañante.

²⁷ S. Gutierrez-Granados, F. Bedioui, J. Devynck, *Electrochimica Acta* (1993), 38, 1747.

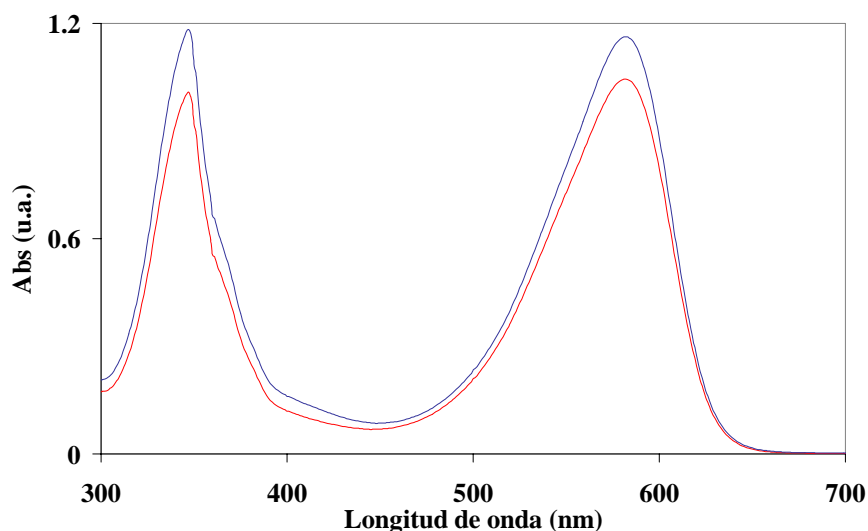
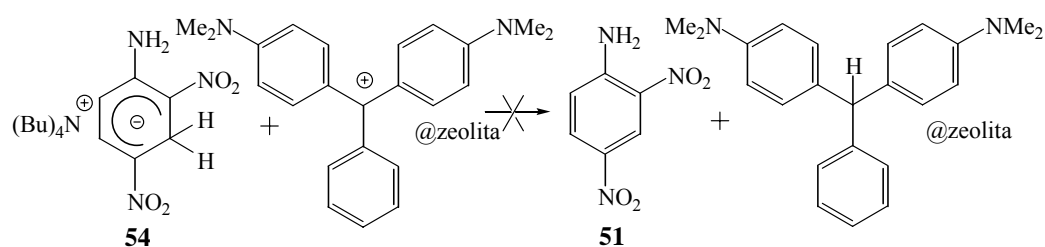


Figura 84: Espectro de absorción UV-Vis registrado para una solución 10^{-3} M de complejo de Meisenheimer **54** en DMF anhidro (azul) y para la misma solución anterior donde se ha adicionado una cantidad de $N(Bu)_4Cl$ para que su concentración sea de 1 M en solución (rojo).

Para seguir la difusión del complejo de Meisenheimer a través del interior de la zeolita y no solo la mera adsorción sobre la superficie externa, se estudió la adsorción del complejo de Meisenheimer con tetrabutilamonio usando una zeolita que contenía verde de malaquita que debía reaccionar tal y como se indica en el Esquema 45. El verde de malaquita es un colorante catiónico con estructura de trifenilmetano que se puede sintetizar dentro de las cavidades de la zeolita Y a través de una síntesis *ship-in-a-bottle* desde benzaldehído y N,N -dimetilanilina.²⁶ Después de la síntesis, el verde de malaquita permanece inmovilizado en el interior de la supercajas de la zeolita sin ninguna posibilidad de difundir a través de los microporos debido a su gran tamaño molecular. Tal y como esperábamos, al poner en contacto zeolita con un exceso de 5 equivalentes de sal de complejo de Meisenheimer en DMF anhidro no conduce a la desaparición completa del colorante, ya que una población substancial del verde de malaquita encapsulado en zeolita permanece inalterada, en presencia del complejo, durante un gran periodo de tiempo (6 h). En una solución de DMF anhidro, el complejo de Meisenheimer y el verde de malaquita reaccionan inmediatamente a través de un mecanismo de transferencia de hidruro (Figura 85). La falta anteriormente expuesta de reacción completa entre el colorante adsorbido y el Meisenheimer indica que el complejo de Meisenheimer tiene impedida la difusión cuando tiene el tetrabutilamonio como contra ión.



Esquema 45

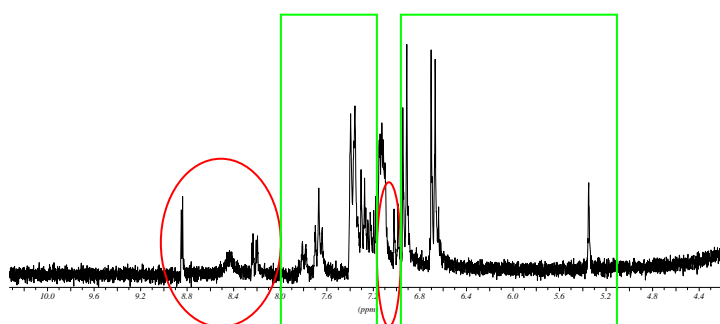
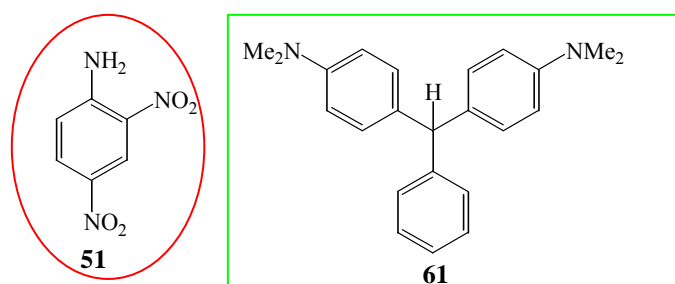


Figura 85: Espectro ^1H -RMN (250 MHz, DMSO) del crudo de hacer reaccionar el catión verde de malaquita con el complejo de Meisenheimer en CH_3CN anhidro.

Todo el conjunto de experimentos comparativos sobre adsorción son consistentes con una fuerte influencia del contra catión sobre la difusión del complejo y están de acuerdo con nuestra propuesta de adsorción del complejo de Meisenheimer como un par iónico.

III 3.3 MECANISMO DE OXIDACIÓN DEL COMPLEJO DE MEISENHEIMER POR PARTE DE OXIDANTES EXTERNOS

Uno de los objetivos marcados en la presente tesis doctoral es la elucidación del mecanismo de descomposición del complejo de Meisenheimer ante la presencia de agentes oxidantes en el medio. Para llevar a cabo este estudio, debemos tener en cuenta los diferentes mecanismos de transferencia de hidruro posibles entre un dador y un aceptor. Estos ya fueron explicados en la introducción y las posibilidades quedan reflejadas en la Figura 86.

- a) H^-
- b) $\text{e}^- + \text{H}^+ + \text{e}^-$
- c) $\text{e}^- + \text{e}^- + \text{H}^+$
- d) $\text{e}^- + \text{H}\bullet$

Figura 86: Cuatro mecanismos posibles de transferencia de hidruro.

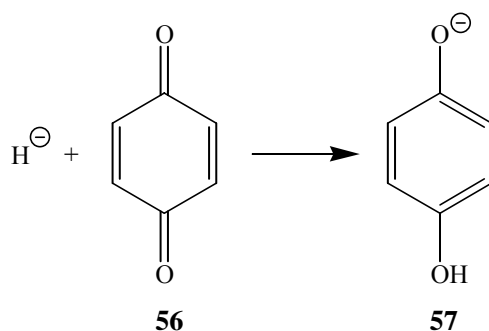
Para realizar este estudio mecanístico, se utilizaron como agentes oxidantes la *p*-benzoquinona, el catión trifenilmetano y el verde de malaquita, que son buenos aceptores de hidruro.

En el caso de la *p*-benzoquinona su reducción por parte de hidruros lleva a la formación de *p*-hidroquinona (Esquema 46). De hecho, esta ya ha sido utilizada para oxidar el complejo- σ^{H} que surge de la adición de NaBH_4 al 1,3,5-trinitrobenceno. ^{¡Error! Marcador no definido.} En este estudio se concluyó que probablemente la *p*-benzoquinona se reducía mediante un mecanismo radicalario, siendo la etapa determinante de la velocidad la formación del complejo de transferencia de carga entre la *p*-benzoquinona y el complejo de Meisenheimer. Posteriormente, estudios mecanísticos realizados con el NADH y la *p*-benzoquinona han confirmado que la transferencia del hidruro entre ambos se realiza mediante radicales. ^{¡Error! Marcador no definido.,28,29,30,31}

²⁸ Iyanagi, T.; Yamazaki, I. *Biochim. Biophys. Acta* (1970), 216(2), 282-294.

²⁹ Carlson, B. W.; Larry, L. *J. Am. Chem. Soc.* (1985), 107(2), 479-485.

³⁰ Steuber, J.; Krebs, W.; Dimroth, P. *Eur. J. Biochem.* (1997), 249(3), 770-776.



Esquema 46

En el caso de los cationes triarilmetano (trifenilmetano y verde de malaquita), hay varios estudios que concluyen que el mecanismo de reducción de estos por parte de hidruros transcurre por vía radicalaria.^{32,33,34,35,36,37,38,39,40,41,42} En cambio, no se encuentran casi referencias que consideren el mecanismo involucrado como concertado.^{43,44} Esto en gran medida se debe a la gran estabilidad que poseen los radicales de estas especies cuando aceptan un electrón.

Una vez conocidas las características de los oxidantes y de las zeolitas básicas NaX y NaY, que como se había ya comentado tienen prohibido el tránsito de hidruros a través de sus canales, nos propusimos realizar un estudio mecanístico sobre la

³¹ Magin, I. M.; Kruppa, A. I.; Leshina, T. V. Lushis, V.; Muceniere, D. *J. Photochem. Photobiol. A* (2003), 155, 119-126.

³² Casades, I.; Alvaro, M.; García, H.; Espla, M. *Chem. Commun.* (2001), 11, 982-983.

³³ Andrieux, C. P.; Gonzalez, F.; Saveant, J. M. *J. Electroanal. Chem.* (2001), 498(1-2), 171-180.

³⁴ Shi, C.; Anson, F. C. *J. Electroanal. Chem.* (2000), 484(2), 144-149.

³⁵ Cheng, T. Y.; Bruschiwig, B. S.; Bullock, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* (1998), 120(5), 13121-13137.

³⁶ Arnett, E. M.; Flowers, R. A.; Ludwig, R. T.; Meekhof, A. E.; Walec, S. A. *J. Phys. Org. Chem.* (1997), 10(7), 499-513.

³⁷ Lopez, L.; Troisi, L. *Tetrahedron Lett.* (1989), 30(3), 3097-3100.

³⁸ Bodner, G. S.; Cladysz, J. A.; Nielsen, M. F.; Parker, V. D. *J. Am. Chem. Soc.* (1987), 109(6), 1757-1764.

³⁹ Sabih, E. C.; Park, W. S.; Goel, A. B.; Su, W. Y. *J. Org. Chem.* (1985), 50(25), 5184-5193.

⁴⁰ Asaro, M. F.; Bodner, G. S.; Gladis, J. A.; Cooper, S. R.; Cooper, N. J. *Organometallics* (1985), 4(6), 1020-1024.

⁴¹ Hayes, J. C.; Cooper, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* (1982), 104(20), 5570-5572.

⁴² Ashby, E. C.; Goel, A. B.; DePriest, R. N. *Tetrahedron Lett.* (1981), 22(38), 3729-3732.

⁴³ Liu, S.; Zhang, Z.; Liu, Q.; Luo, H.; Zheng, W. *J. Pharma. Biomed. Anal.* (2002), 30(3), 685-694.

⁴⁴ Glanville, S. D.; Clark, A. G. *Life Sciences* (1997), 60(18), 1535-1544.

transferencia de hidruro por parte de los complejos de Meisenheimer. Para ello, primero comprobaremos la reactividad de nuestro complejo de Meisenheimer con estos agentes oxidantes en solución para luego compararla con la reactividad del complejo de Meisenheimer cuando se encuentra adsorbido en los aluminosilicatos cristalinos. De esta manera, nos aprovecharemos de las características de estos sólidos para obtener información sobre el mecanismo de transferencia de hidruro de los complejos de Meisenheimer.

A lo largo de la discusión para el desarrollo de la propuesta mecanística, muchos de los experimentos requeridos ya han sido anteriormente comentados para explicar la reactividad u otros procesos del complejo de Meisenheimer adsorbido en faujasitas. Ahora se ordenarán y se realizarán otros experimentos nuevos para conseguir elucidar el mecanismo de transferencia de hidruro entre el complejo de Meisenheimer y aceptores de hidruro.

III 3.3.1 Estudio en fase homogénea

III 3.1.1.1 Comportamiento del complejo de Meisenheimer como dador de hidruro

Para la realización de este estudio, inicialmente comprobamos que tanto la *p*-benzoquinona como los cationes triarilmetano eran reducidos por nuestro complejo de Meisenheimer **52**. Para ello, se hizo reaccionar cada uno de los oxidantes con una solución del complejo en CH₃CN anhidro.

Para el caso de la *p*-benzoquinona, cuando se hizo reaccionar con una solución de complejo de Meisenheimer y posteriormente se sometió el crudo a un tratamiento con H₂O, se obtuvo 2,4-dinitroanilina e *p*-hidroquinona, que fueron identificados por HPLC (Figura 80 anterior).

De la misma manera, cuando se hizo reaccionar el complejo **52** con los cationes triarilmetano, el resultado que se obtuvo fue la reducción inmediata de estos cationes y la obtención de 2,4-dinitroanilina (Figura 85 y 87). Estos productos fueron confirmados tanto por espectroscopia de masas como de ¹H-RMN. Cabe destacar en el espectro de ¹H-RMN que el hidrógeno unido al carbono central de los cationes triarilmetano, producto del proceso de reducción, tiene una absorción muy característica en forma de singlete a δ 5.35 ppm, en el caso del catión verde malaquita (Figura 88), y a δ 5.65, en el caso del trifenilmetano (Figura 89), de manera que resulta sencilla la confirmación

del proceso de transferencia de hidruro entre el complejo de Meisenheimer y estos aceptores. De la misma manera, las absorciones debidas a los hidrógenos aromáticos también sufren un cambio notable.

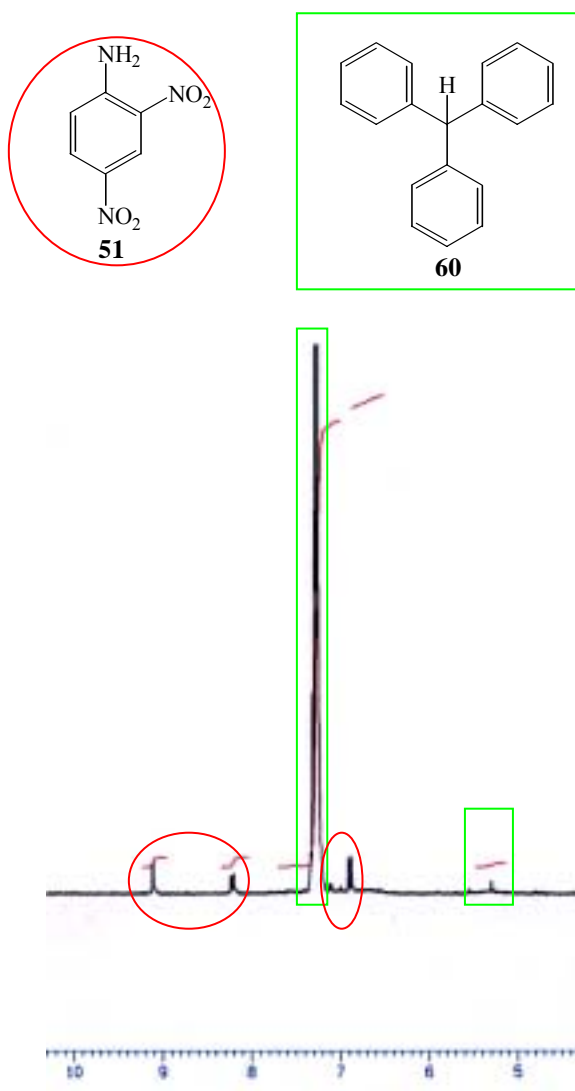


Figura 87: Espectro ¹H-RMN (250 MHz, DMSO) al hacer reaccionar el catión trifenilmetano con el complejo de Meisenheimer.

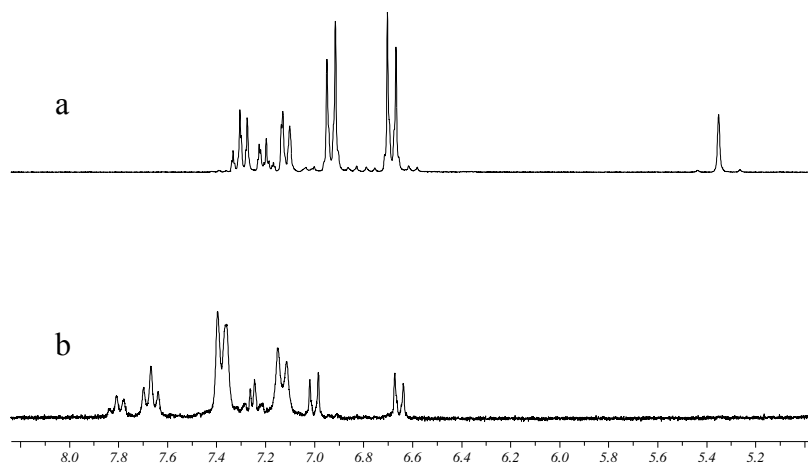


Figura 88: Espectros de ^1H -RMN (250 MHz, DMSO) del catión verde malaquita (b) y del correspondiente producto **61** reducido en el carbono central (a).

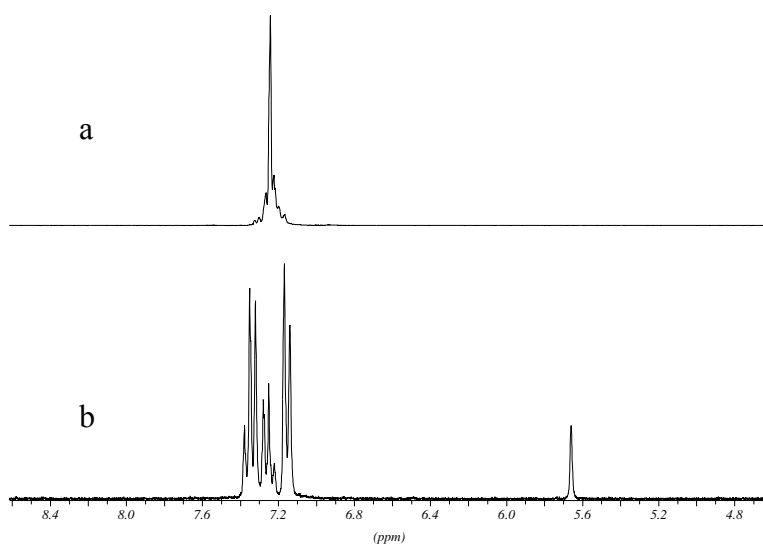


Figura 89: Espectros de ^1H -RMN (250 MHz, DMSO) del catión trifenilmetano (a) y del correspondiente producto **60** reducido en el carbono central (b).

III 3.1.1.2 Estudio con complejo de Meisenheimer deuterado en solución

Una vez confirmada la transferencia de hidruro entre nuestro complejo de Meisenheimer y las tres especies ensayadas en el apartado anterior, nos propusimos realizar una serie de experimentos nuevos con el complejo de Meisenheimer bi-deuterado (Figura 90) y estos aceptores de hidruro. De esta manera, pretendemos obtener más información sobre el proceso de transferencia de hidruro para poder

descartar alguno de los cuatro mecanismos posibles.

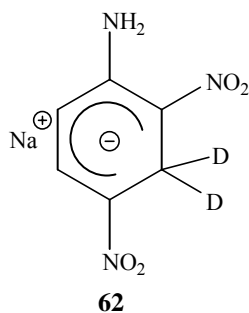
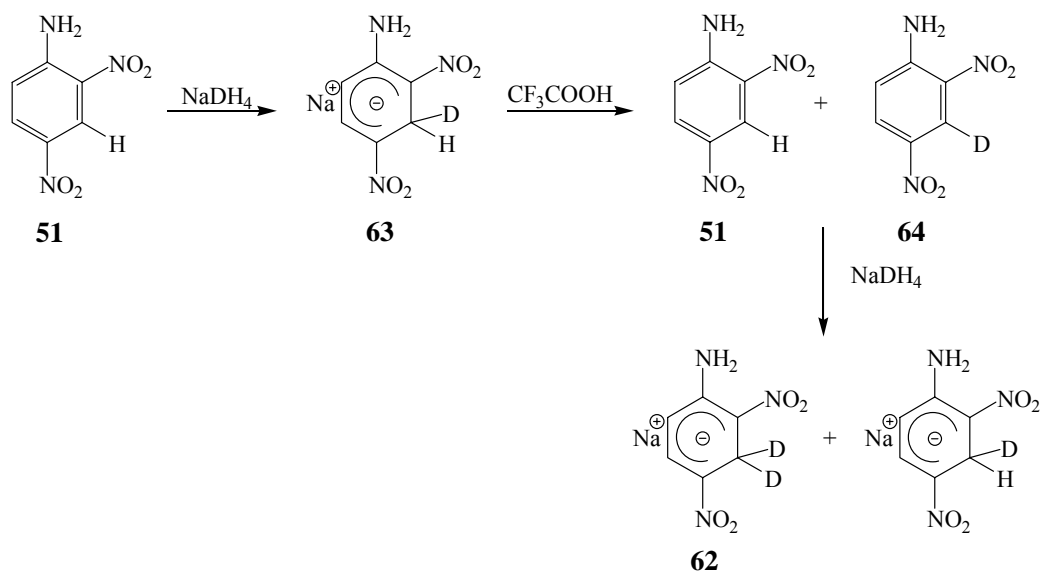


Figura 90: Complejo de Meisenheimer bi-deuterado.

Para la obtención del complejo de Meisenheimer **62** (Esquema 47), inicialmente debíamos obtener el complejo mono-deuterado **63**. La síntesis de este, se llevó a cabo por reducción de la 2,4-dinitroanilina con NaBD_4 en lugar de NaBH_4 . Una vez obtenido y caracterizado por ^1H -RMN este complejo- σ^{H} mono-deuterado, procedimos a la obtención de la 3-D-2,4-dinitroanilina a partir de éste. Para conseguirlo, se hizo reaccionar una solución de **63** con un exceso de CF_3COOH en MeOH . En esta reacción se obtuvo el producto deseado con una relación 7:3 respecto la 2,4-dinitroanilina, calculada a partir del espectro de ^1H -RMN (Figura 91). La mayor proporción de la especie deuterada probablemente se debe a un efecto cinético isotópico entre el D^- y el H^- a la hora de reaccionar con los H^+ para formar H_2 , ya que la masa del deuterio es el doble que la del hidrógeno. Una vez obtuvimos esta mezcla inseparable de 3-D-2,4-dinitroanilina y 2,4-dinitroanilina se hizo reaccionar con NaBD_4 en CH_3CN anhidro para obtener, mediante la aplicación del procedimiento estándar de formación del complejo de Meisenheimer, una mezcla 3:7 del complejo de Meisenheimer mono y bi-deuterado respectivamente, debido a la proporción existente en el material de partida.



Esquema 47

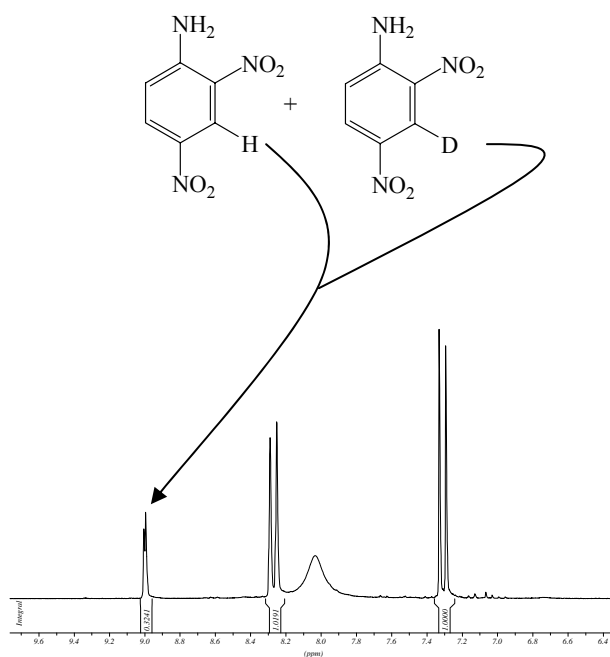


Figura 91: Espectro ^1H -RMN (250 MHz, Acetona- D_6) de la mezcla obtenida 7:3 de **64** y **51** al hacer reaccionar **63** con CF_3COOH .

Una vez obtenido el complejo bi-deuterado, se hizo reaccionar con soluciones anhidras del catión trifenilmetano en CH_3CN , MeOH e isopropanol. En todos los casos se obtuvo el compuesto trifenilmetano deuterado en el carbono central. La mayor evidencia se obtenía a través de la espectroscopia ^1H -RMN (Figuras 92, 93) mediante la

desaparición de la absorción anteriormente comentada perteneciente al hidrógeno acoplado al carbono central, y la aparición de las señales de los hidrógenos aromáticos procedentes del catión reducido. Estos experimentos fueron de suma importancia para descartar dos de los mecanismos radicalarios de transferencia de hidruro posibles, que son aquellos en los que en algún paso tiene lugar una transferencia protónica (Figura 86, b y c). Estos mecanismos fueron descartados en base al experimento que acabamos de comentar. Si para tener lugar la transferencia de hidruro debiera migrar un D^+ desde el complejo de Meisenheimer hacia el oxidante, y teniendo en cuenta que la reacción se lleva a cabo en disolventes próticos (MeOH, isopropanol), cabría esperar que el oxidante captara un H^+ del disolvente que le rodea, con lo que no se observaría la incorporación de deuterio en el agente oxidante. Pero esto no es lo que sucede, ya que no se observa la integración de la señal de hidrógeno acoplado al carbono central del agente oxidante con un valor de acuerdo con lo que le correspondería en el 1H -RMN para una incorporación total de H^+ , lo que nos hace pensar que en realidad se ha incorporado un deuterio.

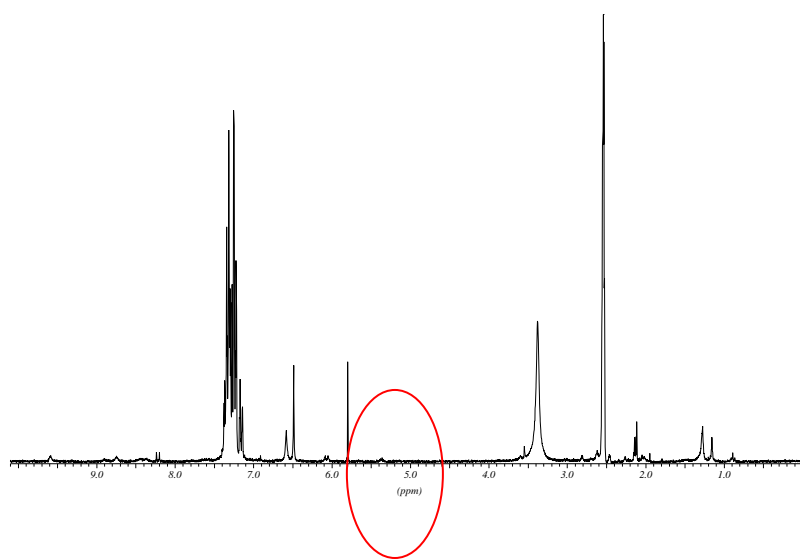


Figura 92: Espectro 1H -RMN (250 MHz, DMSO) del crudo al hacer reaccionar complejo de Meisenheimer bi-deuterado con el catión trifenilmetano en CH_3CN anhidro. El círculo rojo muestra la zona donde debería absorber el hidrogeno unido al carbono central.

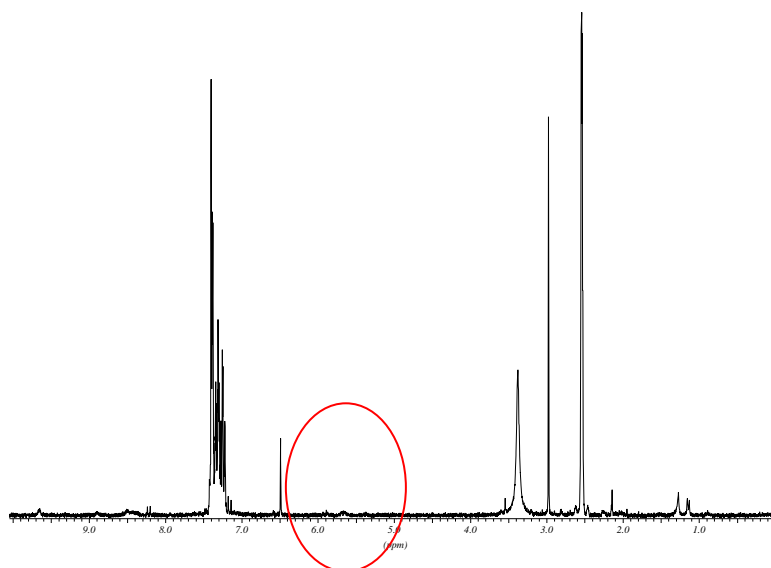


Figura 93: Espectro ^1H -RMN (250 MHz, DMSO) del crudo al hacer reaccionar complejo de Meisenheimer bi-deuterado con el catión trifenilmetano en MeOH anhidro. El círculo rojo muestra la zona donde debería absorber el hidrógeno unido al carbono central.

Una vez descartados estos dos mecanismos, quedan dos posibilidades: H^- o $\text{e}^- + \text{H}\bullet$.

Para descartar el mecanismo concertado y apostar por el radicalario, podríamos apoyarnos en la idea que los oxidantes utilizados casi siempre actúan de manera radicalaria en los ejemplos que se conocen en la bibliografía y además, sumar las evidencias de un mecanismo radicalario en la oxidación del complejo de Meisenheimer por parte del oxígeno, como los resultados de las voltamperometrías cíclicas. A pesar de esto, estas evidencias únicamente eran indicativas y necesitábamos de más pruebas experimentales para que finalmente pudiéramos apostar por uno en concreto. Llegados a este punto, para conseguir el objetivo marcado pensamos en aprovecharnos de las características físico-químicas de las zeolitas y de la química conocida de éstas hasta el momento.

III 3.3.2 Estudio en zeolitas

III 3.3.2.1 Comportamiento del Meisenheimer como dador de hidruro en zeolitas

Como venimos comentado a lo largo del presente trabajo, la difusión del hidruro está prohibida a través de los canales de las faujasitas de alta densidad de carga negativa.

Este es el caso de las zeolitas NaY y NaX donde hemos introducido nuestro complejo de Meisenheimer en forma de par iónico. Este efecto de repulsión para el paso de aniones ha quedado constatado en los numerosos intentos que realizamos para poder preparar el complejo de Meisenheimer mediante una síntesis tipo *ship-in-a-bottle* en el interior de las zeolitas NaX y NaY, y que en ningún caso se consiguió debido a la dificultad de introducir un H^- . Podríamos pensar que el $NaBH_4$ se pudiera introducir en forma de par iónico, pero según Brown y colaboradores en medios polares (como es el CH_3CN con zeolitas que poseen muchas cargas) el $NaBH_4$ se encuentra disociado e incluso no forma pares iónicos por la incorporación de sales, como $LiCl$, en el medio.^{45,46}

Para estudiar si el complejo de Meisenheimer adsorbido en el interior del sólido se comportaba de la misma manera que en solución, se realizaron los mismos estudios que en solución tanto para el complejo de Meisenheimer bi-deuterado como sin deuterar. En el caso de no estar deuterado, se hizo reaccionar el sólido que contenía el complejo de Meisenheimer adsorbido con una solución de *p*-benzoquinona en CH_3CN anhidro. En esta reacción, se obtuvo únicamente la *p*-hidroquinona como producto de reacción en solución y se confirmó mediante un análisis por HPLC (Figura 80). De la misma manera, se hizo reaccionar una solución anhidra de catión trifenilmetano en CH_3CN con zeolita NaY y NaX que contenía el Meisenheimer adsorbido. Para nuestro asombro, a pesar que el catión trifenilmetano era un reactivo voluminoso que tenía impedida su difusión hacia el interior de la zeolita (*bulky reagent*), una vez finalizada la reacción se consigue la oxidación total del complejo en el sólido y la única detección de trifenilmetano reducido en solución. Estos resultados fueron confirmados tanto por espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa del sólido como por espectroscopía de masas y 1H -RMN del crudo de la solución. El hecho que haya reaccionado el complejo de Meisenheimer localizado en el interior de las partículas de zeolita con un catión que tiene impedido el paso para difundir por los canales de las mismas, nos empezó a poner en alerta de que la reactividad del Meisenheimer podía ser mediante un mecanismo radicalario debido a varios factores: Por un lado, la existencia del complejo de Meisenheimer en el interior de las partículas de zeolita, ya que había sido confirmada mediante XPS y voltamperometría cíclica. Por otro lado, la más que probable

⁴⁵ Brown, H. C.; Katsuhiko, I. *J. Am. Chem. Soc.* (1961), 5, 4372-4374.

⁴⁶ Brown, H. C.; Mead, E. J.; Subba, R. *J. Am. Chem. Soc.* (1955), 77, 6209-6212.

localización interna del complejo en zeolita a la hora de reaccionar, ya que previamente a hacerlo reaccionar, el sólido fue sometido a una extracción sólido-líquido hasta que no se desprendían más moléculas y por lo tanto cuando se pone el sólido a reaccionar es difícil que pasen complejos de Meisenheimer a la solución. Además, la reacción se lleva a cabo en pocos minutos y en la solución final no se detecta la presencia de 2,4-dinitroanilina. Todos estos factores nos hacen pensar que realmente el complejo de Meisenheimer reacciona incorporado en el interior de la zeolita y no fuera de ésta. Si a todo lo dicho se le suma la imposibilidad de transferir un H^- a través de la zeolita, así como la imposibilidad también de que el catión voluminoso pueda viajar a través de los canales, nos hace pensar que, si la reacción ha tenido lugar, debe transcurrir por un mecanismo radicalario, y no de transferencia de hidruro directa.

Para estudiar si el complejo de Meisenheimer bi-deuterado adsorbido en faujasitas se comportaba de la misma manera que en solución, se repitieron los mismos experimentos pero con éste incorporado en zeolita. Para esto, inicialmente se adsorbió el complejo de Meisenheimer bi-deuterado en el interior de la zeolita NaY. La adsorción se realizó de la misma manera que en el caso de no tener deuterios. Una vez obtenida esta nueva zeolita modificada, se hizo reaccionar con soluciones anhidras del catión trifenilmetano y el catión verde de malaquita (también es un *bulky reagent* similar al trifenilmetano) en CH_3CN , MeOH e isopropanol por separado. El resultado obtenido en todos los casos fue la reducción del verde de malaquita y trifenilmetano a su forma leuco con deuterio, tal y como pasaba en solución. El producto de la reacción fue determinado mediante espectroscopia 1H -RMN (Figuras 94, 95, 96 y 97).

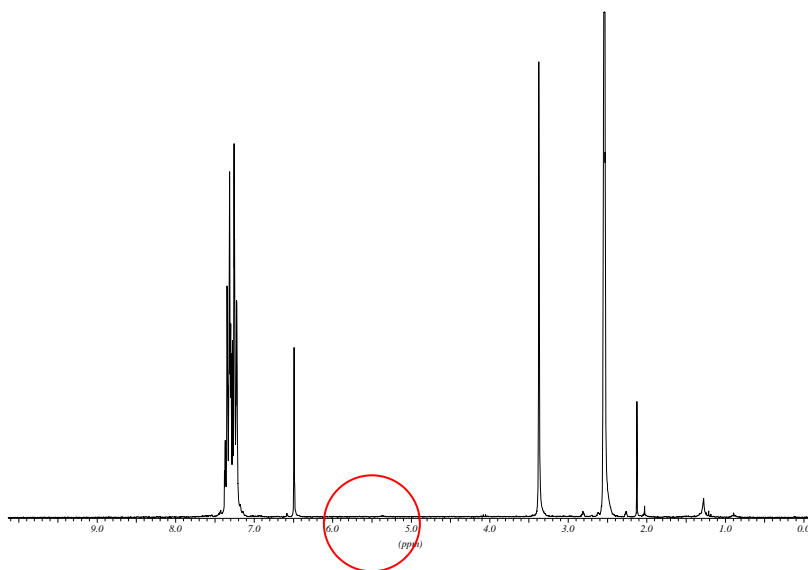


Figura 94: Espectro ^1H -RMN (250 MHz, DMSO) del crudo al hacer reaccionar complejo de Meisenheimer bi-deuterado adsorbido en el interior de zeolita Y con el catión trifenilmetano en solución de CH_3CN anhidro. Mediante las absorciones en la región de los hidrógenos aromáticos, se puede observar que ha habido reducción del catión. La inexistencia de la absorción, o con una integración demasiado baja, sobre 5.5 ppm (circulo rojo) nos indica que el carbono central de los triarilmetanos está sustituido por D.

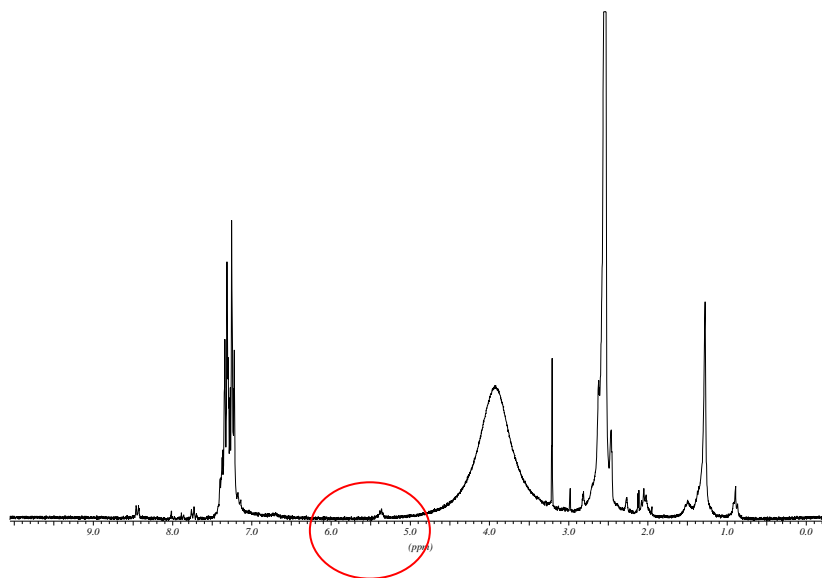


Figura 95: Espectro ^1H -RMN (250 MHz, DMSO) del crudo al hacer reaccionar complejo de Meisenheimer bi-deuterado adsorbido en el interior de zeolita Y con el catión trifenilmetano en solución de MeOH anhidro. Mediante las absorciones en la región de los hidrógenos aromáticos, se puede observar que ha habido reducción del catión. La inexistencia de la absorción, o con una integración demasiado baja, sobre 5.5 ppm (circulo rojo) nos indica que el carbono central de los triarilmetanos está sustituido por D.

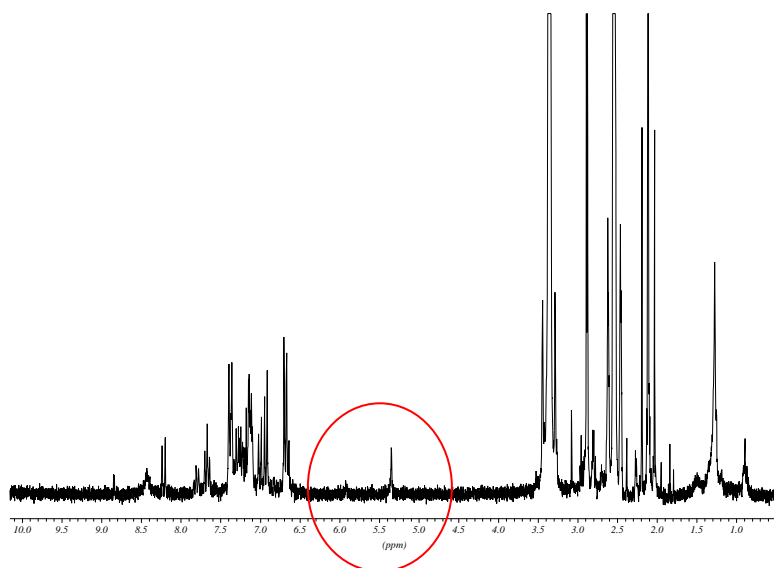


Figura 96: Espectro ^1H -RMN (250 MHz, DMSO) del crudo al hacer reaccionar complejo de Meisenheimer bi-deuterado adsorbido en el interior de zeolita Y con el catión verde de malaquita en solución de CH_3CN anhidro. Mediante las absorciones en la región de los hidrógenos aromáticos, se puede observar que ha habido reducción del catión. La inexistencia de la absorción, o con una integración demasiado baja, sobre 5.5 ppm (círculo rojo) nos indica que el carbono central de los triarilmetanos está sustituido por D.

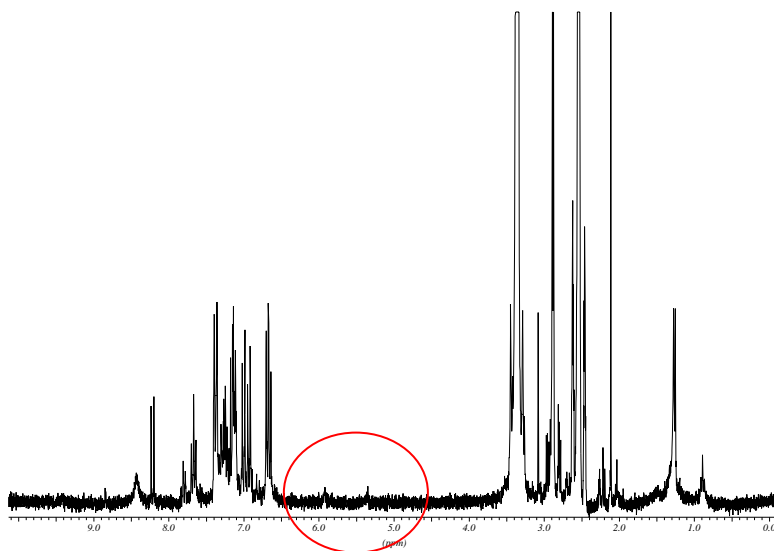


Figura 97: Espectro ^1H -RMN (250 MHz, DMSO) del crudo al hacer reaccionar complejo de Meisenheimer bi-deuterado adsorbido en el interior de zeolita Y con el catión verde de malaquita en solución de MeOH anhidro. Mediante las absorciones en la región de los hidrógenos aromáticos, se puede observar que ha habido reducción del catión. La inexistencia de la absorción, o con una integración demasiado baja, sobre 5.5 ppm (círculo rojo) nos indica que el carbono central de los triarilmetanos está sustituido por D.

Nuevamente, el hecho que el complejo de Meisenheimer reaccionase en el interior de la zeolita, siendo imposible la transferencia de un D^- a través de sus canales, así como el acceso inaccesible del reactivo voluminoso, apuntaba también hacia la posibilidad de tener un mecanismo radicalario. Este mecanismo pasaría por la transferencia de un e^- y de un $H\bullet$.

III 3.3.2.2 Transferencia electrónica del complejo de Meisenheimer en zeolitas

Es difícil visualizar como se puede transferir un electrón a través de una zeolita debido a que poseen un GAP muy elevado (> 4 eV).⁴⁷ A pesar de esto, ejemplos de transferencias electrónicas entre moléculas han sido ampliamente observadas en zeolitas. En este campo, Kochi y colaboradores, demostraron la transferencia electrónica entre un complejo voluminoso de manganeso (*bulky reagent*) y el metilviológeno encapsulado en la zeolita Y.⁴⁸ El hecho que el complejo de manganeso no pudiera difundir a través de los canales de la zeolita y se llevasen a cabo transferencias monoeléctricas sólo cuando el complejo iba acompañado de cationes que no tuviesen impedido el paso hacia el interior de la zeolita por razones de tamaño, hizo postular que en zeolitas eran posibles transferencias electrónicas interfaciales que ocurrían en la periferia de la zeolita. Para llevarse a cabo estas transferencias electrónicas, y por lo tanto la conducción del electrón a través de la estructura de la zeolita, era necesario que el transporte del electrón y catión se dieran simultáneamente (Figura 98).

⁴⁷ Cosa, G.; Galletero, M. S.; Fernandez, L.; Marquez, F.; Garcia, H.; Scaiano, J. C. *New. J. Chem.* (2002), 26(10), 1448-1455.

⁴⁸ Yoon, K. B.; Park, Y. S.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* (1996), 118(50), 12710-12718.

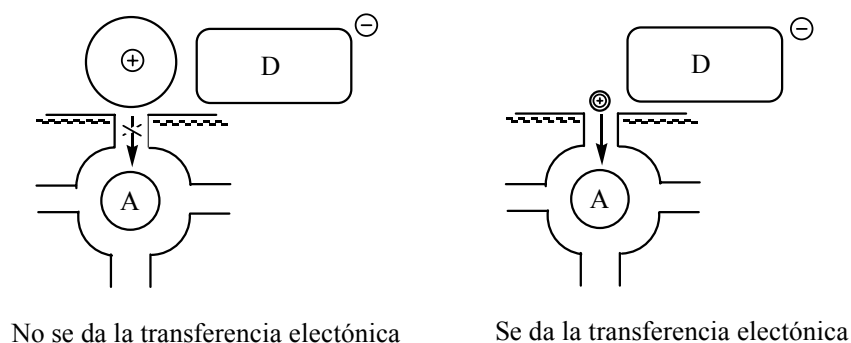


Figura 98: Mecanismo de transferencia electrónica a través de zeolitas donde D es un dador de electrones tipo *bulky reagent* que se encuentra en el exterior de la zeolita y A es un aceptor de electrones que se encuentra incorporado en las supercajas de las zeolitas sin posibilidad de salir hacia el exterior por razones de tamaño. Solo cuando D va acompañado de un catión que puede difundir hacia el interior de la zeolita se da la transferencia electrónica entre éste y A.

La voltamperometría cíclica de huéspedes incorporados en el interior de zeolitas está basada en el mismo fenómeno anteriormente descrito de la transferencia electrónica modulada por los cationes.^{22,23} Así, con esta técnica solo se observan procesos redox, y por lo tanto señales, cuando se usa un electrolito que posee cationes lo suficientemente pequeños como para que puedan ser introducidos por los canales de las zeolitas.

Si recordamos los análisis por voltamperometría de nuestras zeolitas con el Meisenheimer adsorbido comentados anteriormente, se observa el efecto anteriormente descrito esto es, se detecta la señal cuando los cationes son lo suficientemente pequeños como para difundir a través de los canales. Esto nos podría hacer postular que el complejo de Meisenheimer se oxida mediante un mecanismo radicalario donde inicialmente se transfiere un electrón acompañado del catión Na^+ , capaz de difundir por los canales, y a continuación se transfiere un átomo de hidrógeno, ya que es el único mecanismo radicalario que nos queda de los posibles.

Para confirmar esta idea, decidimos realizar una serie de experimentos, basados en los utilizados por Kochi y colaboradores para postular la transferencia electrónica entre el complejo de manganeso y el metilviologeno encapsulado en la zeolita Y.⁴⁸

Inicialmente queríamos demostrar que el complejo de Meisenheimer tenía impedido su acceso hacia el interior de la zeolita cuando iba acompañado de un catión que hiciese que el par iónico Meisenheimer-catión fuese lo suficiente voluminoso o de constante de asociación débil (como es el caso del $^+\text{NBu}_4$ donde concentraciones 1M de éste en DMF, no producen ningún desplazamiento significativo en la λ_{max} del

Meisenheimer (Figura 84 anterior)). Con este propósito, preparamos a partir de hidruros de boro y 2,4-dinitroanilina los complejos de Meisenheimer **52**, **53** y **54** donde los cationes son Na^+ , $^+\text{NMe}_4$ y $^+\text{NBu}_4$ respectivamente. Seguidamente, se preparó una solución de cada uno de ellos en CH_3CN anhidro donde se adicionó zeolita NaY activada. Una vez finalizado el proceso de adsorción y realizada la limpieza del sólido mediante una extracción sólido-líquido con CH_3CN anhidro en un shoxlet, se observó por espectroscopía UV-Vis, una vez expuestos los sólidos al ambiente, que el único caso donde el complejo de Meisenheimer sobrevivía era cuando tenía Na^+ como catión. El hecho de que en los otros dos casos el complejo no sobreviviera nos daba a entender que estos tenían impedida su difusión a través de los canales de la zeolita y por lo tanto eran únicamente incorporados en la superficie externa del sólido, induciendo el mismo efecto que para sílices amorfas.

Una vez conocimos que únicamente el complejo **53** tenía permitido su paso hacia el interior de los micoporos de la zeolita, decidimos realizar los experimentos tipo Kochi. Estos experimentos se basaban en la reducción del verde de malaquita localizado en las supercajas de la partícula de zeolita Y mediante los complejos **52**, **53** y **54**. Para la realización de estos experimentos, inicialmente se preparó la zeolita Y con catión verde de malaquita localizado en su interior mediante la síntesis descrita por García y colaboradores.²⁶ Debido al tamaño de la molécula, ésta solo se encuentra situada en las supercajas de la zeolita conectadas con el exterior a través de canales exentos de moléculas orgánicas. Una vez obtenida esta zeolita (Figura 99), se hizo reaccionar por separado con una solución del complejo **52**, **53** y **54** en CH_3CN anhidro. Los resultados que obtuvimos fueron: la reducción parcial cuando utilizamos el complejo **54** (Figura 100), posiblemente de los cationes de verde de malaquita que se encuentran situados en la superficie externa, y la reducción total en el caso de utilizar los complejos **52** y **53** (Figura 101 y 102).

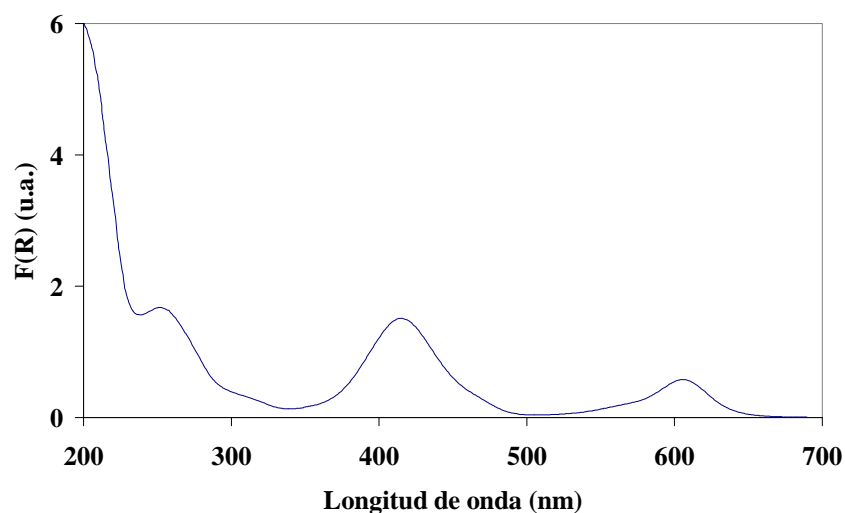


Figura 99: Espectro de UV-Vis registrado por el modo de reflectancia difusa (espectro trazado utilizando una función de Kubelka-Munk de la reflectancia $F(R)$) del verde de malaquita incorporado en zeolita HY que por intercambio iónico con Na_2CO_3 pasa a ser NaY.

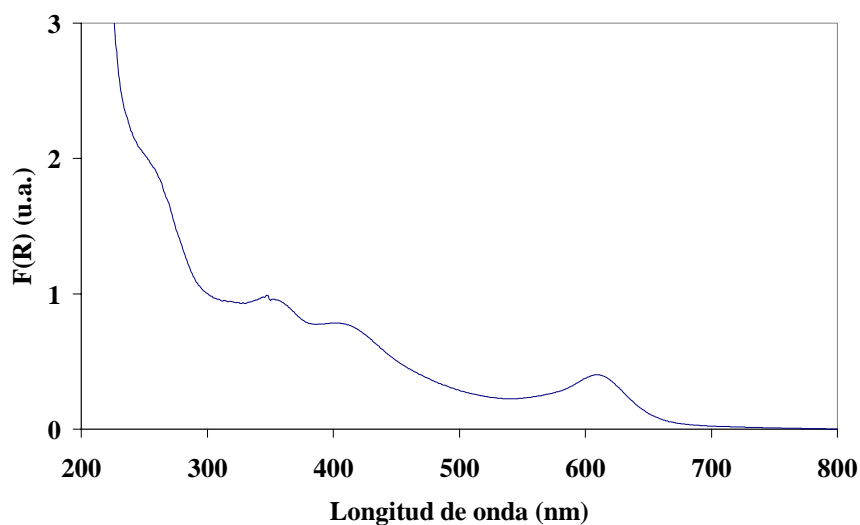


Figura 100: Espectro de UV-Vis registrado por el modo de reflectancia difusa (espectro trazado utilizando una función de Kubelka-Munk de la reflectancia $F(R)$) del verde de malaquita incorporado en zeolita NaY después de hacerlo reaccionar con una solución de complejo de Meisenheimer, con ${}^+\text{NBu}_4$ como contra ión, en CH_3CN anhidro.

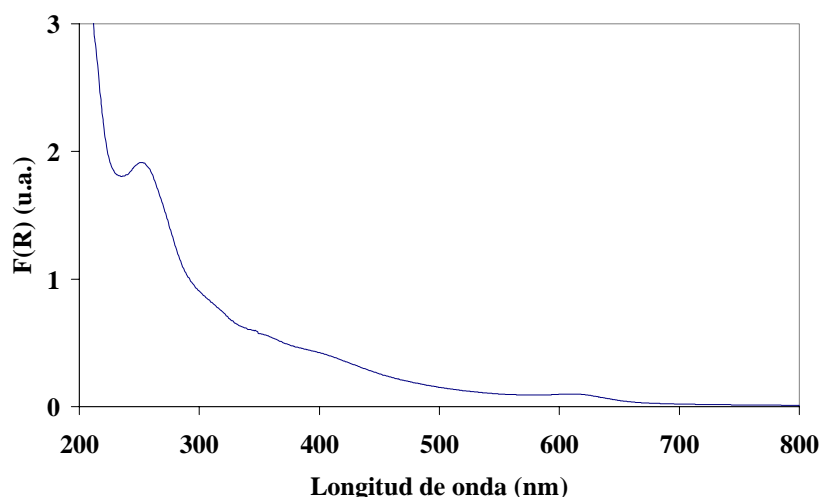


Figura 101: Espectro de UV-Vis registrado por el modo de reflectancia difusa (espectro trazado utilizando una función de Kubelka-Munk de la reflectancia $F(R)$) del verde de malaquita incorporado en zeolita NaY después de hacerlo reaccionar con una solución de complejo de Meisenheimer, con ${}^+\text{NMe}_4$ como contra ión, en CH_3CN anhidro.

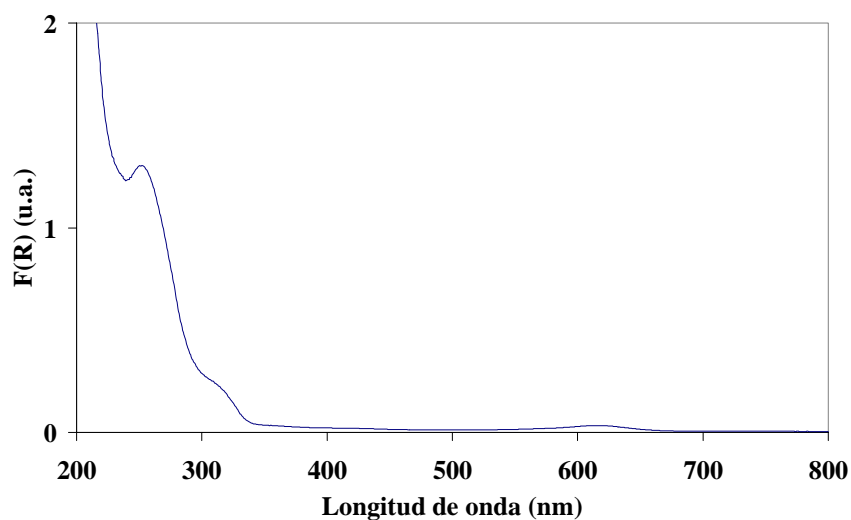
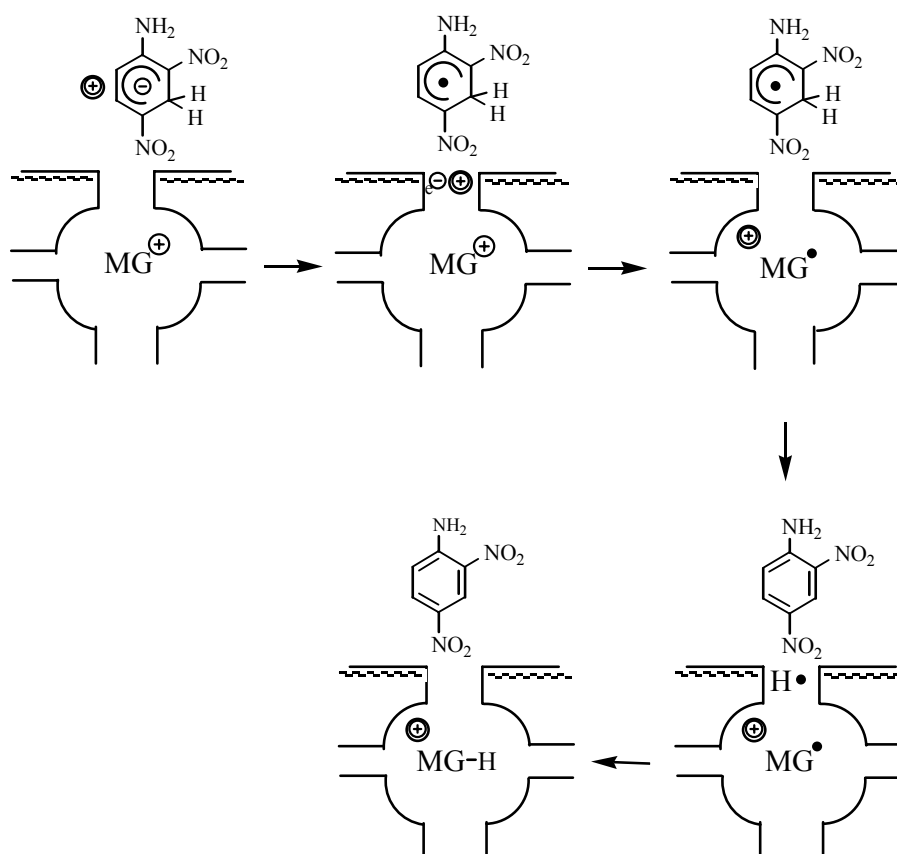


Figura 102: Espectro de UV-Vis registrado por el modo de reflectancia difusa (espectro trazado utilizando una función de Kubelka-Munk de la reflectancia $F(R)$) del verde de malaquita incorporado en zeolita NaY después de hacerlo reaccionar con una solución de complejo de Meisenheimer, con Na^+ como contra ión, en CH_3CN anhidro.

El experimento realizado con el complejo **52** no nos daba información útil como para descartar un mecanismo concertado o radicalario ya que, tal y como se ha

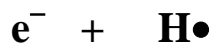
comprobado previamente, el complejo puede difundir hacia el interior de la zeolita y podría ser en el interior de la partícula donde reaccionase con el catión verde de malaquita. Esto no sucede en el caso del complejo **53**, que tal y como hemos comprobado previamente tiene impedida su difusión hacia el interior de la zeolita y en cambio reduce al catión verde de malaquita que se encuentra situado en el interior de este sólido. Esto nos confirmaba que se estaba dando una reducción a través de un proceso de transferencia electrónica como el descrito por Kochi (Esquema 48) ya que el catión $^+\text{NMe}_4$, según lo descrito en la bibliografía y lo observado en voltamperometría cíclica, no tiene impedido el paso para acompañar al electrón hacia el interior del sólido y así llevar a cabo la reducción del catión situado en su interior. En el caso del experimento del complejo **54**, que tiene impedido tanto el par iónico Meisenheimer-catión como el catión su entrada en las cavidades de la zeolita, el resultado obtenido era el esperado y además confirmaba el proceso de transferencia electrónica anteriormente descrito.



Esquema 48

Finalmente, a partir de todas las evidencias que han sido comentadas a lo largo

de este apartado, se puede concluir que la transferencia de hidruro entre nuestro complejo de Meisenheimer y los aceptores de hidruro es:

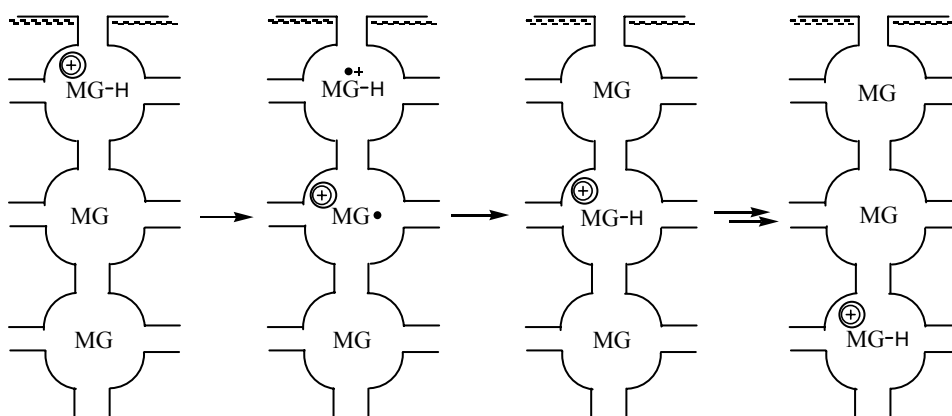


y por lo tanto se ha conseguido el objetivo de elucidar el mecanismo de oxidación de nuestro complejo de Meisenheimer cuando es oxidado por agentes oxidantes aceptores de hidruro. Este mecanismo corresponde al descrito mediante técnicas electroquímicas en complejos- σ^H por Terrier y colaboradores.^{¡Error! Marcador no definido.} Además, para elucidar el mecanismo hemos utilizado una estrategia diferente, novedosa y mediante una instrumentación más económicamente accesible.

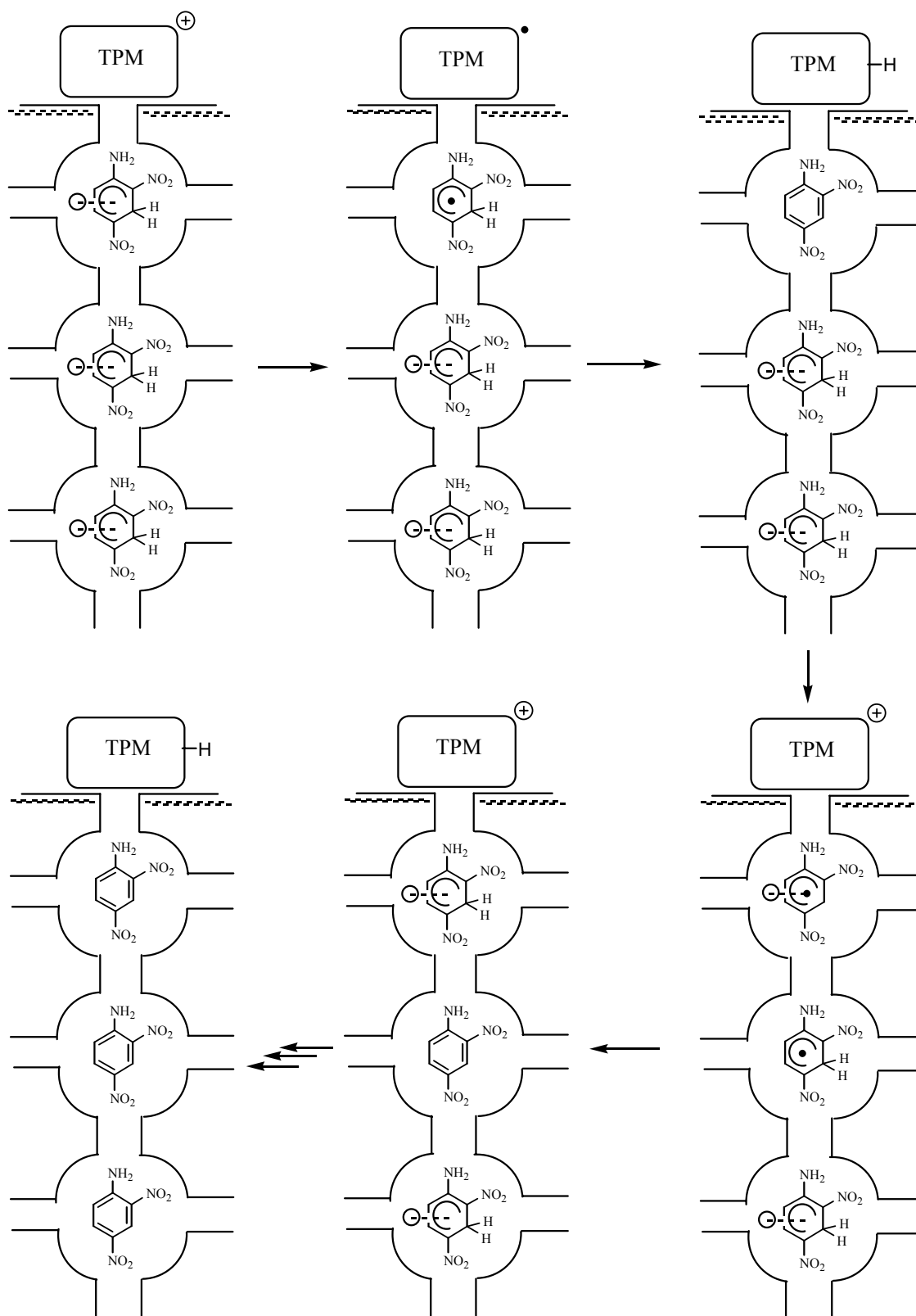
III 3.3.2.3 Mecanismo de electro-conducción en zeolitas

La sorprendente eficiencia del complejos **53** para reducir el catión verde de malaquita situado en las supercajas internas de la zeolita Y, nos hace pensar que para conseguirlo se ha de llevar a cabo un mecanismo de electro-conducción muy parecido o igual al descrito por Kochi y colaboradores para los metilviológenos encapsulados en zeolita Y cuando son reducidos por la sal voluminosa de manganeso.⁴⁸

En nuestro caso, este mecanismo de reducción del catión verde de malaquita podría transcurrir por una primera transferencia electrónica interfacial desde el complejo **53** en solución hacia los cationes de verde de malaquita situados en las supercajas más periféricas. Seguidamente se transferiría un átomo de hidrógeno entre estas dos especies radicalarias previamente formadas. De esta manera, se consigue formar 2,4-dinitroanilina en solución y verde de malaquita en su forma leuco en el interior de la zeolita. Esto solo es para los cationes situados en las supercajas más periféricas pero para que se lleve a cabo la reducción de todos o casi todos los aceptores de hidruro intercalados se requiere de un mecanismo de electro-conducción en el interior de las zeolitas como el que se presenta en el Esquema 49. Para que esto suceda es necesaria la presencia de un catión con un tamaño adecuado que permita este proceso, es decir que no tenga impedimento estérico para difundir a través de los canales y supercajas ocupadas por el catión verde de malaquita.

**Esquema 49**

Teniendo en cuenta el mecanismo anteriormente descrito, en el caso de tener el complejo de Meisenheimer en el interior de la zeolita y fuera el aceptor de hidruro tipo *bulky reagent*, el mecanismo de transferencia de hidruro no debe de ser muy diferente al que se ha descrito anteriormente. En este caso se podría explicar mediante una primera transferencia electrónica seguida de una transferencia de átomo de hidrógeno entre los complejos de Meisenheimer más periféricos y los cationes triarilmetano situados en el exterior en solución. Posteriormente, para que se consiga la oxidación de todos los complejos de Meisenheimer entraría en juego también un mecanismo de electroconducción entre todos los complejos situados en el interior de la zeolita (Esquema 50). Así se conseguiría el transporte del hidruro desde los complejos en posiciones más internas de la zeolita hasta los *bulky reagent* situados en el exterior.



Esquema 50

III 3.4 INCORPORACIÓN DEL COMPLEJO DE MEISENHEIMER EN HIDROTALCITAS

Una vez incorporado el complejo de Meisenheimer en aluminosilicatos cristalinos intercambiadores catiónicos como son las zeolitas, quisimos ver si también podríamos conseguir su incorporación en intercambiadores aniónicos. En principio era de esperar una incorporación más asequible de un anión en este último tipo de sólidos, ya que ahora no han de superar ninguna barrera electrostática de repulsión como sucede en el caso de las zeolitas. Esto se debe a que la estructura de estos sólidos, conocidos como hidrotalcitas, esta formada por láminas de óxidos metálicos mixtos que le otorgan al sólido una alta densidad de cargas positivas que son neutralizadas por aniones intercambiables,^{43,44} es decir lo contrario que sucedía con las zeolitas.

Para la realización de este estudio se utilizaron dos tipos de óxidos metálicos mixtos laminares, por un lado la hidrotalcita de NO_3^- y el Alkamizer o hidrotalcita de CO_3^{2-} . La hidrotalcita de NO_3^- utilizada en el presente trabajo, tiene sus láminas compuestas por una mezcla 1:1 de óxido de Al^{3+} y Mg^{2+} con un exceso de carga positiva procedente de los Al^{3+} que está compensado por iones NO_3^- intercambiables. En el caso del Alkamizer, la única diferencia estructural con la hidrotalcita anteriormente comentada es que en lugar de tener iones NO_3^- tiene CO_3^{2-} que le proporciona una mayor estabilidad. En este sólido las láminas de óxido metálico están superpuestas unas con otras formando así un espacio interlaminar de unos 17.6 Å donde se encuentran los aniones (Figura 103).

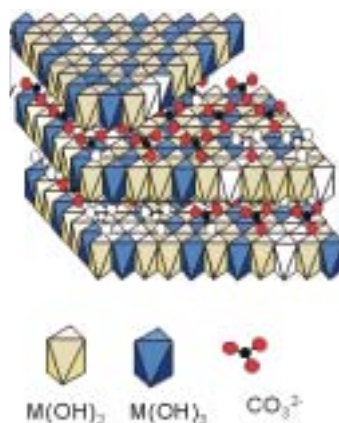


Figura 103: Estructura de la hidrotalcita con CO_3^{2-} utilizada en el presente trabajo.

III 3.4.1 Incorporación del complejo de Meisenheimer en Hidrotalcita de NO_3^{2-} y Alkamizer

Aprovechando la capacidad intercambiadora de aniones de estos sólidos, inicialmente se intentó la incorporación del complejo de Meisenheimer **52** mediante un proceso de intercambio iónico. Para esto se adicionó las hidrotalcitas a una solución del complejo- σ^{H} en CH_3CN anhidro y se dejó agitar la dispersión protegida de la luz durante un periodo de tiempo. Una vez finalizado este periodo, se filtra el sólido y se somete a continuas extracciones sólido-líquido con CH_3CN anhidro en un Soxhlet. Finalmente, tal y como nos muestran los espectros UV-Vis de reflectancia difusa de los sólidos una vez expuestos al ambiente, se obtienen el complejo de Meisenheimer incorporado en ellos (Figuras 104 y 105).

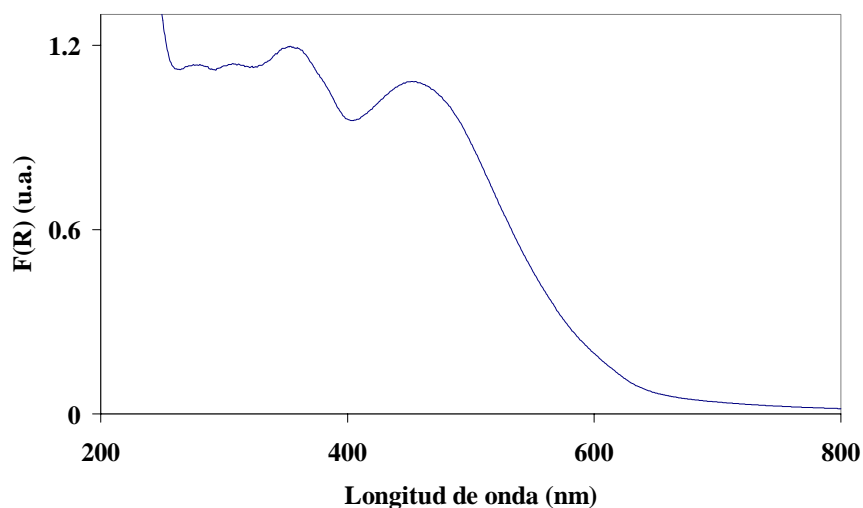


Figura 104: Espectro de UV-Vis registrado por el modo de reflectancia difusa (espectro trazado utilizando una función de Kubelka-Munk de la reflectancia $F(R)$) del complejo de Meisenheimer asociado a hidrotalcita de NO_3^- .

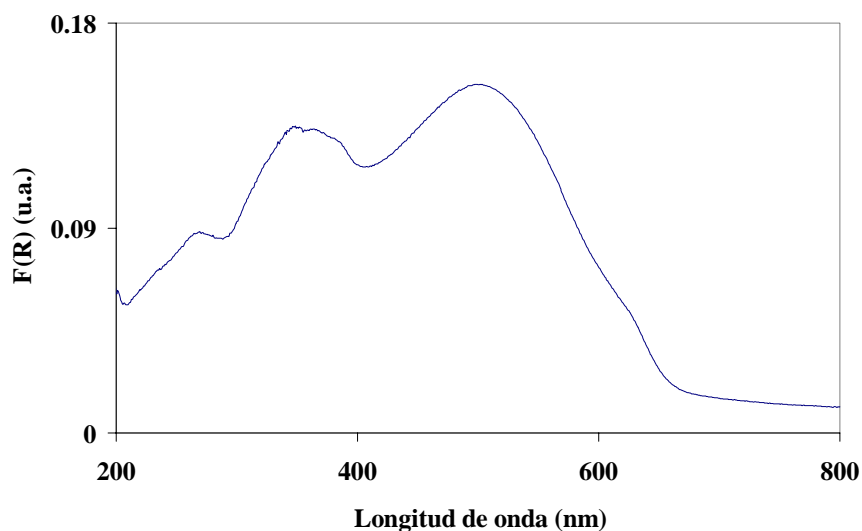


Figura 105: Espectro de UV-Vis registrado por el modo de reflectancia difusa (espectro trazado utilizando una función de Kubelka-Munk de la reflectancia $F(R)$) del complejo de Meisenheimer asociado a Alkamizer.

Al igual que cuando se utilizó zeolitas como soporte, intentamos preparar *in situ* el complejo de Meisenheimer en el interior de estos óxidos metálicos laminares mediante una síntesis por pasos. Para esto, inicialmente adsorbimos 2,4-dinitroanilina en los sólidos mediante la adición de éstos a una solución de 2,4-dinitroanilina en CH_3CN . Una vez confirmada mediante espectroscopía UV-Vis la incorporación de éste nitroaromático en hidrotalcitas, y después someter los sólidos a continuas extracciones con CH_3CN en un shoxlet, se hicieron reaccionar éstos sólidos con un exceso de NaBH_4 en CH_3CN anhidro. Una vez finalizada la reacción y después de exponer los sólidos al ambiente, se pudo detectar la formación total del complejo de Meisenheimer en el caso de la hidrotalcita de NO_3^- (Figura 106) y parcial con Alkamizer (Figura 107). Muy probablemente, esta formación parcial en el último caso se deba a que tenga una gran proporción de moléculas de 2,4-dinitroanilina que hayan quedado en la superficie más externa del sólido. Así, una vez que éstas moléculas hayan reaccionado con el hidruro para formar el complejo de Meisenheimer y después de estar el sólido expuesto al ambiente, estos complejos se hayan oxidado para formar la 2,4-dinitroanilina.

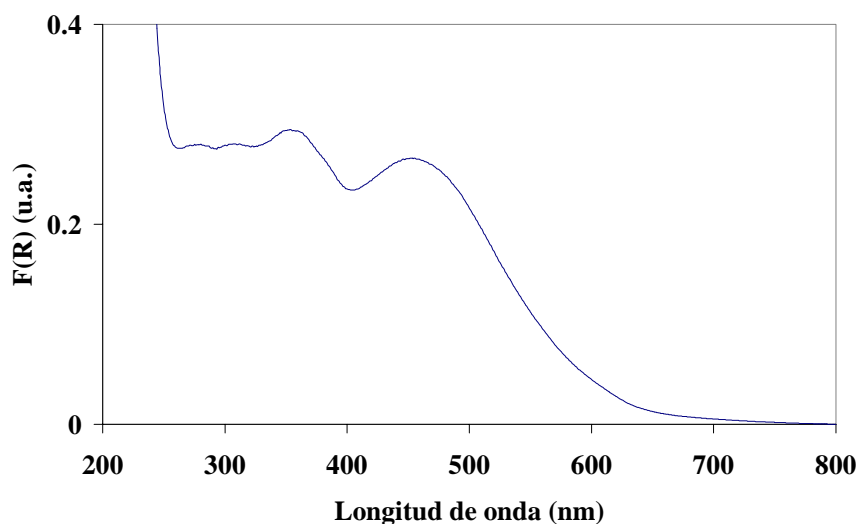


Figura 106: Espectro de UV-Vis registrado por el modo de reflectancia difusa (espectro trazado utilizando una función de Kubelka-Munk de la reflectancia $F(R)$) del complejo de Meisenheimer asociado a hidrotalcita de NO_3^- preparado *in situ*.

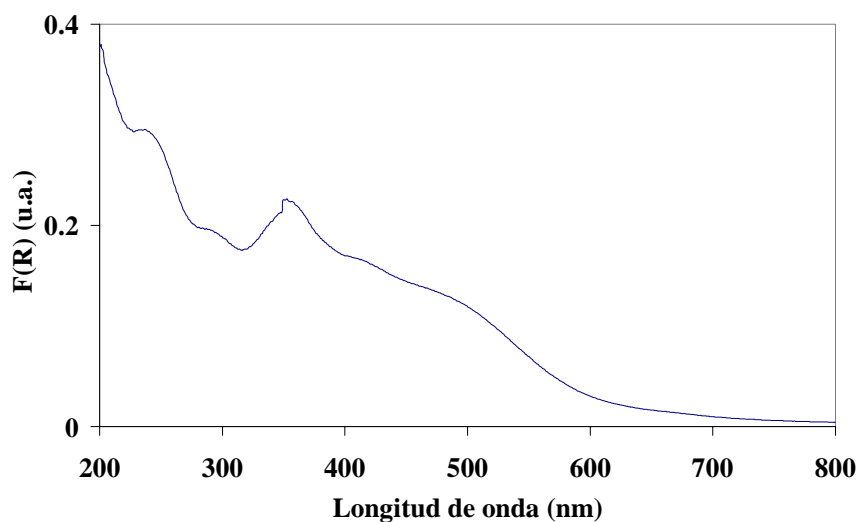


Figura 107: Espectro de UV-Vis registrado por el modo de reflectancia difusa (espectro trazado utilizando una función de Kubelka-Munk de la reflectancia $F(R)$) del complejo de Meisenheimer asociado a Alkamizer preparado *in situ*.

III 3.4.2 Estudio espectroscópico de la incorporación del complejo de Meisenheimer en Hidrotalcita de NO_3^{2-} y Alkamizer

En este tipo de sólidos, al igual que sucedía en zeolitas, el complejo de Meisenheimer también presenta un desplazamiento solvatocrómico importante de unos 100 nm. Concretamente para el caso donde el complejo de Meisenheimer se encuentra adsorbido en hidrotalcita NO_3^- la λ_{max} es 453 nm (Figura 104) y para el caso del Alkamizer es 498 nm (Figura 105). Tal y como se ha comentado en el apartado dedicado a las zeolitas, este desplazamiento se debe a una gran asociación del complejo aniónico con los cationes para formar pares iónicos. Ahora, al trabajar con óxidos metálicos laminares, probablemente este desplazamiento se deba a la asociación entre los complejos aniónicos y las láminas o paredes con alta densidad de cargas positivas de estos sólidos. Además, se ha de sumar el corrimiento provocado por medio tan polar causado por la presencia de cargas de los sólidos. Es decir, sería un efecto parecido al de presión interna divulgado por Kochi para complejos de transferencia de carga en el interior de zeolitas,^{18,19,20} pero en este caso entre los aniones y las paredes del óxido metálico.

III 3.4.3 Reactividad del complejo de Meisenheimer incorporado en Hidrotalcita de NO_3^{2-} y Alkamizer

Una vez confirmada la incorporación del complejo de Meisenheimer en hidrotalcita de NO_3^- y Alkamizer, comprobamos su estabilidad frente a los agentes de oxidación atmosféricos como el oxígeno. Para realizar esta prueba, dejamos ambos sólidos con atmósfera ambiental durante el periodo de un mes. Una vez transcurrido este tiempo, el color característico del Meisenheimer había desaparecido y después de un análisis por espectroscopía UV-Vis de los sólidos, se confirmó la formación de 2,4-dinitroanilina en éstos. En el caso de introducir los sólidos en una solución saturada de O_2 en CH_3CN anhidro durante 15 horas, la oxidación del complejo de Meisenheimer a 2,4-dinitroanilina se realiza por completo cuando el soporte era hidrotalcita de NO_3^- y en gran parte cuando era Alkamizer. Esta poca estabilización del complejo de Meisenheimer cuando se encuentra incorporado en este tipo de materiales, se debe al poco aislamiento que encuentran los complejos cuando se encuentran incorporados entre las láminas de estos sólidos debido a la gran distancia interlamina por un lado

(17.6 Å) y por otro lado a la falta de una estructura cerrada compacta, como sucede en el caso de zeolitas, donde únicamente los complejos se encuentran comunicados con el exterior a través de canales.

Otra comprobación de la poca estabilidad que presentan los complejos de Meisenheimer adsorbidos en hidrotalcitas, fue la observación de una única onda de oxidación irreversible con absorción a 0.35 V cuando se aplica la técnica de voltamperometría de onda cuadrada a nuestro sólido con complejo (Figura 108). Este comportamiento es similar a cuando se aplica esta técnica al complejo en solución, ya que una vez formado el radical del complejo, éste rápidamente descompone para formar 2,4-dinitroanilina. Esto no sucedía en el caso de que el soporte fuese zeolita, ya que se observaba una segunda señal de oxidación e incluso una onda reversible (para el caso de la zeolita LiY) como consecuencia de la estabilización de estas especies cuando se encuentran localizadas y aisladas en el interior de sus cavidades.

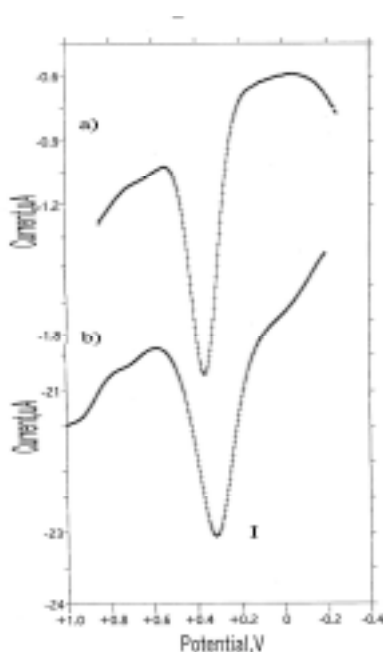


Figura 108: voltamperometría de onda cuadrada de a) una solución 1 mM de complejo de Meisenheimer y 0.1 M de Et_4NClO_4 en CH_3CN anhidro b) un electrodo modificado con Meisenheimer asociado a hidrotalcita sumergido en una solución 0.1 M de Et_4NClO_4 en CH_3CN anhidro. El voltagrama se realizó con incremento del potencial de 4 mV por paso, una amplitud de onda cuadrada de 25 mV y frecuencia de 15 Hz.

Para comprobar que la reactividad del Meisenheimer incorporado en hidrotalcita

era similar a la que tenía en solución y zeolita, se hizo reaccionar el complejo adsorbido en hidrotalcita de NO_3^- con una solución anhidra de *p*-benzoquinona. Una vez finalizada la reacción, se detectó la presencia de *p*-hidroquinona en solución mediante HPLC y de 2,4-dinitroanilina en el sólido mediante espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa. Del mismo modo, se hizo reaccionar una solución anhidra de catión trifenilmetano con el sólido con complejo y el resultado fue la reducción del catión en solución (confirmado por CG-MS y ^1H -RMN), y la obtención de 2,4-dinitroanilina en el sólido.

Una vez demostrada la poca estabilización del complejo frente a agentes atmosféricos en estos óxidos laminares, y teniendo en cuenta las pocas posibilidades para el uso de estos sólidos en la elucidación de mecanismos de transferencia de hidruro, debido básicamente a la libre difusión de los hidruros través de los espacios interlaminares, decidimos no realizar más estudios con este tipo de materiales.

III 4 COMPLEJOS DE MEISENHEIMER: Conclusiones

III.4.1 CONCLUSIONES DE LA REACTIVIDAD DEL COMPLEJO DE MEISENHEIMER CON EL O₂ Y LA LUZ

- 1) El complejo de Meisenheimer es estable en solución de DMSO sin la presencia de O₂ y luz en el medio.
- 2) El complejo de Meisenheimer descompone tanto en presencia de luz como de O₂ así como en presencia de ambos. En todos los casos, la descomposición ocurre a base de procesos radicalarios.
- 3) La luz activa procesos de dismutación entre complejos que conllevan a la oxidación de éstos y a su descomposición.
- 4) La oxidación producida por el oxígeno en los complejos- σ^H se realiza mediante procesos de transferencia electrónica que se ven activados cuando el medio es irradiado con luz visible.
- 5) La descomposición de los complejos de Meisenheimer está muy influenciada por la intensidad de la radiación lumínica.

III.4.2 CONCLUSIONES DE LA ADSORCIÓN DEL COMPLEJO DE MEISENHEIMER EN ZEOLITAS

- 1) El complejo de Meisenheimer, a pesar de su carga negativa, puede ser incorporado en el interior de zeolitas. Esta incorporación se puede realizar mediante adsorción directa desde una solución de complejo en el caso de las zeolitas X e Y (alta densidad de cargas negativas y nula población de silanoles en su red) o mediante una estrategia *ship-in-a-bottle* en el caso de la NaBeta (baja población de cargas negativas y presencia de silanoles en su red) debido a la reactividad del complejo con los silanoles de la estructura.
- 2) El intermedio de Meisenheimer, puede ser estabilizado en el interior de faujasitas por periodos superiores a tres meses bajo condiciones ambientales. Esta estabilización del complejo probablemente es debida al aislamiento del exterior al estar incorporado en los microporos de las zeolitas.
- 3) El complejo de Meisenheimer forma pares iónicos cuando se encuentra con altas concentraciones de sales de metales alcalinos (Li⁺, Na⁺) en DMF. Esta formación de pares iónicos constituye la explicación de que se pueda realizar la incorporación de estos complejos de Meisenheimer en el interior de

aluminosilicatos con alta densidad de carga negativa en su estructura. A su vez, estos pares iónicos hacen que el complejo de Meisenheimer sea menos reactivo frente al O₂ en solución.

- 4) La 2,4-dinitroanilina forma agregados cuando se encuentra en disolución. Esto hace que se tenga que trabajar en altas diluciones de ésta para que pueda ser adsorbida en los canales de las zeolitas. Una vez introducida la 2,4-dinitroanilina, solo se pudo obtener el correspondiente complejo de Meisenheimer, mediante reacción con una solución de NaBH₄, en el caso de la zeolita NaBeta ya que en el caso de las zeolitas X e Y, al tener una alta densidad de cargas negativas en su red, el paso del hidruro hacia el interior de las cavidades resultaba prohibido.

III.4.3 CONCLUSIONES DEL MECANISMO DE DESCOMPOSICIÓN DEL COMPLEJO DE MEISENHEIMER POR PARTE DE OXIDANTES EXTERNOS

- 1) Se ha preparado por primera vez el complejo de Meisenheimer que surge del ataque de deuteruro a la 2,4-dinitroanilina. Se ha conseguido el complejo di-deuterado en el carbono de la posición 3 del anillo.
- 2) El comportamiento del complejo de Meisenheimer frente a aceptores de hidruro en solución es similar al observado en el interior de zeolitas tanto cuando se trata del complejo di-deuterado como del complejo sin deutarar.
- 3) Teniendo en cuenta las características fisicoquímicas de las zeolitas así como, la reactividad del complejo de Meisenheimer frente a aceptores de hidruro tipo triarilmetano (*bulky reagents*) en disolventes próticos y el comportamiento electroquímico de nuestro complejo, proponemos como hipótesis, que esta de acuerdo con los resultados obtenidos, el mecanismo radicalario de transferencia de hidruro (oxidación del complejo-σ^H): e⁻ + H•.

III.4.4 CONCLUSIONES DE LA INCORPORACIÓN DEL COMPLEJO DE MEISENHEIMER EN HIDROTALCITAS

- 1) El complejo de Meisenheimer se ha podido incorporar en las hidrotalcitas de NO₃⁻ y CO₃²⁻ tanto por métodos de adsorción, a partir de una solución de complejo, como por una síntesis tipo *ship-in-a-bottle*.

- 2) Debido a la incorporación en este tipo de sólidos, el complejo de Meisenheimer se ha estabilizado frente al ataque de agentes atmosféricos. Esta estabilización es menor a la observada en las zeolitas. Esto se debe a un menor aislamiento del ambiente producido en nuestro compuesto cuando se encuentra incorporado en hidrotalcitas.

III 5 COMPLEJOS DE MEISENHEIMER: Parte experimental

III 5.1 UTENSILIOS DE LABORATORIO E INSTRUMENTACIÓN UTILIZADA

A continuación se describen las características de los utensilios y de los equipos instrumentales que han sido utilizados para la realización de este trabajo experimental:

- **Análisis Elementales (AE):** se han realizado en el servicio de Análisis del Instituto de Tecnología Química (ITQ) de Valencia en un analizador de la firma PERKIN ELMER.
- **Calefactores-agitadores:** de la firma SELECTA y HEIDOLPH..
- **Cromatografía de gases(CG):** cromatógrafo de la firma HEWLETT-PACKARD modelo 5890A acoplado a un integrador HP-3390A, provisto de una columna capilar HP Ultra1 (crosslinked de dimetilsilicona) 12 m * 0.2 mm * 0.3 μm . El programa utilizado ha sido $T_{\text{injetor}}=240^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{detector}}=210^{\circ}\text{C}$, $T_1 =100^{\circ}\text{C}$, gradiente $=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $T_{\text{final}}=240^{\circ}\text{C}$.
- **Cromatografía de gases acoplado a un detector de masas (CG-MS):** se han utilizado varios cromatógrafos acoplados a detectores de masas de impacto electrónico: i) de la firma AGILENT modelo 6890 Series II con detector a 70 eV, ii) de la firma AGILENT con un cromatógrafo de gases modelo 6890N (con una columna HP5MS con un recubrimiento al 5% de fenilmetilsiloxano de 30 m de longitud, 25 mm de diámetro y 0.25 μm de tamaño de poro) y un detector de masas modelo 5973N.
- **Cromatografía líquida de alta presión (HPLC):** cromatógrafo de la firma AGILENT con una bomba cuaternaria G1311A, un detector de UV-Vis G1314A y una columna WATERS *spherisorb* ODS-2.
- **Cromatografía líquida de alta presión acoplada a un detector de masas (HPLC-MS):** cromatógrafo de la firma AGILENT con una bomba cuaternaria G1311A, una columna WATERS *spherisorb* ODS-2, un detector de UV-Vis G1314A y un detector de masas por *electrospray* G1946C.
- **Espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis):** se han utilizado varios espectrofotómetros de diodo array: i) de la firma HEWLETT-PACKARD modelo 8453, ii) de la firma HEWLETT-PACKARD modelo 8452A, iii) de la firma JASCO modelo V530.
- **Espectroscopía de ultravioleta-visible de reflectancia difusa:** se ha utilizado un espectrofotómetro de la firma CARY modelo 5G adaptado con el sistema de reflectancia difusa y utilizando BaSO_4 como blanco.

- **Espectroscopía de infrarojo:** se han realizado en el servicio de análisis del ITQ de Valencia con un espectrofotómetro de la firma NICOLET modelo 710, utilizando celdas selladas de cuarzo con vacío en su interior (10^{-4} Pa) donde se han pasado desde temperatura ambiente hasta 300 °C.
- **Espectrometría masas:** se ha realizado en el Servicio de Análisis Química de la Universidad autónoma de Barcelona en un espectrómetro de impacto electrónico de la firma BRUKER modelo Esquire 3000.
- **Espectroscopía de resonancia magnética nuclear:** se han realizado: i) en el Servicio de RMN de la Universidad Autónoma de Barcelona en espectrómetros de la firma BRUKER modelo AC250 (250 MHz para ^1H -RMN y 62.5 MHz para ^{13}C -RMN), ii) en el Servicio de RMN del ITQ de Valencia en un espectrofotómetro de la firma BRUKER (300 Mz para ^1H -RMN y 75 MHz para ^{13}C -RMN). La referencia interna utilizada en todos los casos es tetrametilsilano.
- **Ultrasonidos:** de la firma SELECTA y funcionando a una frecuencia de 50 Hz.
- **Difracción de rayos-X de polvo:** difracción de la firma PHILIPS modelo PW1830 con controlador PW1710 y radiación K_{α} del Cu (40 mA y 15 KV).

III 5.2 PREPARACIÓN DE DISOLVENTES

III 5.2.1 Preparación de la disolución de Pirogallol

Se lleva a cabo siguiendo la metodología descrita en la literatura.²⁷⁷ De esta manera, en el interior de un burbujeador de gases, se introducen 200 ml de una disolución acuosa de NaOH al 50% y se somete a una corriente de N_2 durante 60 min. A continuación, se disuelven 70 g de Pirogallol (Aldrich) y se obtiene la disolución atrapadora de O_2 .

Una vez preparada esta disolución, se acopla a la línea de N_2 sin que entre en contacto con la atmósfera.

III 5.2.2 Desoxigenación de DMF

Para conseguir la desoxigenación de la DMF anhidra, se introduce el disolvente en el interior de un balón de fondo redondo tipo schleck, provisto de agitación

magnética y atmósfera de N_2 (pasado éste a través de una disolución de Pirogallol) y se somete a 4 ciclos, consistente cada uno de ellos en los siguientes pasos:

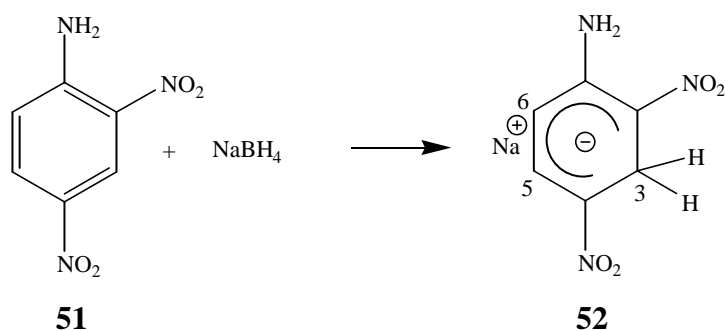
- 1) Congelar el disolvente en un baño de N_2 líquido durante 30 min.
- 2) Someterlo al vacío durante 0.5 min y posteriormente volver a introducir la atmósfera de N_2 (pasado éste a través de una disolución de Pirogallol).
- 3) Repetir el paso 2) tres veces más.
- 4) Llevar el disolvente a T_{amb} para conseguir su descongelación.

III 5.2.3 Anhidrización de DMF, Et_2O y CH_3CN

Todos los disolventes han sido utilizados con un grado de pureza de HPLC. Para su anhidrización se han utilizado tamices moleculares de 4 Å activados a 350 °C durante toda una noche. Posteriormente, el disolvente mezclado con los tamices moleculares, ha sido burbujeado con N_2 durante 12 horas.

III 5.3 FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE MEISENHEIMER

III 5.3.1 Complejo de Meisenheimer con Na^+ como contraión



En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 250 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de N_2 , se disuelven 1.3 g (7.10 mmol) de 2,4-dinitroanilina en 30 ml de CH_3CN anhidro saturado de N_2 .

En otro matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 50 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de N_2 , se prepara una dispersión de 0.2 g (5.80 mmol) de borhidruro de sodio en 30 ml de CH_3CN anhidro saturado de N_2 .

A través de una cánula, se adiciona la primera mezcla sobre la segunda, y se mantiene la mezcla resultante preservada de la luz durante 90 min. A continuación, se adicionan 100 ml de éter dietílico anhidro frío y se introduce la mezcla obtenida en un baño de hielo durante 60 min.

En estas condiciones, se consigue la precipitación de un sólido, que se filtra bajo atmósfera de N₂ y se lava con éter dietílico frío (3 × 20 ml).

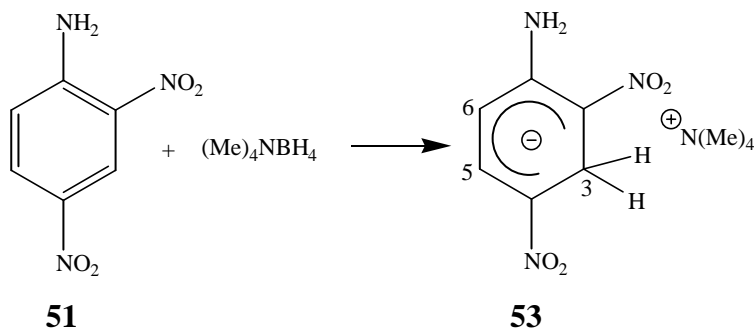
La recristalización del producto obtenido con CH₃CN anhidro / Et₂O anhidro permite aislar 1,2 g (5.70 mmol, 80.0 % rendimiento) de un sólido lila que es identificado como el compuesto **52**.

Valores espectroscópicos de **52**:

¹H-RMN (250 MHz, DMSO-D₆) δ (ppm): 5.08 (d, J = 8.8 Hz, 1H, 1CH Ar 6), 7.48 (d, J = 8.8 Hz, 1H, 1CH Ar 5), 9.75 (banda ancha, 2H, 2CH Ar 3)

UV-Vis (CH₃CN, nm): 346, 580.

III 5.3.2 Complejo de Meisenheimer con ⁺NMe₄ como contraión



En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 250 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de N₂, se disuelven 1.3 g (7.10 mmol) de 2,4-dinitroanilina en 30 ml de CH₃CN anhidro saturado de N₂.

En otro matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 50 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de N₂, se prepara una dispersión de 0.5 g (5.62 mmol) de borhidruro de tetrametilamonio en 30 ml de CH₃CN anhidro saturado de N₂.

A través de una cánula, se adiciona la primera mezcla sobre la segunda, y se mantiene la mezcla resultante preservada de la luz durante 90 min. A continuación, se adicionan 100 ml de éter dietílico anhidro frío y se introduce la mezcla obtenida en un baño de hielo durante 60 min.

En estas condiciones, se consigue la precipitación de un sólido, que se filtra bajo atmósfera de N_2 y se lava con éter dietílico frío (3×20 ml).

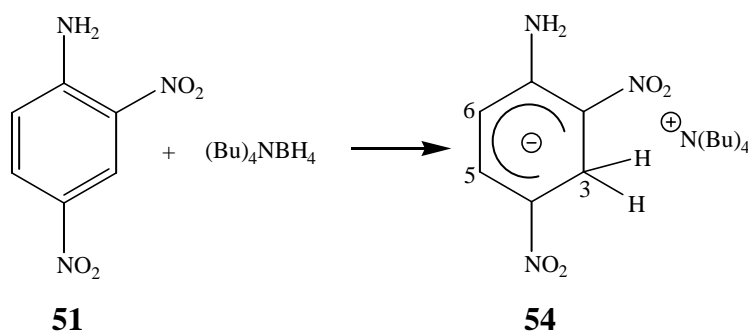
La recristalización del producto obtenido con CH_3CN anhidro / Et_2O anhidro permite aislar 1,4 g (5.32 mmol, 77.8% rendimiento) de un sólido lila que es identificado como el compuesto **53**.

Valores espectroscópicos de **53**:

1H -RMN (250 MHz, $DMSO-D_6$) δ (ppm): 5.08 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, 1CH Ar 6), 7.48 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, 1CH Ar 5), 9.75 (banda ancha, 2H, 2CH Ar 3)

UV-Vis (CH_3CN , nm): 346, 580.

III 5.3.3 Complejo de Meisenheimer con $^+NBu_4$ como contraión



En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 250 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de N_2 , se disuelven 0.7 g (3.83 mmol) de 2,4-dinitroanilina en 30 ml de CH_3CN anhidro saturado de N_2 .

En otro matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 50 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de N_2 , se prepara una dispersión de 0.7 g (2.77 mmol) de borhidruro de tetrabutilamonio en 15 ml de CH_3CN anhidro saturado de N_2 .

A través de una cánula, se adiciona la primera mezcla sobre la segunda, y se mantiene la mezcla resultante preservada de la luz durante 90 min. A continuación, se adicionan 50 ml de éter dietílico anhidro frío y se introduce la mezcla obtenida en un baño de hielo durante 60 min.

En estas condiciones, se consigue la precipitación de un sólido, que se filtra bajo atmósfera de N_2 y se lava con éter dietílico frío (3×20 ml).

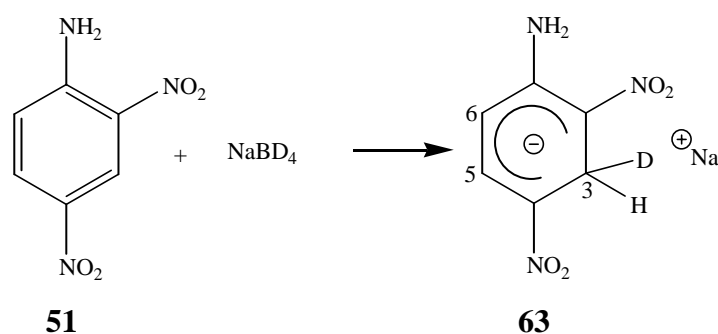
La recristalización del producto obtenido con CH₃CN anhidro / Et₂O anhidro permite aislar 0.9 g (3.42 mmol, 75.0% rendimiento) de un sólido lila que es identificado como el compuesto **54**.

Valores espectroscópicos de **54**:

¹H-RMN (250 MHz, DMSO-D₆) δ (ppm): 5.08 (d, J = 8.78 Hz, 1H, 1CH Ar 6), 7.48 (d, J = 8.8 Hz, 1H, 1CH Ar 5), 9.75 (banda ancha, 2H, 2CH Ar 3)

UV-Vis (CH₃CN, nm): 346, 580.

III 5.3.4 Complejo de Meisenheimer mono-deuterado



En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 100 ml de capacidad y provisto de agitación magnética y atmósfera de N₂, se disuelven 0.5 g (2.79 mmol) de 2,4-dinitroanilina en 10 ml de CH₃CN anhidro saturado de N₂.

En otro matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 50 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de N₂, se prepara una dispersión de 82.0 mg (1.98 mmol) de borhidruro de sodio deuterado en 20 ml de CH₃CN anhidro saturado de N₂.

A través de una cánula, se adiciona la primera mezcla sobre la segunda, y se mantiene la mezcla resultante preservada de la luz durante 120 min. A continuación, se adicionan 50 ml de éter dietílico anhidro frío y se introduce la mezcla obtenida en un baño de hielo durante 60 min.

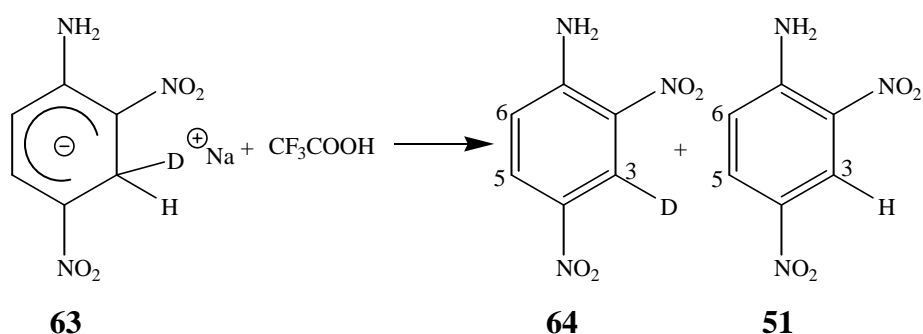
En estas condiciones, se consigue la precipitación de un sólido, que se filtra bajo atmósfera de N₂ y se lava con éter dietílico frío (3 × 20 ml).

La recristalización del producto obtenido con CH₃CN anhidro / Et₂O anhidro permite aislar 0.4 g (2.02 mmol, 72.4 % rendimiento) de un sólido lila que es identificado como el compuesto **63**.

Valores espectroscópicos de **63**:

$^1\text{H-RMN}$ (250 MHz, DMSO- D_6) δ (ppm): 5.08 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, 1CH Ar 6), 7.48 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, 1CH Ar 5), 9.75 (banda ancha, 2H, 2CH Ar 3).

III 5.3.5 Formación de la 3D-2,4-dinitroanilina

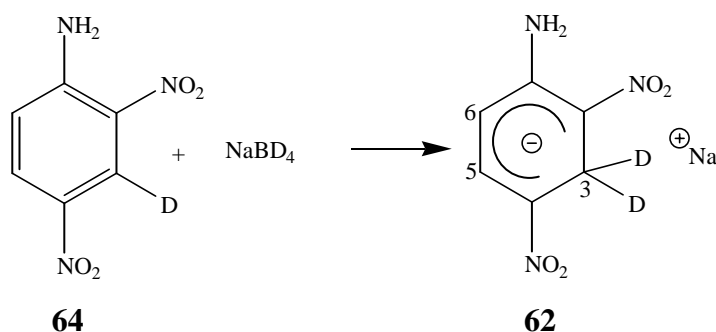


En un matraz de fondo redondo con 250 ml de capacidad y provisto de agitación magnética, se disuelven 0.3 g (1.41 mmol) del compuesto deuterado **63** en 100 ml de MeOH. Se adiciona lentamente 1 ml de CF_3COOH (13.46 mmol) y se deja reaccionar durante 30 min. A continuación, se evapora el disolvente a presión reducida y se obtiene un crudo de aspecto marrón, que se purifica a través de una columna de gel de sílice tipo flash, utilizando como eluyente una mezcla de hexano / AcOEt 4:1. De esta manera se obtiene un sólido marrón que se identifica como una mezcla 70:30 (relación calculada a partir del espectro de $^1\text{H-RMN}$) de los compuestos **64** y **51**, respectivamente.

Valores espectroscópicos de la mezcla de **64** y **51**:

$^1\text{H-RMN}$ (250 MHz, Acetona- D_6) δ (ppm): 7.28 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H, 1CH Ar 6), 8.01 (banda ancha, NH_2), 8.24 (dd, $J = 9.4 / 2.5$ Hz, 1H, 1CH Ar 5), 8.97 (d, $J = 2.5$ Hz, 0.3H, 1CH Ar 3).

III 5.3.6 Complejo de Meisenheimer bi-deuterado



En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 100 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de N₂, se disuelven 110.0 mg (0.60 mmol) de 2,4-dinitroanilina monodeuterada en 5 ml de CH₃CN anhidro saturado de N₂.

En otro matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 50 ml de capacidad y provisto de agitación magnética y atmósfera de N₂, se disuelven 23.0 g (0.55 mmol) de borhidruro de sodio deuterado en 7 ml de CH₃CN anhidro saturado de N₂.

A través de una cánula, se adiciona la primera mezcla sobre la segunda, y se mantiene la mezcla resultante preservada de la luz durante 120 min. A continuación, se adicionan 40 ml de éter dietílico anhidro frío y se introduce la mezcla obtenida en un baño de hielo durante 60 min.

En estas condiciones, se consigue la precipitación de un sólido, que se filtra bajo atmósfera de N₂ y se lava con éter dietílico frío (3 × 20 ml).

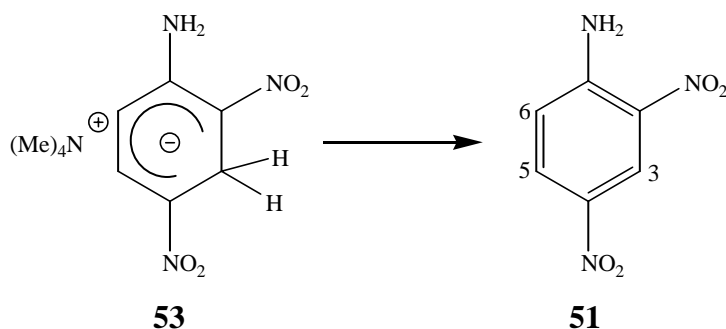
La recristalización del producto obtenido con CH₃CN anhidro / Et₂O anhidro permite aislar 95.0 mg (mmol, 74.1 % rendimiento) de un sólido lila que es identificado como el compuesto **62** que debe tener una proporción de 70:30 de producto bi-deuterado y mono-deuterado respectivamente, ya que es la relación que existe de producto deuterado en la 2,4-dinitroanilina utilizada. Además la señal de los hidrógenos en la posición 3 ha disminuido significativamente.

Valores espectroscópicos de **62**:

¹H-RMN (250 MHz, DMSO-D₆) δ (ppm): 5.08 (d, J = 8.8 Hz, 1H, 1CH Ar 6), 7.48 (d, J = 8.8 Hz, 1H, 1CH Ar 5), 9.75 (banda ancha, 1H, 2CH Ar 3).

III 5.4 REACTIVIDAD DEL COMPLEJO DE MEISENHEIMER CON LUZ Y O₂.

Todas las reacciones que evolucionaron, conllevaron a la formación de la 2,4-dinitroanilina:



Valores espectroscópicos de **51**:

¹H-RMN (250 MHz, DMSO-D₆) δ (ppm): 7.15 (d, J = 9.4 Hz, 1H, 1CH Ar 6), 8.20 (dd, J = 9.4 / 2.2 Hz, 1H, 1CH Ar 5), 8.42 (banda ancha, 2H, NH₂), 8.83 (d, J = 2.2 Hz, 1H, 1CH Ar 3).

CG (T₀ = 100 °C, t₀ = 1 min., ΔT = 15 °C/min., T_{final} = 240 °C, t_{final} = 10 min.): t_R = 10.71 min.

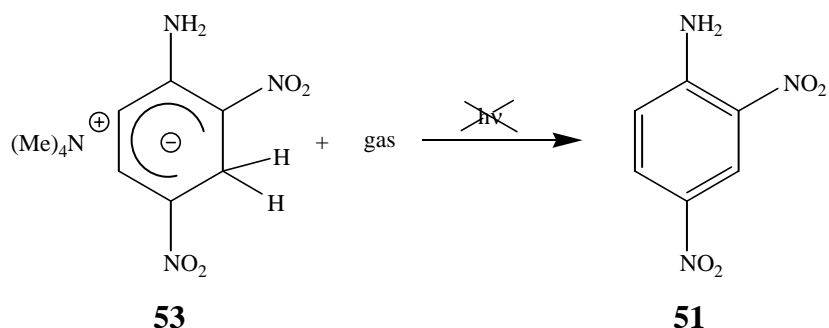
UV-Vis (CH₃CN): 328 nm.

HPLC (Waters, CH₃CN/H₂O 36:64, columna: C₁₈, 20 cm): t_R = 4.84 min

III 5.4.1 Efecto de la concentración de O₂

En estos sistemas se realizó la oxidación del complejo de Meisenheimer por parte de diferentes concentraciones de O₂ en el medio y manteniendo las reacciones protegidas de la luz.

III 5.4.1.1 Sistema saturado con un gas que contiene O₂



En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk con 100 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera anhidra del gas propuesto para la realización del experimento, se introducen 50 ml de DMF anhidro y se burbujea el gas durante 30 min. A continuación, se preserva el sistema de la luz y se adiciona una cantidad requerida del complejo-σ **51**. Seguidamente, se burbujea el mismo gas durante 10 min más.

Para seguir la evolución de la reacción, se preparan muestras cada cierto tiempo y se analizan por espectroscopía UV-Vis. Estas muestras consisten en disoluciones de 0.5 ml de la mezcla de reacción en 3 ml de DMF anhidro.

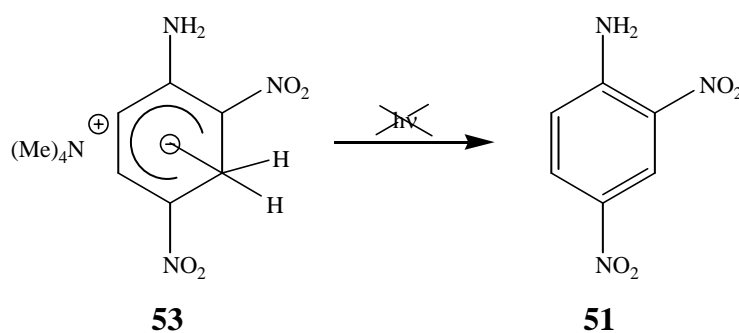
Una vez transcurrido un cierto tiempo, y tras determinar la desaparición prácticamente total del Meisenheimer, se adiciona la mezcla de reacción sobre 200 ml

de H₂O. Posteriormente, se adicionan 50 ml de éter dietílico, se separan las fases y se lava repetidamente la fase acuosa con éter dietílico (3 × 50 ml). Se reúnen los extractos orgánicos y se lavan nuevamente con 100 ml de H₂O, se secan sobre Na₂SO₄ anhidro y finalmente se evapora el disolvente a presión reducida. De esta manera, se obtiene un sólido naranja que es analizado por CG y ¹H-RMN donde se identifica la 2,4-dinitroanilina como producto de reacción.

Las condiciones utilizadas en los diferentes experimentos realizados se presentan en la siguiente tabla:

experimento	gas burbujado	mg complejo 53	μmol complejo 53	tiempo de reacción (horas)
1	O ₂	1.3	5.0	19.5
2	N ₂ /O ₂ (1:1)	2.8	10.9	16
3	aire	1.7	6.6	19.5
4	N ₂ /O ₂ (9:1)	1.6	5.8	16

III 5.4.1.2 Sistema desoxigenado



En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk con 100 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera anhidra de N₂, se introducen 50 ml de DMF anhidro saturado de N₂ y se hacen 4 ciclos de desoxigenación.

En otro matraz de fondo redondo tipo Schlenk con 100 ml de capacidad y provisto de agitación magnética, se ponen 1.5 mg (0.00581 mmoles) de complejo de Meisenheimer **53** y se genera atmósfera anhidra de N₂.

A través de una cánula se adiciona el disolvente sobre el sólido y se protege la solución de la luz.

Para seguir la evolución de la reacción, se preparan muestras cada cierto tiempo y se analizan por espectroscopía UV-Vis. Estas muestras consisten en disoluciones de 0.5 ml de la mezcla de reacción en 3 ml de DMF anhidro.

Una vez transcurridas 2 horas y observando que no evoluciona la reacción, se burbujeó O_2 durante 10 min y se continuo analizando la mezcla de reacción.

Una vez transcurridas 66 horas, y tras determinar la desaparición prácticamente total del Meisenheimer, se adiciona la mezcla de reacción sobre 200 ml de H_2O . Posteriormente, se adicionan 50 ml de éter dietílico, se separan las fases y se lava repetidamente la fase acuosa con éter dietílico (3×50 ml). Se reúnen los extractos orgánicos y se lavan nuevamente con 100 ml de H_2O , se secan sobre Na_2SO_4 anhidro y finalmente se evapora el disolvente a presión reducida. De esta manera, se obtiene un sólido naranja que es analizado por CG y 1H -RMN donde se identifica la 2,4-dinitroanilina como producto de reacción.

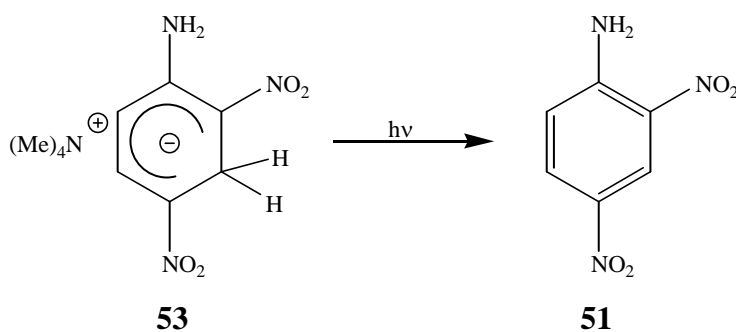
III 5.4.2 Efecto de la potencia de la luz

En estos sistemas se realizó la oxidación del complejo de Meisenheimer por parte de diferentes potencias de luz y manteniendo las reacciones en ausencia de O_2 .

III 5.4.2.1 Sistema no irradiado con luz

Este apartado corresponde con el experimento del apartado III 5.3.1.2

III 5.4.2.2 Sistemas irradiados con luz



En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk con 100 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera anhidra de N₂, se introducen 50 ml de DMF anhidro saturado con N₂ y se realizan 4 ciclos de desoxigenación.

En otro matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 100 ml de capacidad y provisto de agitación magnética, se introduce una cantidad deseada de complejo **51** y, a continuación, se genera atmósfera anhidra de N₂.

A través de una cánula se adiciona el disolvente sobre el sólido y la solución resultante se irradia con la fuente de luz requerida para cada experimento. En el caso de utilizar la lámpara de 500 W, el reactor se acopla a un criostato tipo Hakke para mantener la temperatura de la reacción a 20 °C.

La evolución de la reacción se realiza mediante espectroscopía UV-Vis donde se analizan muestras preparadas con alícuotas de 0.5 ml de crudo disueltas en 3 ml de DMF anhidro.

Una vez transcurrido un cierto tiempo, y tras determinar la desaparición prácticamente total del Meisenheimer, se adiciona la mezcla de reacción sobre 200 ml de H₂O. Posteriormente, se adicionan 50 ml de éter dietílico, se separan las fases y se lava repetidamente la fase acuosa con éter dietílico (3 × 50 ml). Se reúnen los extractos orgánicos y se lavan nuevamente con 100 ml de H₂O, se secan sobre Na₂SO₄ anhidro y finalmente se evapora el disolvente a presión reducida. De esta manera, se obtiene un sólido naranja que es analizado por CG y ¹H-RMN donde se identifica la 2,4-dinitroanilina como producto de reacción.

Las condiciones utilizadas en los diferentes experimentos realizados se presentan en la siguiente tabla:

experimento	potencia de luz utilizada	mg complejo 53	μmol complejo 53	tiempo de reacción (horas)
1	vitrina (60 W)	1.5	5.8	66
2	500 W	1.2	4.7	1.25

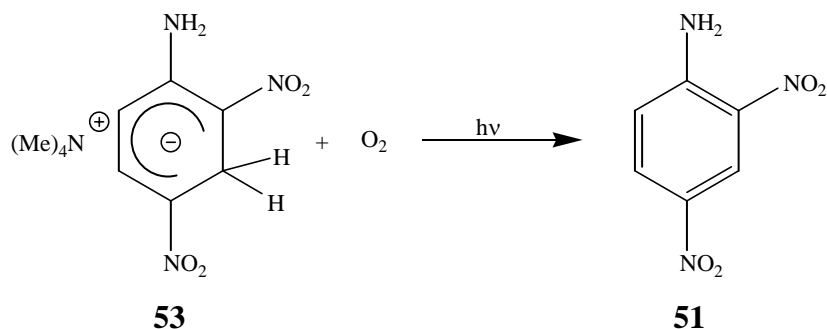
III 5.4.3 Efecto de la variación de la potencia de la luz en una solución saturada de O₂

En estos sistemas se realizó la oxidación del complejo de Meisenheimer por parte de diferentes potencias de luz y con el medio saturado de O₂.

III 5.4.3.1 Sistema no irradiado con luz

Este apartado corresponde con el experimento 1 del apartado III 5.3.1.1

III 5.4.3.2 Sistema irradiado con luz



En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk con 100 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera anhidra de O₂, se introducen 50 ml de DMF anhidro y se burbujea O₂ durante 30 min. A continuación, se adiciona una cantidad requerida del complejo-σ **51**. Seguidamente, se irradia la solución con la luz requerida en cada experimento. En el caso de utilizar la lámpara de 500 W, el reactor se acopla a un criostato tipo Hakke para mantener la temperatura de la reacción a 20 °C.

La evolución de la reacción se realiza mediante espectroscopía UV-Vis donde se analizan muestras preparadas con alícuotas de 0.5 ml de crudo disueltas en 3 ml de DMF anhidro.

Una vez transcurrido un cierto tiempo, y tras determinar la desaparición prácticamente total del Meisenheimer, se adiciona la mezcla de reacción sobre 200 ml de H₂O. Posteriormente, se adicionan 50 ml de éter dietílico, se separan las fases y se lava repetidamente la fase acuosa con éter dietílico (3 × 50 ml). Se reúnen los extractos orgánicos y se lavan nuevamente con 100 ml de H₂O, se secan sobre Na₂SO₄ anhidro y finalmente se evapora el disolvente a presión reducida. De esta manera, se obtiene un

sólido naranja que es analizado por CG y ^1H -RMN donde se identifica la 2,4-dinitroanilina como producto de reacción.

Las condiciones utilizadas en los diferentes experimentos realizados se presentan en la siguiente tabla:

experimento	potencia de luz utilizada	mg complejo 53	μmol complejo 53	tiempo de reacción (horas)
1	vitrina (60 W)	1.3	5.0	20
2	500 W	1.5	5.8	1

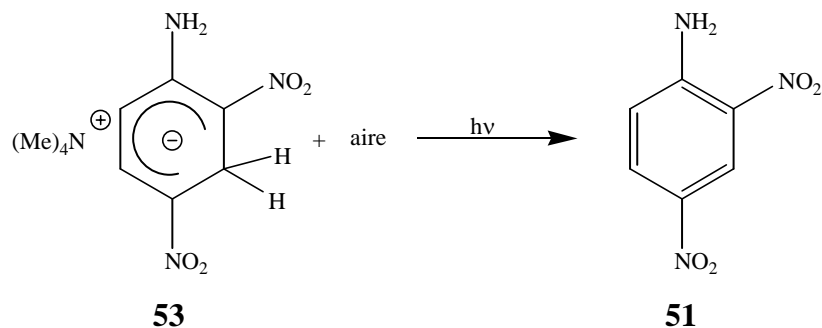
III 5.4.4 Efecto de la variación de la potencia de la luz en soluciones saturadas de aire

En estos sistemas se realizó la oxidación del complejo de Meisenheimer por parte de diferentes potencias de luz y con el medio saturado de aire.

III 5.4.4.1 Sistema no irradiado con luz

Este apartado corresponde con el experimento 3 del apartado III 5.3.1.1

III 5.4.4.2 Sistema irradiado con luz



En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk con 100 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera anhidra de O_2 , se introducen 50 ml de DMF anhidro

y se burbujea aire durante 3 horas. A continuación, sin preservar de la luz de la vitrina, se adicionan 2.0 mg (7.8 μmol) del complejo- σ **53**.

La evolución de la reacción se realiza mediante espectroscopía UV-Vis donde se analizan muestras preparadas con alícuotas de 0.5 ml de crudo disueltas en 3 ml de DMF anhidro.

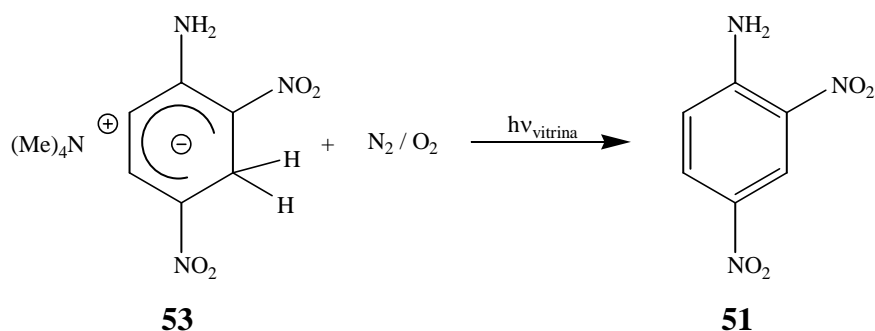
Una vez transcurridas 19.5 horas, y tras determinar la desaparición prácticamente total del Meisenheimer, se adiciona la mezcla de reacción sobre 200 ml de H_2O . Posteriormente, se adicionan 50 ml de éter dietílico, se separan las fases y se lava repetidamente la fase acuosa con éter dietílico (3×50 ml). Se reúnen los extractos orgánicos y se lavan nuevamente con 100 ml de H_2O , se secan sobre Na_2SO_4 anhidro y finalmente se evapora el disolvente a presión reducida. De esta manera, se obtiene un sólido naranja que es analizado por CG y ^1H -RMN donde se identifica la 2,4-dinitroanilina como producto de reacción.

III 5.4.5 Efecto de la variación de la concentración de O_2 en soluciones irradiadas con luz de vitrina

En estos sistemas se realizó la oxidación del complejo de Meisenheimer por parte de diferentes concentraciones de O_2 en el medio y manteniendo las reacciones iluminadas con luz de vitrina (60 W aprox.).

Para este estudio también se ha de considerar el apartado III 5.3.4.2 y el experimento 1 tanto del apartado III 5.3.2.2 como del III 5.3.3.2.

III 5.4.5.1 Sistemas saturados con mezclas de N_2/O_2



En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk con 100 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera anhidra de la mezcla N_2/O_2 requerida para el

experimento, se introducen 50 ml de DMF anhidro y se burbujea la mezcla N₂/O₂ anterior durante 30 min. A continuación, sin preservar de la luz de la vitrina, se adiciona la cantidad requerida del complejo-σ **53**.

La evolución de la reacción se realiza mediante espectroscopía UV-Vis donde se analizan muestras preparadas con alícuotas de 0.5 ml de crudo disueltas en 3 ml de DMF anhidro.

Una vez transcurrido un cierto tiempo, y tras determinar la desaparición prácticamente total del Meisenheimer, se adiciona la mezcla de reacción sobre 200 ml de H₂O. Posteriormente, se adicionan 50 ml de éter dietílico, se separan las fases y se lava repetidamente la fase acuosa con éter dietílico (3 × 50 ml). Se reúnen los extractos orgánicos y se lavan nuevamente con 100 ml de H₂O, se secan sobre Na₂SO₄ anhidro y finalmente se evapora el disolvente a presión reducida. De esta manera, se obtiene un sólido naranja que es analizado por CG y ¹H-RMN donde se identifica la 2,4-dinitroanilina como producto de reacción.

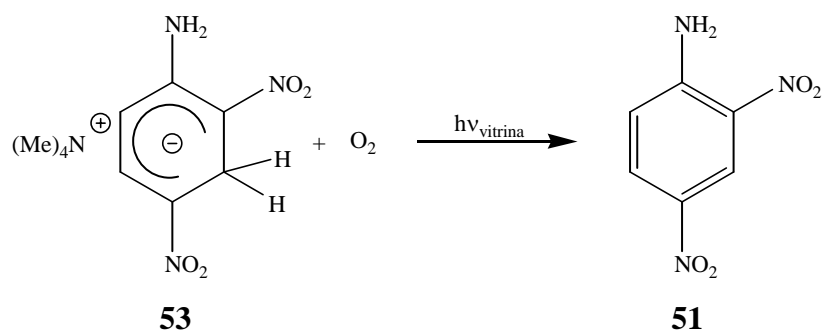
Las condiciones utilizadas en los diferentes experimentos realizados se presentan en la siguiente tabla:

experimento	proporción N ₂ /O ₂	mg complejo 53	μmol complejo 53	tiempo de reacción (horas)
1	1:1	1.7	6.6	16
2	9:1	1.7	6.6	16

III 5.4.6 Efecto de la variación de la concentración de complejo de Meisenheimer en soluciones irradiadas con luz de vitrina y saturadas de O₂

En estos sistemas se realizó la oxidación del complejo de Meisenheimer en soluciones saturadas de O₂ e iluminadas con luz de vitrina (60 W aprox.), donde se iba variando la concentración del complejo de Meisenheimer.

Para este estudio también se ha de considerar el experimento 1 del apartado III 5.3.3.2.

III 5.4.6.1 Sistema con diferente relación $[O_2]/[Meisenheimer]$ 

En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk con 100 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera anhidra de O_2 , se introducen 50 ml de DMF anhidro y se burbujea O_2 durante 30 min. A continuación, sin preservar de la luz de la vitrina, se adiciona una cantidad requerida del complejo- σ **53**.

La evolución de la reacción se realiza mediante espectroscopía UV-Vis donde se analizan muestras preparadas con unas ciertas alícuotas del crudo, dependiendo del experimento realizado, disueltas en 3 ml de DMF anhidro.

Una vez transcurrido un cierto tiempo, y tras determinar la desaparición prácticamente total del Meisenheimer, se adiciona la mezcla de reacción sobre 200 ml de H_2O . Posteriormente, se adicionan 50 ml de éter dietílico, se separan las fases y se lava repetidamente la fase acuosa con éter dietílico (3×50 ml). Se reúnen los extractos orgánicos y se lavan nuevamente con 100 ml de H_2O , se secan sobre Na_2SO_4 anhidro y finalmente se evapora el disolvente a presión reducida. De esta manera, se obtiene un sólido naranja que es analizado por CG y 1H -RMN donde se identifica la 2,4-dinitroanilina como producto de reacción.

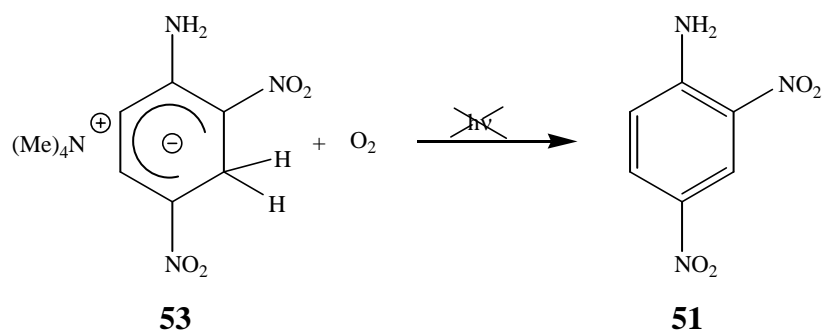
Las condiciones utilizadas en los diferentes experimentos realizados se presentan en la siguiente tabla:

experimento	[O ₂]/[Meisenheimer] aproximada	mg complejo 53	μmol complejo 53	tiempo de reacción (horas)	alícuotas del crudo para muestras (ml)
1	2	14.8	57.4	19	0.3
2	1	28.1	108.9	19	0.2
3	0.75	37.3	144.6	16	0.1
4	0.5	42.6	165.1	19	0.1
5	0.25	117.5	454.7	16	0.1
6	0.1	249.8	968.3	8	0.1

III 5.4.7 Efecto de la variación de la concentración de complejo de Meisenheimer en soluciones saturadas de O₂ y preservadas de la luz

En estos sistemas se realizó la oxidación del complejo de Meisenheimer en soluciones saturadas de O₂ y protegidas de la luz que contenían diferentes concentraciones del complejo,

III 5.4.7.1 Sistema con diferente relación [O₂]/[Meisenheimer]



En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk con 100 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera anhidra de O₂, se introducen 50 ml de DMF anhidro y se burbujea O₂ durante 30 min. A continuación, se adiciona una cantidad requerida del complejo-σ **51** y la solución se preserva de la luz.

La evolución de la reacción se realiza mediante espectroscopía UV-Vis donde se analizan muestras preparadas con unas ciertas alícuotas del crudo, dependiendo del experimento realizado, disueltas en 3 ml de DMF anhidro.

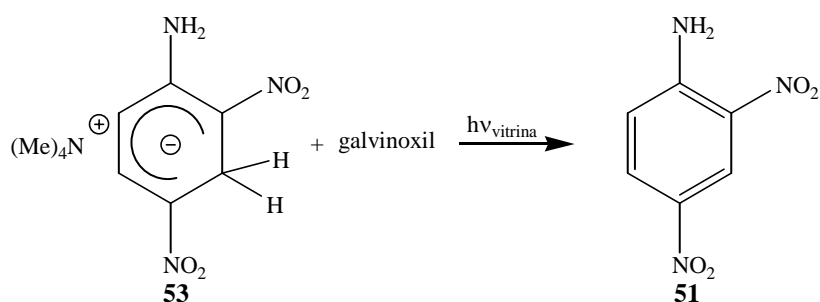
Una vez transcurrido un cierto tiempo, y tras determinar la desaparición prácticamente total del Meisenheimer, se adiciona la mezcla de reacción sobre 200 ml de H₂O. Posteriormente, se adicionan 50 ml de éter dietílico, se separan las fases y se lava repetidamente la fase acuosa con éter dietílico (3 × 50 ml). Se reúnen los extractos orgánicos y se lavan nuevamente con 100 ml de H₂O, se secan sobre Na₂SO₄ anhidro y finalmente se evapora el disolvente a presión reducida. De esta manera, se obtiene un sólido naranja que es analizado por CG y ¹H-RMN donde se identifica la 2,4-dinitroanilina como producto de reacción.

Las condiciones utilizadas en los diferentes experimentos realizados se presentan en la siguiente tabla:

experimento	[O ₂]/[Meisenheimer] aproximada	mg complejo 53	μmol complejo 53	tiempo de reacción (horas)	alícuotas del crudo para muestras (ml)
1	9	38.5	149.2	23	0.1
2	15	24.6	95.3	20.4	0.2
3	22	14.2	50.5	20.4	0.2

III 5.4.8 Efecto de la adición de galvinoxil a soluciones de complejo de Meisenheimer irradiadas con luz de 60 W

III 5.4.8.1 sin O₂



En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk con 100 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera anhidra de N₂, se introducen 50 ml de DMF anhidro y se hacen 4 ciclos de desoxigenación.

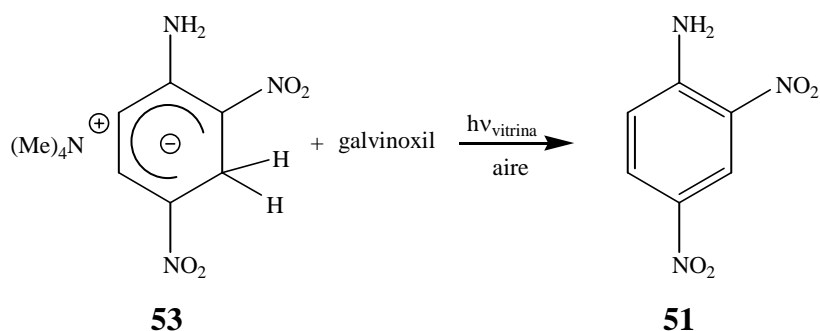
En otro matraz de fondo redondo tipo Schlenk con 100 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera anhidra de N₂, se introducen 4.0 mgr (9.5 μmoles) de galvinoxil.

En un tercer matraz de fondo redondo tipo Schlenk con 100 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera anhidra de N₂, se introducen 1.3 mgr (5.0 μmoles) de complejo **53**.

A través de una cánula se adiciona el disolvente sobre el segundo matraz y la mezcla resultante sobre el tercero. Se deja agitar la mezcla resultante durante 15 horas sin protección de la luz de la vitrina.

A continuación, se adiciona la mezcla de reacción sobre 200 ml de H₂O. Posteriormente, se adicionan 50 ml de éter dietílico, se separan las fases y se lava repetidamente la fase acuosa con éter dietílico (3 × 50 ml). Se reúnen los extractos orgánicos y se lavan nuevamente con 100 ml de H₂O, se secan sobre Na₂SO₄ anhidro y finalmente se evapora el disolvente a presión reducida. De esta manera, se obtiene un sólido amarillo que es analizado por CG y ¹H-RMN donde no se identifica la 2,4-dinitroanilina como producto de reacción.

III 5.4.8.2 con aire



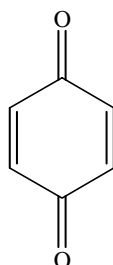
En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk con 100 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera anhidra de aire, se introducen 50 ml de DMF anhidro y se burbujea aire durante 30 min. A continuación, sin preservar de la luz de la vitrina, se adicionan 4.1 mgr (9.7 μmol) de galvinoxil y, cuando éste se disuelve, 1.7 mgr (6.6 μmol) del complejo-σ **53**.

Una vez transcurridas 15 horas, se adiciona la mezcla de reacción sobre 200 ml de H₂O. Posteriormente, se adicionan 50 ml de éter dietílico, se separan las fases y se lava repetidamente la fase acuosa con éter dietílico (3 × 50 ml). Se reúnen los extractos orgánicos y se lavan nuevamente con 100 ml de H₂O, se secan sobre Na₂SO₄ anhidro y finalmente se evapora el disolvente a presión reducida. De esta manera, se obtiene un sólido amarillo que es analizado por CG y ¹H-RMN donde no se identifica la 2,4-dinitroanilina como producto de reacción.

III 5.5 REACTIVIDAD DEL COMPLEJO DE MEISENHEIMER CON ACEPTORES DE HIDRURO EN SOLUCIÓN

En todos los casos, se hizo reaccionar con la benzoquinona, el catión trifenilmetano y verde de malaquita. Los datos espectroscópicos de estos compuestos así como los de sus productos de reducción con hidruro son los que se presentan a continuación:

III 5.5.1 *p*-Benzoquinona



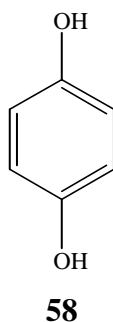
56

Valores espectroscópicos de **56**:

UV-Vis (CH₃CN, nm): 289, 444.

HPLC (Waters, CH₃CN/H₂O 36:64, columna: C₁₈, 20 cm): 4.32 min

III 5.5.2 *p*-Hidroquinona

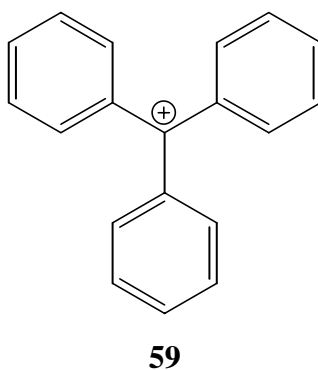


Valores espectroscópicos de **58**:

UV-Vis (CH₃CN, nm): 293.

HPLC (Waters, CH₃CN/H₂O 36:64, columna: C₁₈, 20 cm): 3.21 min

III 5.5.3 Cation trifenilmetano

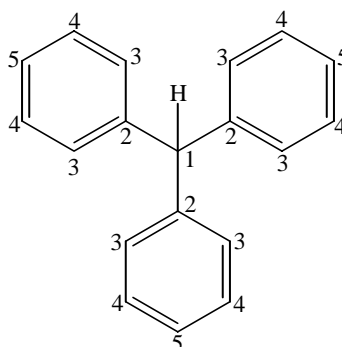


Valores espectroscópicos de **59**:

¹H-RMN (250 MHz, DMSO-D₆) δ (ppm): 7.24 (m, 15H, 15CH Ar).

CG (T₀ = 100 °C, t₀ = 1 min, ΔT = 15 °C, T_{final} = 240 °C, t_{final} = 10 min): 11.1 min

III 5.5.4 Trifenilmetano

**60**

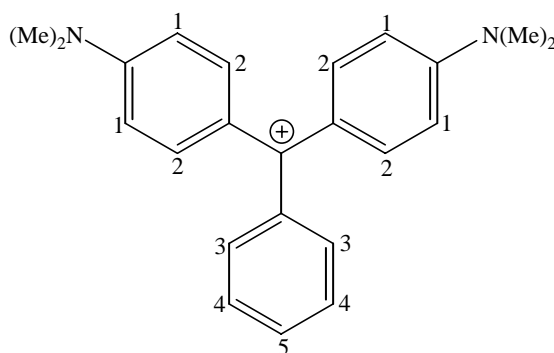
Valores espectroscópicos de **60**:

¹H-RMN (250 MHz, DMSO-D₆) δ (ppm): 5.66 (s, 1H, CH 1), 7.15 (d ancho, J = 7.2 Hz, 6H, CH Ar 3), 7.25 (t ancho, J = 7.2 Hz, 3H, CH Ar 5), 7.35 (t ancho, J = 7.2 Hz, 6H, CH Ar 4).

CG-MS: t_R = 12.4 min, 244 u.m.a.

CG (T₀ = 100 °C, t₀ = 1 min, ΔT = 15 °C, T_{final} = 240 °C, t_{final} = 10 min): 10 min

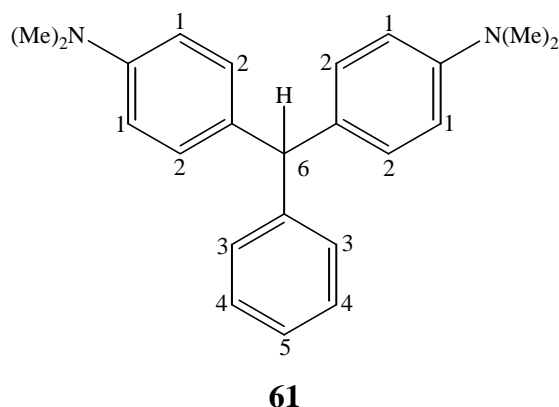
III 5.5.5 Cation verde de malaquita

**4**

Valores espectroscópicos de **4**:

¹H-RMN (250 MHz, DMSO-D₆) δ (ppm): 3.34 (s, 12H, 4 Me), 7.13 (d, J = 9Hz, 4H, CH Ar 1), 7.38 (d ancho, J = 8.6 Hz, 6H, CH Ar 2,3), 7.66 (t, J = 7.6 Hz, 2H, CH Ar 4), 7.81 (t, J = 7.6 Hz, 1H, CH Ar 5).

III 5.5.6 Verde de malaquita en su forma leuco

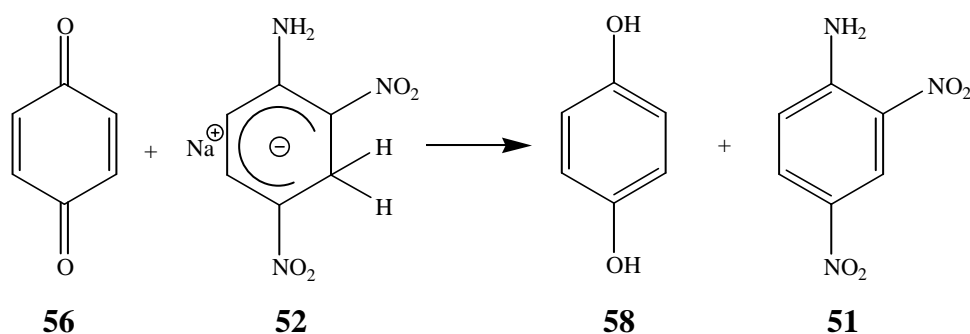


Valores espectroscópicos de **61**:

¹H-RMN (250 MHz, DMSO-D₆) δ (ppm): 2.88 (s, 12H, 4 Me), 5.35 (s, 1H, CH 6), 6.68 (d ancho, J = 8.7 Hz, 4H, CH Ar 1), 6.93 (d ancho, J = 8.7 Hz, 4H, CH Ar 2), 7.12 (d ancho, J = 7.0 Hz, 2H, CH Ar 3), 7.19 (t ancho, J = 7.2 Hz, 1H, CH Ar 5), 7.30 (t ancho, J = 7.2 Hz, 2H, CH Ar 4).

III 5.5.7 Meisenheimer 52

III 5.5.7.1 Reactividad del complejo de 52 con benzoquinona



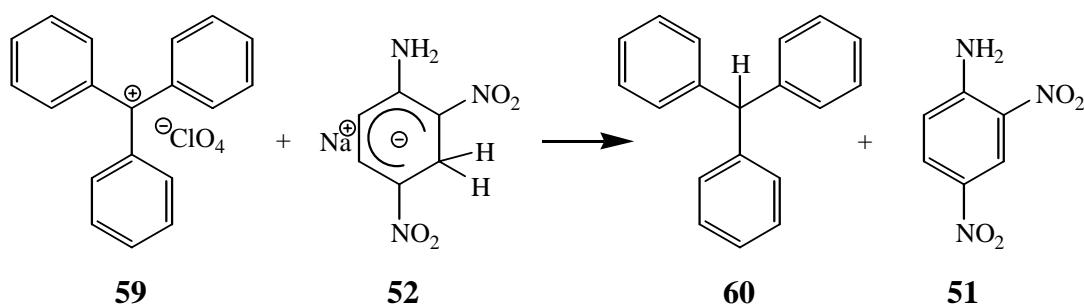
En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 50 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de N₂, se disuelven 3.1 mg (29 μmoles) de benzoquinona **56** en 20 ml de CH₃CN anhidro.

En otro matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 50 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de N₂, se disuelven 5.1 mg (24 μmoles) de complejo de Meisenheimer en 25 ml de CH₃CN anhidro.

A través de una cánula se adiciona la disolución de complejo- σ sobre la de benzoquinona y la mezcla resultante se agita durante 5 horas, manteniéndola protegida de la luz. A continuación, se evapora el disolvente a presión reducida y el crudo obtenido se analiza mediante UV-Vis (CH_3CN) y HPLC. En el primero de los análisis se observa la aparición del anión de la hidroquinona y en el segundo se detectan absorciones procedentes de la hidroquinona, benzoquinona y 2,4-dinitroanilina.

III 5.5.7.2 Reactividad del complejo de Meisenheimer con cationes aceptores de hidruro

III 5.5.7.2.1 Reactividad del complejo de Meisenheimer con el catión trifenilmetano

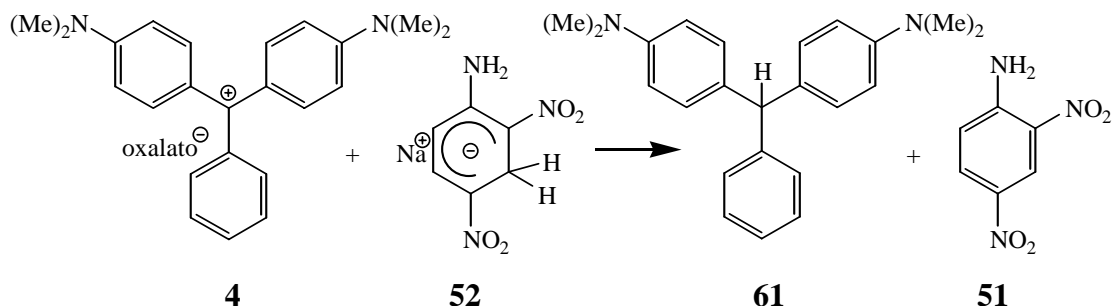


En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 50 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de N_2 , se disuelven 4.2 mg (12 μmoles) del catión trifenilmetano **59** en 20 ml de CH_3CN anhidro.

En otro matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 50 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de N_2 , se disuelven 2.1 mg (10 μmoles) de complejo **52** en 25 ml de CH_3CN anhidro.

A través de una cánula se adiciona la disolución de complejo- σ sobre la de trifenilmetano y se agita la mezcla resultante durante 10 min, manteniéndola protegida de la luz. A continuación, se evapora el disolvente a presión reducida y el crudo obtenido se analiza mediante ^1H -RMN, CG-MS y CG. En el primero de los análisis se detectan señales procedentes de la 2,4-dinitroanilina y del verde de malaquita, reducido y sin reducir. En el segundo de los análisis se detecta una absorción a 12.4 min con una masa de 244 u.m.a. debida al catión reducido. Con la última técnica analítica se detectan absorciones a 10.0, 10.7 y 11.1 min.

III 5.5.7.2.1 Reactividad del complejo de Meisenheimer con el catión verde de malaquita



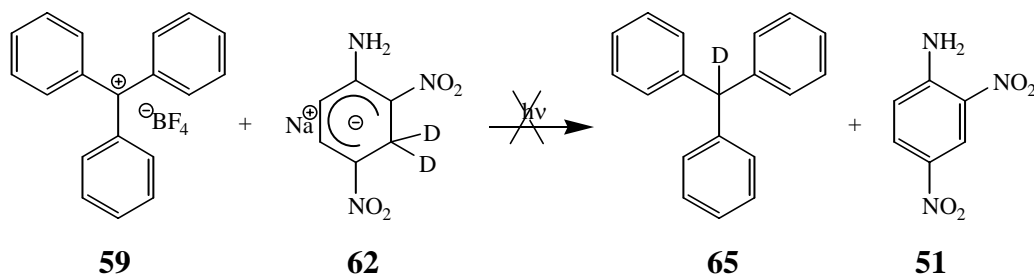
En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 100 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de N₂, se disuelven 5.2 mg (16 μmoles) del oxalato de verde de malaquita en 60 ml de CH₃CN anhidro.

En otro matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 100 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de N₂, se disuelven 4.0 mg (19 μmoles) de complejo de Meisenheimer en 40 ml de CH₃CN anhidro.

A través de una cánula se adiciona la disolución de complejo-σ sobre la de trifenilmetano y se agita la mezcla resultante durante 10 min, manteniéndola protegida de la luz. A continuación, se evapora el disolvente a presión reducida y el crudo resultante se analiza mediante ¹H-RMN detectándose absorciones procedentes de la 2,4-dinitroanilina y del verde de malaquita, en la forma leuco.

III 5.5.8 Meisenheimer bi-deuterado 62

III 5.5.8.1 Reactividad del complejo de Meisenheimer bi-deuterado con el catión trifenilmetano



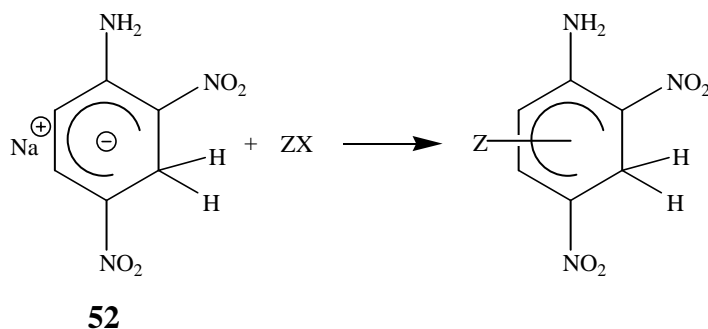
En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 25 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de N₂, se disuelven la cantidad requerida de complejo

de Meisenheimer **62** en 5 ml del disolvente anhidro escogido. A continuación, se adiciona una cierta cantidad del catión trifenilmetano **59** y se agita la mezcla resultante durante 30 min a T_{amb} , manteniéndola protegida de la luz. Una vez transcurrido este tiempo, se elimina el disolvente a presión reducida y el sólido obtenido se analiza mediante $^1\text{H-RMN}$ y CG. En el primer análisis se detectaron las señales procedentes de la 2,4-dinitroanilina y del verde de malaquita, en la forma oxidada y reducida (con desaparición de la señal a 5.35 ppm). En el otro análisis de CG se detectaron absorciones a 10.0, 10.7 y 11.1 min.

Las condiciones utilizadas en los diferentes experimentos realizados se presentan en la siguiente tabla:

Experimento	disolvente	mg 62	μmol 62	mg 59	μmol 59
1	MeOH	11.0	51	22.8	69
2	isopropanol	10.8	50	21.7	66
3	CH_3CN	10.5	49	21.9	66

III 5.6 FORMACIÓN DE PARES IÓNICOS POR PARTE DEL COMPLEJO DE MEISENHEIMER



En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 100 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera anhidra de N_2 , se disuelve una cantidad requerida de complejo de Meisenheimer **52** en 100 ml de DMF anhidro. Se analiza, a través de espectroscopia de UV-Vis, una alícuota de esta solución. A continuación, se añaden progresivamente distintas cantidades de la sal escogida, analizando 10 min después de cada adición otra alícuota. Todas las muestras analizadas están compuestas por una dilución al 50 % de las alícuotas cogidas en DMF.

A las 20 horas, se mantiene el complejo de Meisenheimer en forma de par iónico, incluso habiendo entrado aire durante el experimento anterior. Se burbujea O₂ y se comprueba su estabilidad a través de espectroscopía UV-Vis a distintos tiempos.

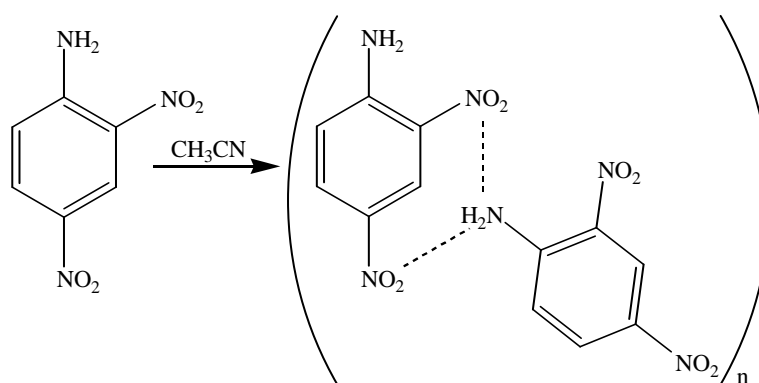
Las condiciones utilizadas en los diferentes experimentos realizados se presentan en la siguiente tabla:

Exp.	mg 52	μmol 52	alícuota UV-Vis (ml)	ZX	mg adicionados	t análisis después adición O₂ (horas)
1	1.3	61	2	LiCl	148.4, 202.0, 236.9, 301.4, 496.0, 620.9, 1007.7, 1237.8, 2182.3, 5266.4	3.5, 6.5
2	1.2	57	3	NaClO ₄	102.5, 102.0, 107.9, 102.0, 208.4, 210.5, 302.4, 307.5, 543.9	13.5

3	1.0	47	2	K_2SO_4	180.9, 337.2, 246.2, 314.1, 499.3, 826.4, 1036.6	3.0, 7.0
4	1.1	52	2	$CsCH_3COO$	153.7, 198.3, 501.0, 987.9	No se realizó este experimento
5	1.0	47	2	$Al(CH_3COO)_3$	156.4, 201.3, 508.2, 1030.9	No se realizó este experimento

III 5.7 FORMACIÓN DE AGREGADOS DE LA 2,4-DINITROANILINA

III 5.7.1 En CH_3CN

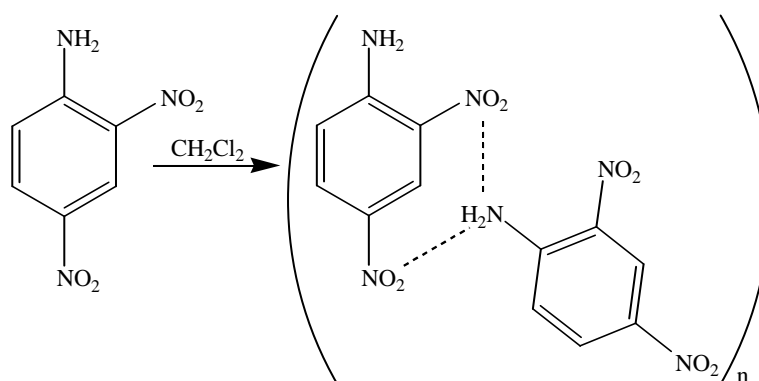


51

En un matraz aforado de 100 ml de capacidad se disuelven 102.7 mg (0.56 mmol) de 2,4-dinitroanilina en CH_3CN y se arrasa debidamente. Seguidamente, se diluye 1 ml de esta solución en 1 ml de CH_3CN y se analiza por UV-Vis. A continuación, se añaden progresivamente volúmenes de 0.5 ml de CH_3CN y se registran espectros de UV-Vis, hasta llegar a los 4 ml. Consecutivamente, se toman 2 ml de la muestra anterior y se

repite la misma operación hasta llegar de nuevo a los 4 ml. Se vuelven a tomar 2 ml de la solución resultante y se repiten las adiciones. Llegados a este punto, se diluyen 1.25 ml de la solución obtenida en 3.25 de disolvente y se registra un nuevo espectro de UV-Vis. Finalmente, se adiciona 1 ml más de disolvente y se registra el último espectro de UV-Vis.

III 5.7.2 En CH₂Cl₂



51

En un matraz aforado de 100 ml de capacidad se disuelven 101.7 mg (0.56 mmol) de 2,4-dinitroanilina en CH₂Cl₂ y se enrasa debidamente. Seguidamente, se analiza mediante espectroscopía UV-Vis y se prepara la siguiente muestra, obtenida por dilución de 2.4 ml de la solución anterior en 22.6 ml de CH₂Cl₂. Se repite esta operación tres veces más, cogiendo siempre la solución a diluir a partir de la última solución preparada. Se registran los espectros de UV-Vis para todas las disoluciones preparadas.

III 5.8 ACONDICIONAMIENTO DE LAS ZEOLITAS

III 5.8.1 Calcinación y deshidratación de zeolitas

Las zeolitas deben ser tratadas antes de efectuar con ellas un proceso de adsorción de cualquier molécula orgánica. Por un lado se deben calcinar para eliminar el *template* utilizado en su construcción y por otro lado se deben deshidratar para eliminar el H₂O absorbida en los canales y de esta manera favorecer el proceso de difusión.

La calcinación de las zeolitas utilizadas en el presente trabajo se lleva a cabo introduciendo un crisol de porcelana, que contiene la zeolita, en el interior de una mufla

con atmósfera de aire donde se va aumentando progresivamente la T desde ambiente hasta 550 °C. Una vez conseguida esta T final se mantiene durante 8 horas. Posteriormente se deja enfriar hasta unos 200 °C y entonces la zeolita está en las condiciones idóneas para su uso.

Por otro lado, si la zeolita ya ha sido tratada con anterioridad y no contiene el *template*, simplemente con someterla al vacío de una bomba de aceite a unos 200 °C durante 4 horas es suficiente para obtener el sólido en condiciones óptimas para su uso.

III 5.8.2 Obtención de las zeolitas X e Y con Li⁺

Para la obtención de este tipo de zeolitas, que no son obtenidas directamente por procesos de síntesis ni son comerciales, se utiliza el siguiente proceso:

En un matraz de fondo redondo de 250 ml de capacidad y provisto de agitación magnética, se depositan 2.0 g de zeolita y se añaden 150 ml de una disolución de LiCl 1M. Se agita la dispersión obtenida a 75 °C durante toda una noche. Posteriormente el sólido se filtra, se lava con 2 litros de H₂O y se seca. Una vez acabada esta operación se vuelve a repetir el proceso.

Análisis de Li⁺:

Y = no se pudo obtener ya que la muestra no se disgregó.

X = 17.1 %

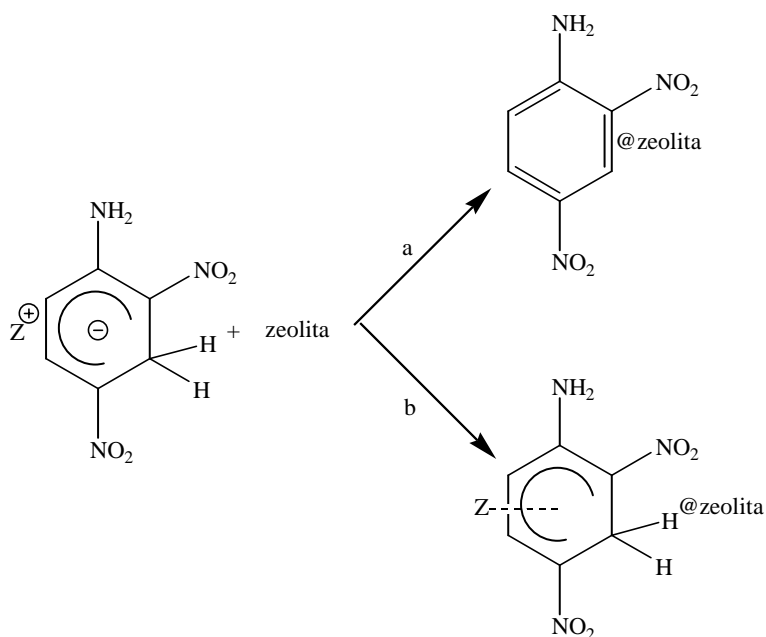
III 5.8.3 Zeolita Y con K⁺ y Cs⁺

Estas zeolitas fueron preparadas en el grupo del Prof. Hermenegildo García del Instituto de Tecnología Química (ITQ) de Valencia mediante procesos de intercambio iónico.

III 5.9 INCORPORACIÓN DEL COMPLEJO DE MEISENHEIMER EN EL INTERIOR DE ZEOLITAS

III 5.9.1 Adsorción directa

III.5.9.1.1 Complejo de Meisenheimer sin deuterar



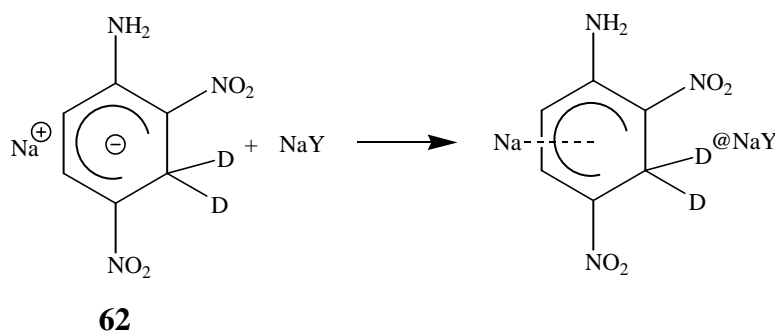
En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 25 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera anhidra de Ar, se disuelve una cantidad necesaria de complejo de Meisenheimer en CH_3CN anhidro. A continuación, se adiciona una cantidad de zeolita calcinada y se agita la mezcla durante 4 horas, manteniéndola protegida de la luz. Una vez transcurrido este tiempo, se filtra y el sólido resultante se somete a un proceso continuo de extracción sólido-líquido en un shoxlet provisto de CH_3CN anhidro, atmósfera de Ar y protegido de la luz, durante 6 horas o hasta que no se extraigan más moléculas orgánicas. Finalmente, el sólido se seca en un desecador provisto de vacío durante toda una noche.

En la siguiente tabla se recogen los experimentos realizados con los distintos complejos de Meisenheimer ensayados, así como el volumen de CH_3CN con el que se ha realizado la disolución de éste y los valores de reflectancia difusa obtenidos para los distintos sólidos formados. En esta tabla también se indica si durante el proceso de

incorporación del complejo en la zeolita ha tenido lugar su oxidación a 2,4-dinitroanilina (proceso a) o bien si se ha mantenido el complejo inalterado (proceso b).

Exp.	Z ⁺	mg/μmol complejo	ml CH ₃ CN	zeolita	mg zeolita	tipo de proceso	valores UV-Vis (nm)
1	⁺ N(Bu) ₄	30.1 / 70	20	NaY	500	a	220, 259, 349
2	⁺ N(Me) ₄	20.3 / 77	15	NaY	500	a	219, 260, 350
3	Na ⁺	15.6 / 74	10	NaX	500	b	312, 354, 449
4	Na ⁺	14.9 / 70	10	NaY	500	b	208, 269, 316, 361, 474
5	Na ⁺	10.3 / 49	10	Naβ	504.6	a	308, 350
6	Na ⁺	6.5 / 31	5	β	98.9	a	367
7	Na ⁺	17.4 / 82	10	LiY	500	b	211, 264, 312, 357, 462
8	Na ⁺	15.2 / 71	10	KY	500	b	230, 358, 479
9	Na ⁺	15.1 / 71	10	CsY	500	a	248, 350

III 5.9.1.2 Complejo de Meisenheimer bi-duterado en la posición 3



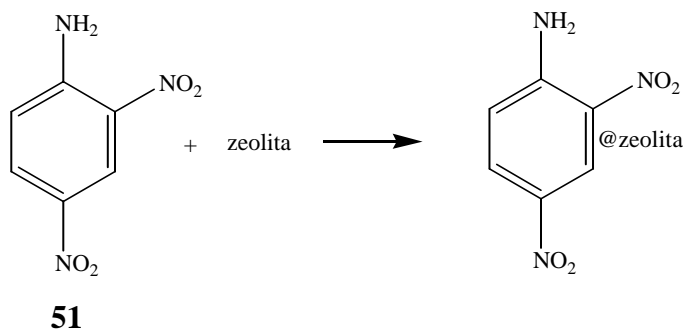
En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 25 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera anhidra de Ar, se disuelven 12.8 mg (60 μ moles) de complejo de Meisenheimer bi-deuterado en 10 ml de CH₃CN anhidro. A continuación, se adicionan 500 mg de faujasita calcinada y se agita la mezcla durante 2 horas, manteniéndola protegida de la luz. Una vez transcurrido este tiempo, se filtra y el sólido resultante se somete a un proceso continuado de extracción sólido-líquido en un shoxlet provisto de CH₃CN anhidro, atmósfera de Ar y protegido de la luz, durante 4 horas o hasta que no se observa extracción de moléculas orgánicas. Finalmente, el sólido se seca en un desecador provisto de vacío durante toda una noche.

Valores espectroscópicos del sólido:

UV-Vis (reflectancia difusa de sólidos, nm): 209; 270; 316; 361; 471.

III 5.9.2 Incorporación mediante síntesis *ship-in-a-bottle*

III 5.9.2.1 Incorporación de 2,4-dinitroanilina

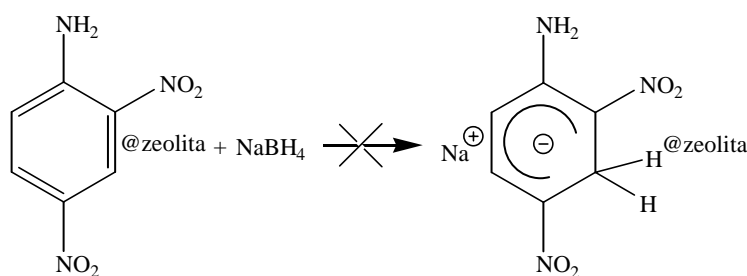


En un matraz de fondo redondo de 100 ml de capacidad y provisto de agitación magnética, se disuelven una determinada cantidad de 2,4-dinitroanilina en 55 ml de CH₃CN anhidro. A continuación, se adiciona una cantidad de zeolita calcinada y se refluje la mezcla durante 24 horas. Una vez transcurrido este tiempo, se filtra y el sólido resultante se somete a un proceso continuo de extracciones sólido-líquido en un shoxlet provisto de CH₃CN durante 24 horas. Finalmente, el sólido se seca en un desecador provisto de vacío durante toda una noche.

En la siguiente tabla se recogen las distintas zeolitas utilizadas, así como los gramos depositados de estas y los correspondientes valores de UV-Vis de reflectancia difusa obtenidos para los sólidos formados:

Exp.	mg 51	μmol 51	zeolita	mg zeolita	valores UV-Vis (nm)
1	4.9	27	NaX	487	207, 255, 344
2	4.5	25	NaY	514	219, 259, 350
3	4.9	27	Na β	1009	226, 263, 349
4	4.7	26	β	108	262, 367

III 5.9.2.2 Reactividad de 2,4-dinitroanilina@zeolitas con NaBH_4



En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 10 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de Ar, se introduce la cantidad correspondiente en cada caso del sólido 2,4-dinitroanilina@zeolita activada y atmósfera de N_2 .

En otro matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 10 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de Ar, se disuelve una determinada cantidad de borhidruro de sodio en 5 ml de CH_3CN anhidro.

A través de una cánula se adiciona la segunda solución sobre la primera y se calienta la mezcla resultante a $50\text{ }^\circ\text{C}$ durante 120 min, manteniéndola preservada de la luz. Una vez transcurrido este tiempo, se filtra y el sólido resultante se somete a un proceso continuado de extracciones sólido-líquido en un shoxlet provisto de CH_3CN anhidro, atmósfera de Ar y protegido de la luz, durante 6 horas o hasta que no se observa extracción de moléculas orgánicas. Finalmente, el sólido se seca en un desecador provisto de vacío durante toda una noche.

En la siguiente tabla se recogen las cantidades de 2,4-dinitroanilina@zeolita utilizadas en los diferentes experimentos ensayados, así como las cantidades de NaBH_4 utilizadas y los valores de UV-Vis de reflectancia difusa obtenidos para los sólidos formados:

Exp.	zeolita	mg 2,4-dinitroanilina@zeolita	mg NaBH ₄	mmol NaBH ₄	valores UV-Vis (nm)
1	NaX	76.0	6.0	0.16	207, 255, 344
2	NaY	74.1	6.4	0.17	219, 259, 350
3	Naβ	142.3	10.7	0.28	362, 478
4	β	51.0	6.3	0.17	262, 377

III 5.10 ADSORCIÓN DEL COMPLEJO DE MEISENHEIMER EN SiO₂ y SiO₂-Al₂O₃ AMORFAS

III 5.10.1 Preparación de aluminosilicatos amorfos

III 5.10.1.1 Preparación de SiO₂ con reducción de silanoles ((SiO₂)_n)

En un crisol de porcelana se calienta 1.0 g de SiO₂ a 900 °C durante 12 horas.

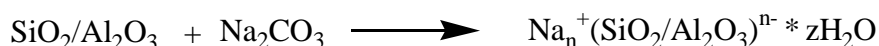
III 5.10.1.2 Preparación de la mezcla SiO₂/Al₂O₃

Esta mezcla está compuesta por 1.0 g de SiO₂ amorfa y 155 mg de Al₂O₃ amorfa.

III 5.10.1.3 Preparación de SiO₂/Al₂O₃ con reducción de silanoles ((SiO₂/Al₂O₃)_n)

En un crisol de porcelana se calienta 1.0 g de SiO₂/Al₂O₃ (Si/Al = 13) a 900 °C durante 12 horas

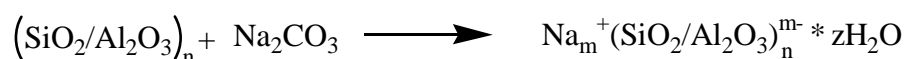
III 5.10.1.4 Preparación de Na(SiO₂/Al₂O₃)



En un matraz de fondo redondo de 100 ml de capacidad y provisto de agitación magnética, se prepara una suspensión de 430 mg de la mezcla SiO₂/Al₂O₃ (Si/Al = 13) en 50 ml de una disolución de Na₂CO₃ 1M. Se agita la mezcla durante toda una noche.

Una vez transcurrido este tiempo, el sólido se filtra, se lava con 2 l de H₂O destilada y se seca en una estufa a 175 °C durante toda una noche.

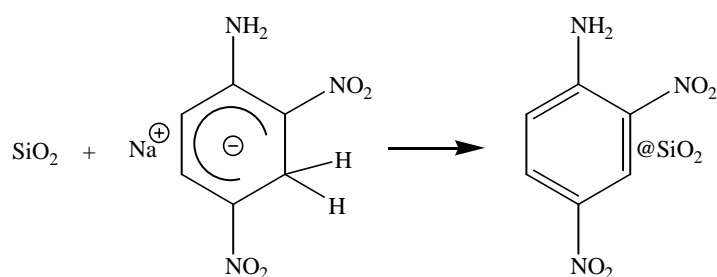
III 5.10.1.5 Preparación de Na(SiO₂/Al₂O₃) con reducción de silanoles (Na(SiO₂/Al₂O₃)_n)



En un matraz de fondo redondo de 100 ml de capacidad y provisto de agitación magnética, se prepara una suspensión de 497 mg de la mezcla SiO₂/Al₂O₃ (Si/Al = 13), previamente calcinada durante 12 horas a 900 °C, en 50 ml de una disolución de Na₂CO₃ 1M. Se deja agitar la mezcla durante toda una noche. Una vez transcurrido este tiempo, el sólido se filtra, se lava con 2 l de H₂O destilada y se seca en una estufa a 175 °C durante toda una noche.

III 5.10.2 Adsorción del complejo del complejo de Meisenheimer en aluminosilicatos amorfos

III 5.10.2.1 Sobre SiO₂



52

En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 10 ml de capacidad, previamente anhidrizado, provisto de agitación magnética y atmósfera de Ar, se disuelve una cantidad determinada complejo de Meisenheimer en 3 ml de CH₃CN anhidro. Una vez disuelto el complejo, se adiciona el silicato o aluminosilicato previamente activado según convenga en cada caso durante una noche. Se agita la mezcla durante 2 horas protegida de la luz. A continuación, se filtra el sólido y se somete a un proceso continuado de extracción sólido-líquido en un shoxlet provisto de

CH₃CN anhidro, atmósfera de Ar y protegido de la luz, durante 2 horas. Finalmente, el sólido obtenido se seca en un desecador provisto de vacío durante toda una noche.

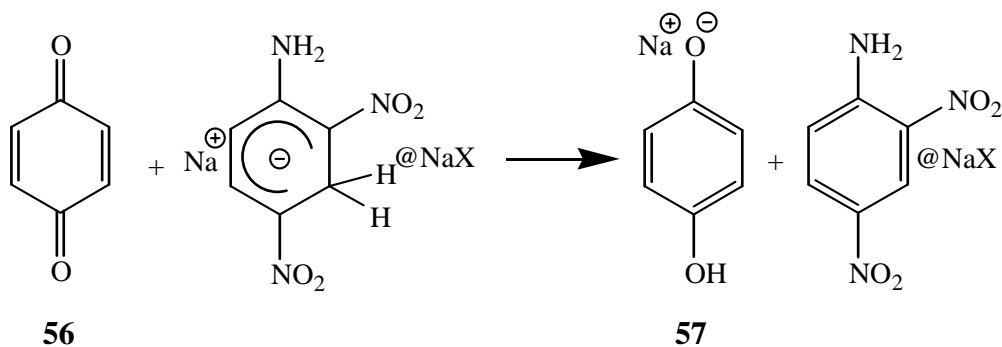
En la siguiente tabla se muestran los distintos experimentos con los silicatos o aluminosilicatos ensayados y su temperatura de calcinación, así como las cantidades del complejo como de sólido amorfo utilizado y el volumen de disolvente utilizado en cada caso. También se indican las absorciones correspondientes a los espectros UV-Vis de reflectancia difusa de los sólidos obtenidos en cada caso.

Exp.	sólido amorfo	mg sólido amorfo	temperatura de calcinación (°C)	mg / μmol 52	valores UV-Vis (nm)
1	SiO ₂	105	150	2.3 / 11	229, 272, 306, 350
2	(SiO ₂) _n	117	900	2.0 / 9	232, 264, 346
3	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	132	150	2.7 / 12	229, 262, 345
4	(SiO ₂ /Al ₂ O ₃) _n	111	900	2.4 / 11	231, 342
5	Na(SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	181	150	4.5 / 21	226, 261, 344
6	Na((SiO ₂ /Al ₂ O ₃) _n)	234	900	5.2 / 25	270, 345

III 5.11 REACTIVIDAD DEL COMPLEJO DE MEISENHEIMER EN EL INTERIOR DE ZEOLITAS CON ACEPTORES DE HIDRURO

III 5.11.1 Reactividad con *p*-benzoquinona

III 5.11.1.1 Zeolita NaX



En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 10 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de Ar, se introducen una cantidad determinada de zeolita deshidratada, con complejo de Meisenheimer en su interior.

En otro matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 100 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de Ar, se disuelve la benzoquinona en DMF anhidro.

A través de una cánula se añade la disolución de benzoquinona sobre la zeolita y se agita durante 5 horas protegiendo de la luz. Finalmente se filtra el sólido, seca y se analiza por UV-Vis de reflectancia difusa de sólidos.

Por otro lado, se elimina el disolvente del filtrado a presión reducida y el crudo obtenido se analiza por HPLC, utilizando una columna C18 de 20 cm y una mezcla de CH₃CN/H₂O de 36:64.

En la siguiente tabla se recogen los experimentos con las diferentes zeolitas ensayadas, así como los valores obtenidos de los análisis tanto de los sólidos como de los crudos formados en cada caso.

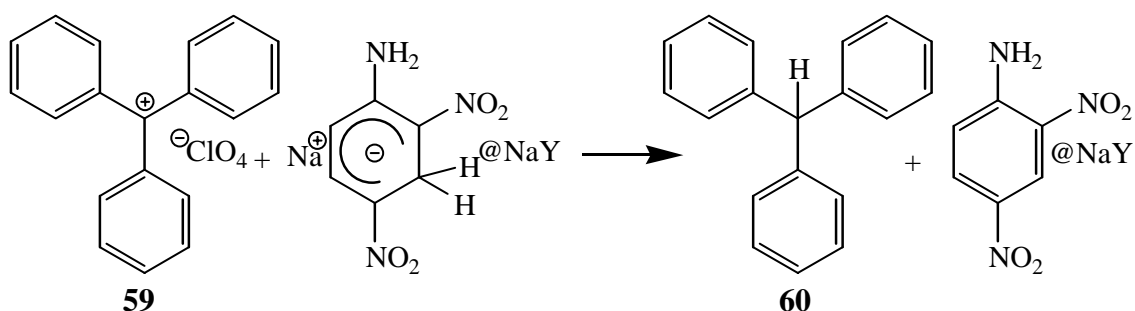
Exp.	zeolita	mg zeolita	mg/μmol 56	ml DMF	Valores UV-Vis sólidos (nm)	t_R HPLC del crudo (min)
1	NaX	53.4	7.0 / 65	10	279, 347	3.2, 4.3, 4.8
2	NaY	40.9	5.1 / 47	8	294, 347	3.2, 4.3, 4.8
3	Na β	44.0	1.2 / 11	2	261, 345	3.2, 4.3

III 5.11.2 Reactividad con cationes

III 5.11.2.1 Reactividad con el catión trifenilmetano

III 5.11.2.1.1 Reactividad del complejo de Meisenheimer sin deuterar

III 5.11.2.1.1.1 Zeolita NaY



En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 50 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de N₂, se disuelven 4.2 mg (12 μmol) del catión trifenilmetano en 20 ml de CH₃CN anhidro.

En otro matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 50 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de N₂, se prepara una dispersión de 50.9 mg de zeolita deshidratada, que contiene el complejo de Meisenheimer, en 25 ml de CH₃CN anhidro.

A través de una cánula se adiciona la disolución sobre la dispersión y se agita durante 20 min, manteniendo la mezcla protegida de la luz. Finalmente el sólido se filtra, se seca y se analiza. En el caso del filtrado, se elimina el disolvente a presión reducida y el crudo resultante se analiza.

Valores espectroscópicos del crudo:

CG-MS: aparición de la señal a un t_R = 12.4 min con una masa de 244 u.m.a.

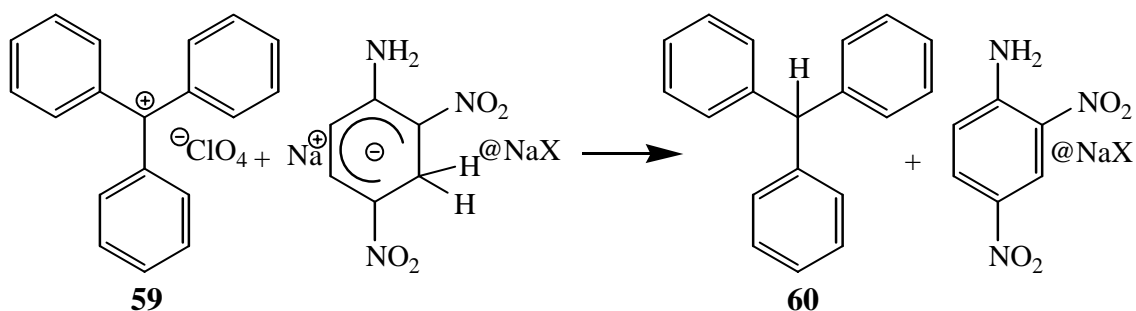
CG (T₀ = 100 °C, t₀ = 1 min, ΔT = 15 °C, T_{final} = 240 °C, t_{final} = 10 min): 10 y 11.1 min.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): Se detectan las señales procedentes de **60** y **59**.

Valores espectroscópicos del sólido:

UV-Vis (reflectancia difusa de sólidos, nm): 219; 247; 348.

III 5.11.2.1.1.2 Zeolita NaX



En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 50 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de N_2 , se disuelven 5.7 mg (0.016 mmoles) del catión trifenilmetano en 20 ml de CH_3CN anhidro.

En otro matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 50 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de N_2 , se prepara una dispersión de 57.2 mg de zeolita deshidratada, que contiene el complejo de Meisenheimer, en 25 ml de CH_3CN anhidro.

A través de una cánula se adiciona la disolución sobre la dispersión y se agita durante 20 min, manteniendo la mezcla protegida de la luz. Finalmente el sólido se filtra, se seca y se analiza. En el caso del filtrado, se elimina el disolvente a presión reducida y el crudo resultante se analiza.

Valores espectroscópicos del crudo:

CG-MS: aparición de una señal a $t_R = 12.4$ min con una masa de 244 u.m.a.

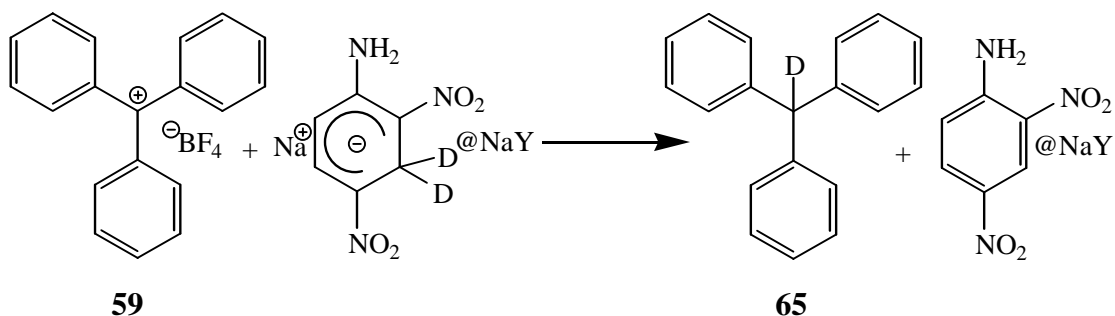
CG ($T_0 = 100$ °C, $t_0 = 1$ min, $\Delta T = 15$ °C, $T_{final} = 240$ °C, $t_{final} = 10$ min): 10.0 y 11.1 min.

1H -NMR (DMSO, 250 MHz): Se detectan las señales procedentes de **59** y **60**.

Valores espectroscópicos del sólido:

UV-Vis (reflectancia difusa de sólidos, nm): 208; 255; 344.

III 5.11.2.1.2 Reactividad con el complejo de Meisenheimer bi-deuterado adsorbido en la zeolita NaY



En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 25 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de N₂, se disuelven 41.8 mg (0.13 mmol) del catión trifenilmetano en 6 ml de CH₃CN anhidro.

En otro matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 25 ml de capacidad, provisto de agitación magnética, previamente anhidrizado y atmósfera de N₂, se introduce la zeolita deshidratada que contiene el complejo de Meisenheimer.

A través de una cánula se adiciona la disolución sobre el sólido y se agita durante 20 min, manteniendo la mezcla protegida de la luz. Finalmente el sólido se filtra, se somete a una continuas extracciones sólido-líquido en un shoxlet durante 20 horas con CH₂Cl₂, se seca y se analiza. Por otro lado, se elimina el disolvente del filtrado a presión reducida y el crudo resultante se analiza.

Valores espectroscópicos del crudo:

CG (T₀ = 100 °C, t₀ = 1 min, ΔT = 15 °C, T_{final} = 240 °C, t_{final} = 10 min): 10.0 y 11.1 min.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): Se detectan señales procedentes de **59** y **65** (con la desaparición de la señal a 5.66 ppm)

Valores espectroscópicos del sólido:

UV-Vis (reflectancia difusa de sólidos, nm): 233; 262; 344.

Al repetir el mismo experimento en MeOH en lugar de CH₃CN, utilizando 53.2 mg del catión **59**, se obtiene los siguientes valores para los correspondientes análisis de los productos formados:

Valores espectroscópicos del crudo:

CG ($T_0 = 100\text{ }^\circ\text{C}$, $t_0 = 1\text{ min}$, $\Delta T = 15\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{final}} = 240\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{final}} = 10\text{ min}$): 10.0 y 11.1 min.

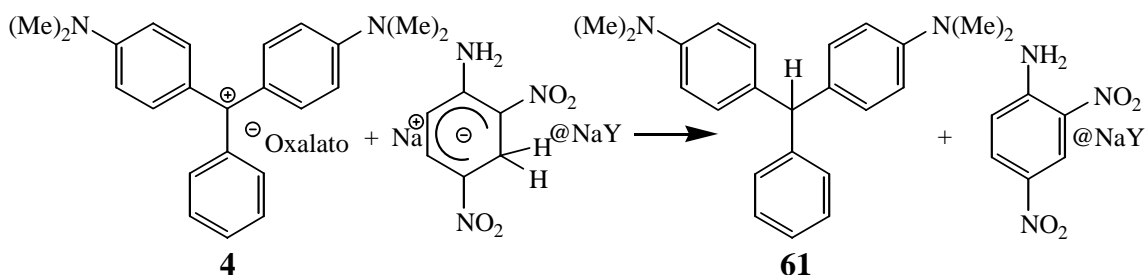
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 250 MHz): Se detectan señales procedentes de **59** y **65** (con la desaparición de la señal a 5.66 ppm)

Valores espectroscópicos del sólido:

UV-Vis (reflectancia difusa de sólidos, nm): 232; 259; 341.

III 5.11.2 Reactividad con el catión verde de malaquita

III 5.11.2.1 Reactividad del complejo de Meisenheimer sin deuterar adsorbido en zeolita NaY



En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk con 50 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y bajo atmósfera de N_2 , se disuelven 3.2 mg (7.6 μmol) de oxalato de verde de malaquita en 40 ml de CH_3CN anhidro.

En otro matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 50 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de N_2 , se introducen 208.0 mg de zeolita deshidratada, que contiene el complejo de Meisenheimer.

A través de una cánula se adiciona la solución sobre el sólido y se agita la dispersión durante 20 min, manteniéndola protegida de la luz. Finalmente el sólido es filtrado, sometido a 24 horas de extracción continua sólido-líquido con CH_2Cl_2 en un shoxlet, secado y analizado. En lo que hace referencia al filtrado, se elimina el disolvente a presión reducida y el sólido resultante es analizado.

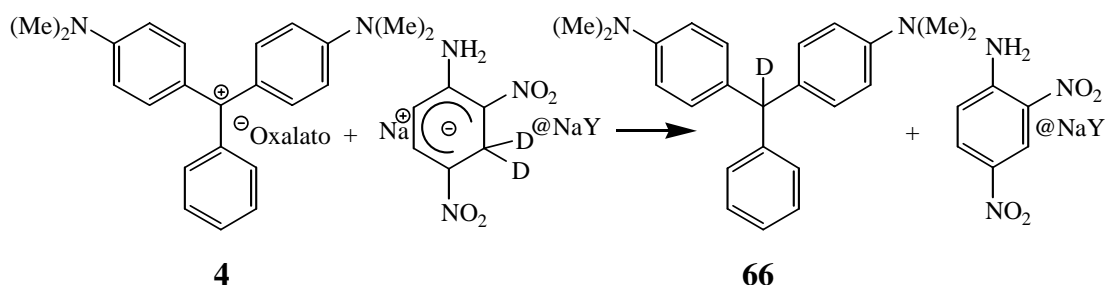
Valores espectroscópicos del crudo:

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 250 MHz): Se detectan señales procedentes de **4** y **61**.

Valores espectroscópicos del sólido:

UV-Vis (reflectancia difusa de sólidos, nm): 226; 263; 347.

III 5.11.2.2.2 Reactividad del complejo de Meisenheimer bi-deuterado adsorbido en zeolita NaY



En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 50 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de N_2 , se disuelven 2.9 mg (6.9 μmol) de oxalato de verde de malaquita en 40 ml de CH_3CN anhidro.

En otro matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 50 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de N_2 , se depositan 205.1 mg de zeolita deshidratada, que contiene el complejo de Meisenheimer.

A través de una cánula se adiciona la disolución sobre el sólido y se agita la dispersión durante 2 horas, manteniéndola protegida de la luz. Finalmente el sólido se filtra, se somete a una extracción continua de sólido-líquido durante 20 horas con CH_2Cl_2 en un shoxlet, se seca y se analiza. En lo que hace referencia al filtrado, se elimina el disolvente a presión reducida y el crudo resultante se analiza.

Valores espectroscópicos del crudo:

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 250 MHz): Se detectan señales procedentes de **4** y **66** (con la desaparición de la señal a 5.35 ppm).

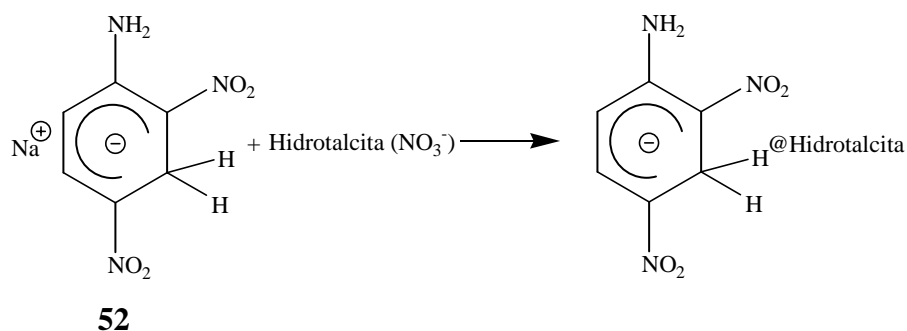
Valores espectroscópicos del sólido:

UV-Vis (reflectancia difusa de sólidos, nm): 233; 262; 344.

III 5.12 INCORPORACIÓN DEL COMPLEJO DE MEISENHEIMER EN EL INTERIOR DE HIDROTALCITAS

III 5.12.1 Adsorción directa

III 5.12.1.1 Hidrotalcita de NO_3^-

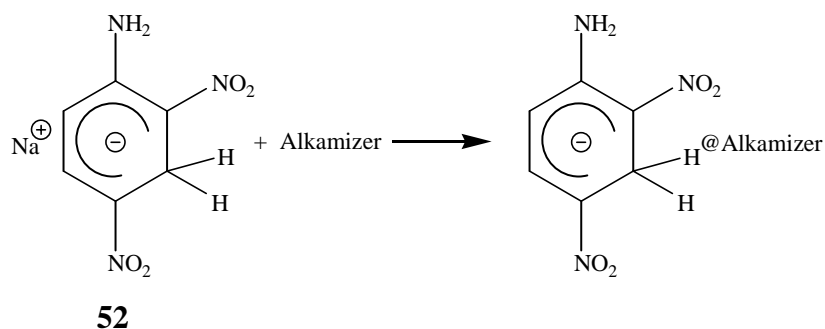


En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 50 ml de capacidad, previamente anhidrizado, provisto de agitación magnética y atmósfera de Ar, se disuelven 17.3 mg (82 μmol) de complejo **52** en 15 ml de CH_3CN anhidro. Una vez disuelto el complejo, se adicionan 433 mg de hidrotalcita activada y se agita la mezcla resultante durante 2 horas, manteniéndola protegida de la luz. A continuación, se filtra y el sólido resultante se somete a un proceso continuado de extracción sólido-líquido en un shoxlet provisto con CH_3CN anhidro, atmósfera de Ar y protegido de la luz, durante 6 horas o hasta que no se observa extracción de moléculas orgánicas. Finalmente, el sólido se seca en un desecador provisto de vacío durante una noche.

Valores espectroscópicos del sólido:

UV-Vis (reflectancia difusa de sólidos, nm): 276; 304; 354; 452.

III 5.12.1.2 Hidrotalcita de CO_3^{2-} (Alkamizer)



En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 50 ml de capacidad, previamente anhidrizado, provisto de agitación magnética y atmósfera de Ar, se disuelven 16.7 mg (79 μmol) de complejo **52** en 15 ml de CH_3CN anhidro. Una vez disuelto el complejo, se adicionan 648.3 mg de alkamizer activada y se agita la mezcla resultante durante 2 horas, manteniéndola protegida de la luz. A continuación, se filtra y el sólido resultante se somete a un proceso continuado de extracción sólido-líquido en un shoxlet provisto con CH_3CN anhidro, atmósfera de Ar y protegido de la luz, durante 6 horas o hasta que no se observa extracción de moléculas orgánicas. Finalmente, el sólido se seca en un desecador provisto de vacío durante una noche.

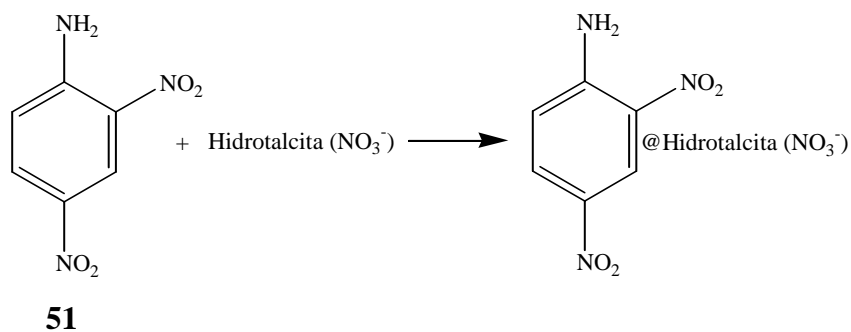
Valores espectroscópicos del sólido:

UV-Vis (reflectancia difusa de sólidos, nm): 269; 347; 498.

III 5.12.2 Incorporación mediante síntesis *ship-in-a-bottle*

III 5.12.2.1 Incorporación de 2,4-dinitroanilina

III 5.12.2.1.1 Hidrotalcita de NO_3^-



En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 25 ml de capacidad, previamente anhidrizado y provisto de agitación magnética, se disuelven 21.3 mg (0.12 mmol) de *p*-nitroanilina en 5 ml de CH_3CN anhidro.

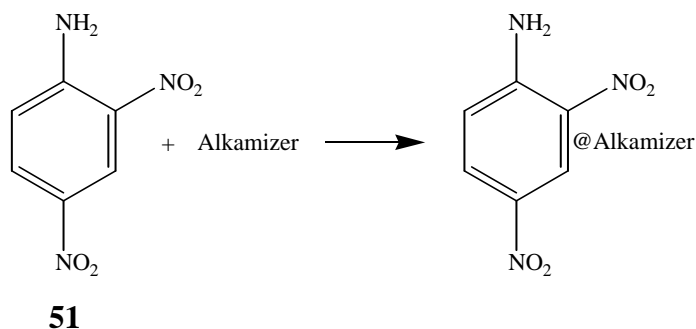
En otro matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 25 ml de capacidad, previamente anhidrizado y provisto de agitación magnética, se prepara una dispersión de 200 mg de hidrotalcita activada en 5 ml de CH_3CN anhidro y se agita durante 1 hora. A continuación, se adiciona la disolución preparada con anterioridad sobre la dispersión y se agita durante 5 horas. Seguidamente, se filtra y el sólido resultante se somete a un proceso continuado de extracción sólido-líquido en un shoxlet provisto de CH_3CN ,

durante 6 horas o hasta que no se observa extracción de moléculas orgánicas. Finalmente, el sólido se seca en un desecador provisto de vacío durante una noche.

Valores espectroscópicos del sólido:

UV-Vis (reflectancia difusa de sólidos, nm): 265; 287.

III 5.12.2.1.2 Hidrotalcita de CO_3^{2-} (Alkamizer)



En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 25 ml de capacidad, previamente anhidrizado y provisto de agitación magnética, se disuelven 20.6 mg (0.11 mmol) de **51** en 15 ml de CH_3CN anhidro.

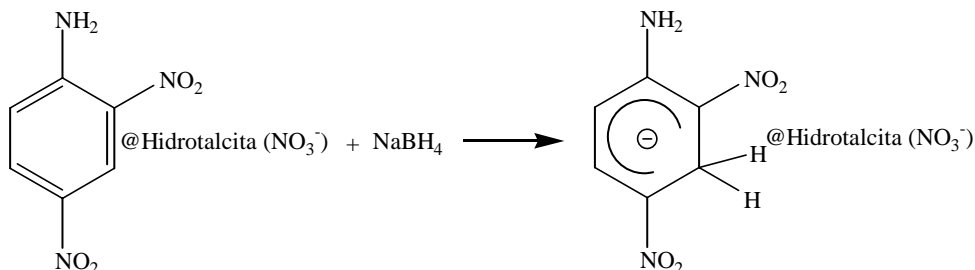
A continuación, se adicionan 1005.2 mg de Alkamizer activado sobre la disolución y la dispersión resultante se agita durante 2.5 horas a 50 °C. Seguidamente, se filtra y el sólido resultante se somete a un proceso continuado de extracción sólido-líquido en un shoxlet provisto de CH_3CN , durante 6 horas o hasta que no se observa extracción de moléculas orgánicas. Finalmente, el sólido se seca en un desecador provisto de vacío durante una noche.

Valores espectroscópicos del sólido:

UV-Vis (reflectancia difusa de sólidos, nm): 208; 262; 350.

III 5.12.2.2 Reactividad de 2,4-dinitroanilina@hidrotalcitas con NaBH₄

III 5.12.2.2.1 Hidrotalcita de NO₃⁻



En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 25 ml de capacidad, previamente anhidrizado, provisto de agitación magnética y atmósfera de Ar, se ponen 150.0 mg de 2,4-dinitroanilina@hidrotalcita.

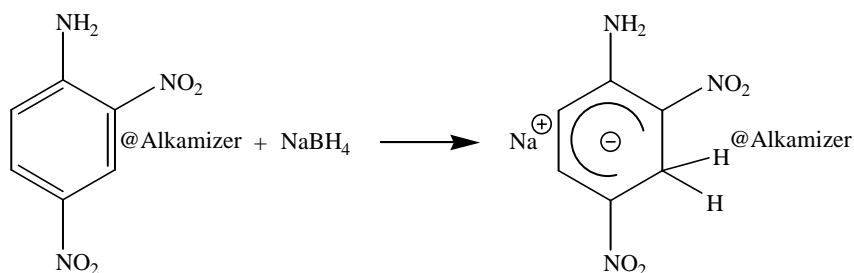
En otro matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 10 ml de capacidad, previamente anhidrizado, provisto de agitación magnética y atmósfera de Ar, se disuelven 1.2 mg (32 μmol) de borhidruro de sodio en 5 ml de CH₃CN anhidro.

A través de una cánula se adiciona la solución sobre el sólido y se calienta la mezcla a 60 °C durante 3 horas, manteniéndola preservada de la luz. A continuación, se filtra y el sólido resultante se somete a un proceso continuado de extracción sólido-líquido en un shoxlet provisto de CH₃CN anhidro, atmósfera de Ar y protegido de la luz, durante 14 horas o hasta que no se observa extracción de moléculas orgánicas. Finalmente, el sólido se seca en un desecador provisto de vacío durante una noche.

Valores espectroscópicos del sólido:

UV-Vis (reflectancia difusa de sólidos, nm): 276; 304; 354; 452.

III 5.12.2.2.2 Hidrotalcita de CO₃²⁻ (Alkamizer)



En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 10 ml de capacidad, previamente anhidrizado, provisto de agitación magnética y atmósfera de Ar, se ponen 99.5 mg de 2,4-dinitroanilina@alkamizer.

En otro matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 10 ml de capacidad, previamente anhidrizado, provisto de agitación magnética y atmósfera de Ar, se disuelven 11.0 mg (0.29 mmol) de borhidruro de sodio en 5 ml de CH₃CN anhidro.

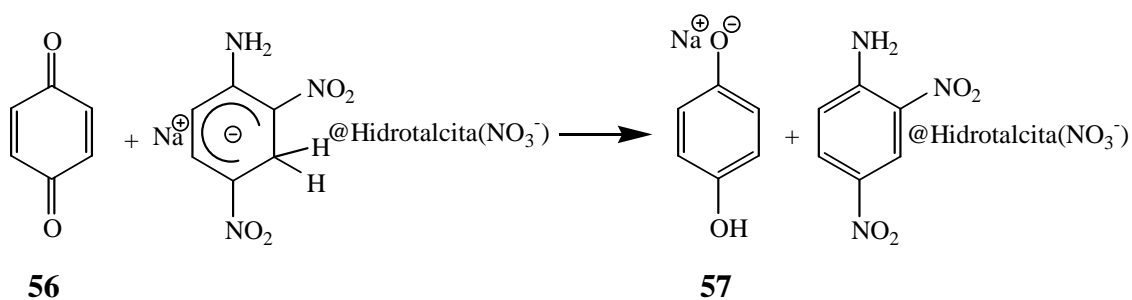
A través de una cánula se adiciona la solución sobre el sólido y se calienta la mezcla a 45 °C durante 5 horas, manteniéndola preservada de la luz. A continuación, se filtra y el sólido resultante se somete a un proceso continuado de extracción sólido-líquido en un shoxlet provisto de CH₃CN anhidro, atmósfera de Ar y protegido de la luz, durante 6 horas o hasta que no se observa extracción de moléculas orgánicas. Finalmente, el sólido se seca en un desecador provisto de vacío durante una noche.

Valores espectroscópicos del sólido:

UV-Vis (reflectancia difusa de sólidos, nm): 234; 284; 350.

III 5.13 REACTIVIDAD DEL COMPLEJO DE MEISENHEIMER EN EL INTERIOR DE ZEOLITAS CON ACEPTORES DE HIDRURO y O₂

III 5.13.1 Reactividad con *p*-benzoquinona



En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 10 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de Ar, se introducen 15.0 mg de Hidrotalcita de NO₃⁻ deshidratada, que contiene el complejo de Meisenheimer.

En otro matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 10 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de Ar, se disuelven 5.3 mg (048 μmol) de benzoquinona en 3 ml de DMF anhidro.

A través de una cánula se añade la disolución sobre el sólido y se agita la mezcla durante 21 horas, manteniéndola protegida de la luz. Finalmente se filtra, seca y analiza

el sólido. Por otro lado, se elimina el disolvente en el filtrado a presión reducida y se analiza el crudo resultante.

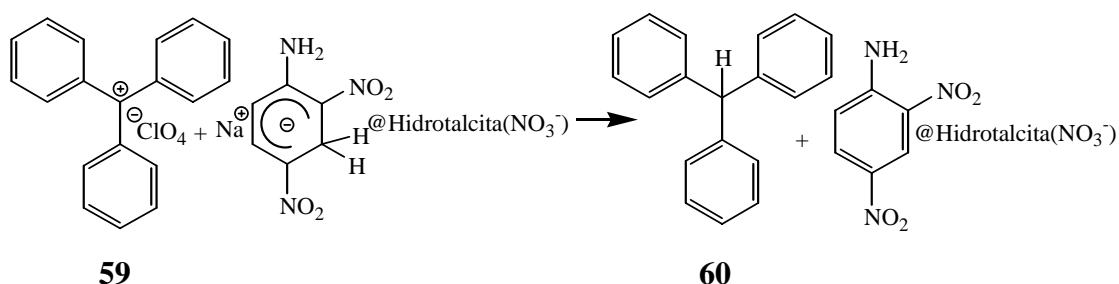
Valores espectroscópicos del crudo:

HPLC (Waters, CH₃CN/H₂O 36:64, columna: C₁₈, 20 cm): 3.2, 4.3 y 4.8 min.

Valores espectroscópicos del sólido:

UV-Vis (reflectancia difusa de sólidos, nm): 272; 348.

III 5.13.2 Reactividad con el catión trifenilmetano



En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk cde 25 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de N₂, se disuelven 53.2 mg (0.16 mmoles) del catión trifenilmetano en una mezcla de 6 ml de MeOH anhidro.

En otro matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 25 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de N₂, se introducen 174.9 mg de la hidrotalcita de NO₃⁻ deshidratada, que contiene el complejo de Meisenheimer.

A través de una cánula se adiciona la disolución sobre el sólido y se agita durante 8 horas, manteniendo la dispersión preservada de la luz. Finalmente el sólido se filtra, se somete a un proceso continuado de extracción sólido-líquido en una shoxlet con CH₂Cl₂ durante 20 horas, se seca y se analiza. Por otro lado, se elimina el disolvente al filtrado a presión reducida y el crudo resultante se analiza.

Valores espectroscópicos del crudo:

CG-MS: aparición de la señal a un t_R = 12.4 con una masa de 244 u.m.a.

CG (T₀ = 100 °C, t₀ = 1 min, ΔT = 15 °C, T_{final} = 240 °C, t_{final} = 10 min): 10.0 y 11.1 min.

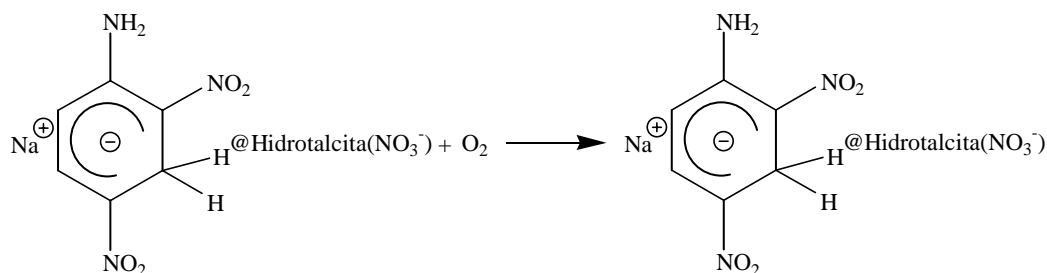
¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): Se detectan señales procedentes de **59** y **60**.

Valores espectroscópicos del sólido:

UV-Vis (reflectancia difusa de sólidos, nm): 212, 261, 354.

III 5.13.3 Reactividad con O₂

III 5.13.3.1 Hidrotalcita de NO₃⁻

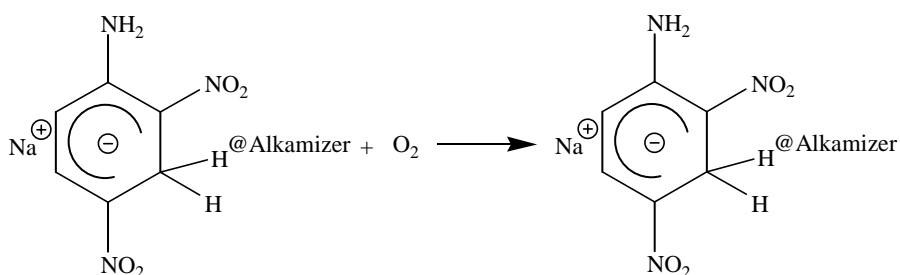


En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 25 ml de capacidad, previamente anhidrizado, provisto de agitación magnética y atmósfera de N₂, se prepara una dispersión de 53.1 mg de Hidrotalcita de NO₃⁻ deshidratada, que contiene el complejo de Meisenheimer, en 15 ml de CH₃CN anhidro, donde se ha burbujeado O₂ durante 30 min. Se agita la mezcla durante 14.5 horas, manteniéndola protegida de la luz. A continuación se filtra y analiza el sólido.

Valores espectroscópicos del sólido:

UV-Vis (reflectancia difusa de sólidos, nm): 350.

III 5.13.3.2 Hidrotalcita de CO₃²⁻ o Alkamizer



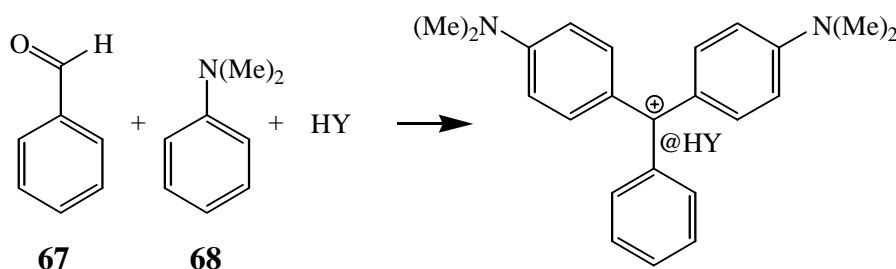
En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 25 ml de capacidad, previamente anhidrizado, provisto de agitación magnética y atmósfera de N₂, se prepara una dispersión de 44.2 mg de Alkamizer deshidratado, que contiene el complejo de Meisenheimer, en 15 ml de CH₃CN anhidro, donde se ha burbujeado O₂ durante 30 min. Se agita la mezcla durante 15 horas, manteniéndola preservada de la luz. A continuación se filtra y analiza el sólido.

Valores espectroscópicos del sólido:

UV-Vis (reflectancia difusa de sólidos) (nm): 355.

III 5.14 INCORPORACIÓN DEL VERDE DE MALAQUITA EN EL INTERIOR DE ZEOLITAS

III 5.14.1 Zeolita HY

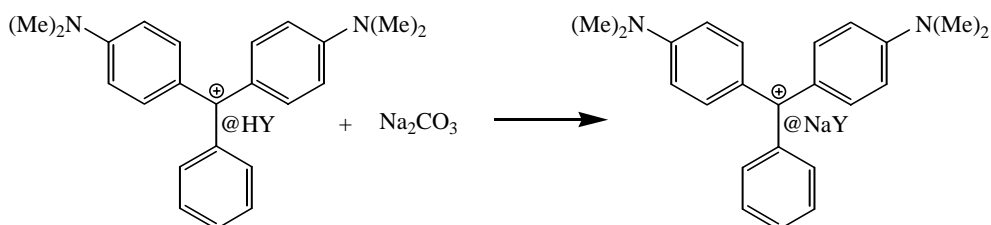


En un matraz de fondo redondo de 50 ml de capacidad y provisto de agitación magnética, se disuelven 211 μ l (1.66 mmol) de **68** y 75 μ l (72 μ mol) de **67** en 25 ml de isooctano. Posteriormente, se adiciona 1.0 g de faujasita, previamente calcinada, y se calienta la mezcla a reflujo durante 24 horas. A continuación, se filtra y el sólido resultante se somete a un proceso continuado de extracción sólido-líquido en un shoxlet con CH_2Cl_2 durante 24 horas. Finalmente, el sólido verde se seca en un desecador provisto de vacío durante una noche.

Valores espectroscópicos del sólido:

UV-Vis (reflectancia difusa) (nm): 251; 414; 602.

III 5.14.2 Zeolita NaY



En un matraz de fondo redondo de 100 ml de capacidad y provisto de agitación magnética, se introducen 506.2 mg de faujasita HY, que contiene verde de malaquita,. A continuación, se añaden 50 ml de una disolución de Na_2CO_3 1M y se agita la mezcla

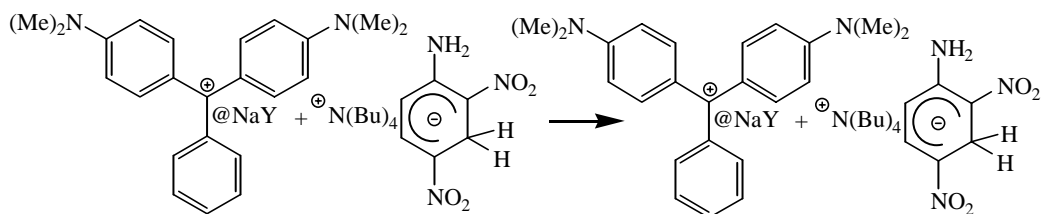
durante una noche. Una vez transcurrido este tiempo, el sólido se filtra, se lava con 2 l de H₂O destilada y se seca a 175 °C con presión reducida durante 12 horas. Se vuelve a repetir todo el proceso una vez más.

Valores espectroscópicos del sólido:

UV-Vis (reflectancia difusa) (nm): 251; 414; 602.

III 5.15 REACTIVIDAD DEL VERDE DE MALAQUITA EN EL INTERIOR DE ZEOLITAS CON COMPLEJOS DE MEISENHEIMER EN SOLUCIÓN

III 5.15.1 Complejo de Meisenheimer con ⁺N(Bu)₄ como contra ión



54

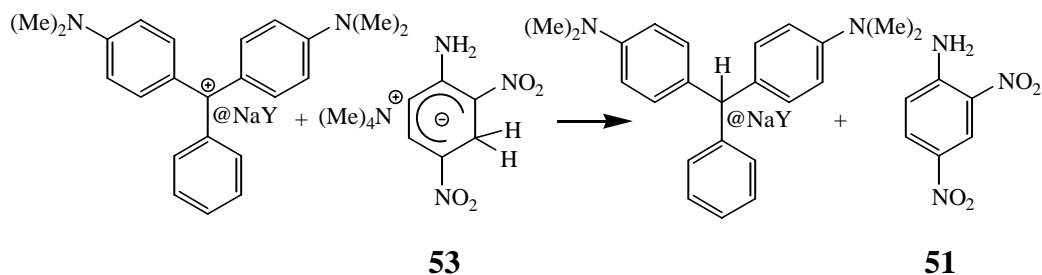
En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 100 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de N₂, se disuelven 21.7 mg (51 μmol) de complejo **54** en 100 ml de CH₃CN anhidro.

En otro matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 100 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de N₂, se introducen 169.0 mg de zeolita deshidratada, que contiene el catión verde de malaquita.

A través de una cánula se adiciona la disolución sobre el sólido y se agita durante 3.5 horas, manteniendo la dispersión protegida de la luz. Finalmente el sólido se filtra, se somete a un proceso continuado de extracción sólido-líquido en una shoxlet provisto de CH₂Cl₂ durante 20 horas, se seca y se analiza. Por otro lado, se elimina el disolvente del filtrado a presión reducida y el crudo resultante se analiza por ¹H-RMN, que permite confirmar la presencia mayoritaria de complejo de Meisenheimer y en menor proporción 2,4-dinitroanilina.

Valores espectroscópicos del sólido:

UV-Vis (reflectancia difusa de sólidos): 347; 399; 610.

III 5.15.2 Complejo de Meisenheimer con $^+\text{N}(\text{Me})_4$ como contra ión

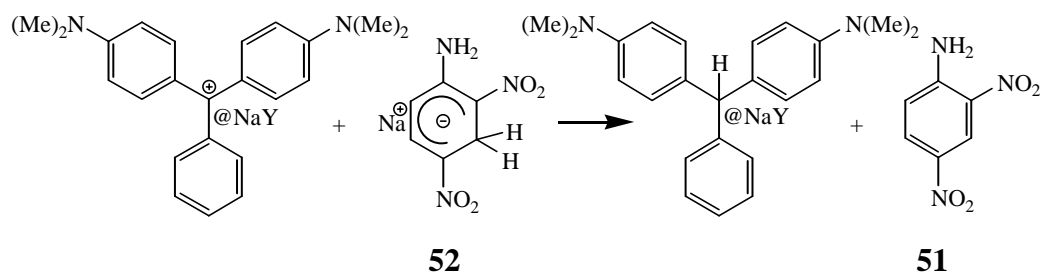
En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 50 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de N_2 , se disuelven 10.3 mg (40 μmol) de complejo de Meisenheimer **53** en 50 ml de CH_3CN anhidro.

En otro matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 100 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de N_2 , se introducen 122.0 mg de zeolita deshidratada, que contiene el catión verde de malaquita.

A través de una cánula se adiciona la disolución sobre el sólido y se agita durante 3.5 horas, manteniendo la dispersión protegida de la luz. Finalmente el sólido se filtra, se somete a un proceso continuado de extracción sólido-líquido en una shoxlet provisto de CH_2Cl_2 durante 20 horas, se seca y se analiza. Por otro lado, se elimina el disolvente del filtrado a presión reducida y el crudo resultante se analiza por ^1H -RMN, que permite confirmar la presencia mayoritaria 2,4-dinitroanilina y en menor proporción de complejo de Meisenheimer.

Valores espectroscópicos del sólido:

UV-Vis (reflectancia difusa de sólidos): 251; 613.

III 5.15.3 Complejo de Meisenheimer con Na^+ como contra ión

En un matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 50 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de N_2 , se disuelven 7.6 mg (36 μmol) de complejo de Meisenheimer **52** en 50 ml de CH_3CN anhidro.

En otro matraz de fondo redondo tipo Schlenk de 100 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de N₂, se introducen 116.0 mg de zeolita deshidratada, que contiene el catión verde de malaquita.

A través de una cánula se adiciona la disolución sobre el sólido y se agita durante 3.5 horas, manteniendo la dispersión protegida de la luz. Finalmente el sólido se filtra, se somete a un proceso continuado de extracción sólido-líquido en una shoxlet provisto de CH₂Cl₂ durante 20 horas, se seca y se analiza. Por otro lado, se elimina el disolvente del filtrado a presión reducida y el crudo resultante se analiza por ¹H-RMN, que permite confirmar la presencia mayoritaria 2,4-dinitroanilina y en menor proporción de complejo de Meisenheimer.

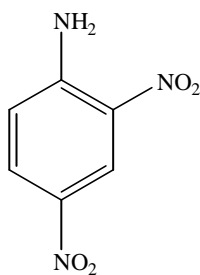
Valores espectroscópicos del sólido:

UV-Vis (reflectancia difusa de sólidos): 250, 613.

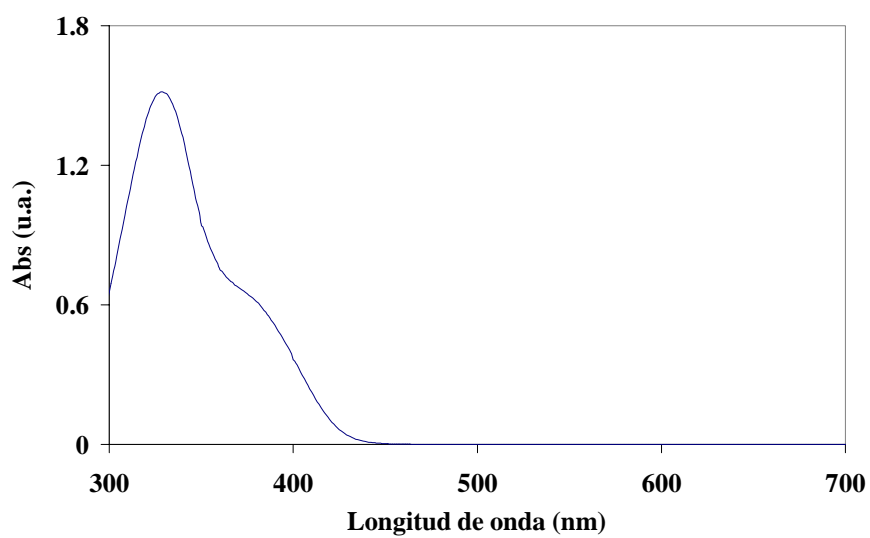
III 6 COMPLEJOS DE MEISENHEIMER: Colección de espectros

III.6 ÍNDICE DE ESPECTROS

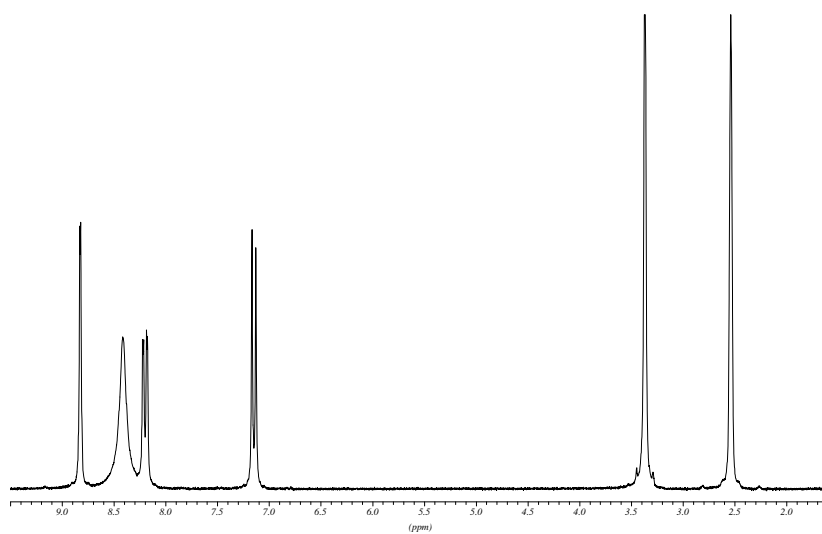
III 6.1 2,4-dinitroanilina



51

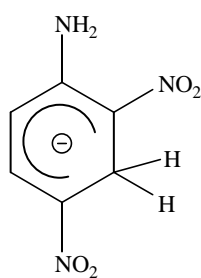


UV-Vis (CH₃CN) de la 2,4-dinitroanilina

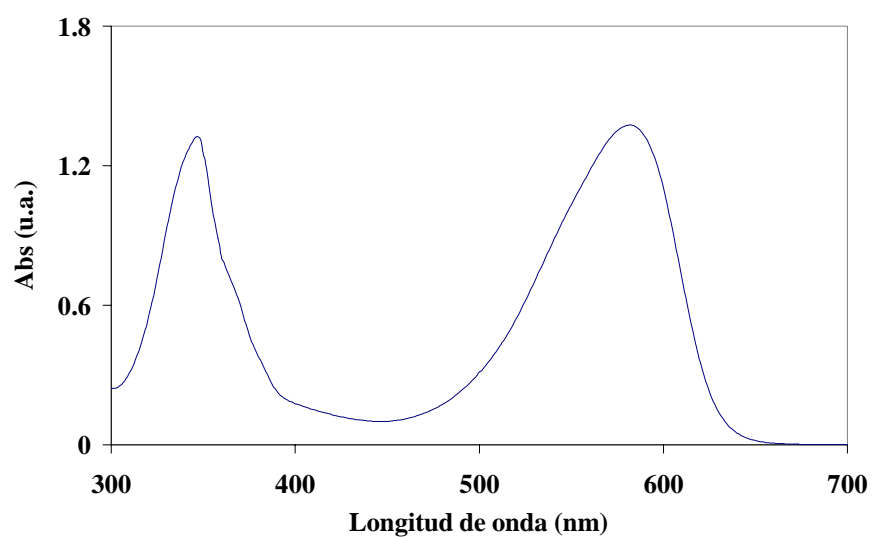


Espectro ¹H-RMN (250 MHz, DMSO) de la 2,4-dinitroanilina

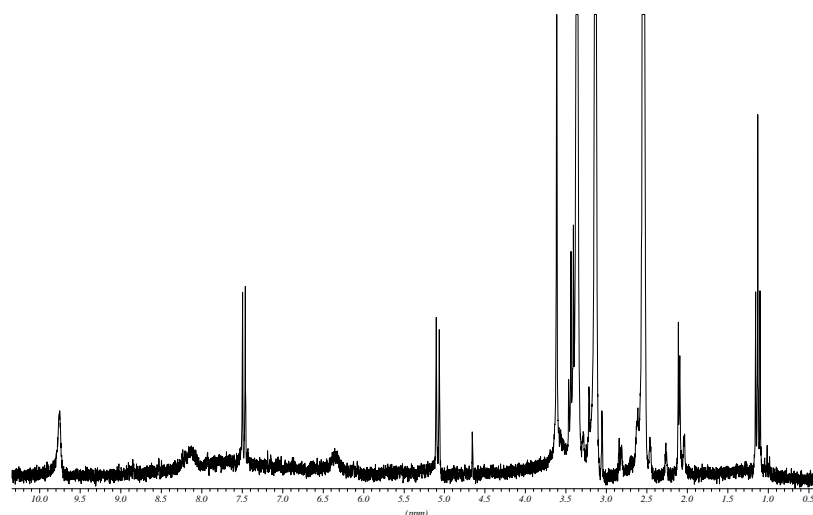
III 6.2 Complejos de Meisenheimer



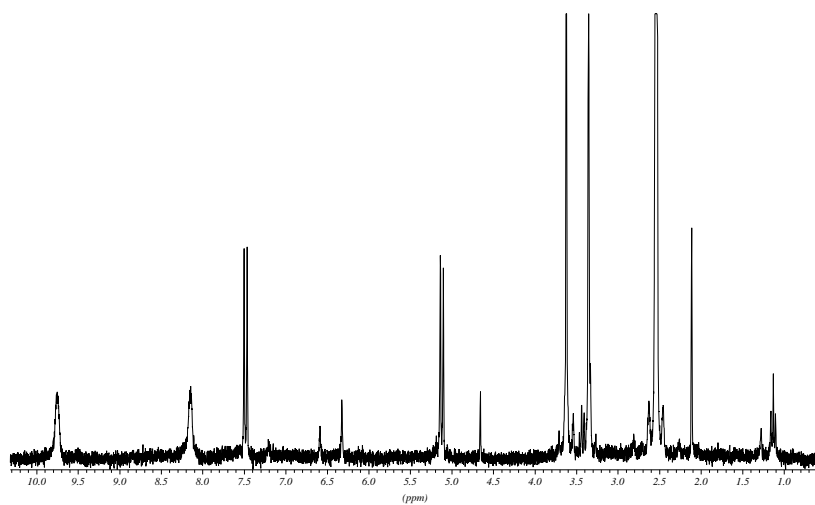
52, 53, 54



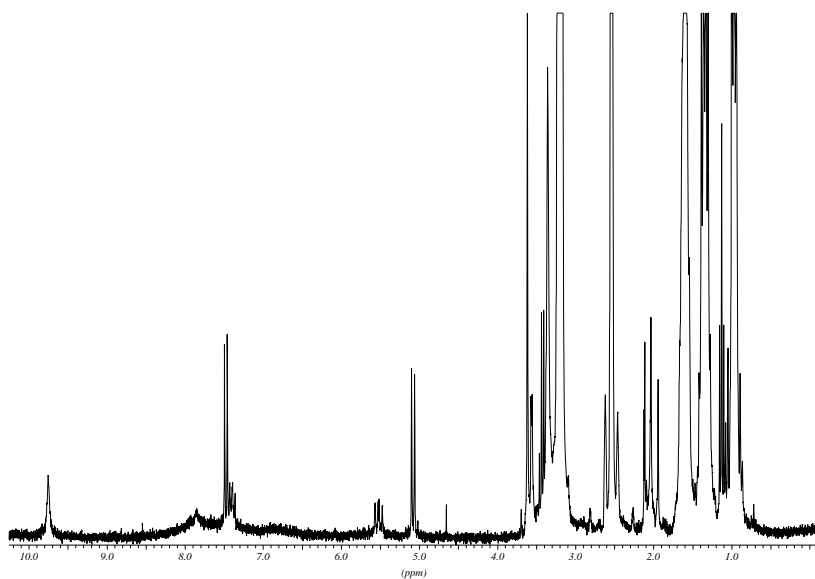
UV-Vis (CH₃CN) del complejo de Meisenheimer



Espectro ¹H-RMN (250 MHz, DMSO) de **53**.



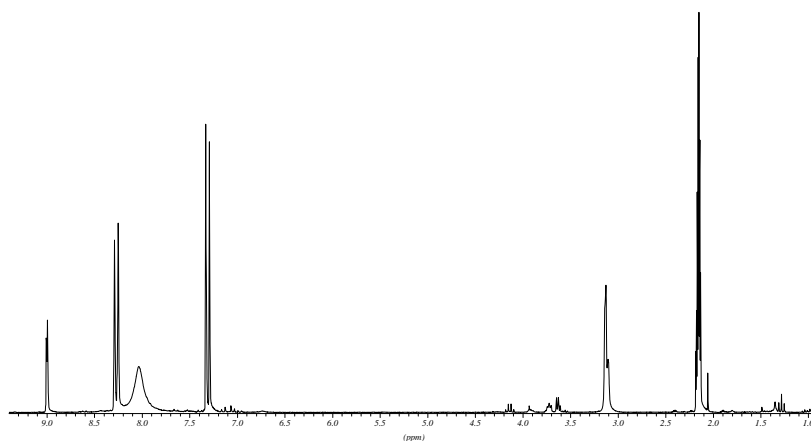
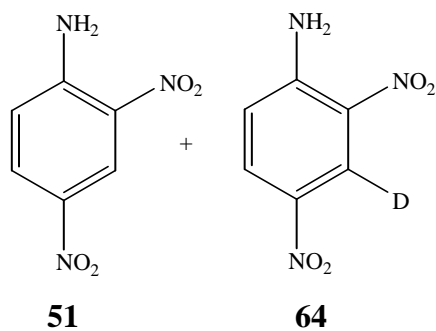
Espectro ^1H -RMN (250 MHz, DMSO) de **52**.



Espectro ^1H -RMN (250 MHz, DMSO) de **54**.

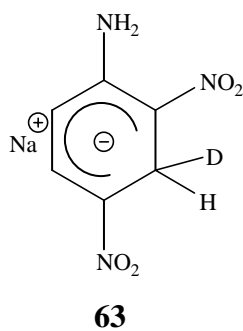
III 6.3 Meisenheimer deuterado

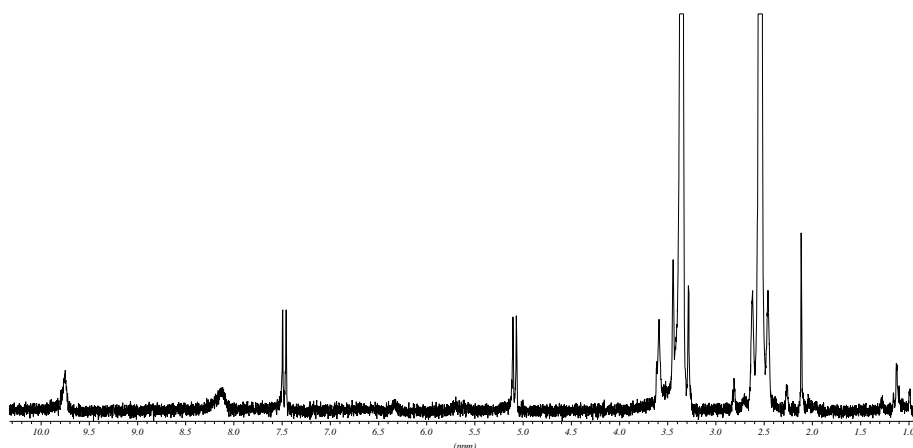
III 6.3.1 3-D-2,4-dinitroanilina



Espectro ^1H -RMN (250 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) de la mezcla de **51** / **64**.

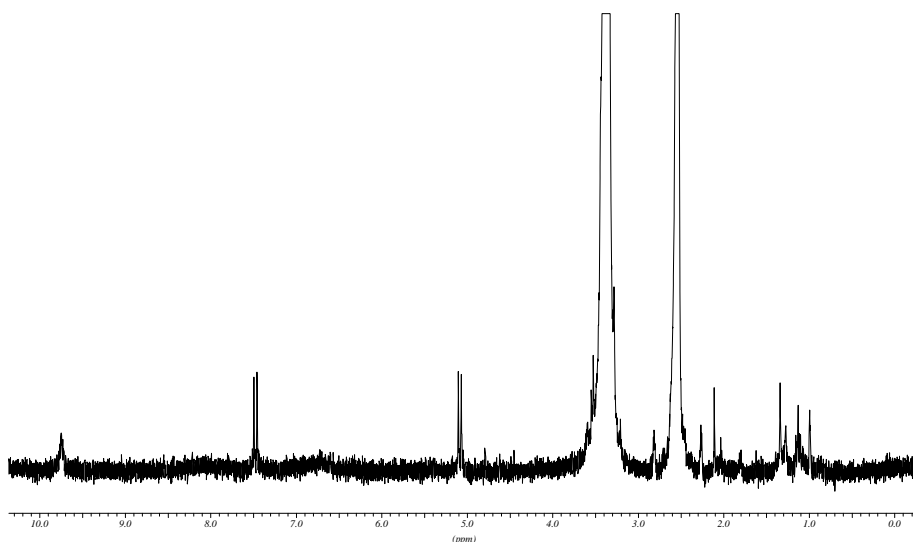
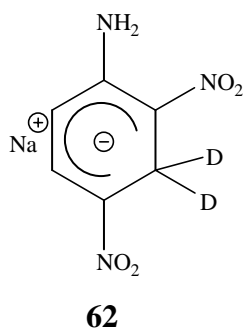
III 6.3.2 Complejo de Meisenheimer mono-deuterado





Espectro ^1H -RMN (250 MHz, DMSO) de **63**.

III 6.3.3 Complejo de Meisenheimer bi-deuterado

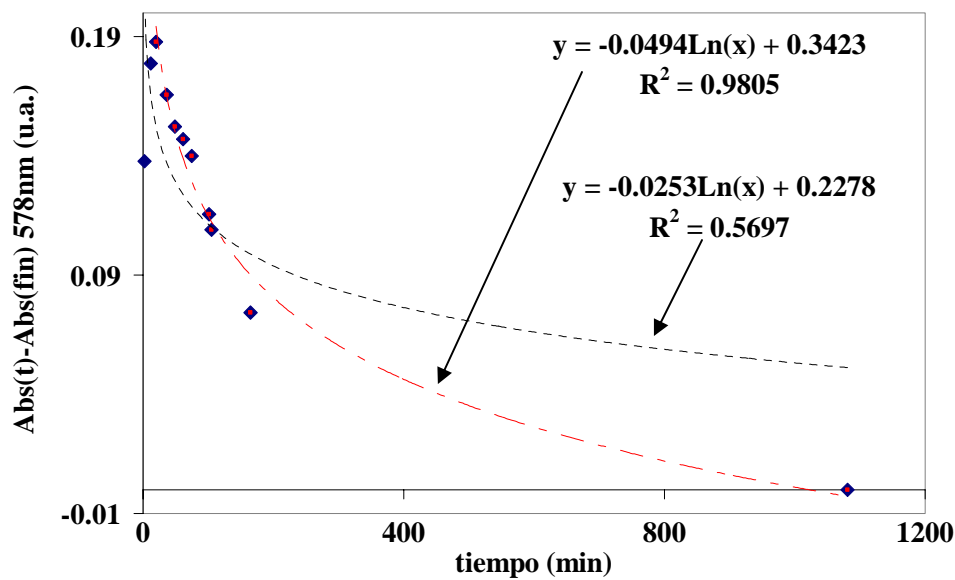
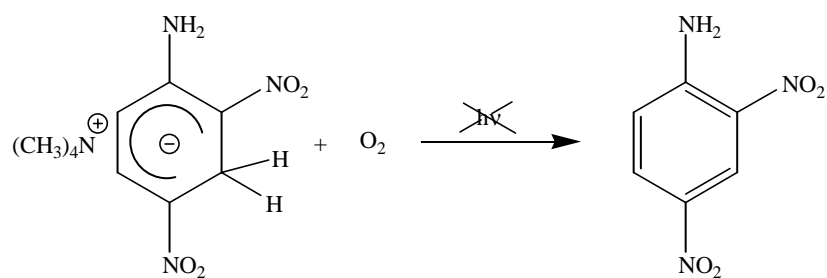


Espectro ^1H -RMN (250 MHz, DMSO) de **62**.

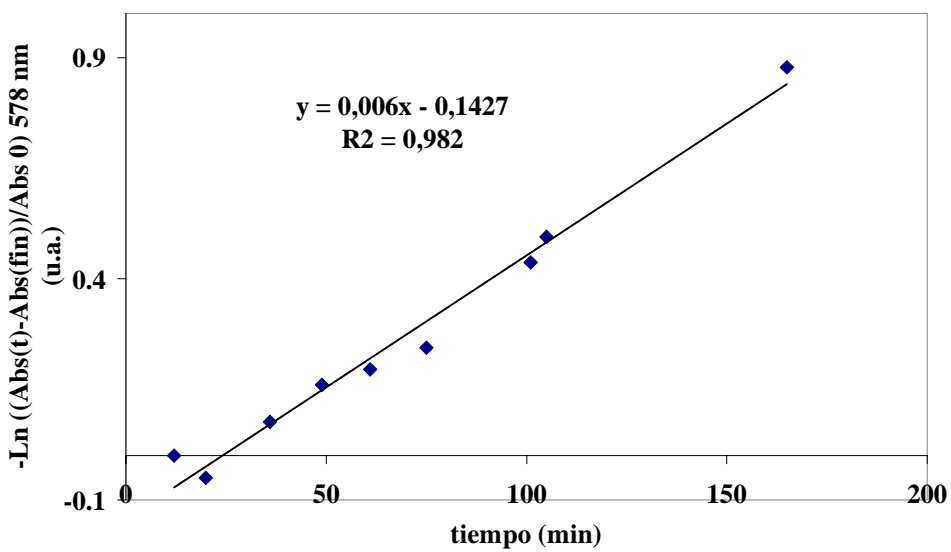
III 6.4 Oxidación del complejo de Meisenheimer con O₂ y luz

III 6.4.1 Sistemas con O₂ y sin luz

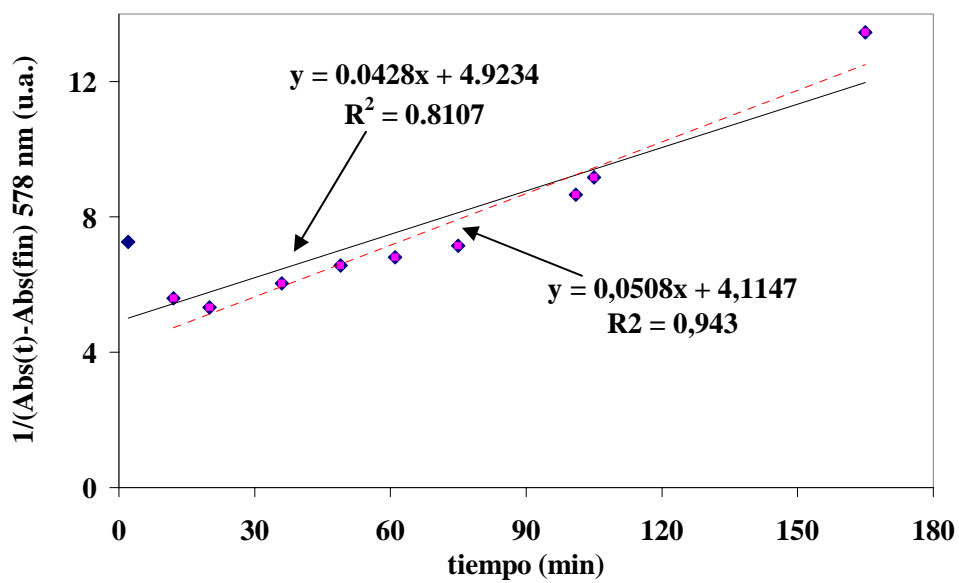
III 6.4.1.1 Sistema saturado con O₂ puro



Ajuste a una cinética de orden cero.

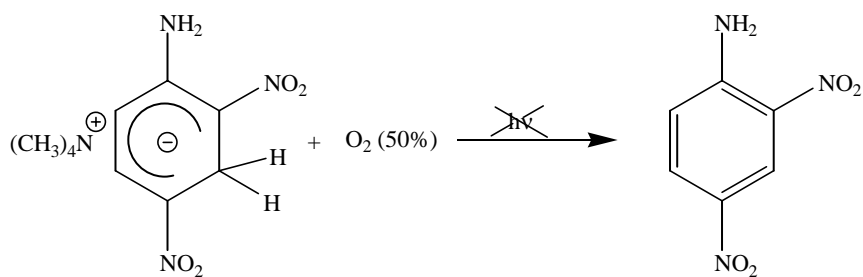


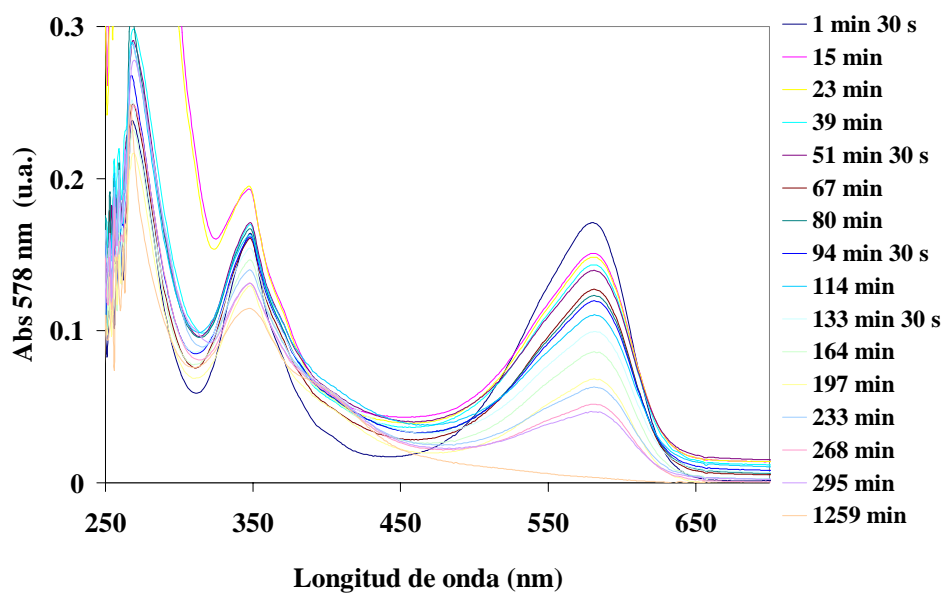
Ajuste a una cinética de primer orden.



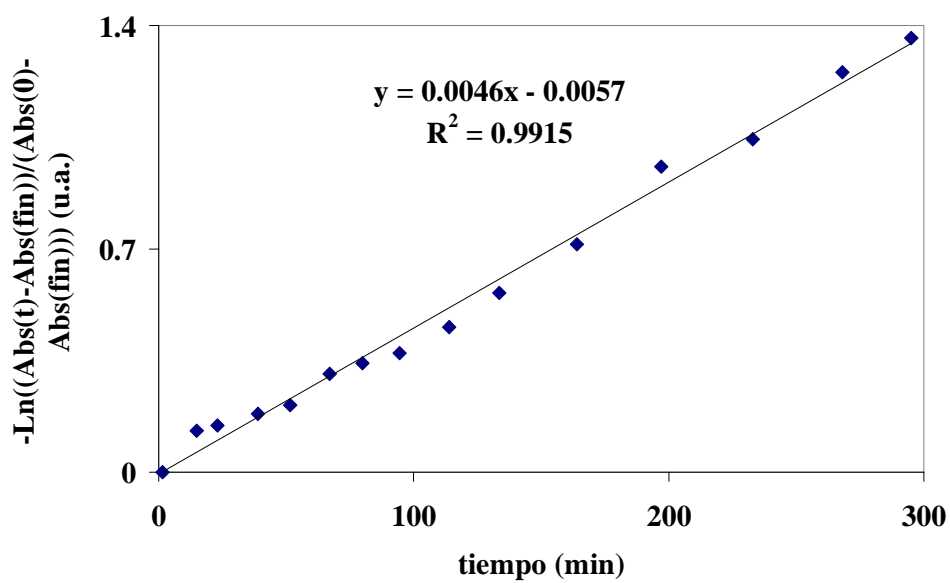
Ajuste a una cinética de segundo orden.

III 6.4.1.2 Sistema saturado con una mezcla N₂/O₂ al 50%

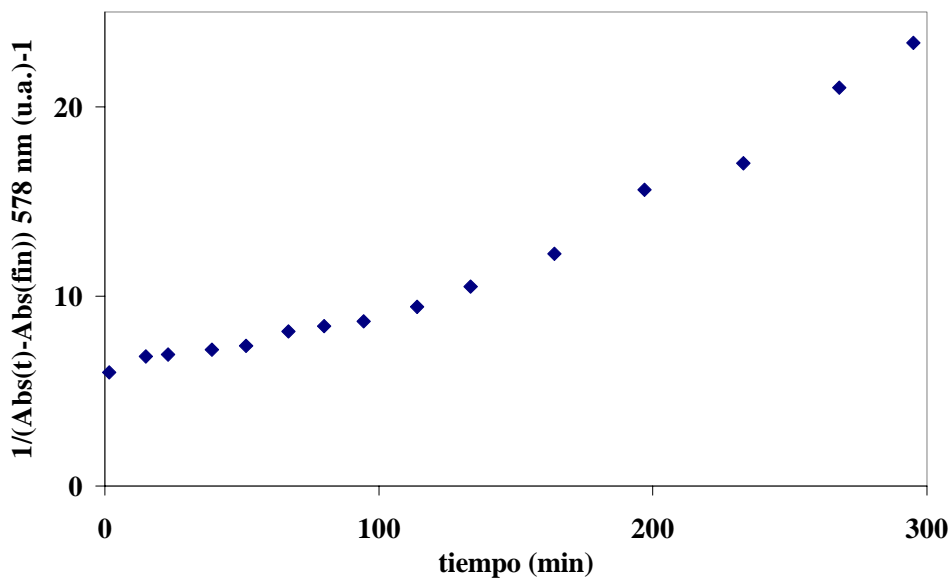




Oxidación del complejo de Meisenheimer a 2,4-dinitroanilina.

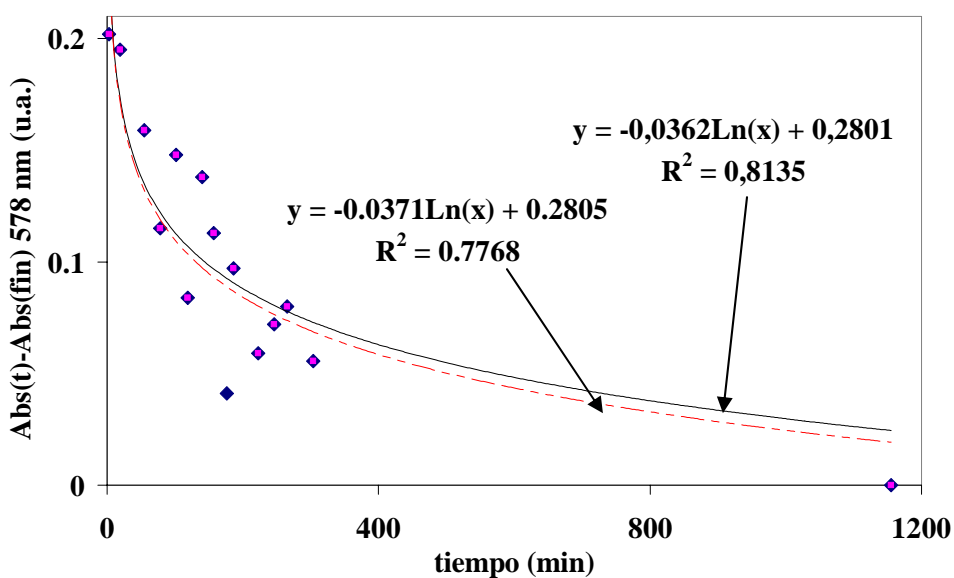
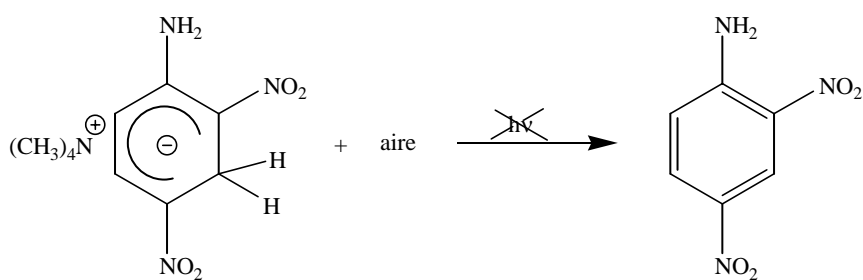


Ajuste a una cinética de primer orden.

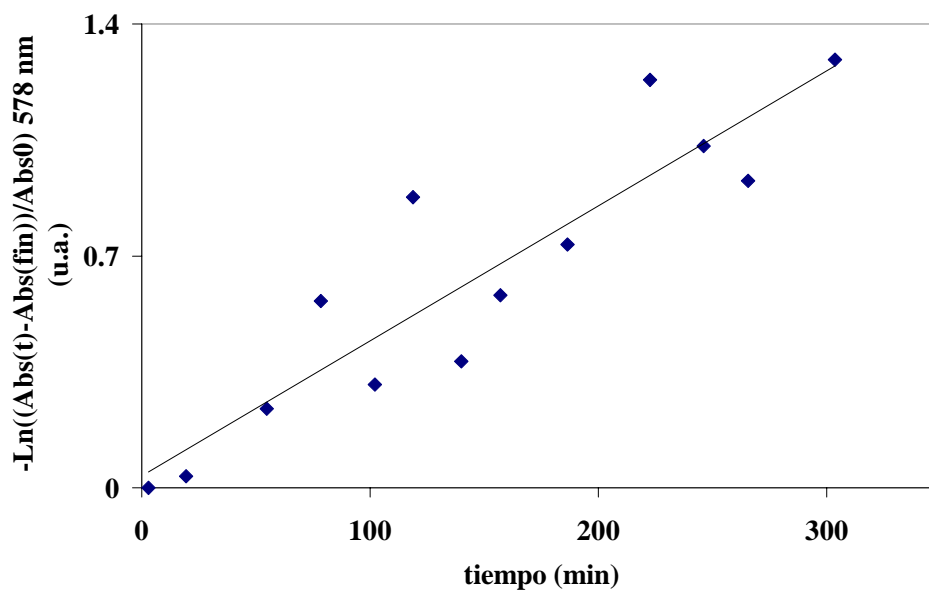


Ajuste a una cinética de segundo orden.

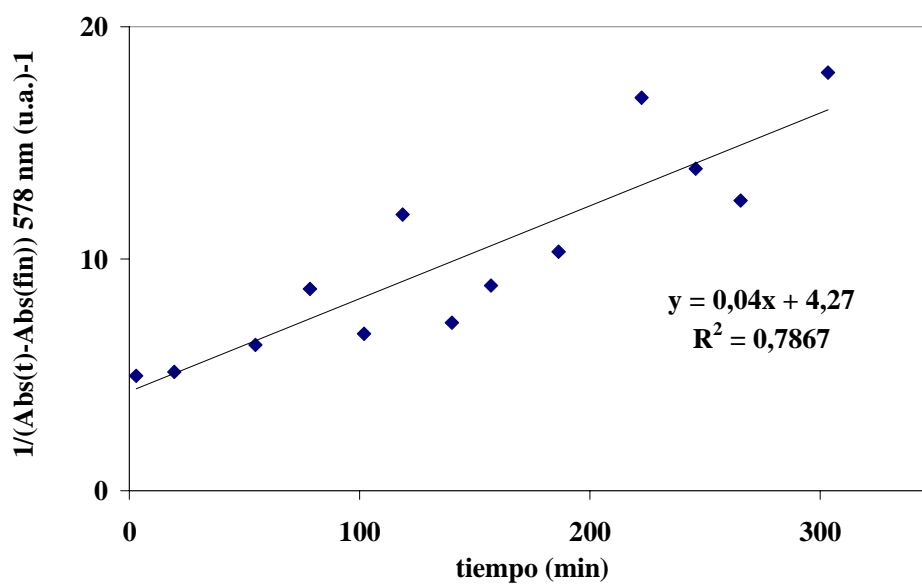
III 6.4.1.3 Sistema saturado con aire



Ajuste a una cinética de orden cero.

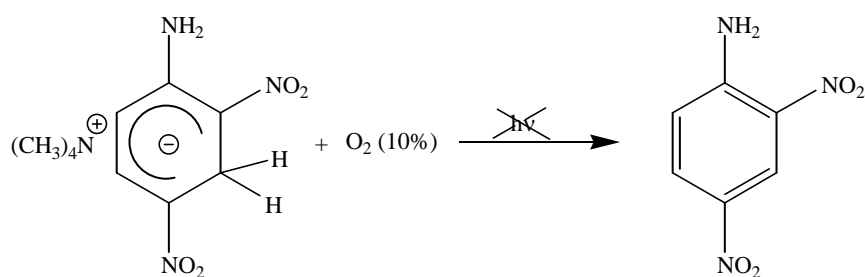


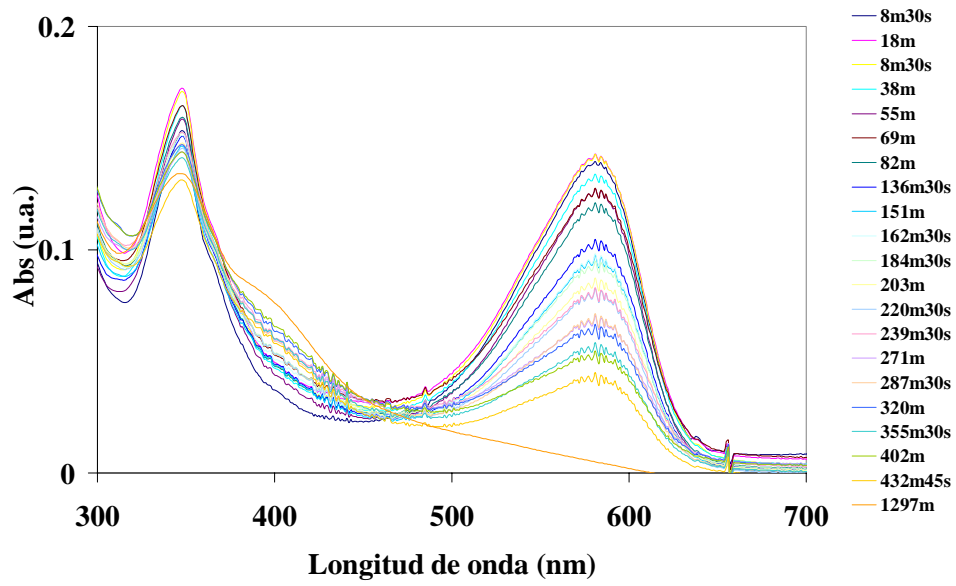
Ajuste a una cinética de primer orden.



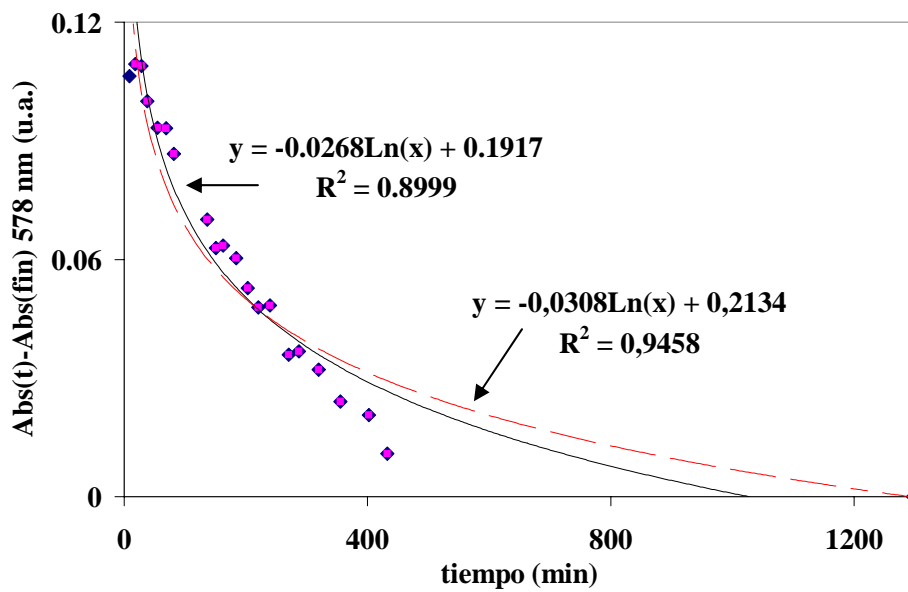
Ajuste a una cinética de segundo orden.

III 6.4.1.4 Sistema saturado con una mezcla N₂/O₂ 9:1

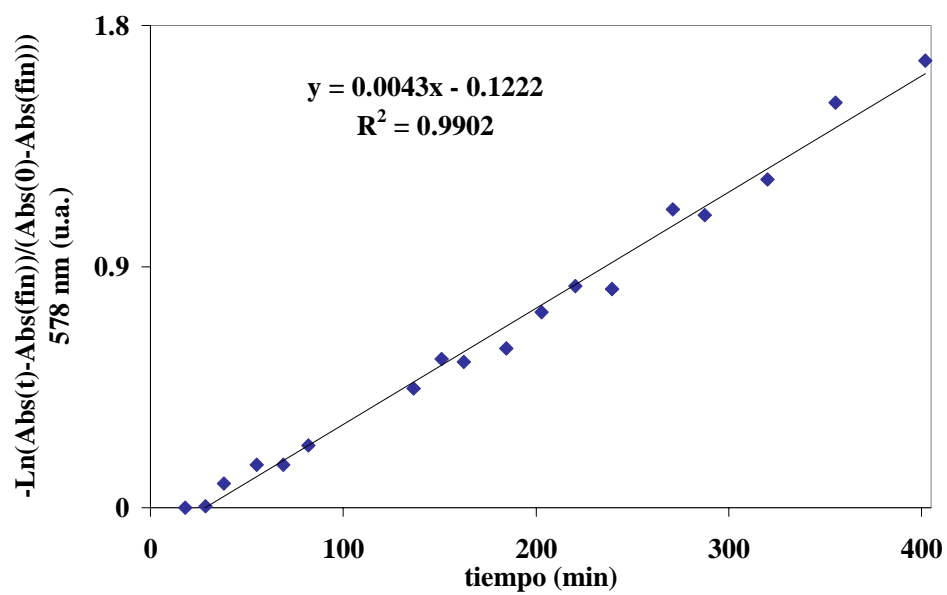




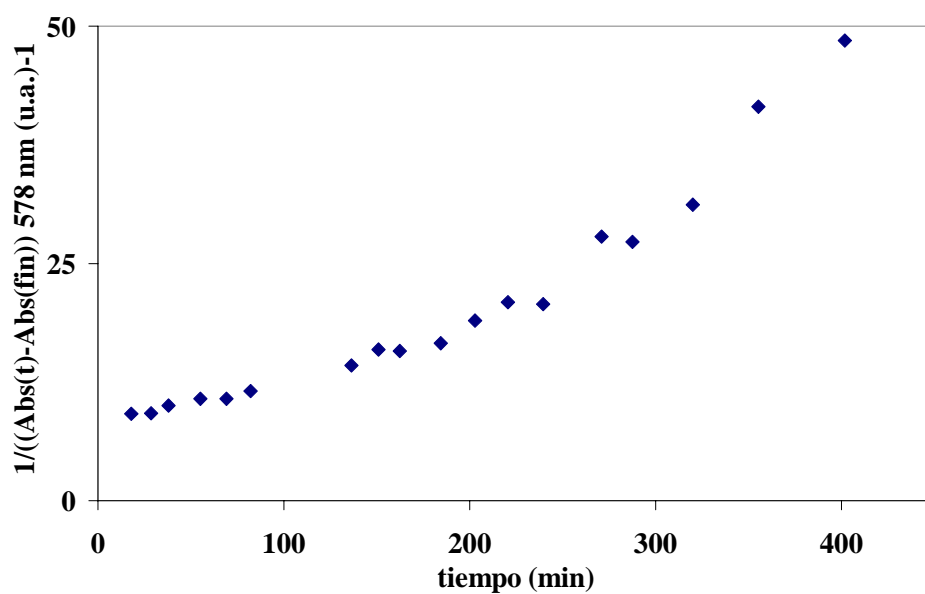
Oxidación del complejo de Meisenheimer a 2,4-dinitroanilina.



Ajuste a una cinética de orden cero.

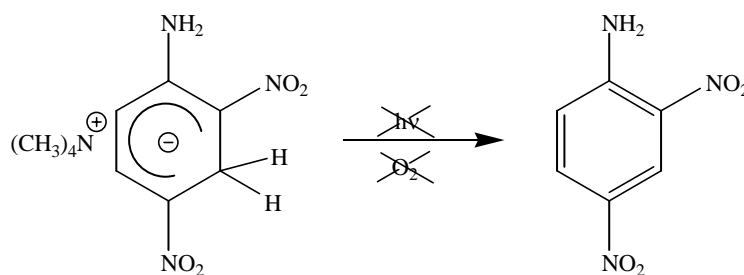


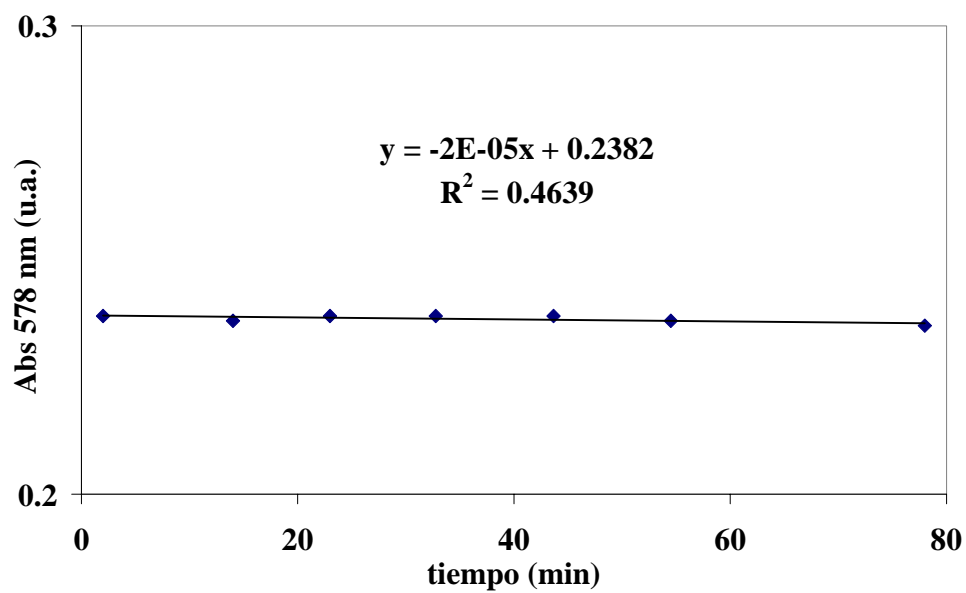
Ajuste a una cinética de primer orden.



Ajuste a una cinética de segundo orden.

III 6.4.1.5 Sistema desoxigenado

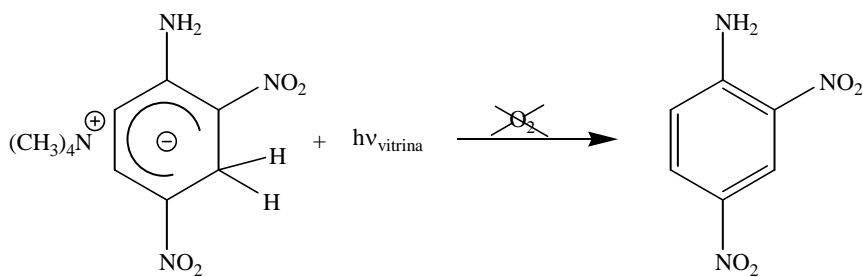


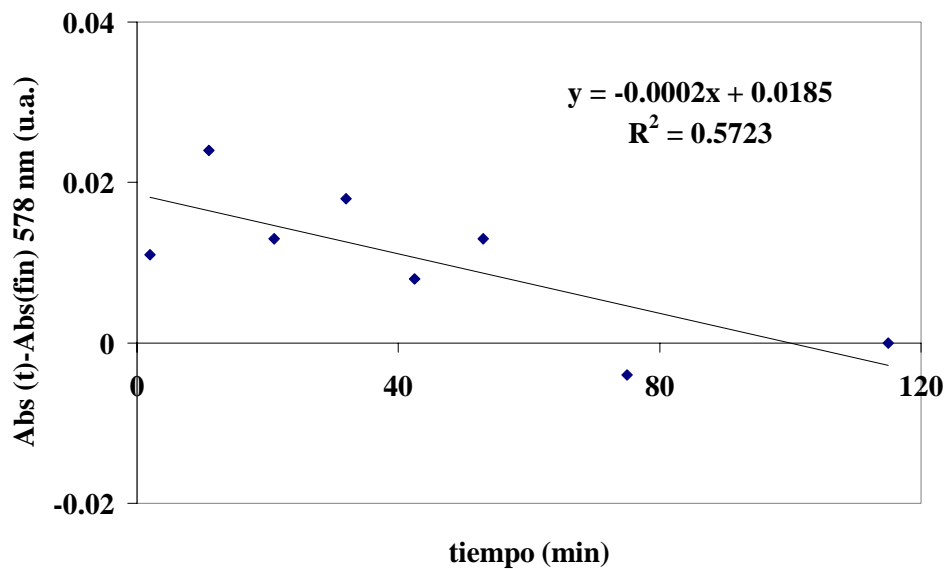


Ajuste a una cinética de orden cero.

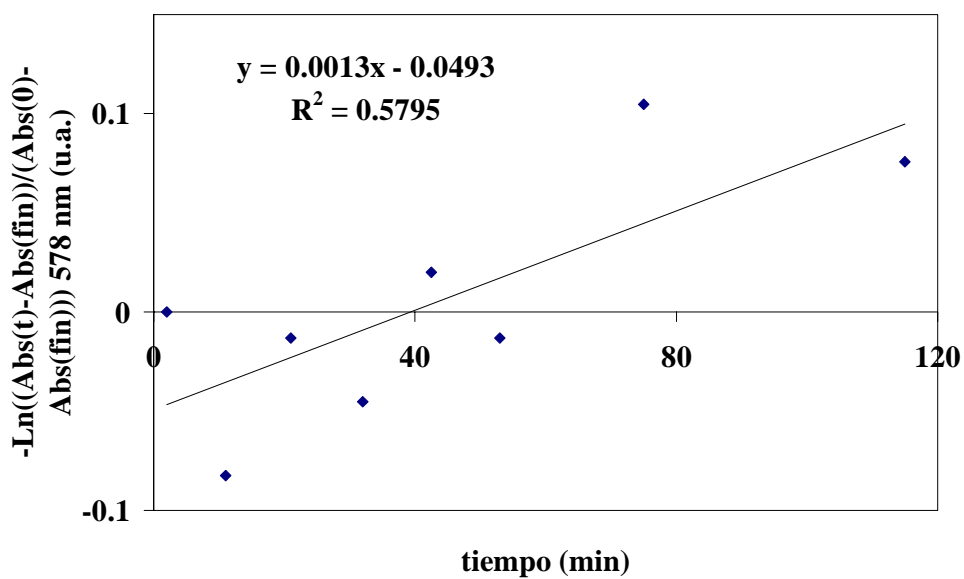
III 6.4.2 Sistemas con luz y sin O₂

III 6.4.2.1 Sistema irradiado con luz ambiente



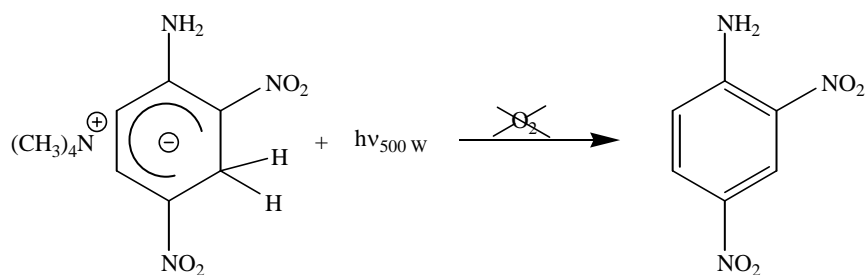


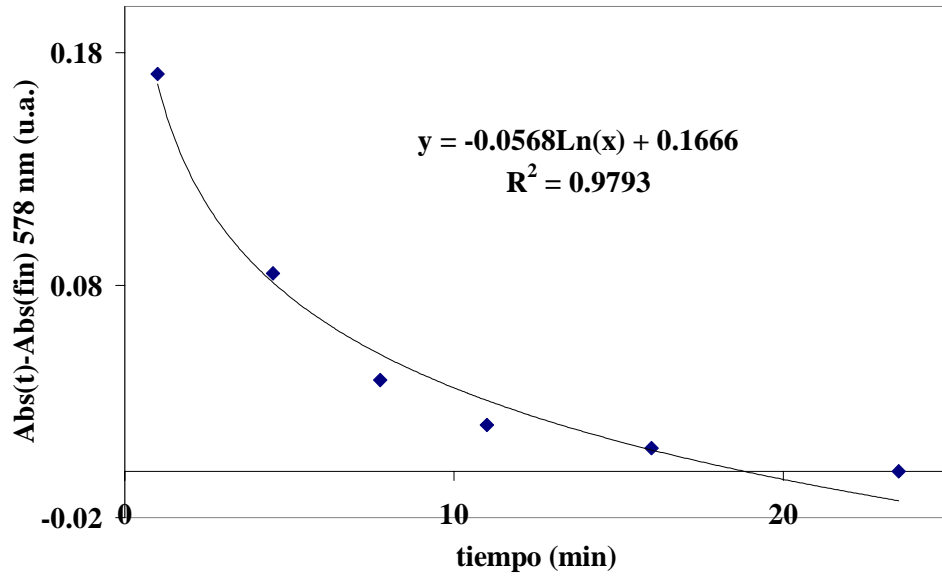
Ajuste a una cinética de orden cero.



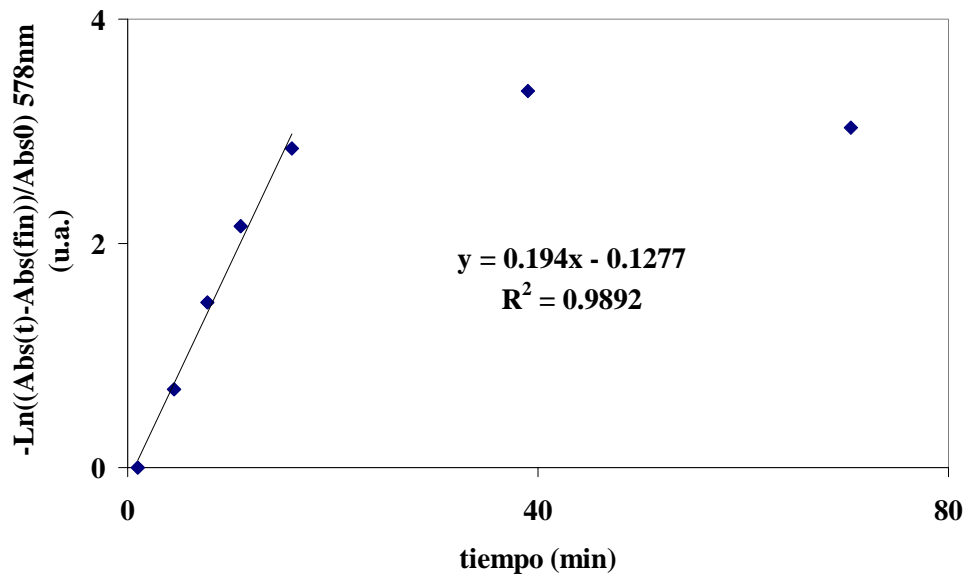
Ajuste a una cinética de primer orden.

III 6.4.2.2 Sistema irradiado con luz de tungsteno (500 W)

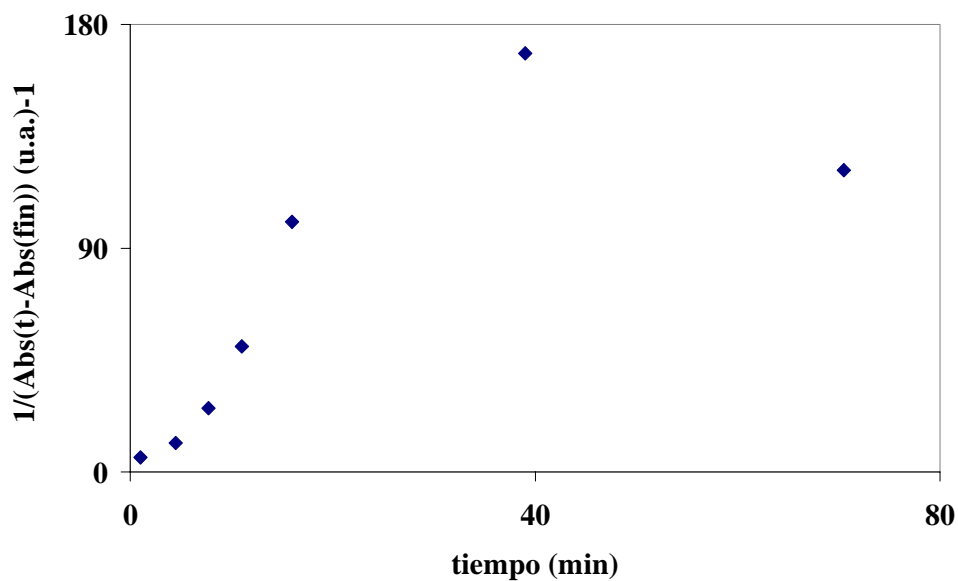




Ajuste a una cinética de orden cero.



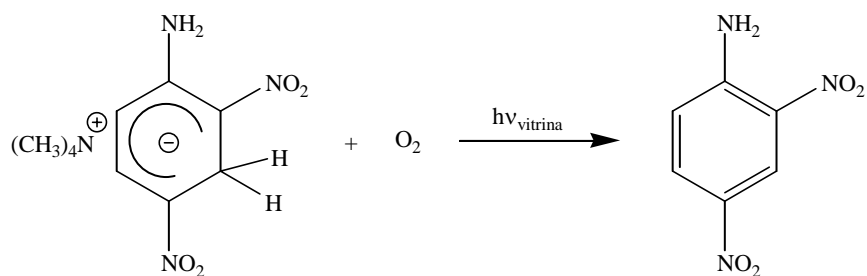
Ajuste a una cinética de primer orden.

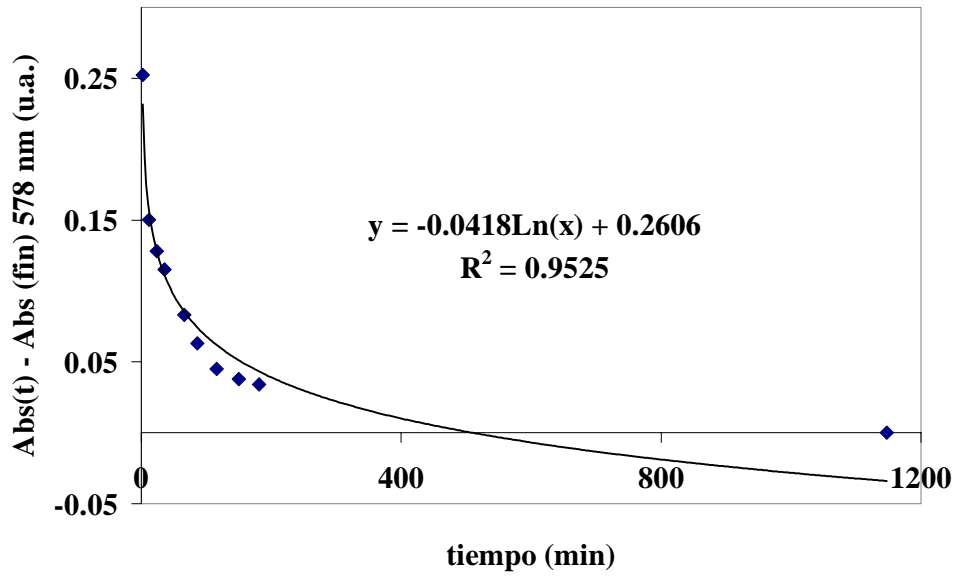


Ajuste a una cinética de segundo orden.

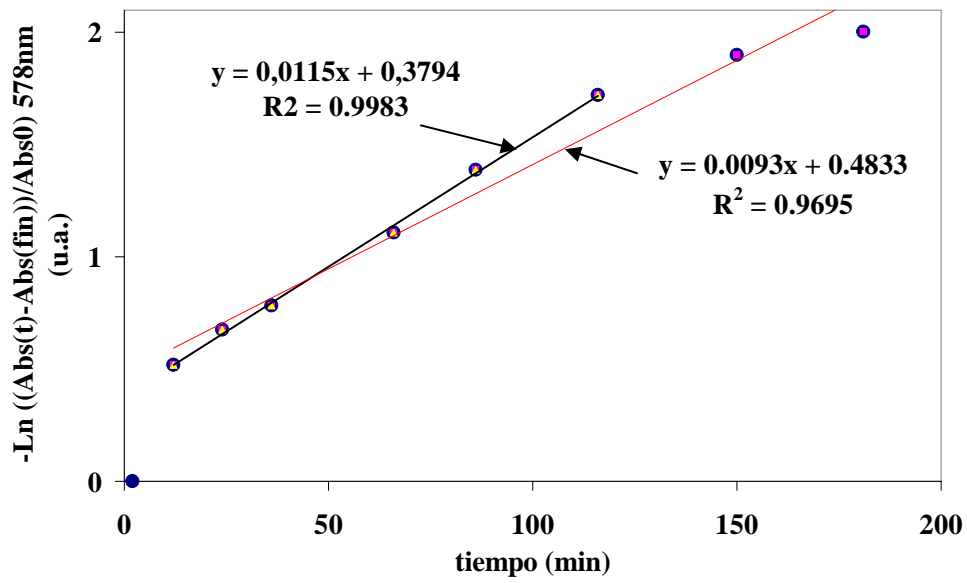
III 6.4.3 Efecto de la variación de la potencia de la luz en una solución saturada de O₂

III 6.4.3.1 Sistema irradiado con luz ambiente

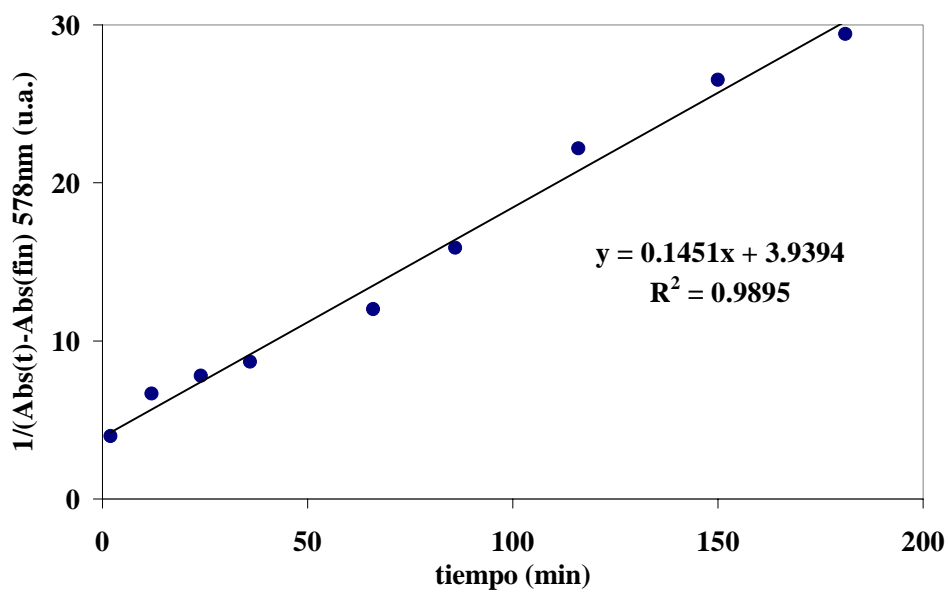




Ajuste a una cinética de orden cero.

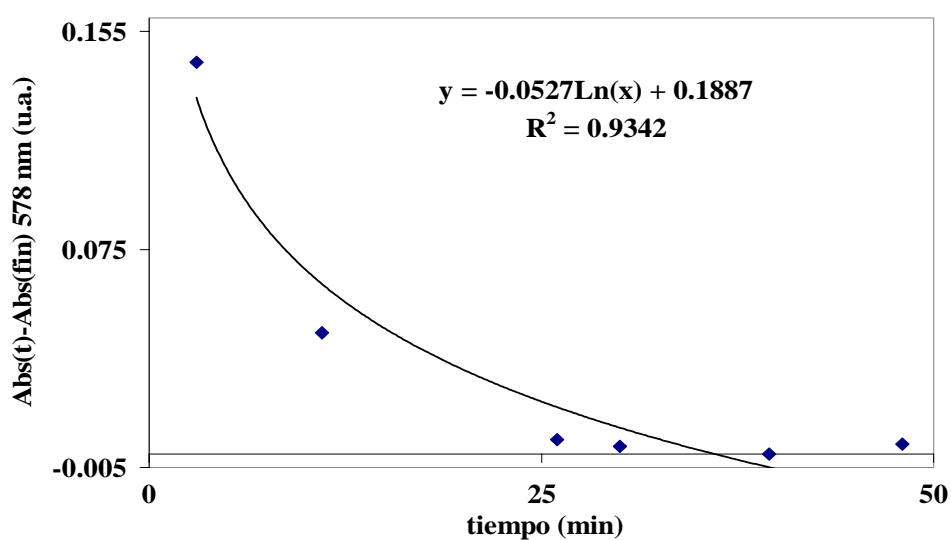
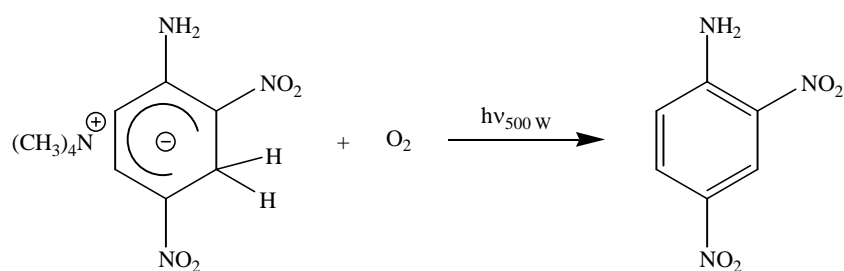


Ajuste a una cinética de primer orden.

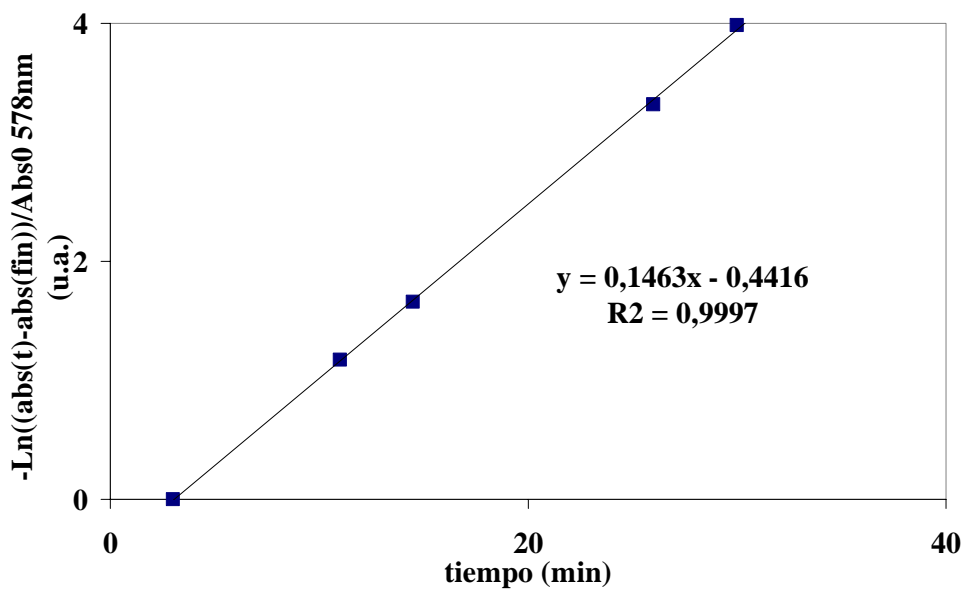


Ajuste a una cinética de segundo orden.

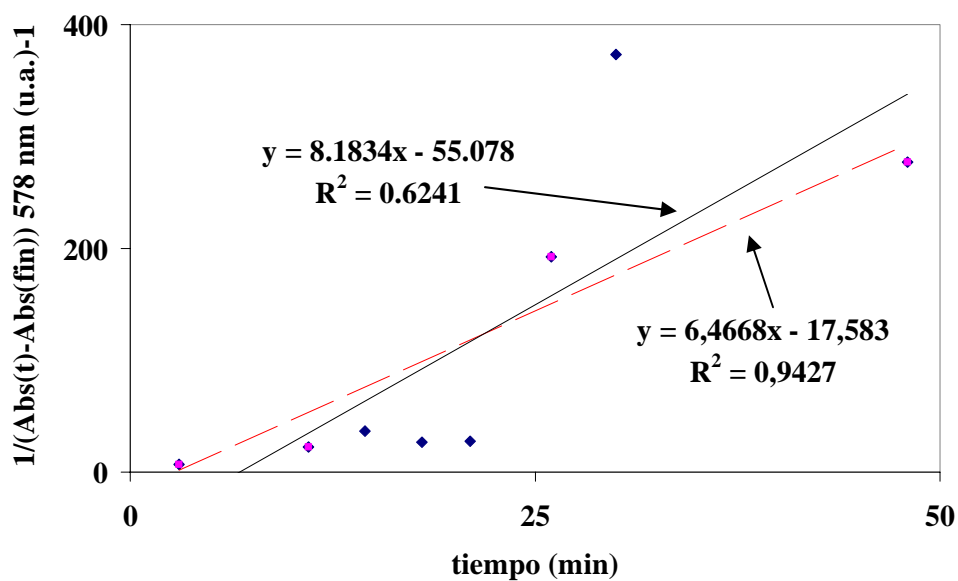
III 6.4.3.2 Sistema irradiado con luz de tungsteno (500 W)



Ajuste a una cinética de orden cero.



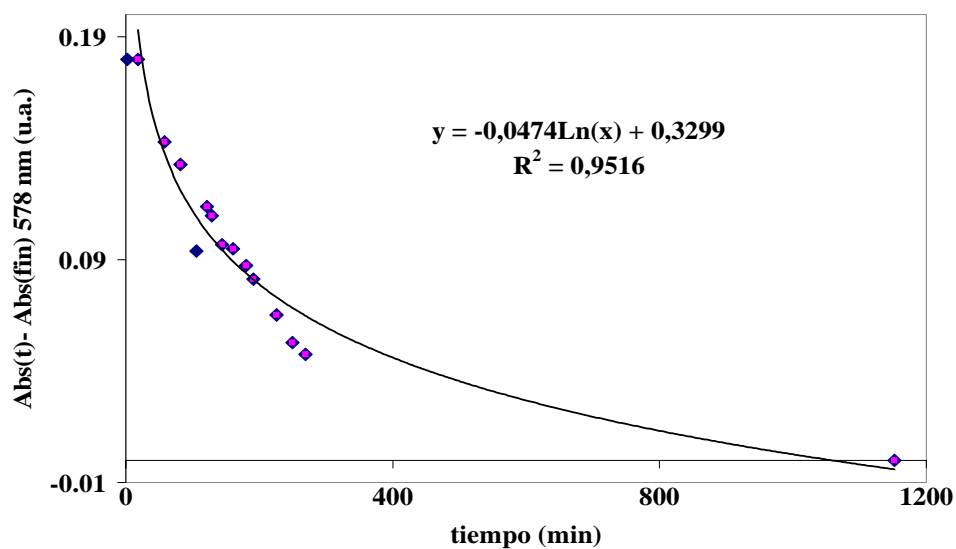
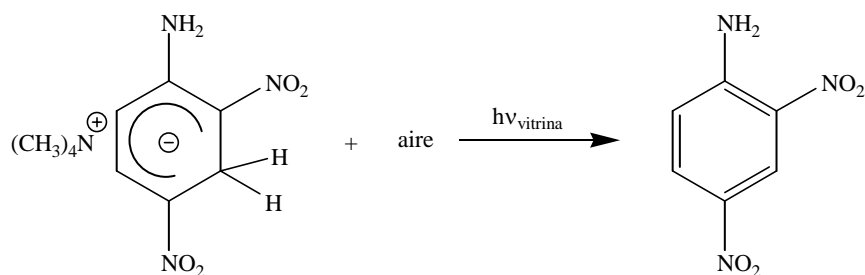
Ajuste a una cinética de primer orden.



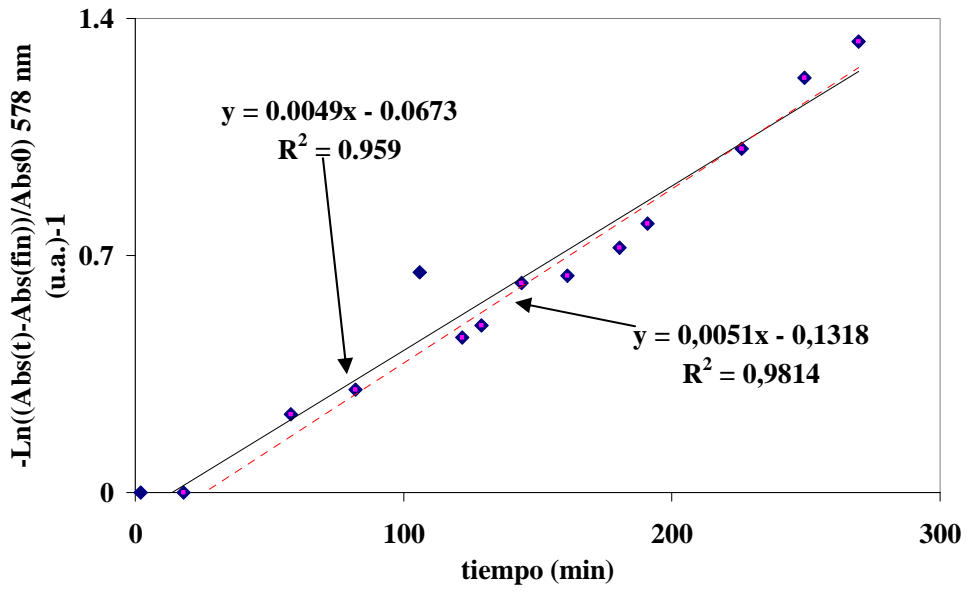
Ajuste a una cinética de segundo orden.

III 6.4.4 Efecto de la variación de la potencia de la luz en una solución saturada de aire

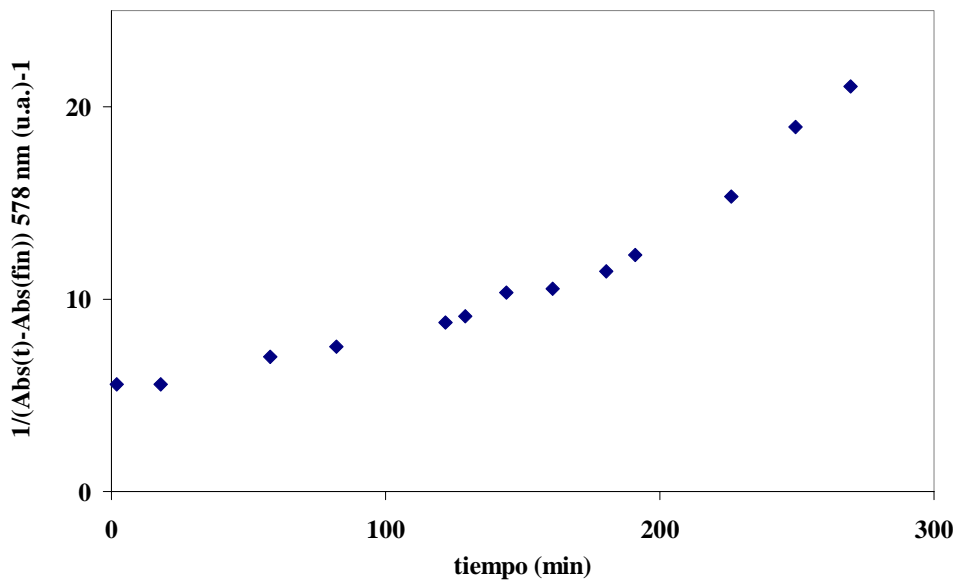
III 6.4.4.1 Sistema irradiado con luz ambiente



Ajuste a una cinética de orden cero.



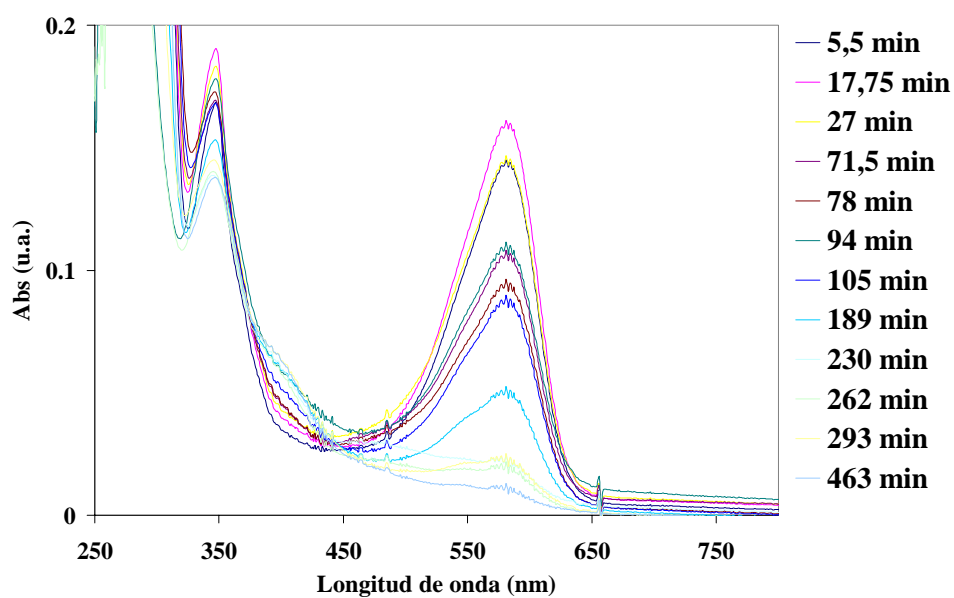
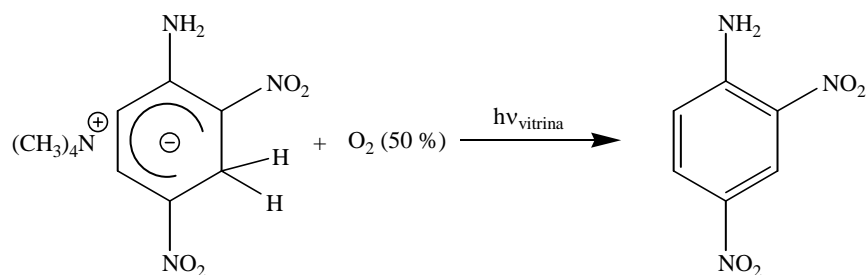
Ajuste a una cinética de primer orden.



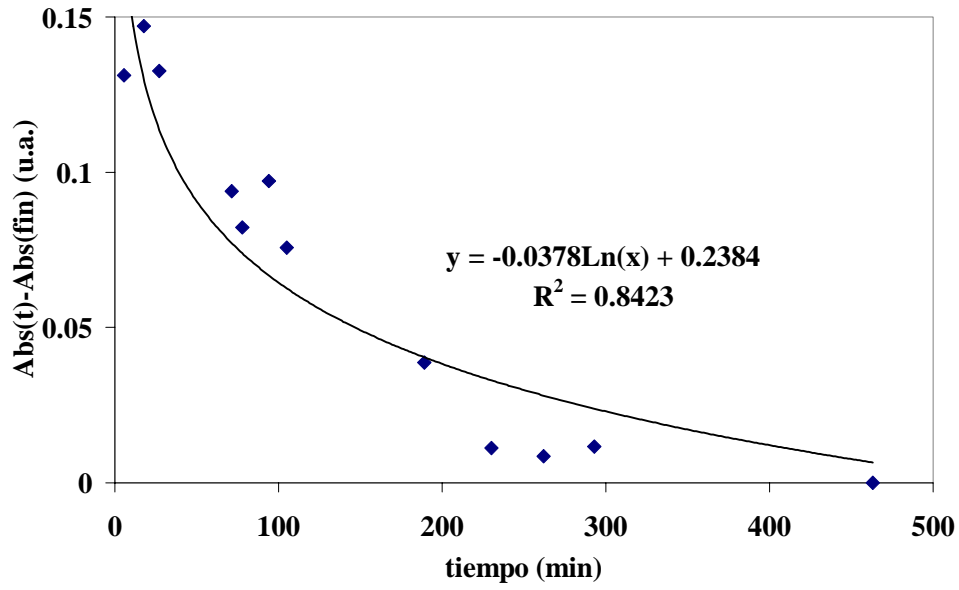
Ajuste a una cinética de segundo orden.

III 6.4.5 Efecto de la variación de la concentración de O₂ en soluciones irradiadas con luz ambiente

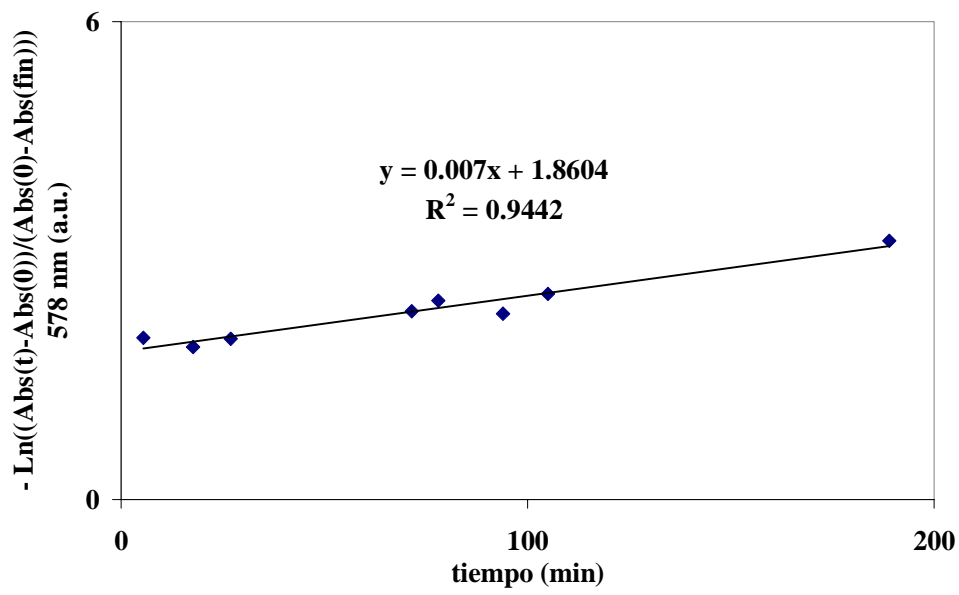
III 6.4.5.1 Sistema saturado con una mezcla N₂/O₂ al 50%



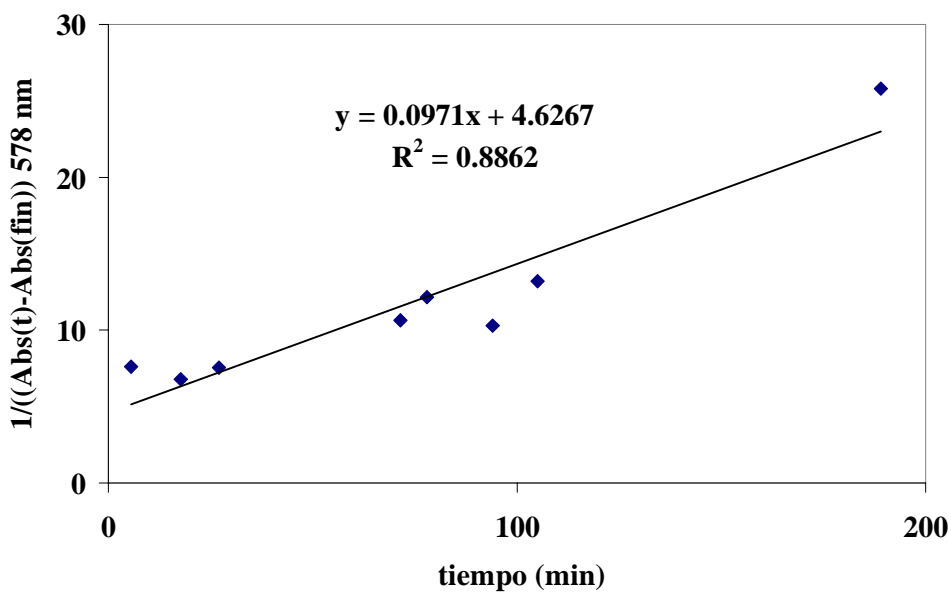
Oxidación del complejo de Meisenheimer a 2,4-dinitroanilina.



Ajuste a una cinética de orden cero.

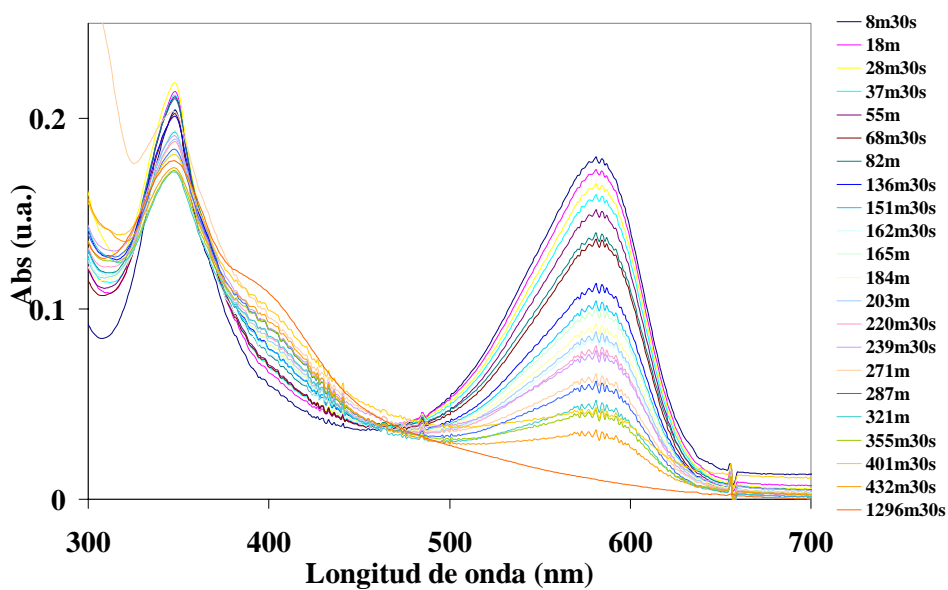
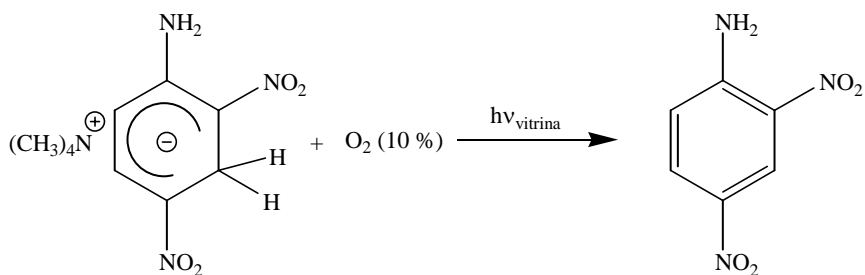


Ajuste a una cinética de primer orden.

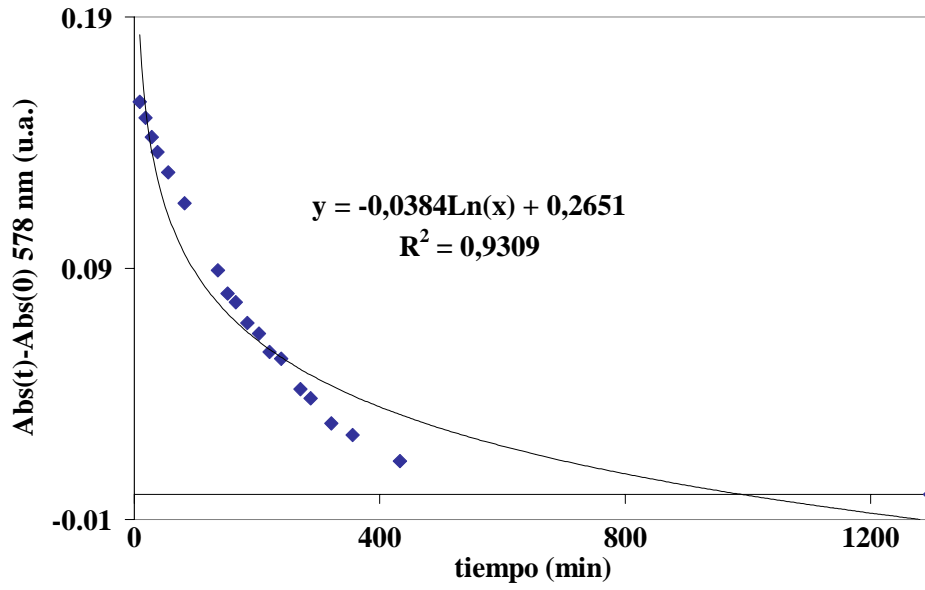


Ajuste a una cinética de segundo orden.

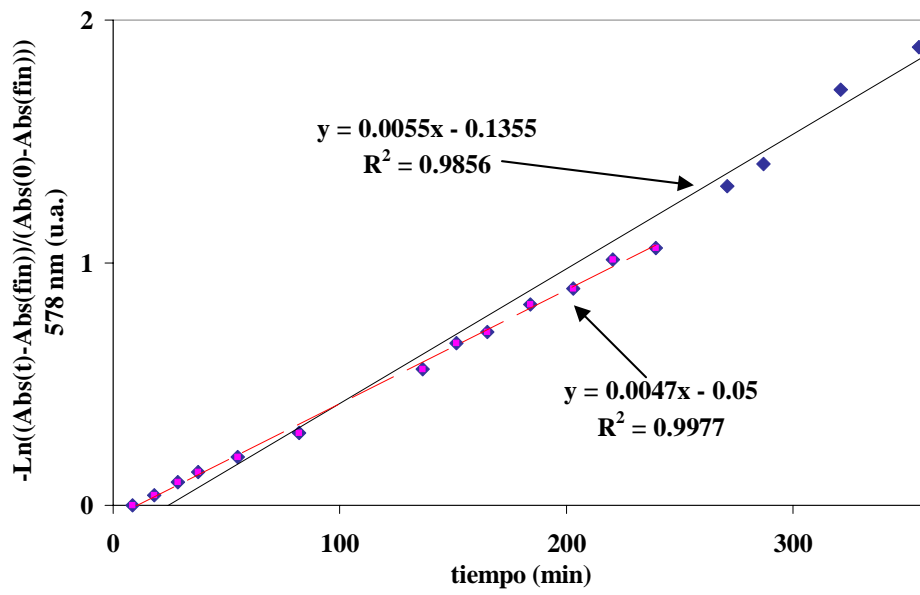
III 6.4.5.2 Sistema saturado con una mezcla N₂/O₂ 9:1



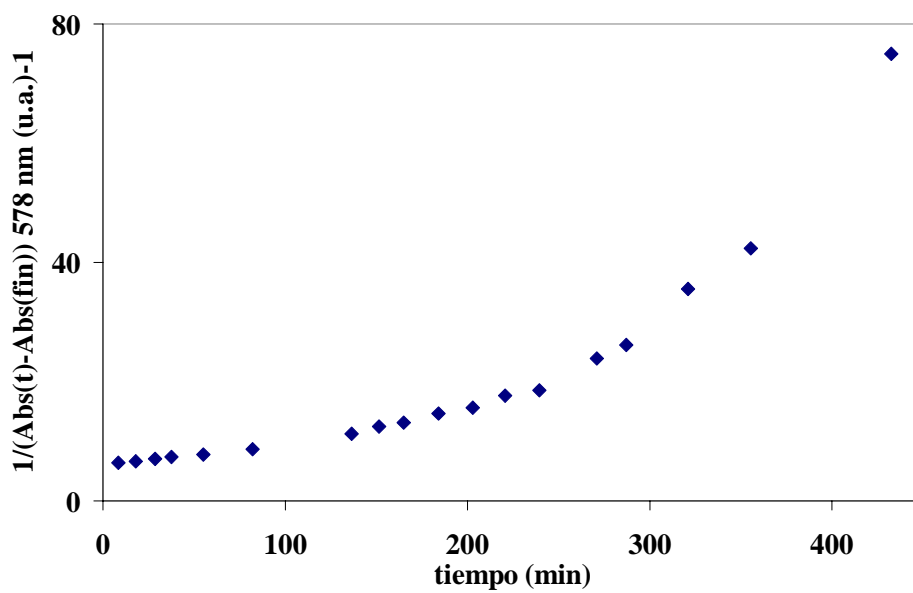
Oxidación del complejo de Meisenheimer a 2,4-dinitroanilina.



Ajuste a una cinética de orden cero.

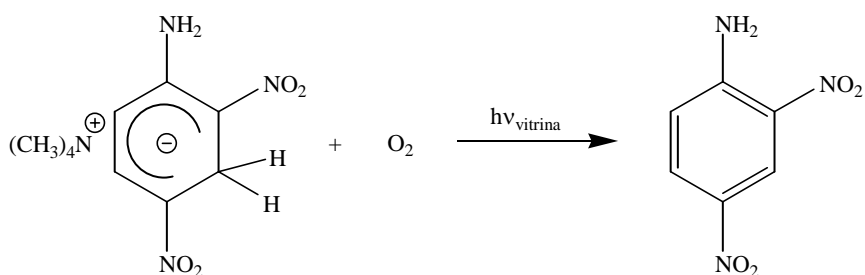


Ajuste a una cinética de primer orden.

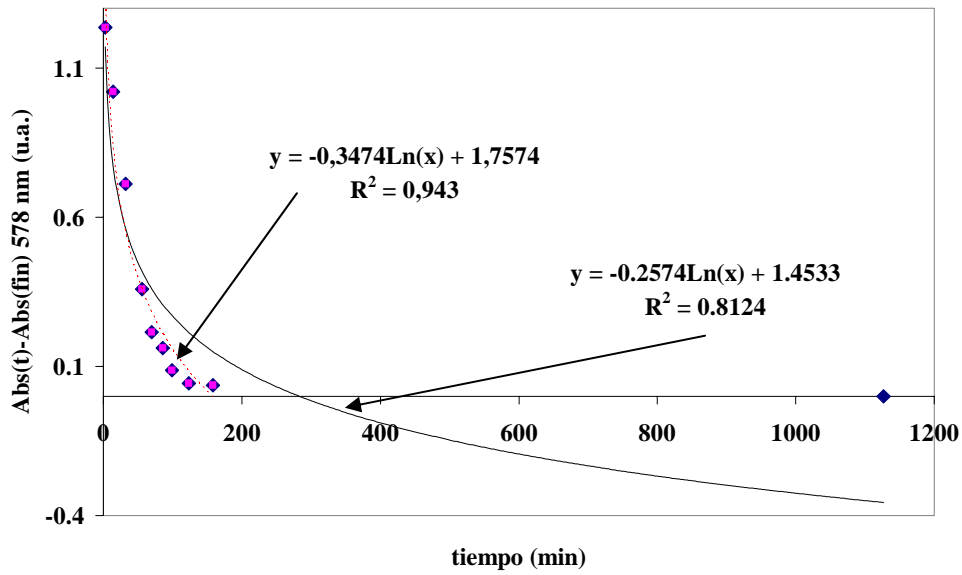


Ajuste a una cinética de segundo orden.

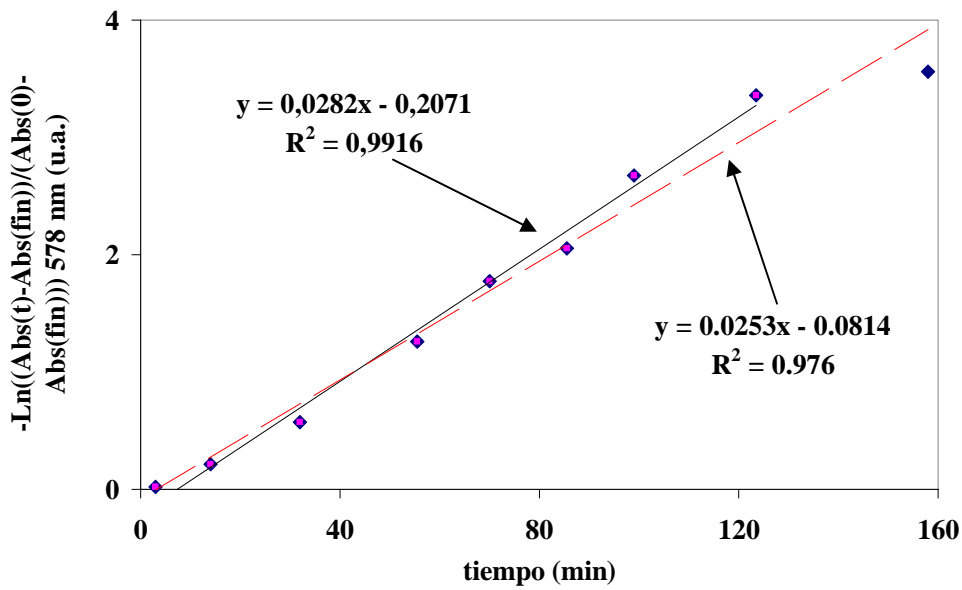
III 6.4.6 Efecto de la variación de la concentración de complejo de Meisenheimer en soluciones irradiadas con luz ambiente y saturadas de O₂



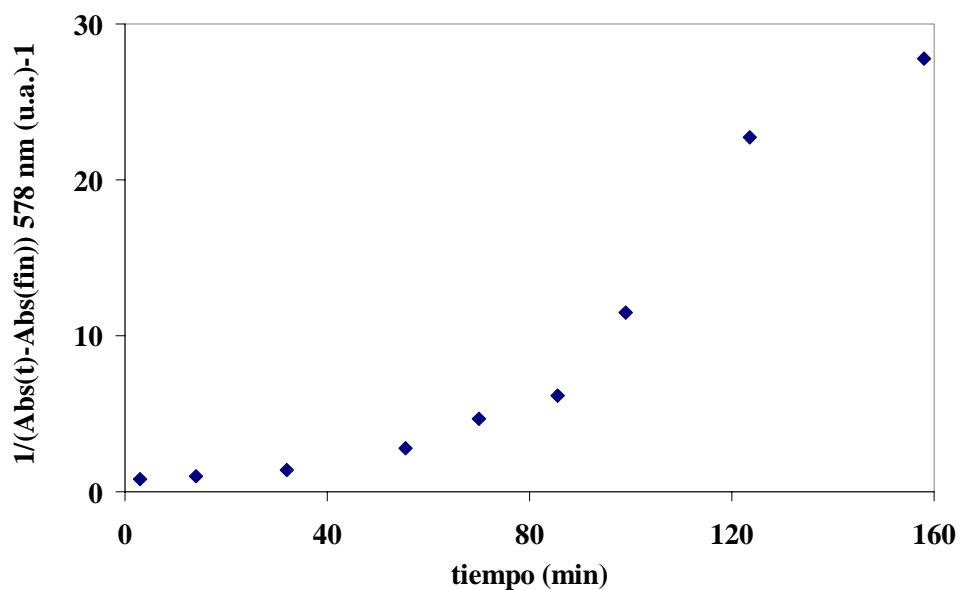
III 6.4.6.1 Sistema con una relación $[O_2]/[Meisenheimer] = 2$



Ajuste a una cinética de orden cero.

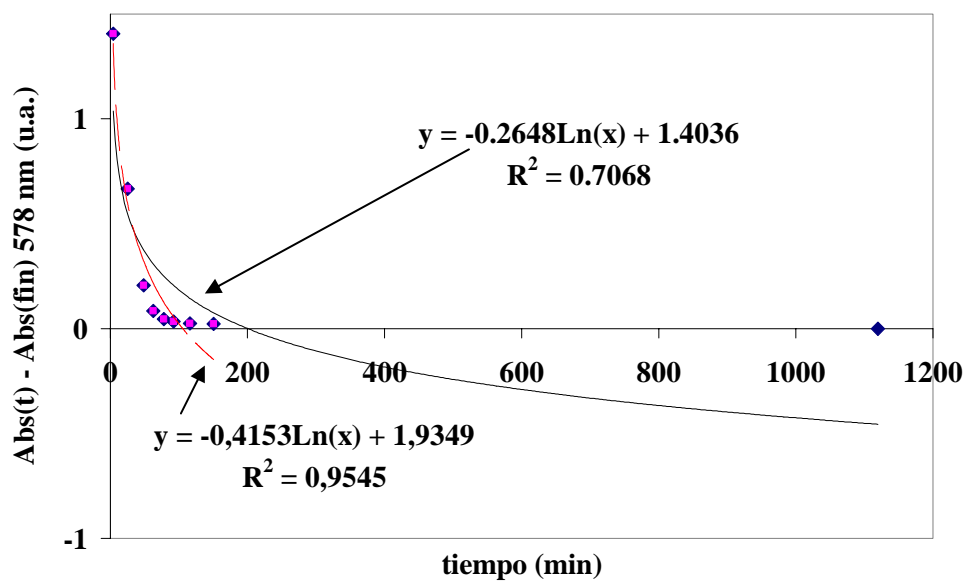


Ajuste a una cinética de primer orden.

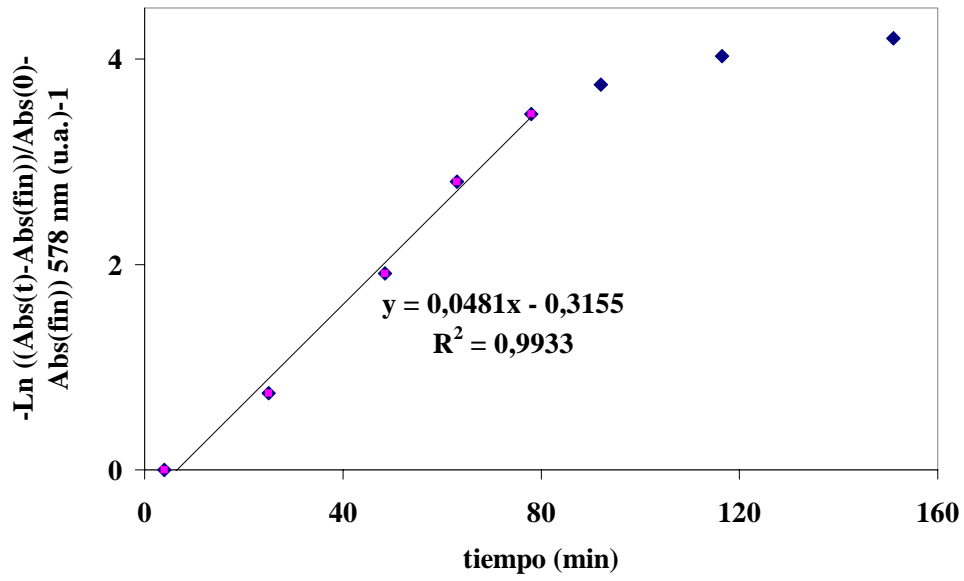


Ajuste a una cinética de segundo orden.

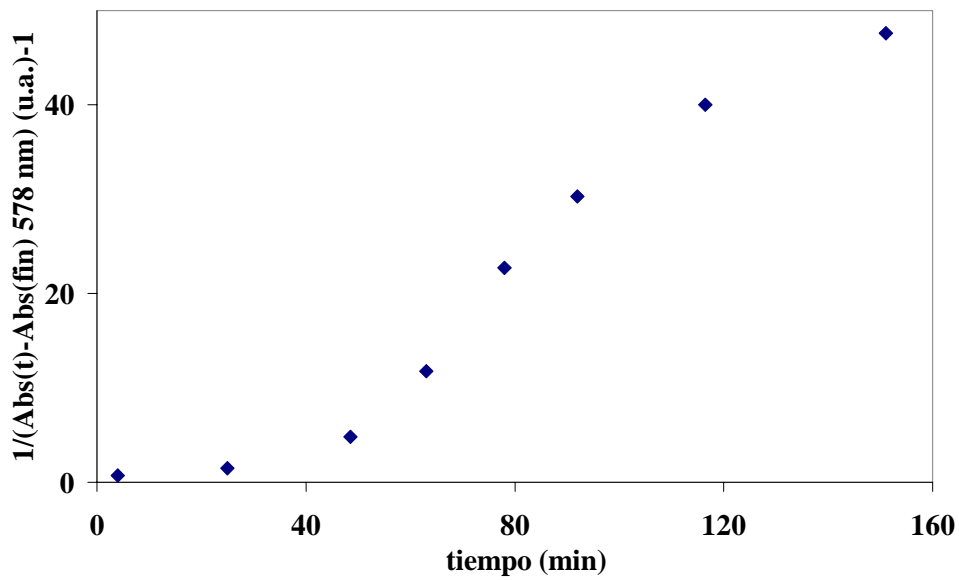
III 6.4.6.2 Sistema con una relación $[O_2]/[Meisenheimer] = 1$



Ajuste a una cinética de orden cero.

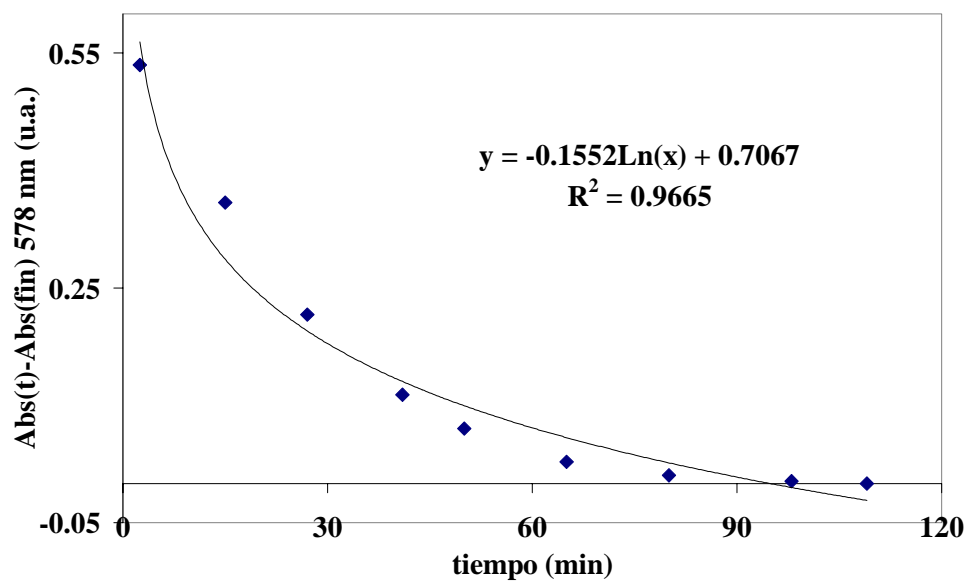


Ajuste a una cinética de primer orden.

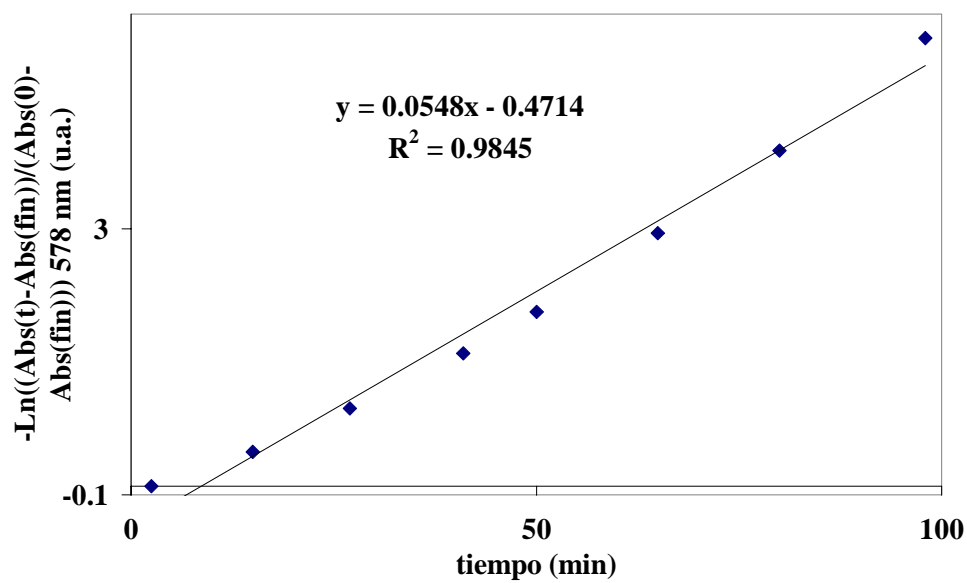


Ajuste a una cinética de segundo orden.

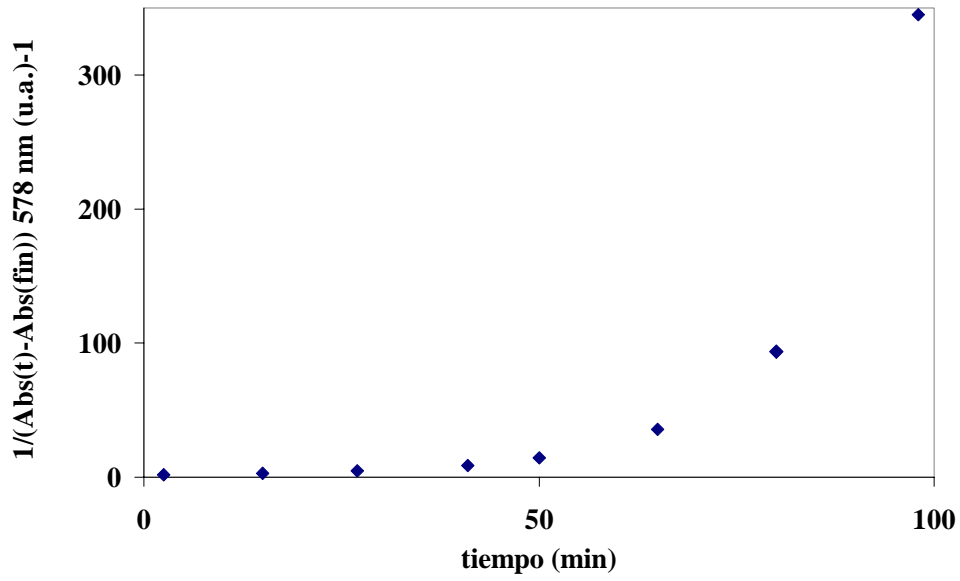
III 6.4.6.3 Sistema con una relación $[O_2]/[Meisenheimer] = 0.75$



Ajuste a una cinética de orden cero.

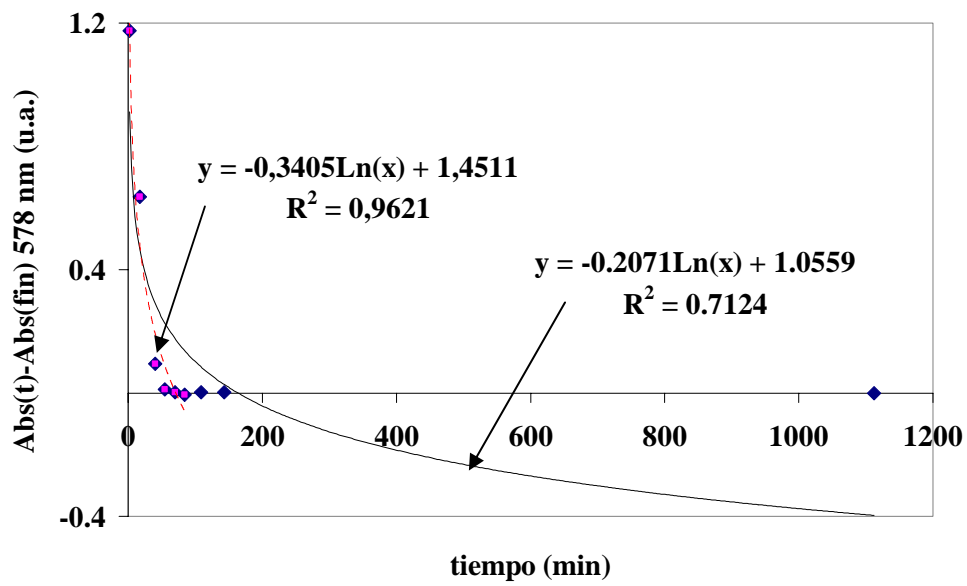


Ajuste a una cinética de primer orden.

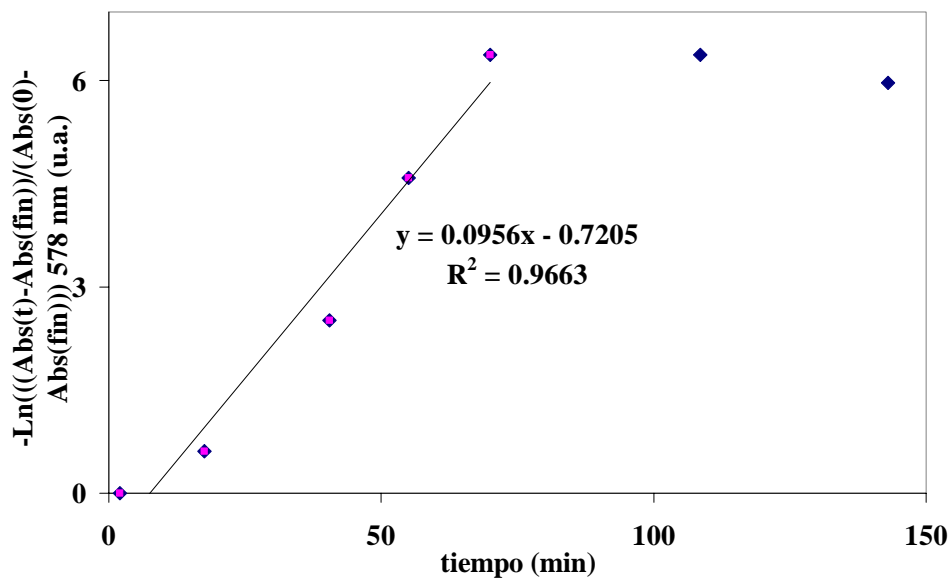


Ajuste a una cinética de segundo orden.

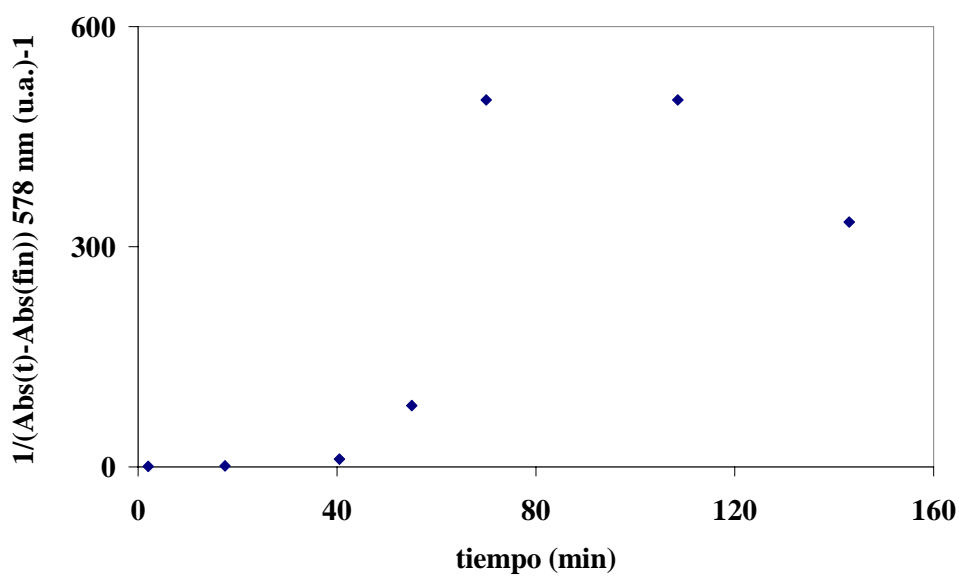
III 6.4.6.4 Sistema con una relación $[O_2]/[Meisenheimer] = 0.5$



Ajuste a una cinética de orden cero.

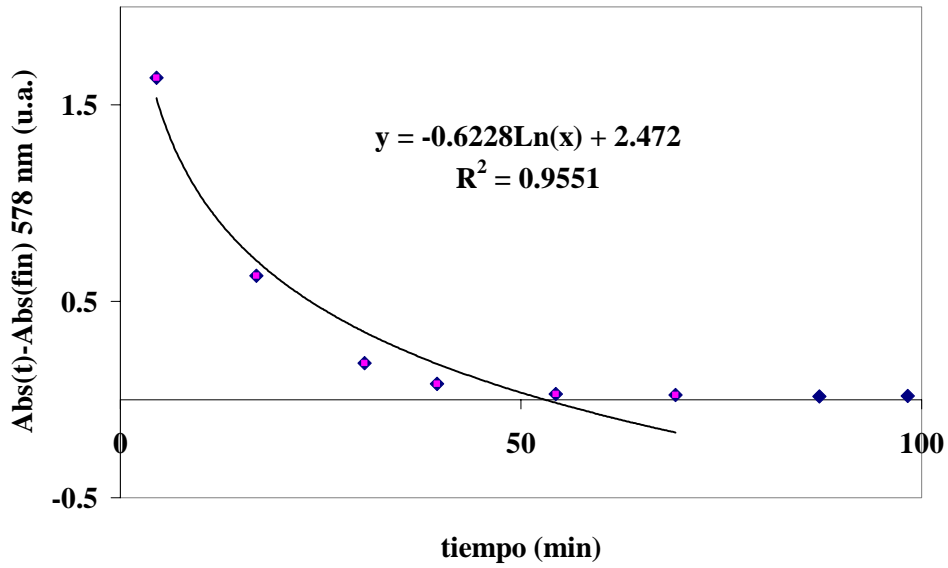


Ajuste a una cinética de primer orden.

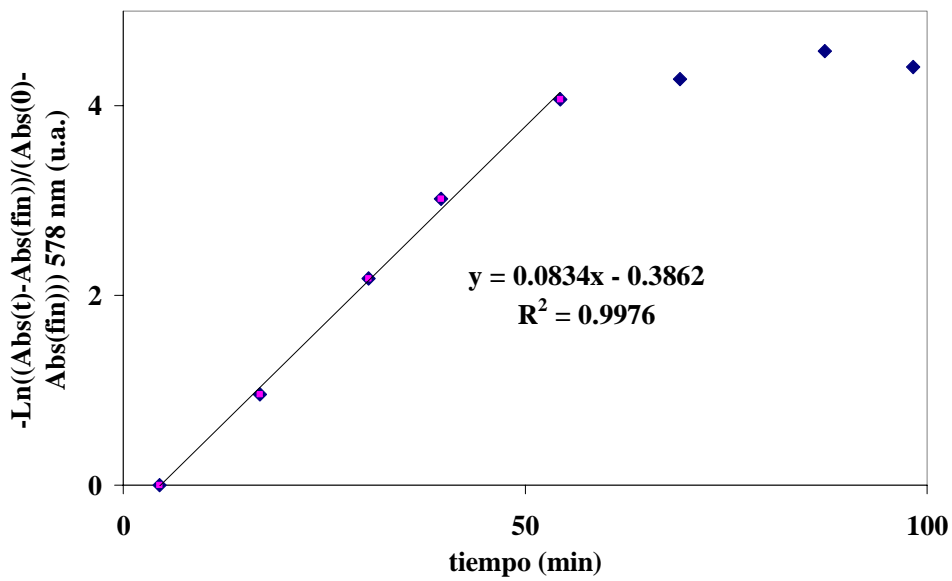


Ajuste a una cinética de segundo orden.

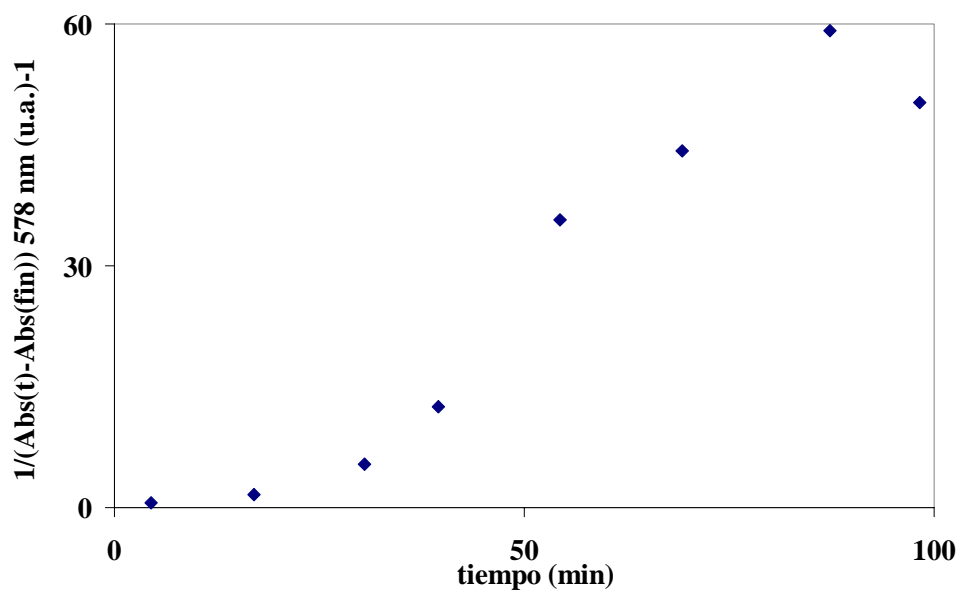
III 6.4.6.5 Sistema con una relación $[O_2]/[Meisenheimer] = 0.25$



Ajuste a una cinética de orden cero.

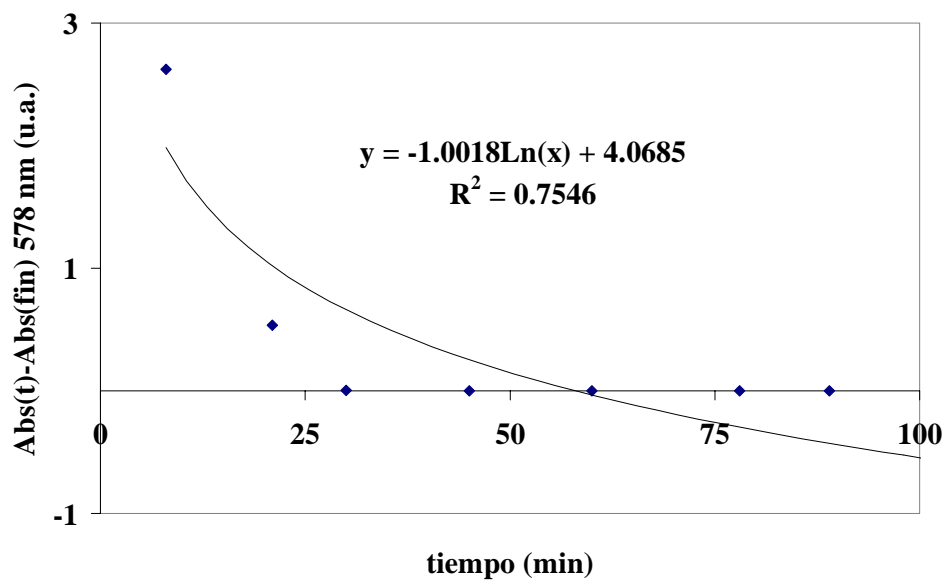


Ajuste a una cinética de primer orden.

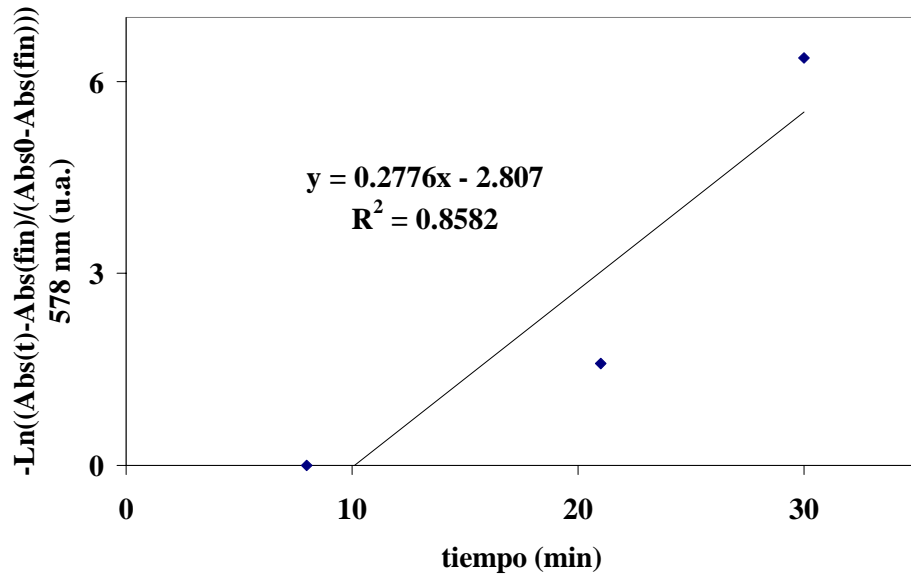


Ajuste a una cinética de segundo orden.

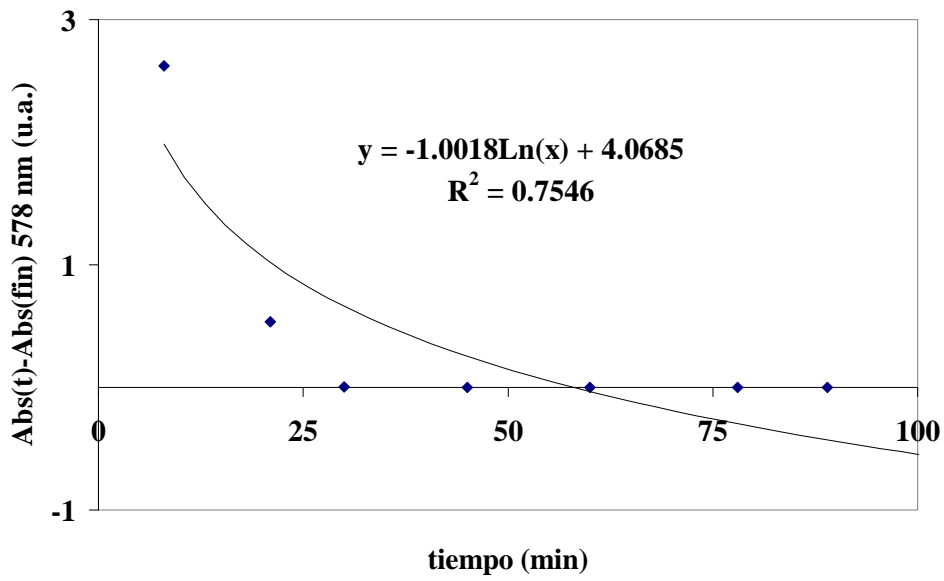
III 6.4.6.6 Sistema con una relación $[O_2]/[Meisenheimer] = 0.1$



Ajuste a una cinética de orden cero.

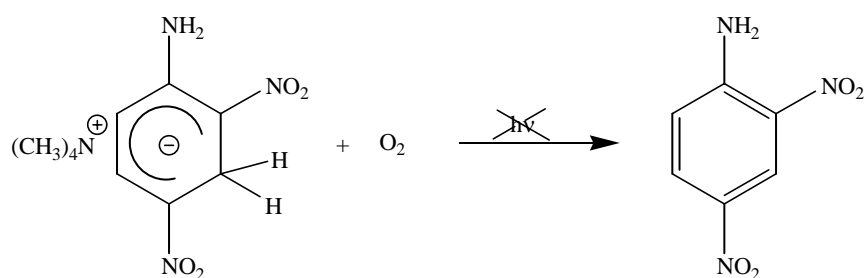


Ajuste a una cinética de primer orden.

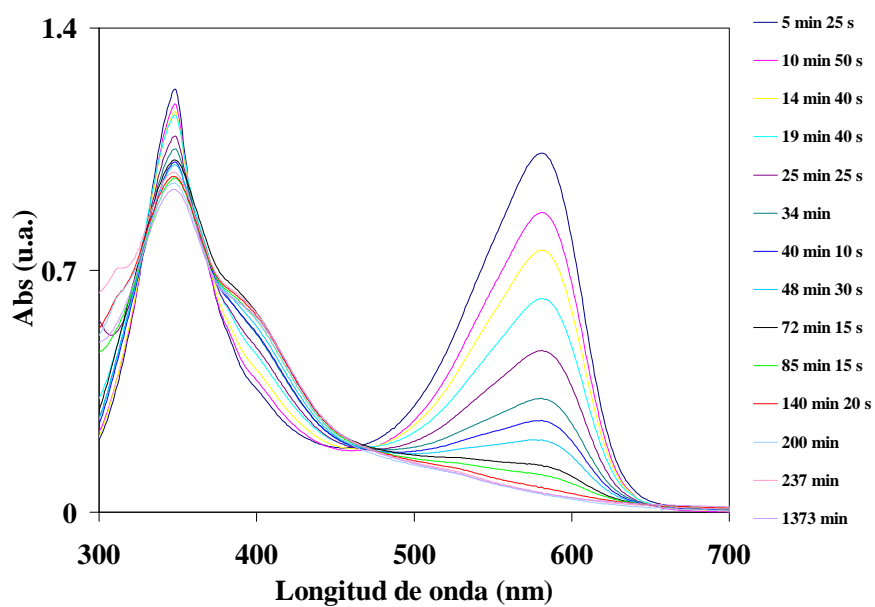


Ajuste a una cinética de segundo orden.

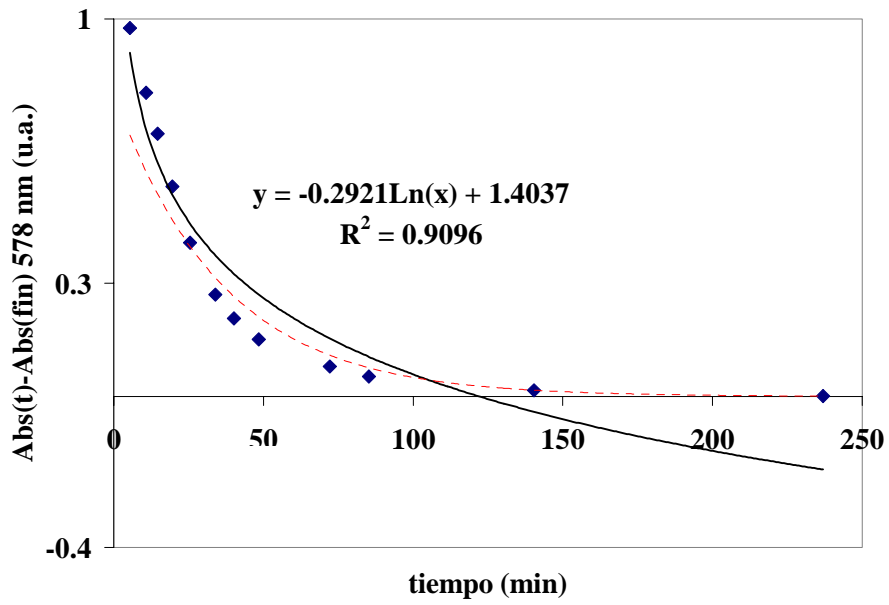
III 6.4.7 Efecto de la variación de la concentración de complejo de Meisenheimer en soluciones saturadas de O₂ y preservadas de la luz



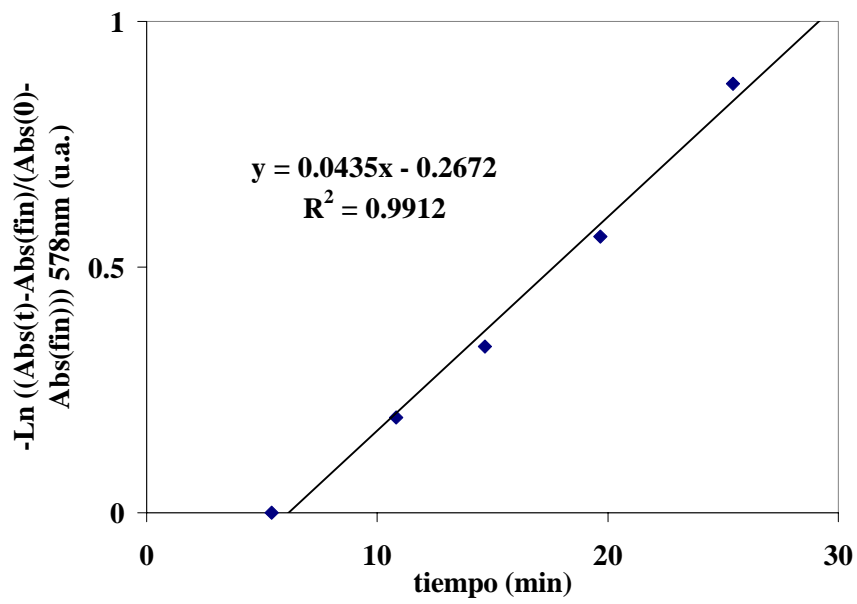
III 6.4.7.1 Sistema con una relación [O₂]/[Meisenheimer] = 9



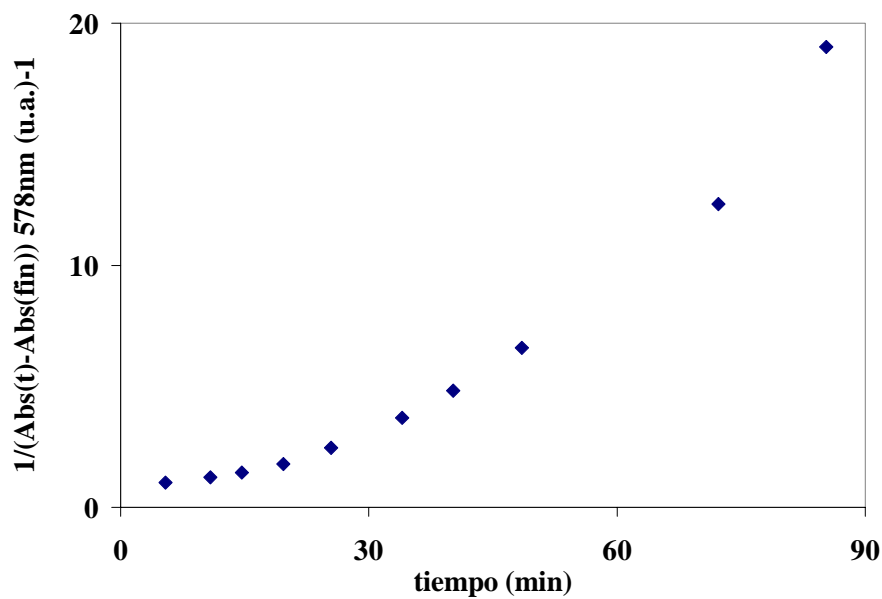
Oxidación del complejo de Meisenheimer a 2,4-dinitroanilina.



Ajuste a una cinética de orden cero.

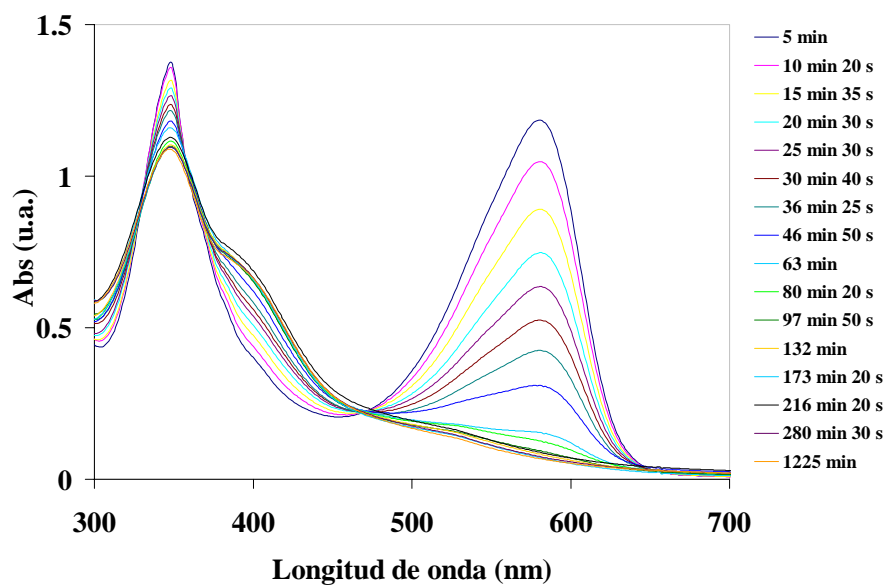


Ajuste a una cinética de primer orden.

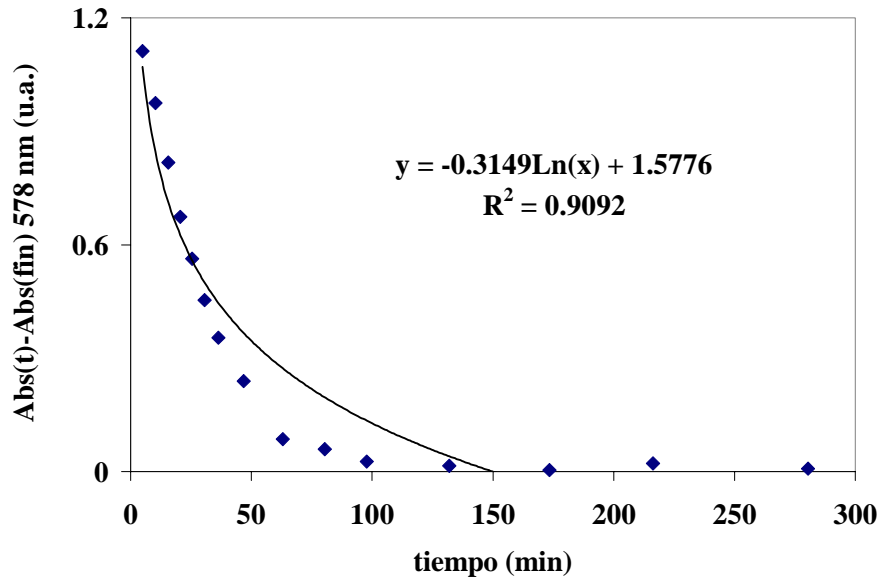


Ajuste a una cinética de segundo orden.

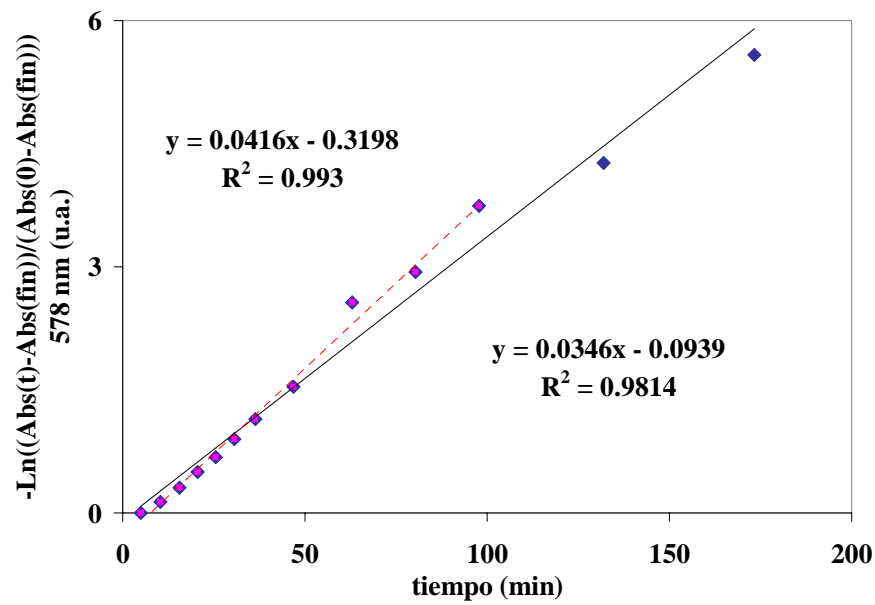
III 6.4.7.2 Sistema con una relación $[O_2]/[Meisenheimer] = 15$



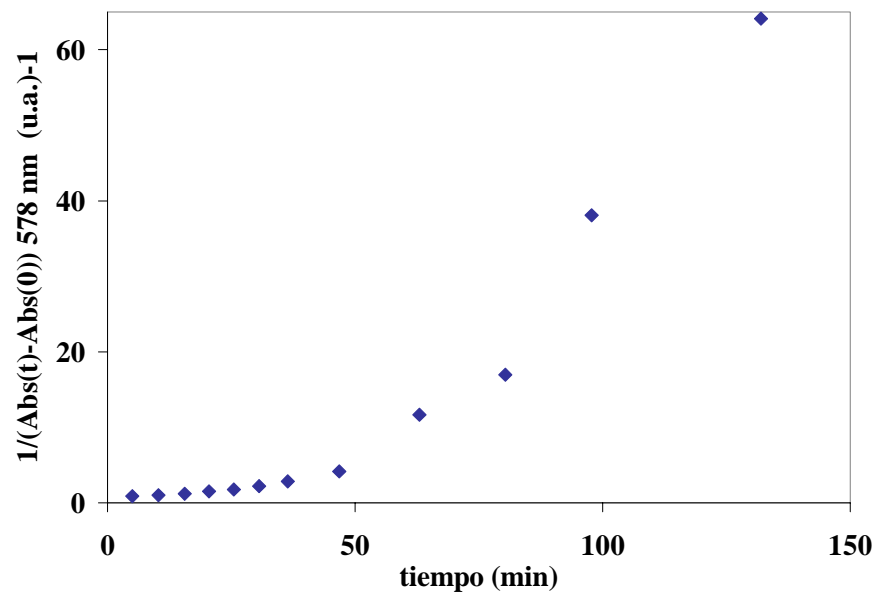
Oxidación del complejo de Meisenheimer a 2,4-dinitroanilina.



Ajuste a una cinética de orden cero.

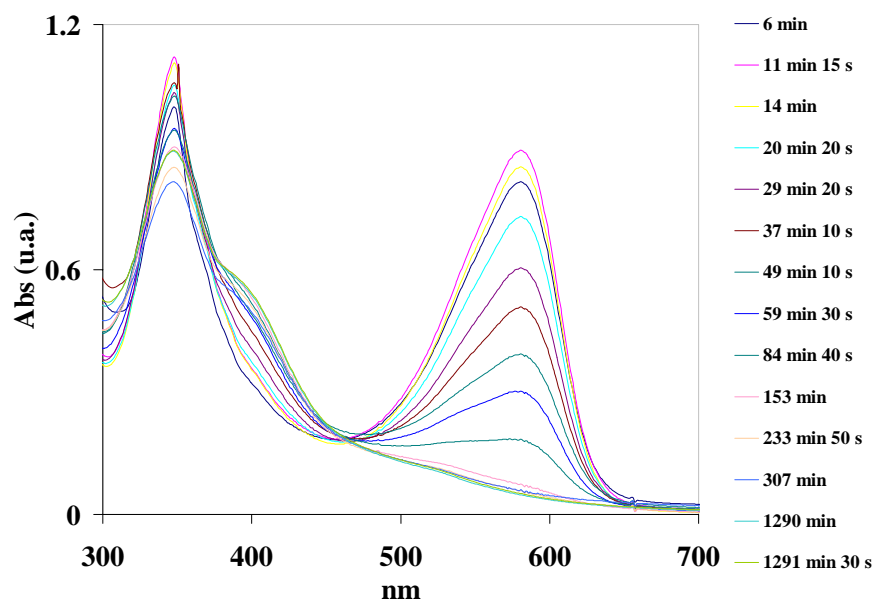


Ajuste a una cinética de primer orden.

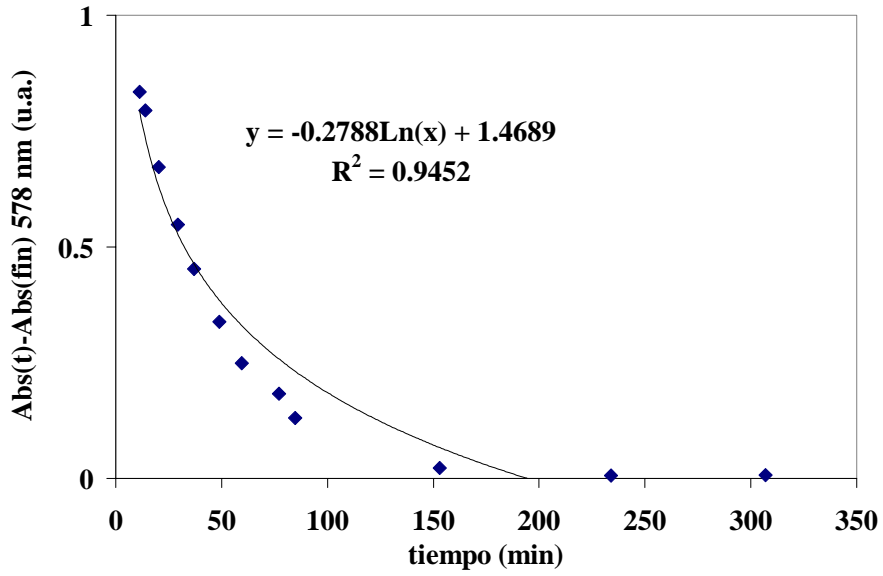


Ajuste a una cinética de segundo orden.

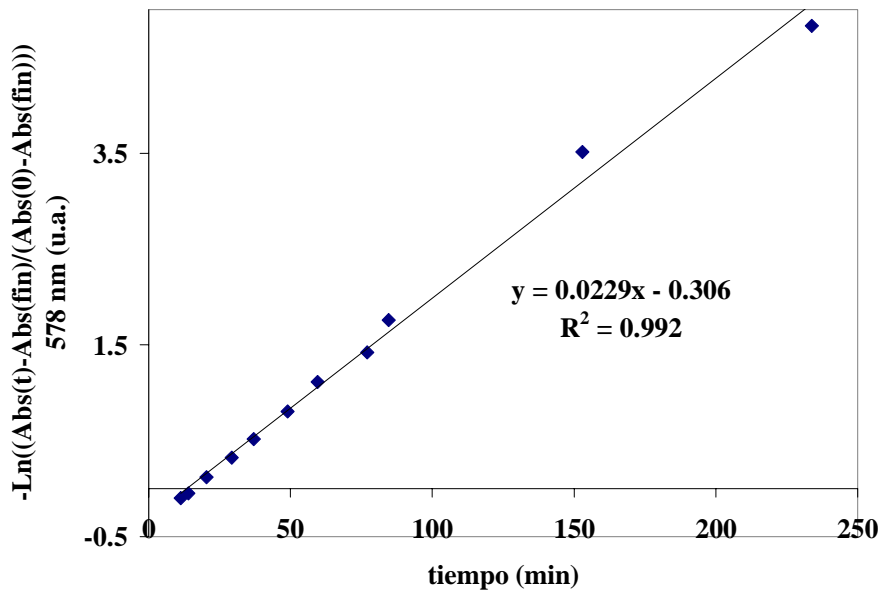
III 6.4.7.3 Sistema con una relación $[O_2]/[Meisenheimer] = 22$



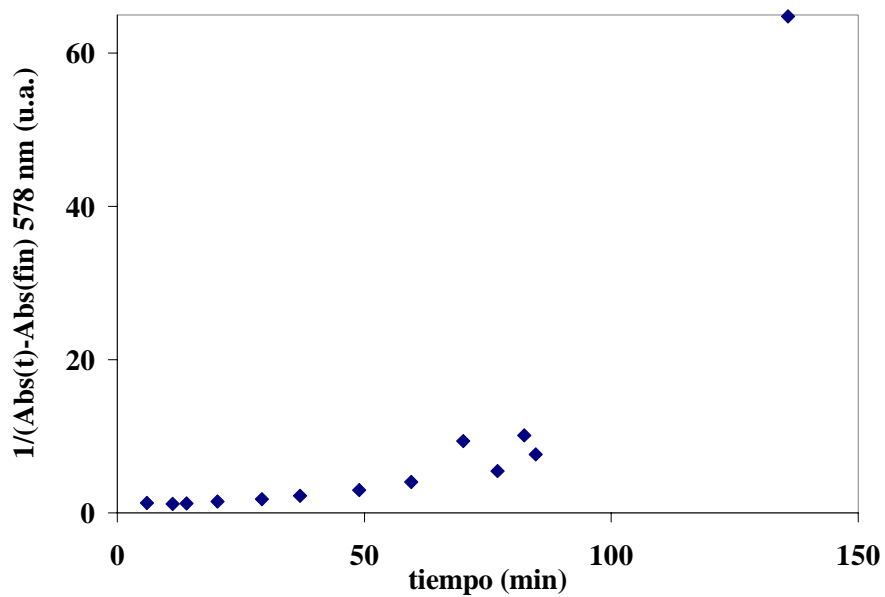
Oxidación del complejo de Meisenheimer a 2,4-dinitroanilina.



Ajuste a una cinética de orden cero.



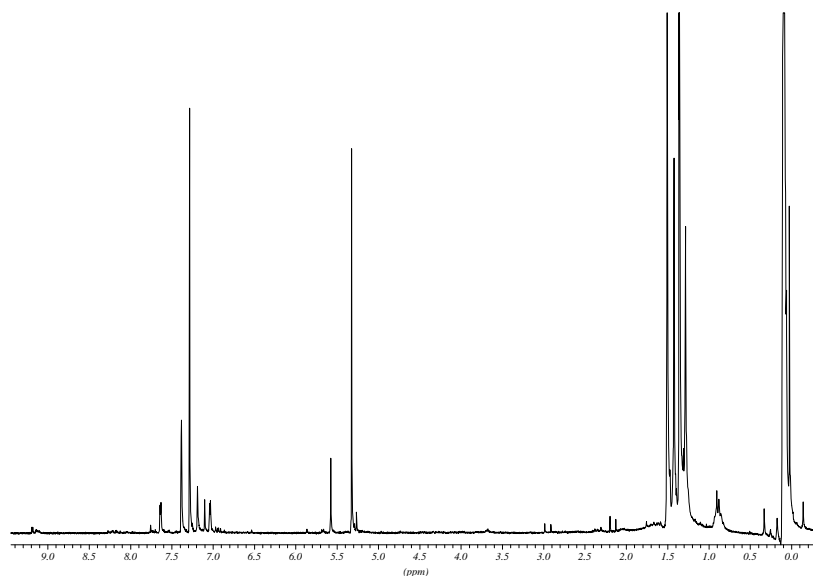
Ajuste a una cinética de primer orden.



Ajuste a una cinética de segundo orden.

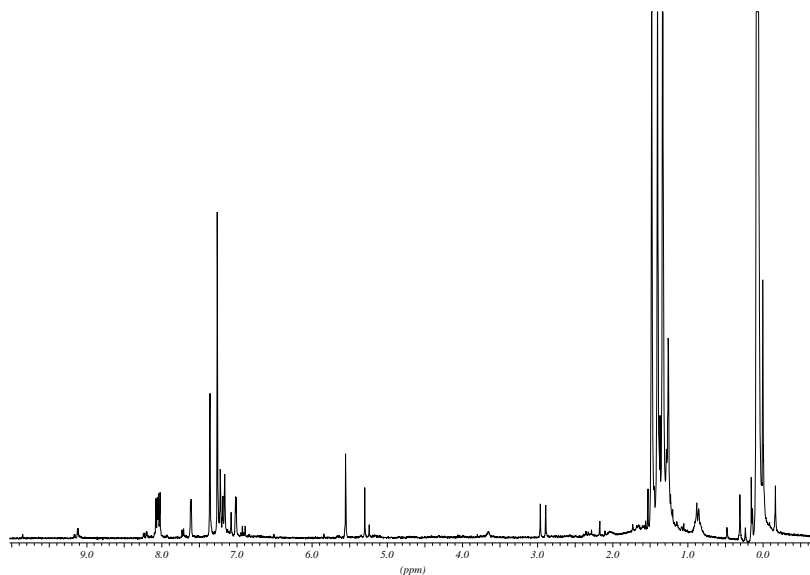
III 6.4.8 Efecto de la adición de galvinoxil a una solución de complejo de Meisenheimer irradiada con luz ambiente

III 6.4.8.1 Sistema desoxigenado



Espectro ^1H -RMN (250 MHz, DMSO) del crudo.

III 6.4.8.2 Sistema con aire

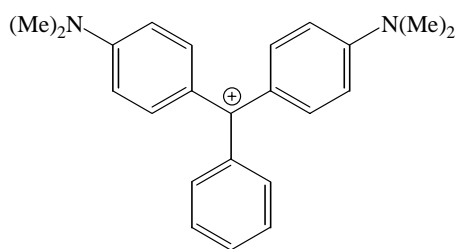


Espectro ^1H -RMN (250 MHz, DMSO) del crudo.

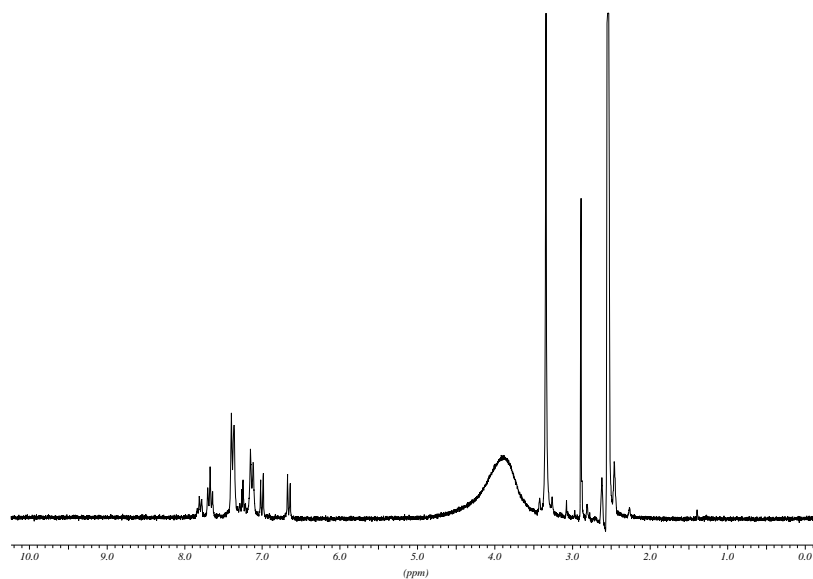
III 6.5 Aceptores de hidruro

III 6.5.1 Cationes aceptores de hidruro

III 6.5.1.1 Verde de malaquita

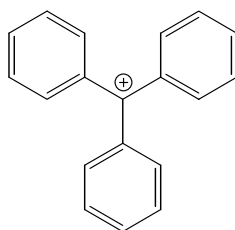


4

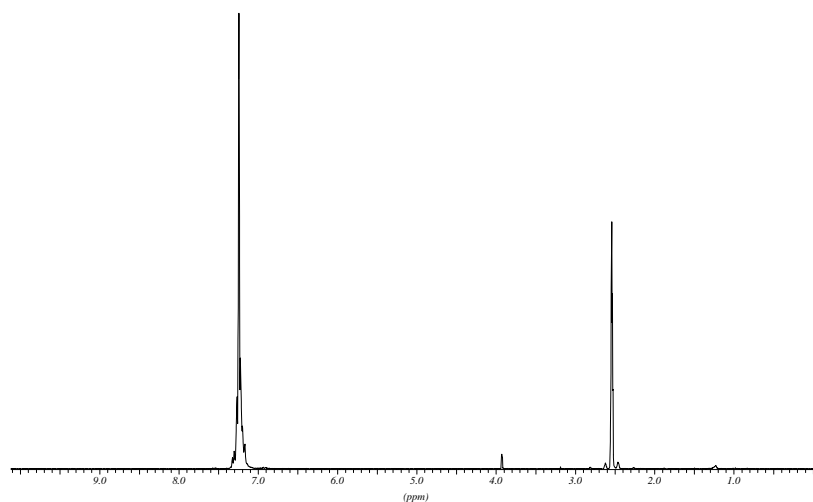


Espectro ^1H -RMN (250 MHz, DMSO) de **4**.

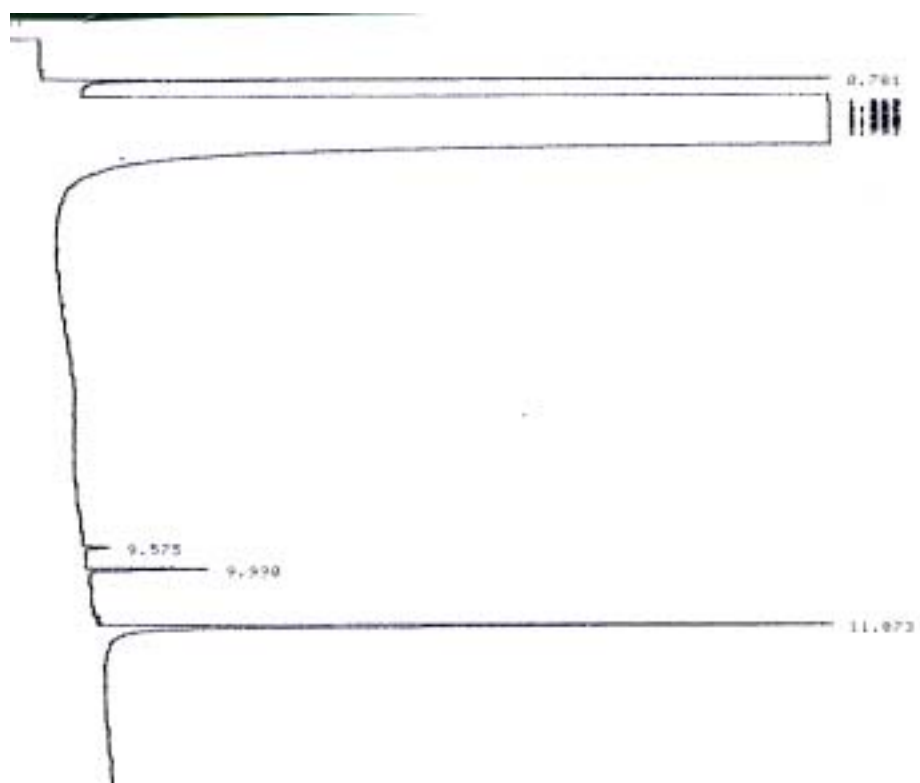
III 6.5.1.2 Trifenilmetano



59



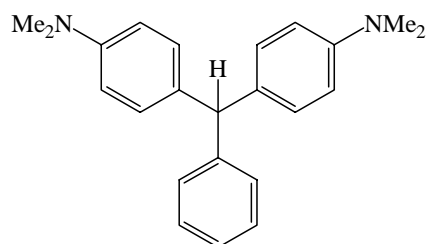
Espectro ^1H -RMN (250 MHz, DMSO) de **59**.



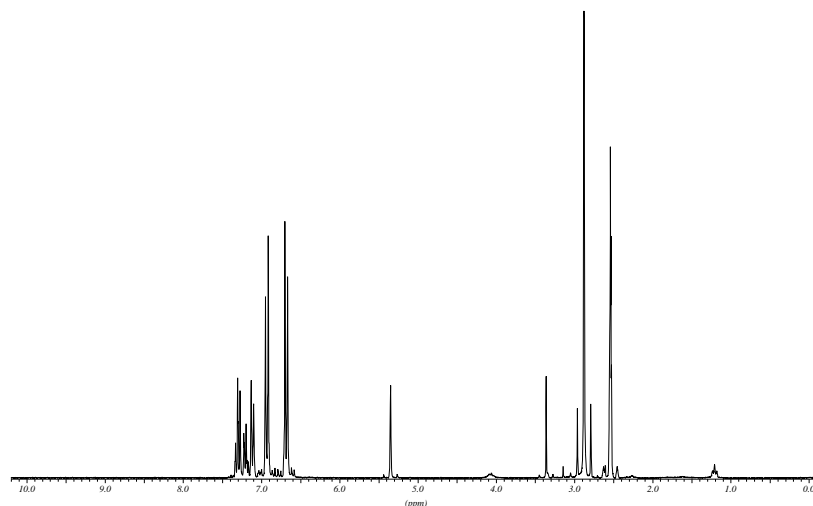
CG de **59** ($t_R = 11.1$ min).

III 6.5.2 Cationes aceptores de hidruro reducidos (forma leuco)

III 6.5.2.1 Verde de malaquita

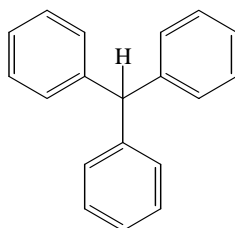


60

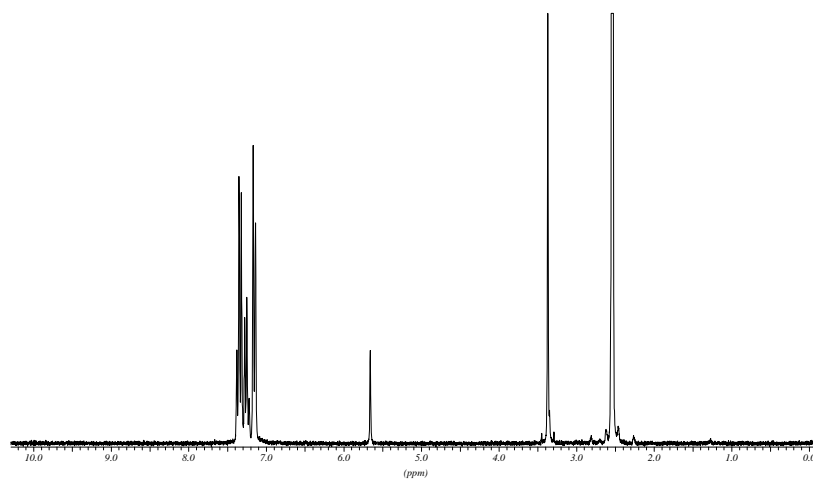


Espectro ^1H -RMN (250 MHz, DMSO) de **60**.

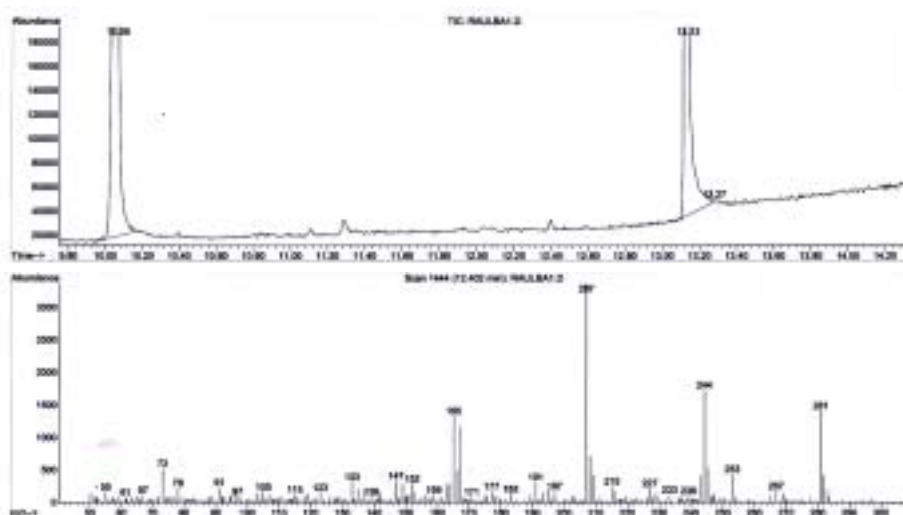
III 6.5.2.2 trifenilmetano



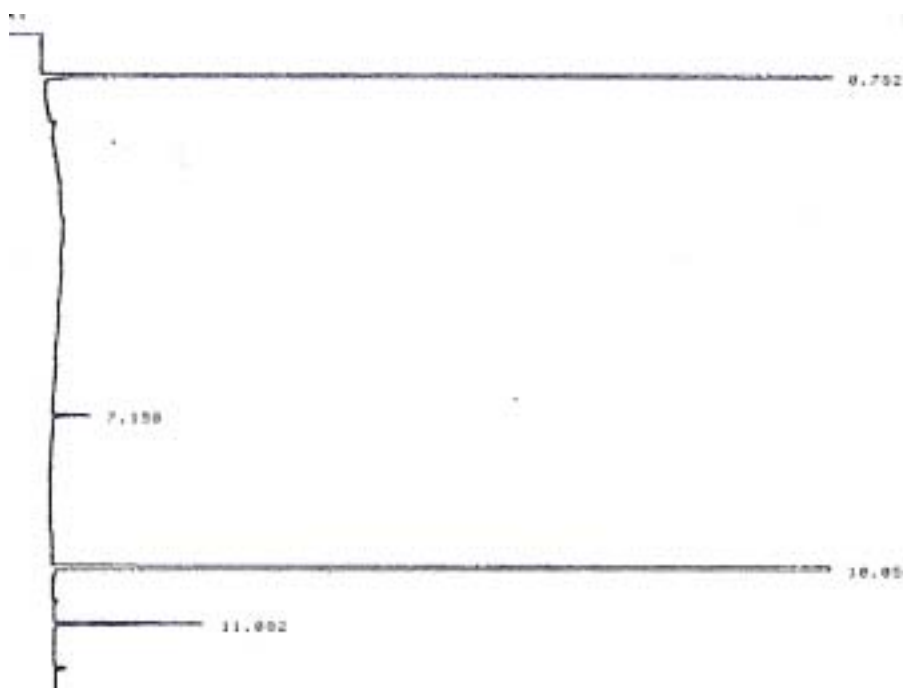
60



Espectro ^1H -RMN (250 MHz, DMSO) de **60**.

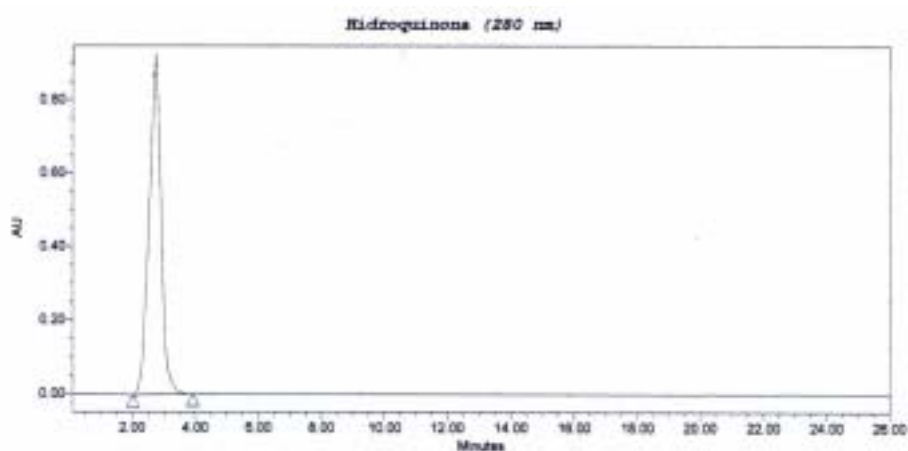
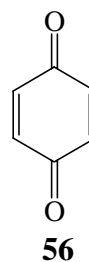
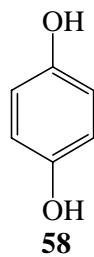


Espectro CG-MS(impacto electrónico) de **60**.

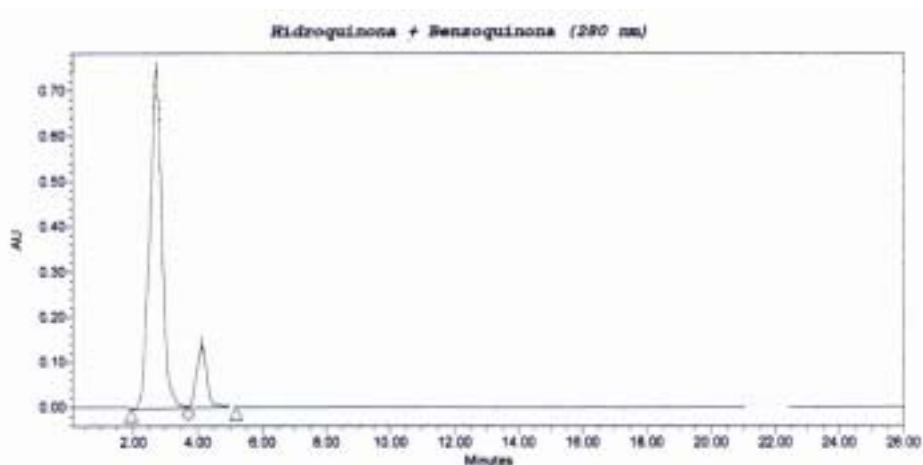


CG de **60** ($t_R = 10.1$ min).

III 6.5.3 *p*-hidroquinona y *p*-benzoquinona

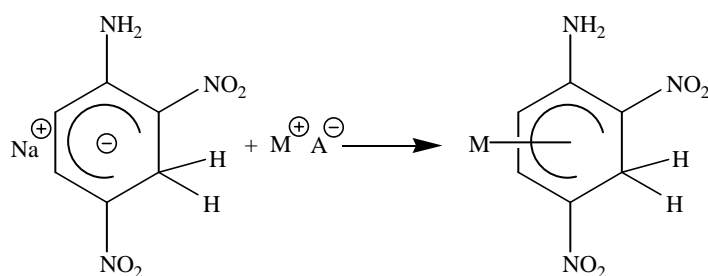


Cromatograma de HPLC de **58**.

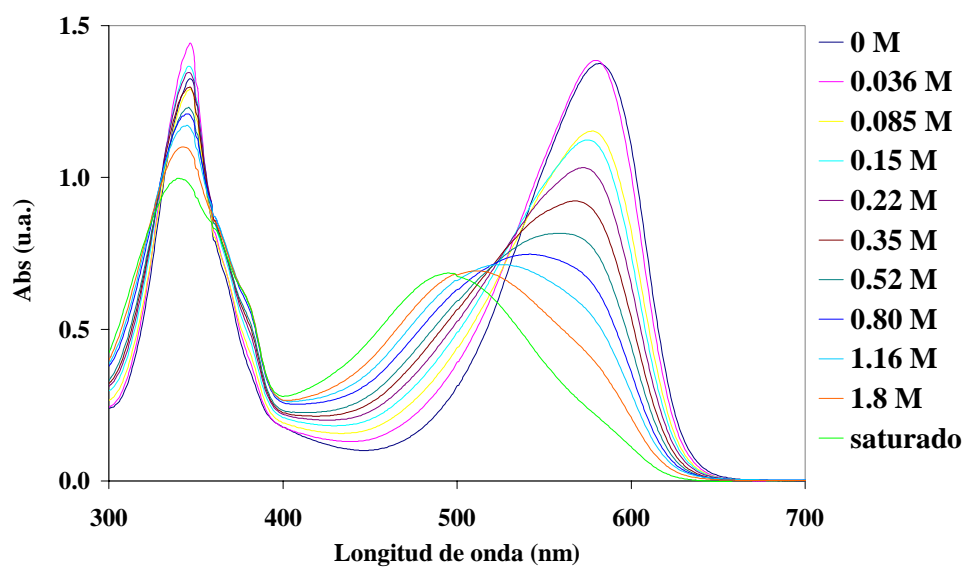


Cromatograma de HPLC de una mezcla de **56** y **58**.

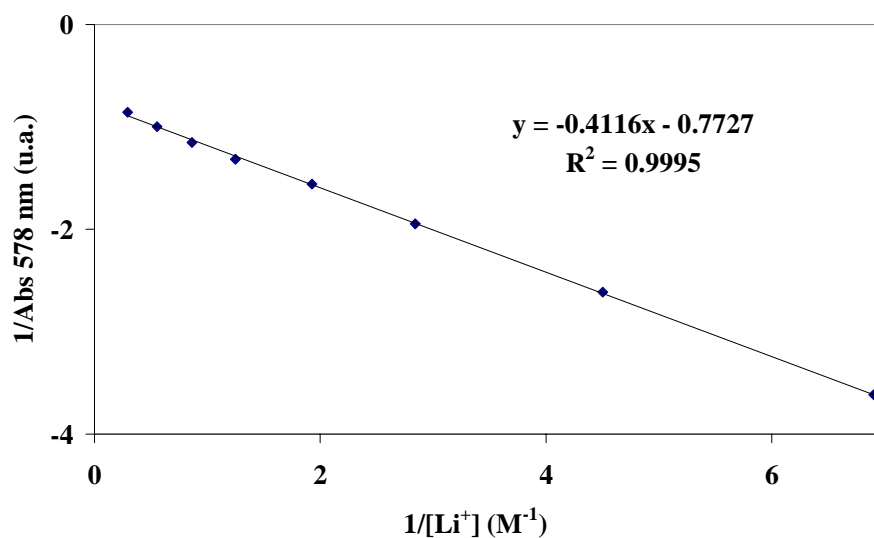
III 6.6 Formación de pares iónicos del complejo de Meisenheimer



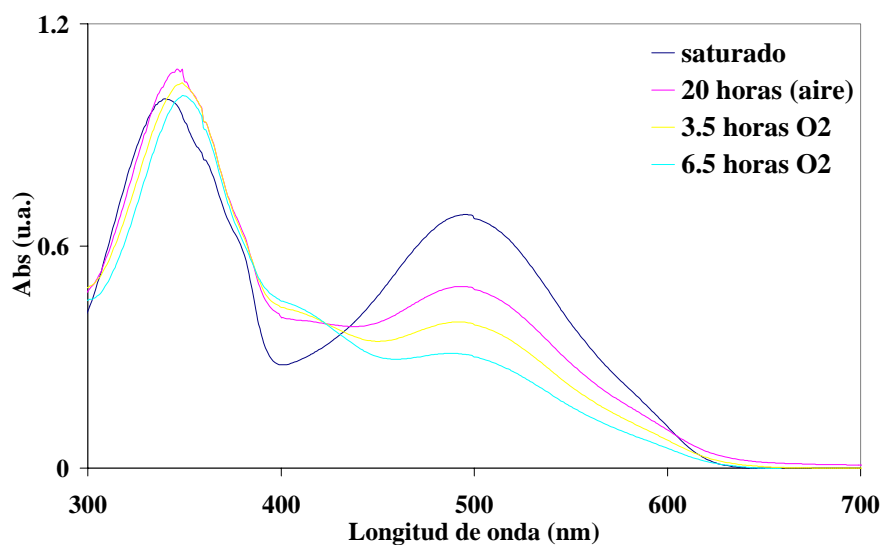
III 6.6.1 Con $M = \text{Li}^+$



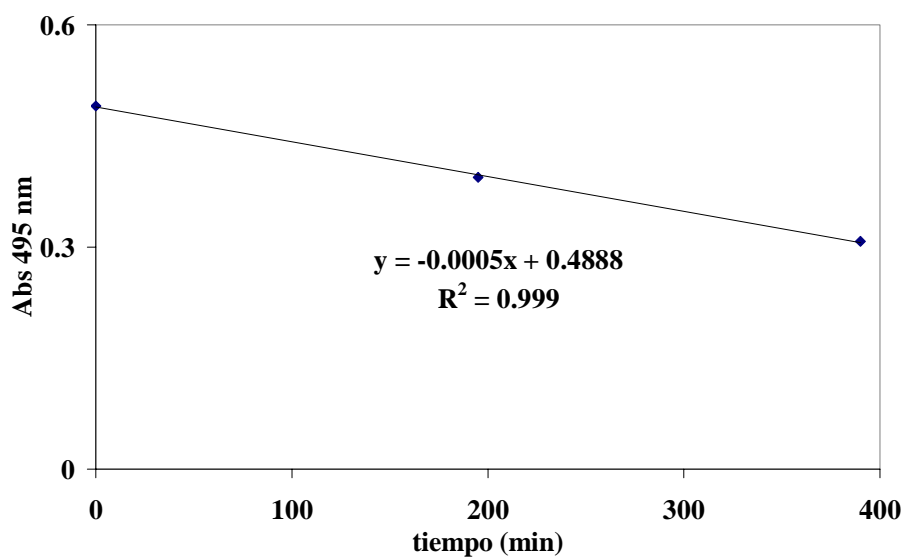
Variación con la concentración de LiCl del espectro UV-Vis de una disolución de **52** en DMF anhidra (formación del par iónico Li^+ -Meisenheimer).



Cálculo de la constante de Benesi-Hildebrand para la formación del par iónico Li^+ -Meisenheimer mediante la disminución de la absorción típica del complejo de Meisenheimer libre (578 nm) al ir aumentando la concentración de Li^+ .

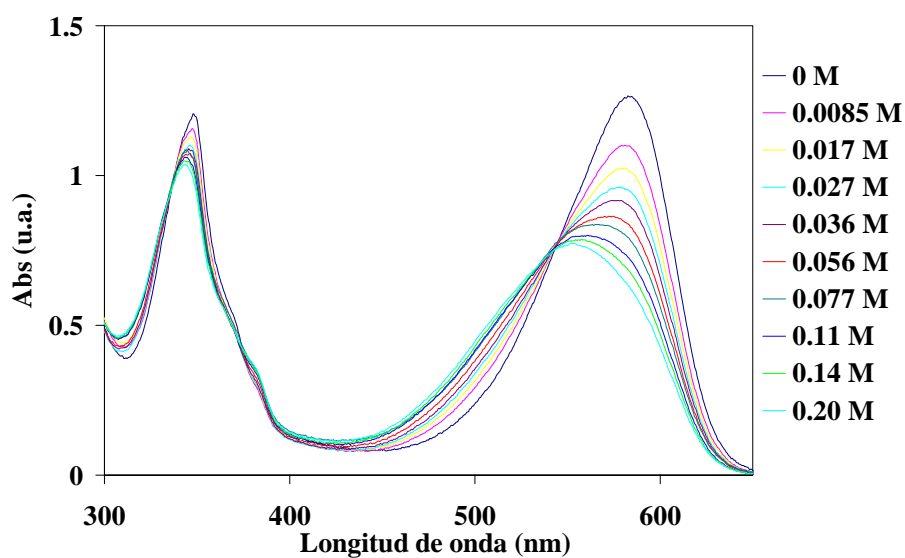


Variación con el tiempo del espectro UV-Vis de una disolución anhidra y saturada de O_2 del par iónico Li^+ -Meisenheimer en DMF.

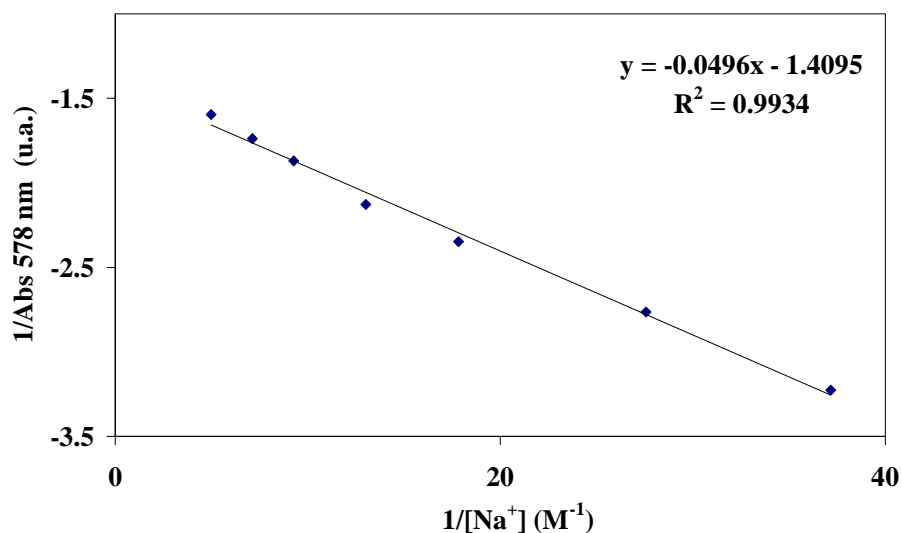


Cálculo aproximado de la constante de descomposición del par iónico Li^+ -Meisenheimer por parte del O_2 .

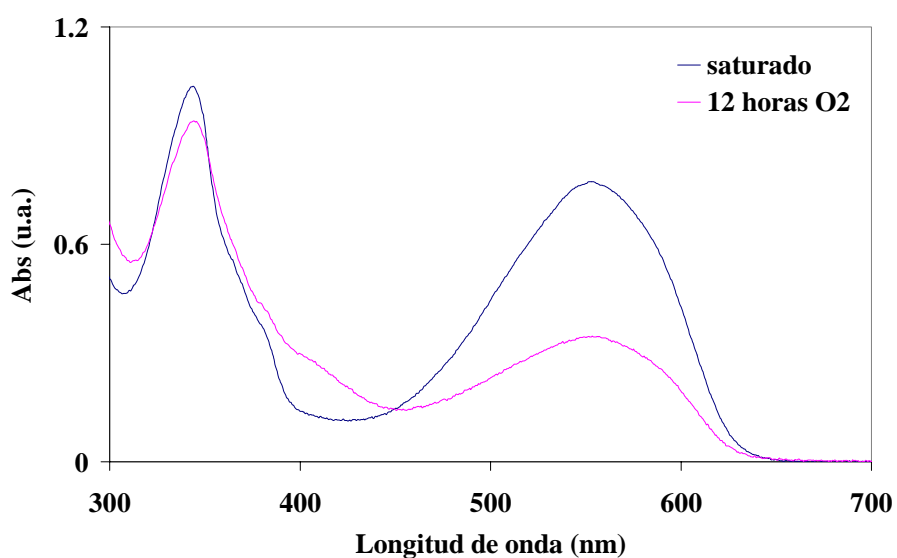
III 6.6.2 Con $\text{M} = \text{Na}^+$



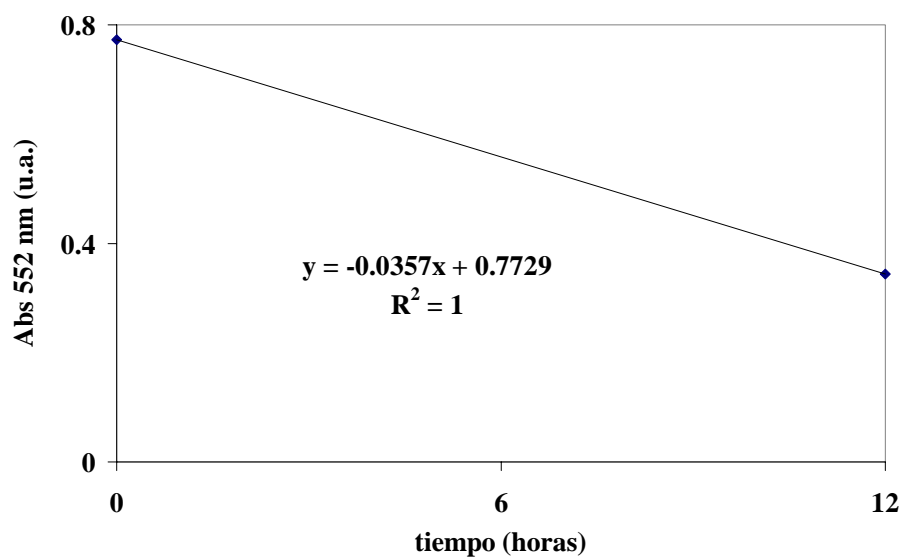
Variación con la concentración de NaClO_4 del espectro UV-Vis de una disolución de **52** en DMF anhidra (formación del par iónico Na^+ -Meisenheimer).



Cálculo de la constante de Benesi-Hildebrand para la formación del par iónico Na^+ -Meisenheimer mediante la disminución de la absorción típica del complejo de Meisenheimer libre (578 nm) al ir aumentando la concentración de Na^+ (faltan más puntos para dar un valor real que no se pudieron obtener debido a la saturación de la sal en el disolvente).

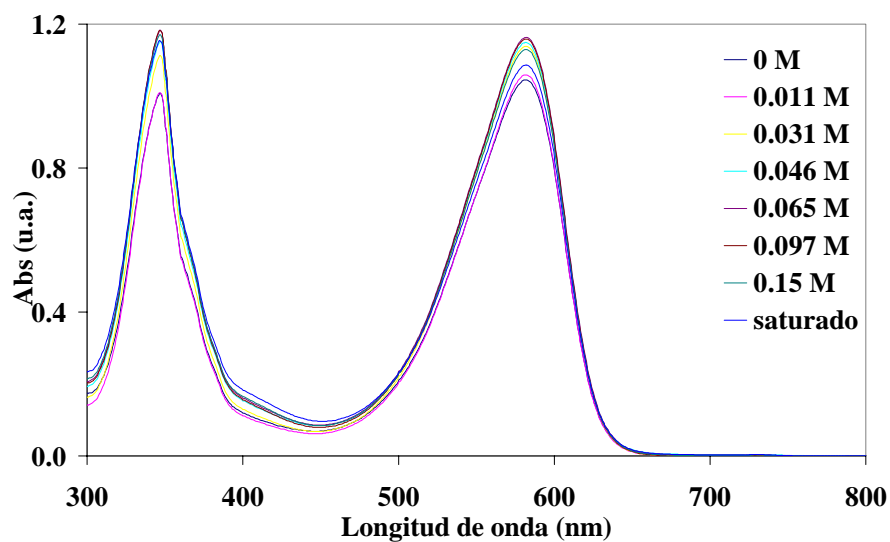


Variación con el tiempo del espectro UV-Vis de una disolución anhidra y saturada de O_2 del par iónico Na^+ -Meisenheimer en DMF.

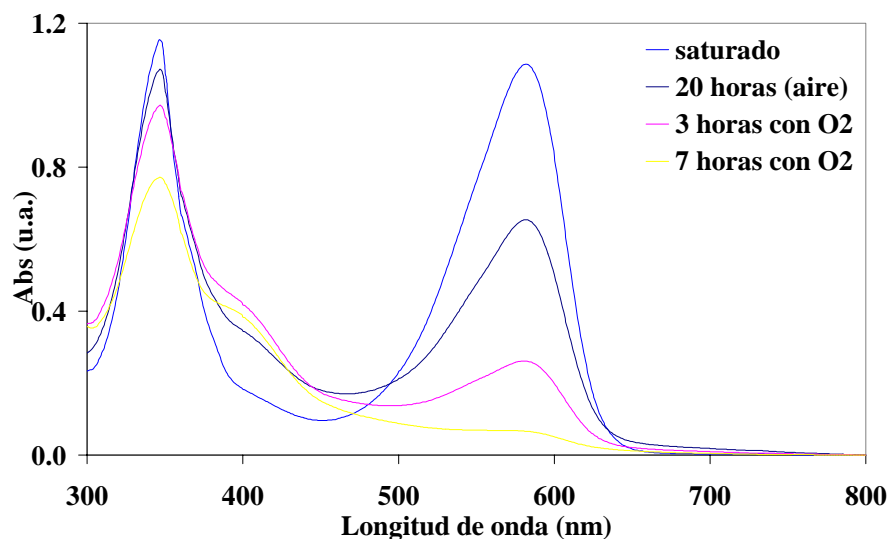


Cálculo aproximado de la constante de descomposición del par iónico Na^+ -Meisenheimer por parte del O_2 .

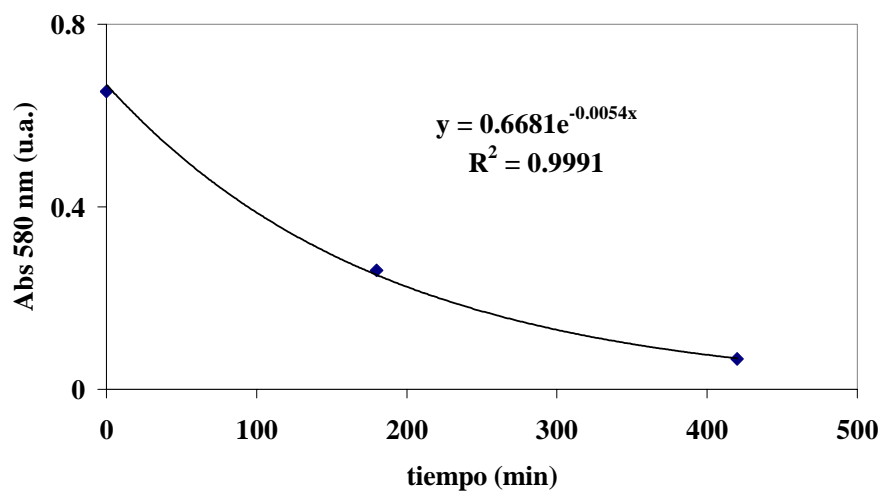
III 6.6.3 Con $\text{M} = \text{K}^+$



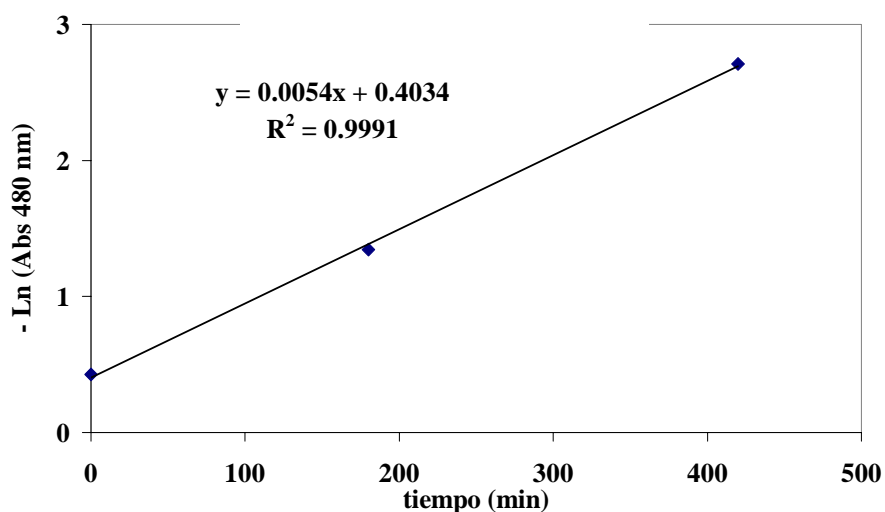
Variación con la concentración de K_2SO_4 del espectro UV-Vis de una disolución de **52** en DMF anhidra.



Variación con el tiempo del espectro UV-Vis de una disolución anhidra y saturada de O₂ y K₂SO₄ de **52** en DMF.

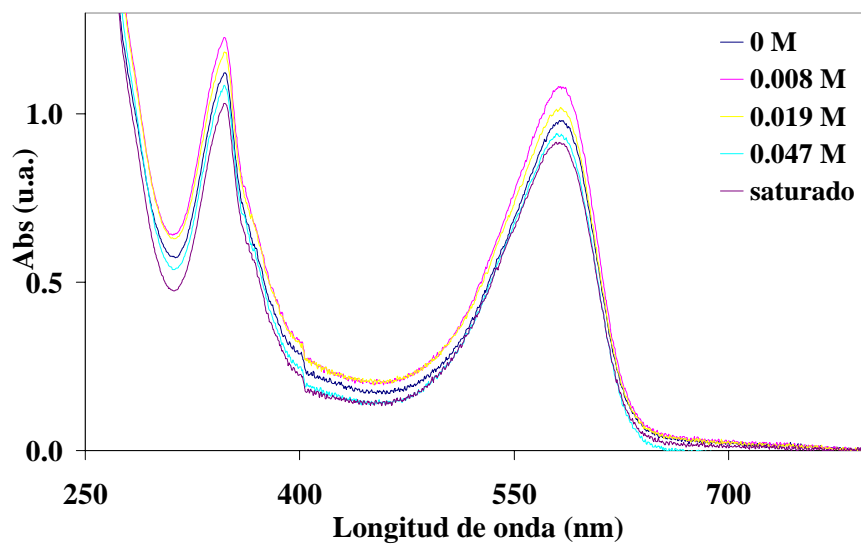


Cálculo aproximado de la constante de descomposición de orden cero para una disolución anhidra y saturada de K₂SO₄ y O₂ de **52** en DMF.



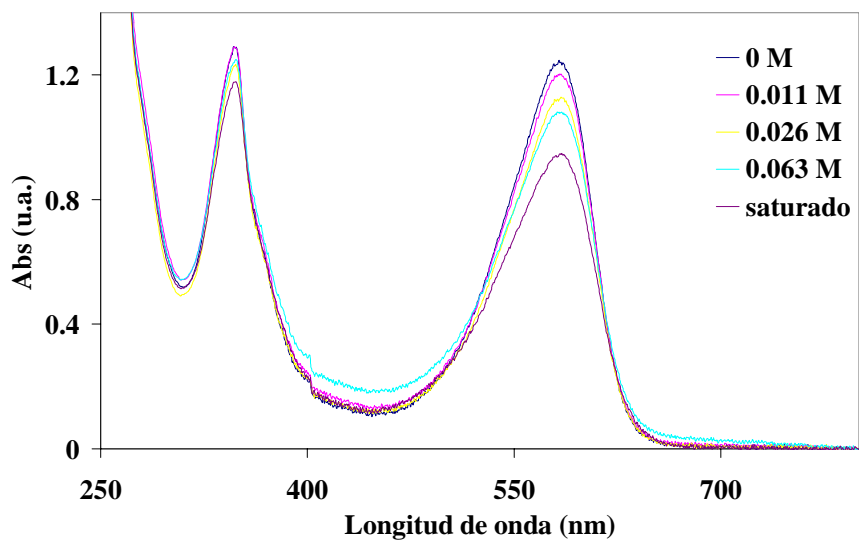
Cálculo aproximado de la constante de descomposición de primer orden para una disolución anhidra y saturada de K_2SO_4 y O_2 de **52** en DMF.

III 6.6.4 Con $\text{M} = \text{Cs}^+$



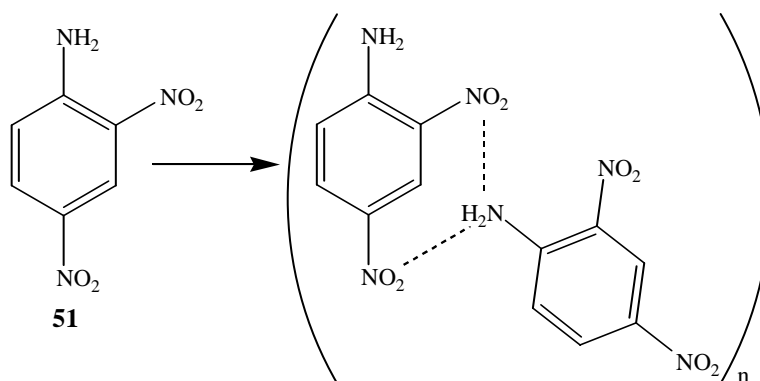
Variación con la concentración de CsCH_3COO del espectro UV-Vis de una disolución de **52** en DMF anhidra.

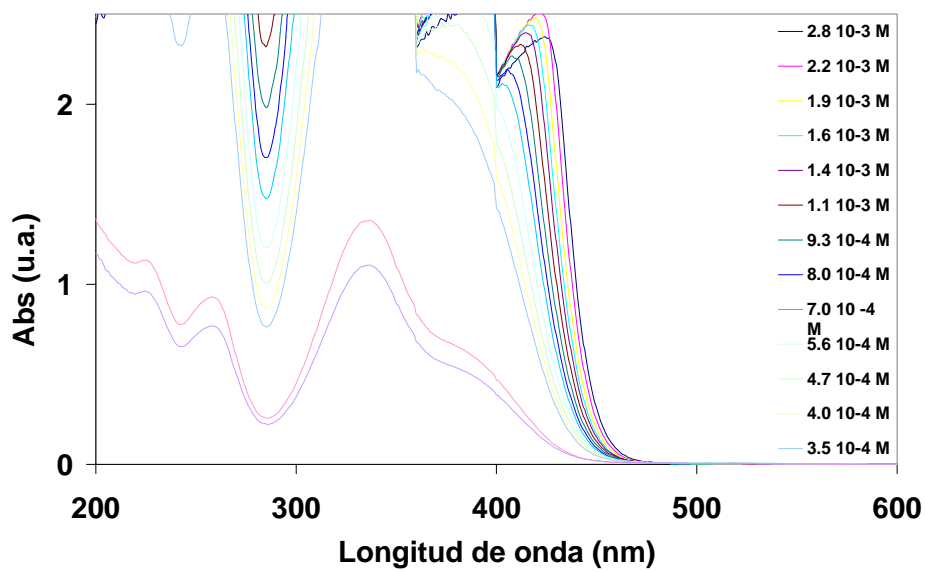
III 6.6.5 Con $M = Al^{3+}$



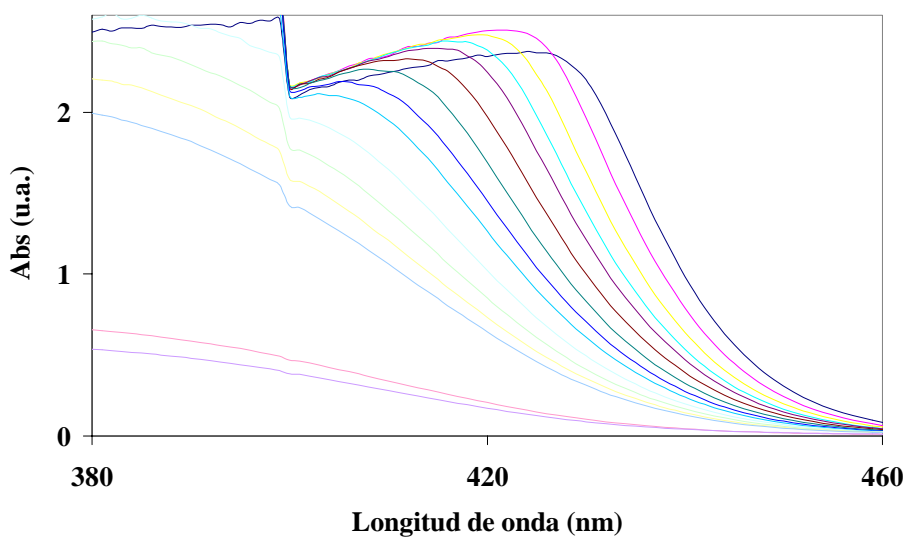
Variación con la concentración de $Al(CH_3COO)_3$ del espectro UV-Vis de una disolución de **52** en DMF anhidra.

III 6.7 Formación de agregados de la 2,4-dinitroanilina

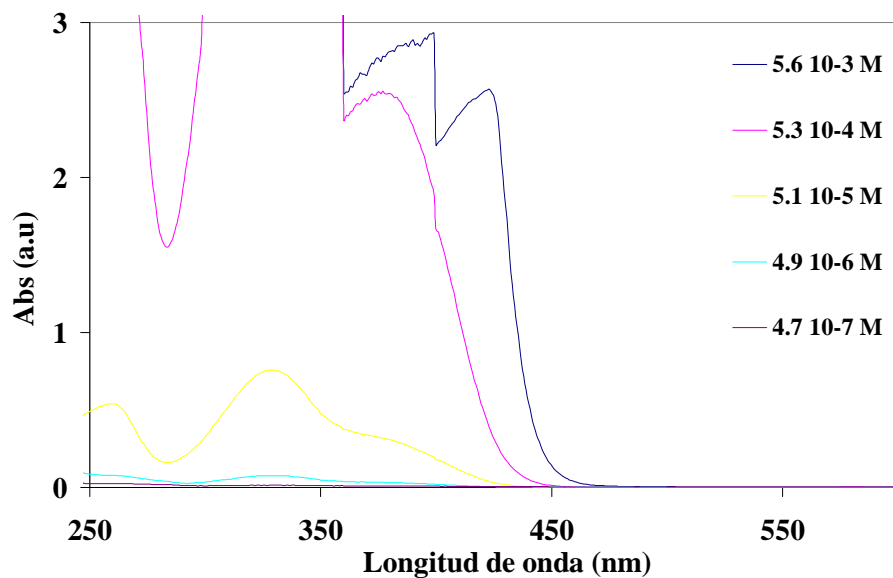




UV-Vis (CH₃CN) de diferentes concentraciones de **51**.

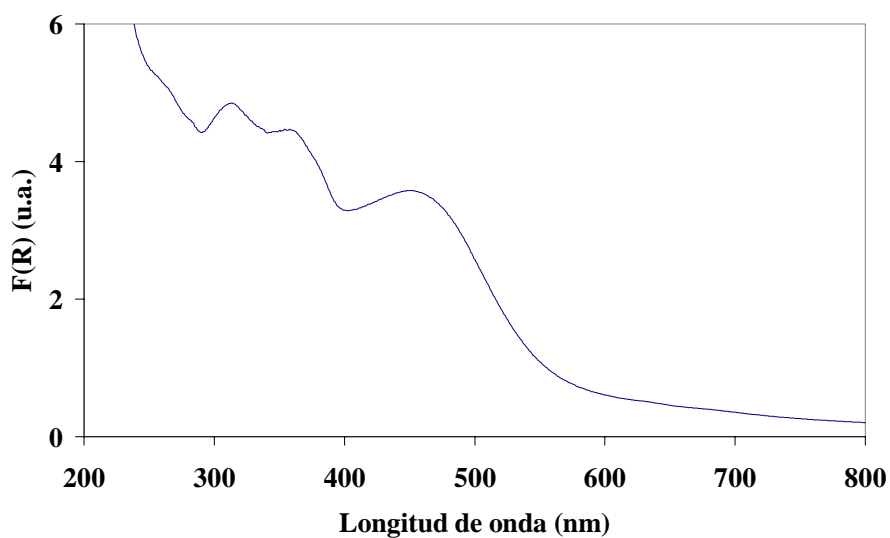
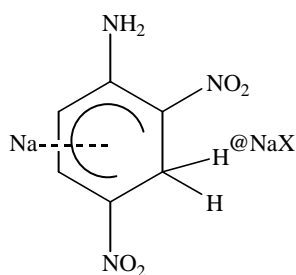


Banda de agregados de **51** en CH₃CN.

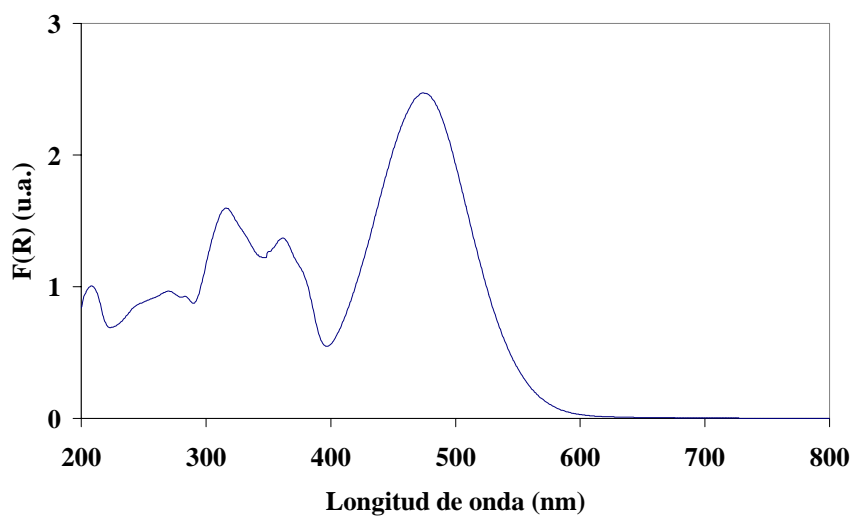
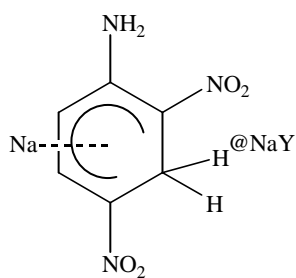


UV-Vis (CH_2Cl_2) de diferentes concentraciones de **51**.

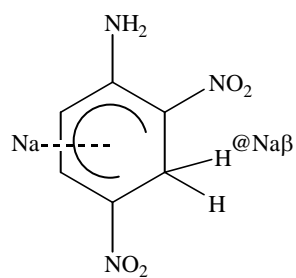
III 6.8 Incorporación del complejo de Meisenheimer en el interior de zeolitas

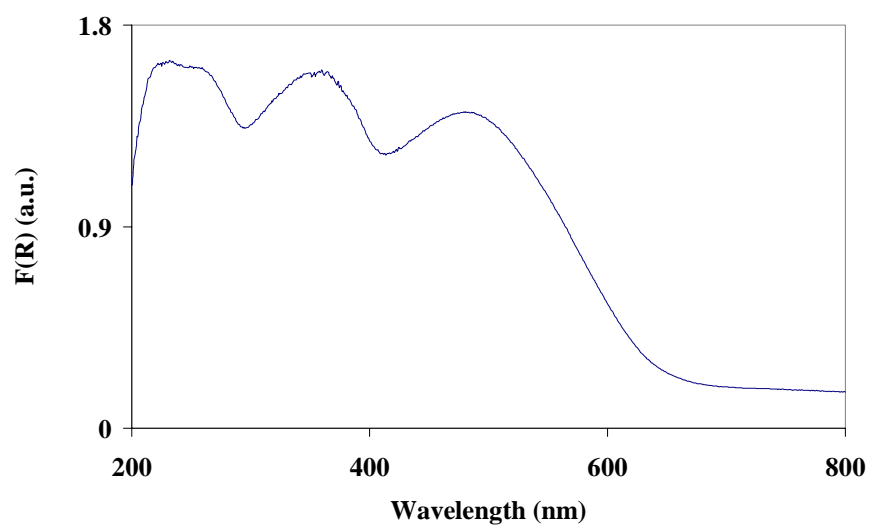
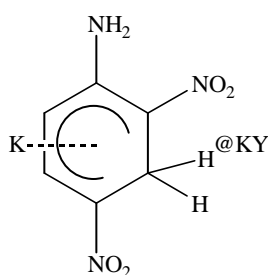
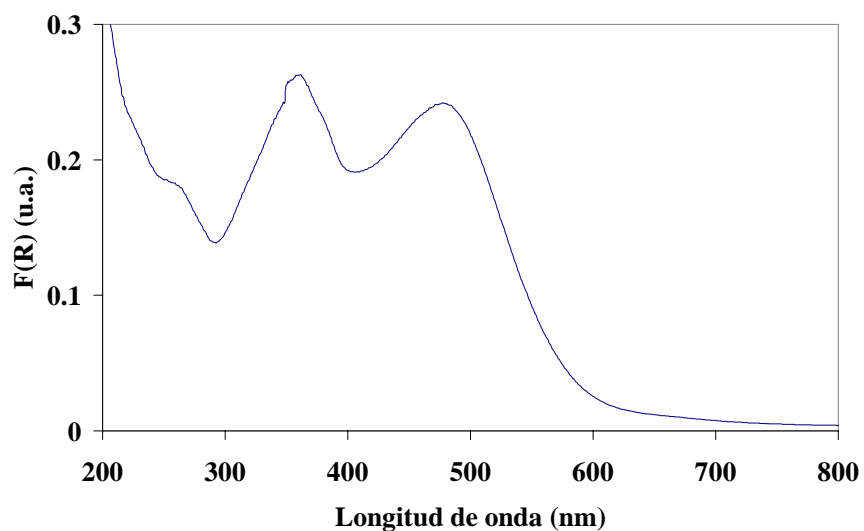


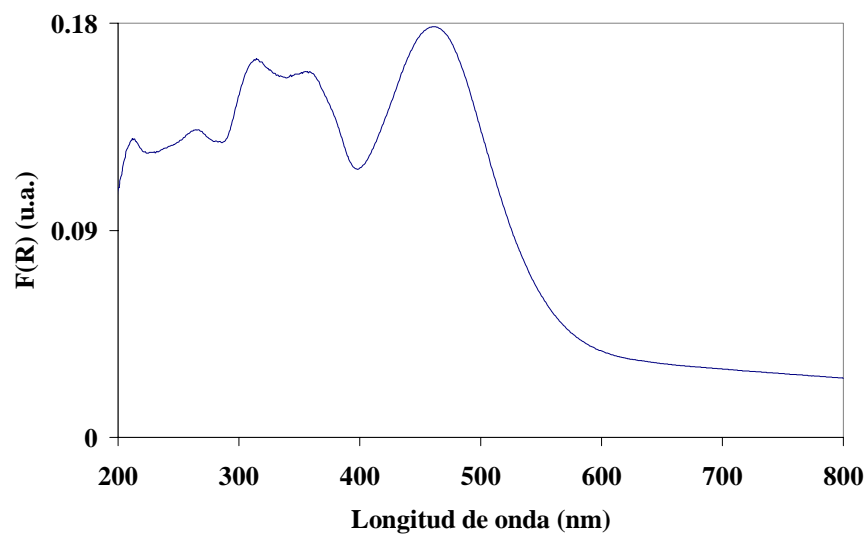
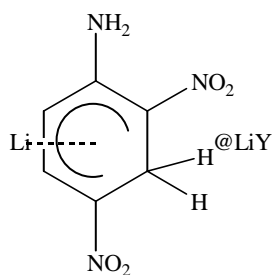
UV-Vis (reflectancia difusa) aplicando la ecuación de Kubelka-Munk.



UV-Vis (reflectancia difusa) aplicando la ecuación de Kubelka-Munk.

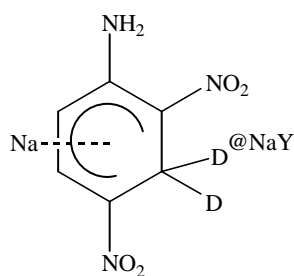


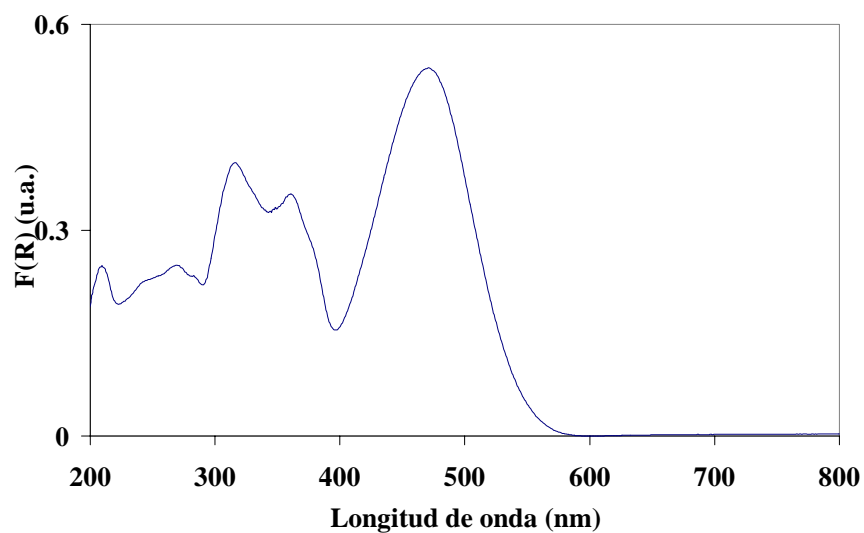




UV-Vis (reflectancia difusa) aplicando la ecuación de Kubelka-Munk.

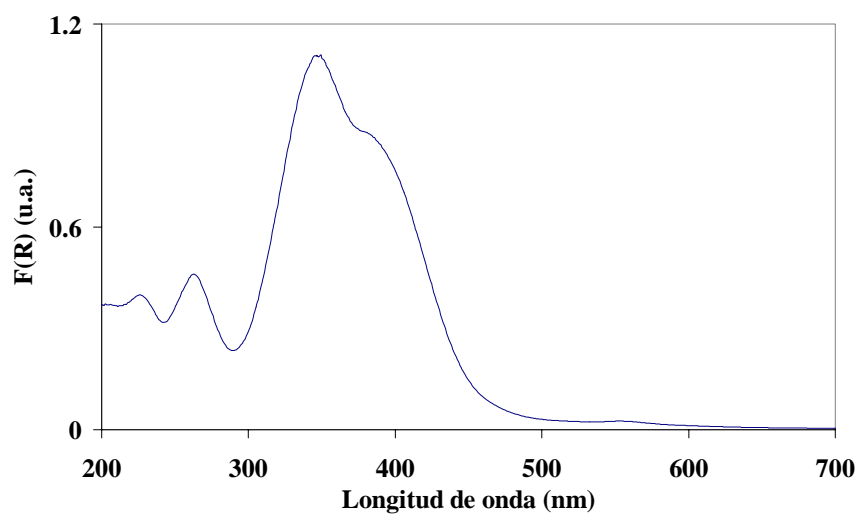
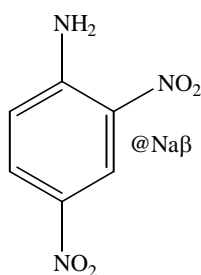
III 6.9 Incorporación del complejo de Meisenheimer bi-deuterado en el interior de zeolita NaY



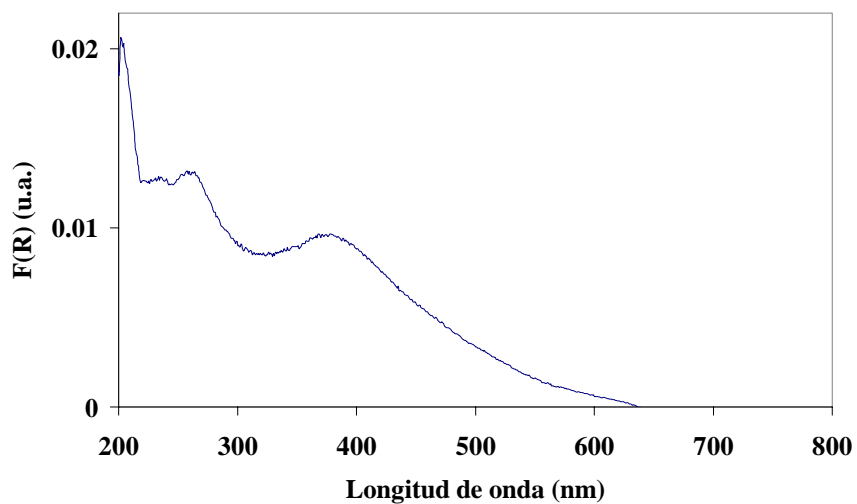
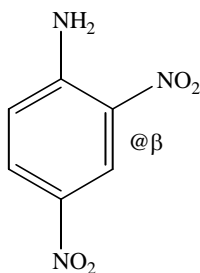


UV-Vis (reflectancia difusa) aplicando la ecuación de Kubelka-Munk.

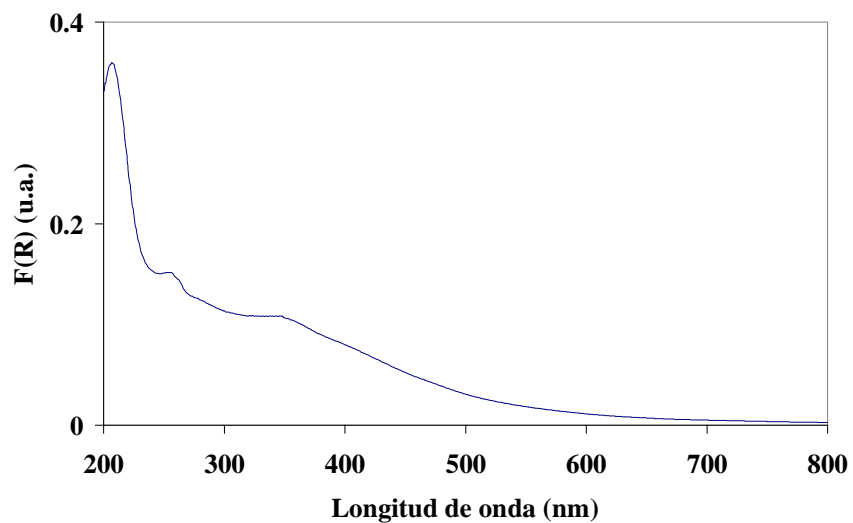
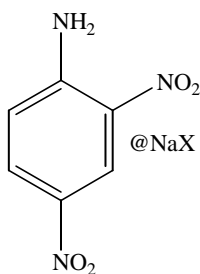
III 6.10 Incorporación de la 2,4-dinitroanilina en el interior de zeolitas



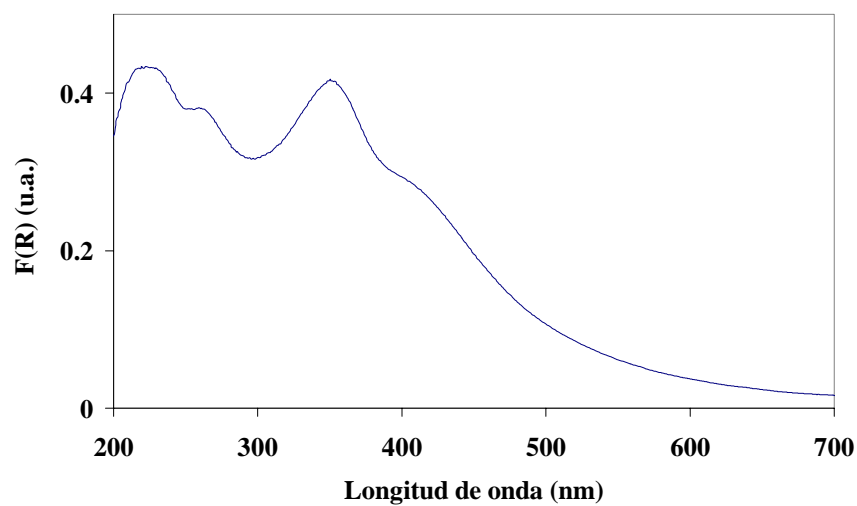
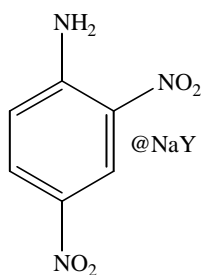
UV-Vis (reflectancia difusa) aplicando la ecuación de Kubelka-Munk.



UV-Vis (reflectancia difusa) aplicando la ecuación de Kubelka-Munk.



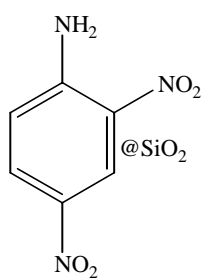
UV-Vis (reflectancia difusa) aplicando la ecuación de Kubelka-Munk.

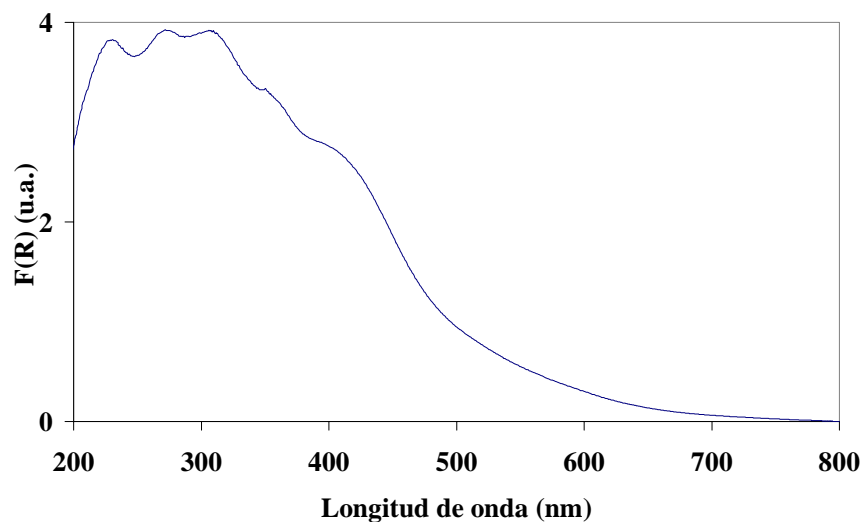


UV-Vis (reflectancia difusa) aplicando la ecuación de Kubelka-Munk.

III.6.11 2,4-dinitroanilina en SiO_2 y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ amorfas

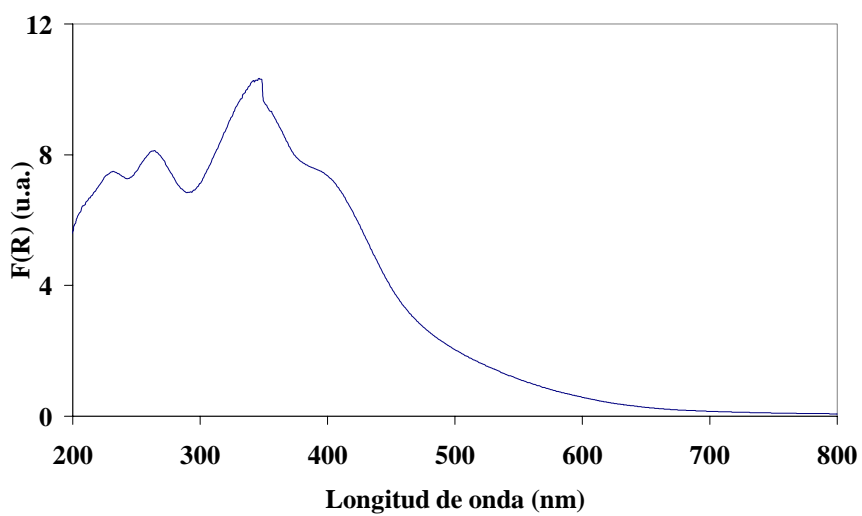
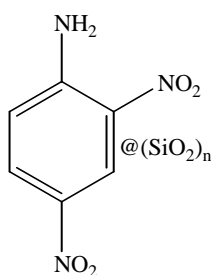
III.6.11.1 SiO_2





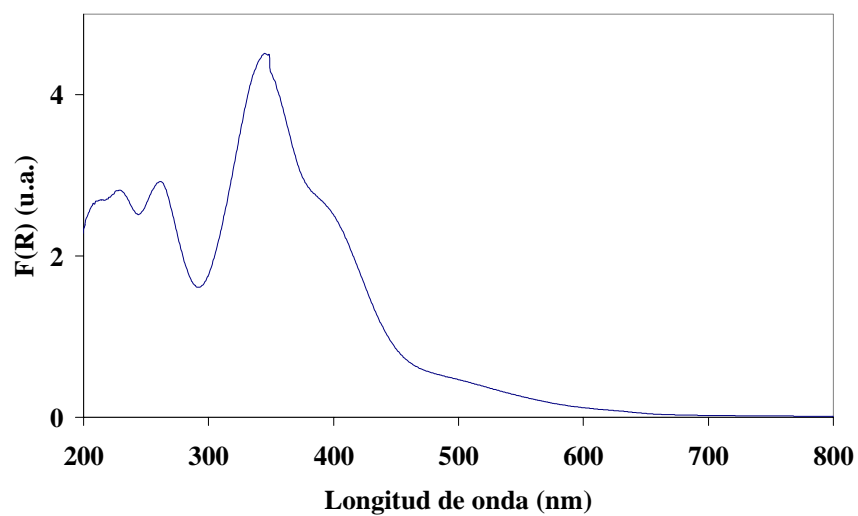
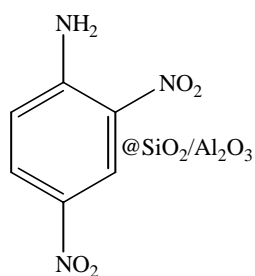
UV-Vis (reflectancia difusa) aplicando la ecuación de Kubelka-Munk.

III.6.11.2 SiO₂ (900 °C)



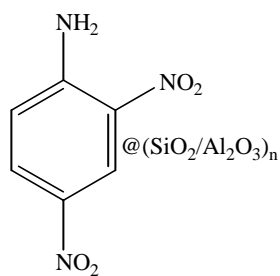
UV-Vis (reflectancia difusa) aplicando la ecuación de Kubelka-Munk.

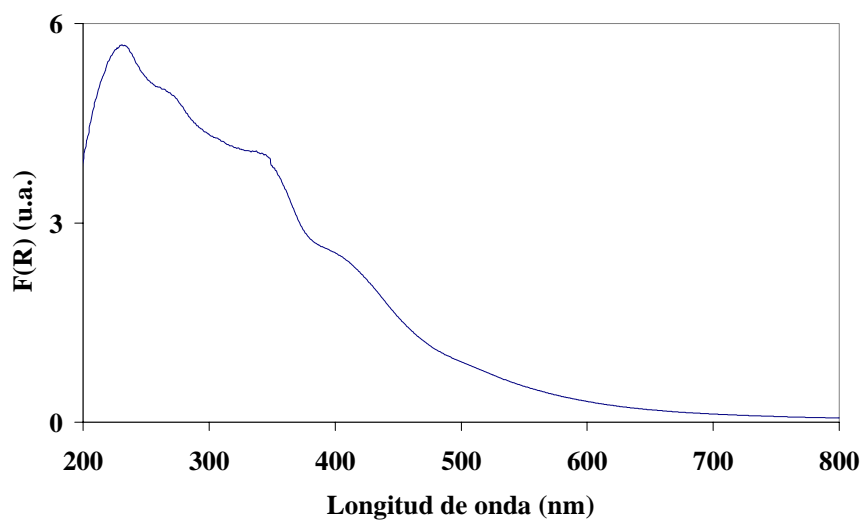
III.6.11.3 SiO₂-Al₂O₃



UV-Vis (reflectancia difusa) aplicando la ecuación de Kubelka-Munk.

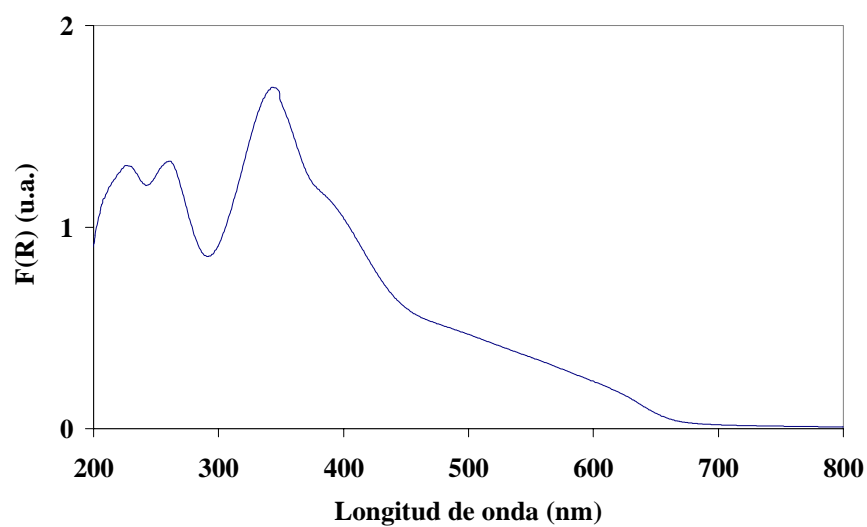
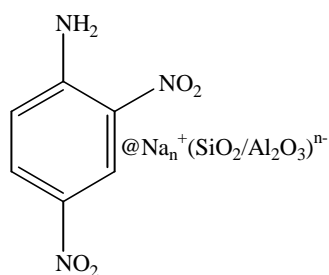
III.6.11.4 SiO₂-Al₂O₃ (900 °C)





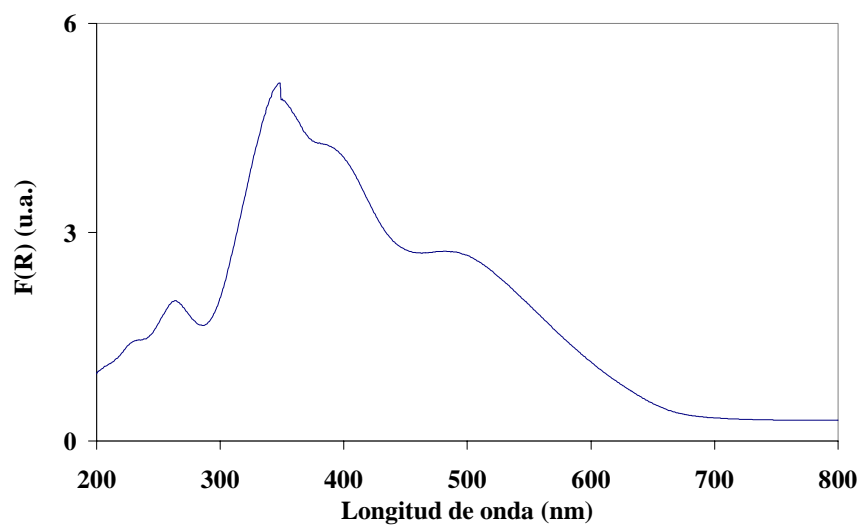
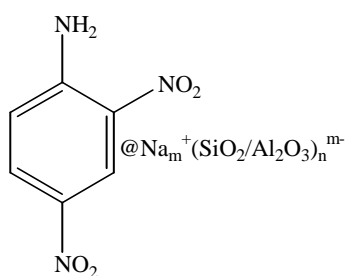
UV-Vis (reflectancia difusa) aplicando la ecuación Kubelka-Munk.

III.6.11.5 SiO₂-Al₂O₃ intercambiada con Na⁺



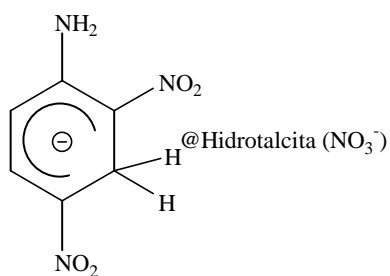
UV-Vis (reflectancia difusa) aplicando la ecuación de Kubelka-Munk.

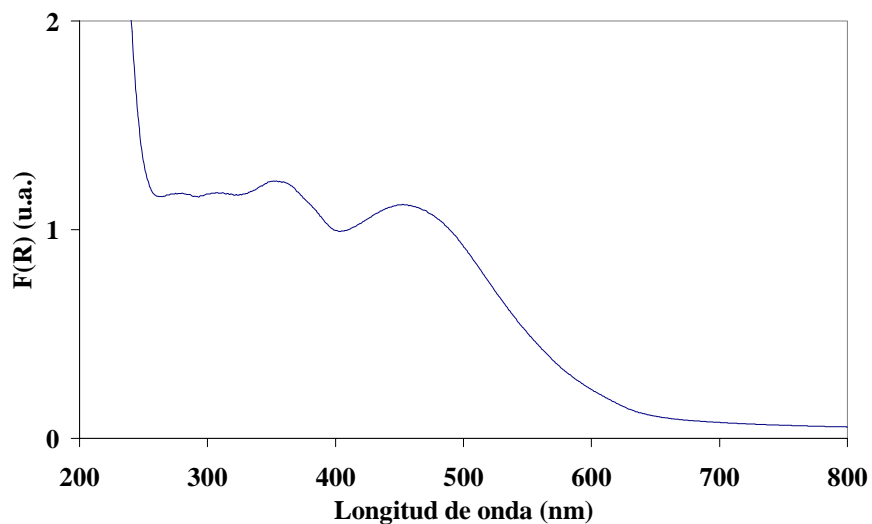
III.6.11.6 SiO₂-Al₂O₃ (900 °C) intercambiada con Na⁺



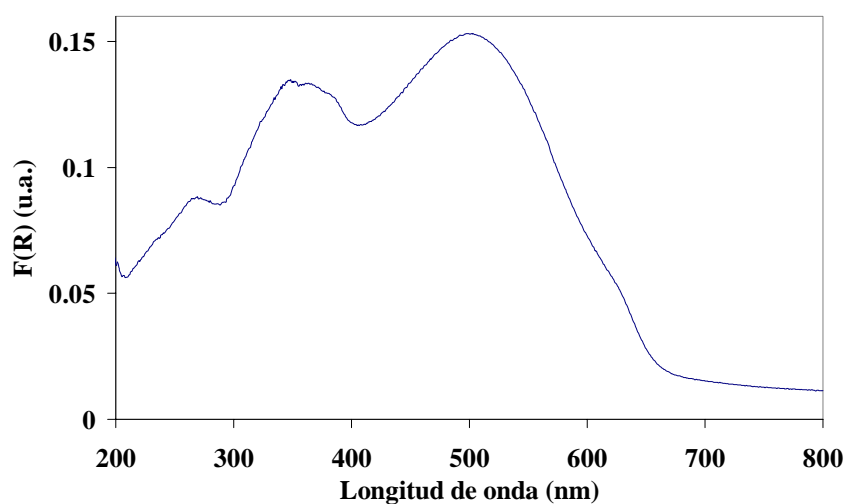
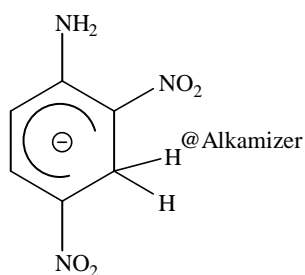
UV-Vis (reflectancia difusa) aplicando la ecuación de Kubelka-Munk.

III.6.12 Incorporación del complejo de Meisenheimer en el interior de hidrotalcitas



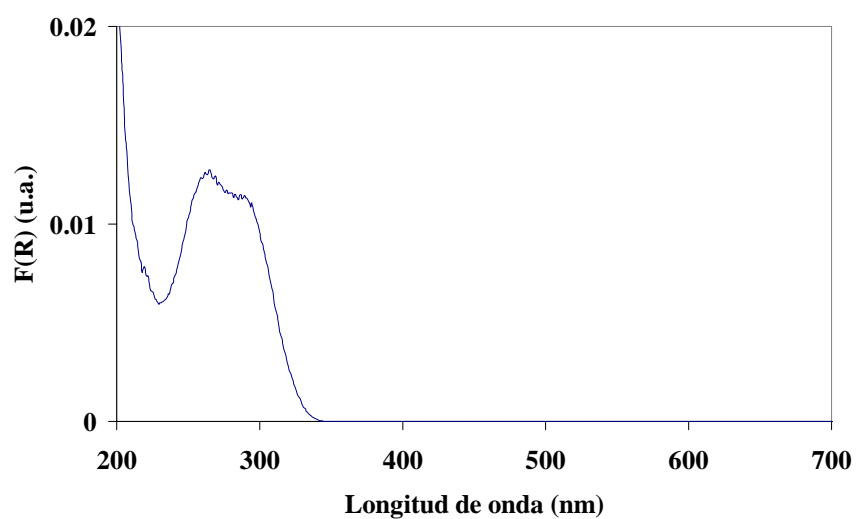
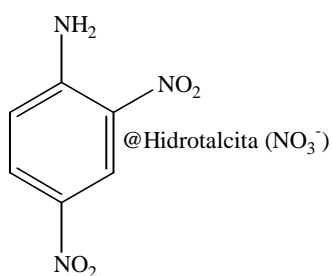


UV-Vis (reflectancia difusa) aplicando la ecuación de Kubelka-Munk.

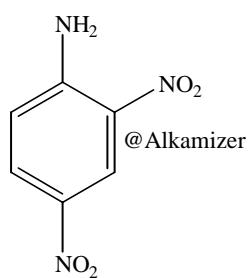


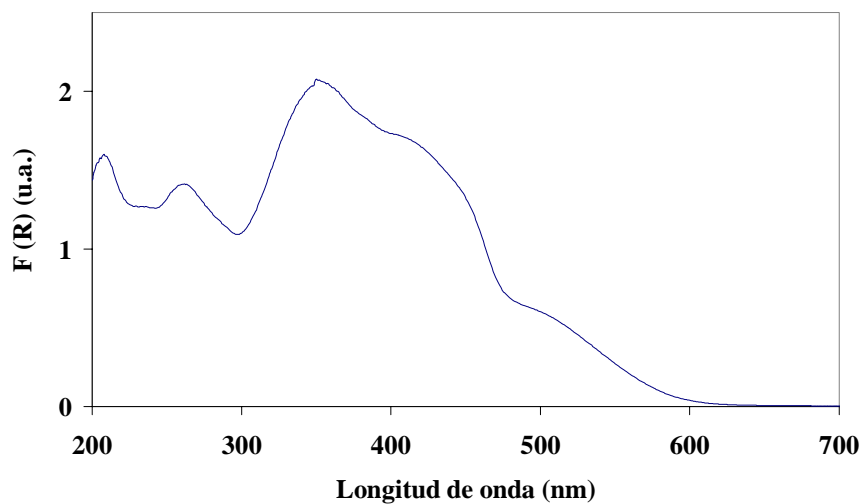
UV-Vis (reflectancia difusa) aplicando la ecuación de Kubelka-Munk.

III.6.13 Incorporación de 2,4-dinitroanilina en el interior de hidrotalcitas



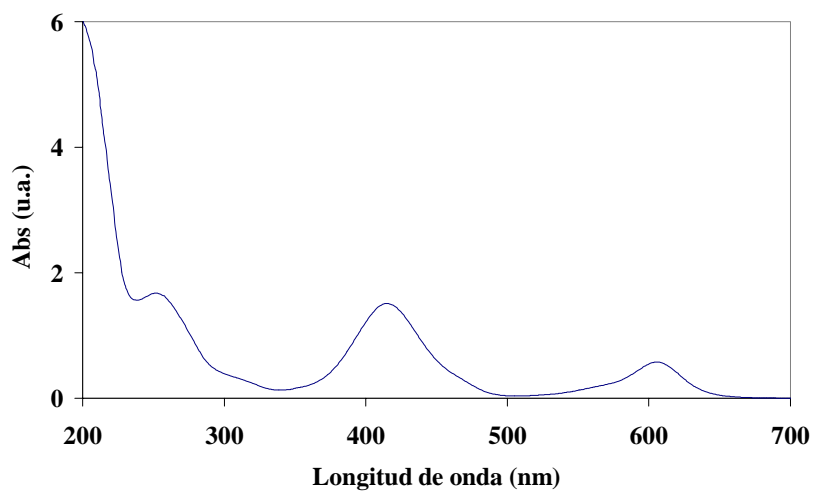
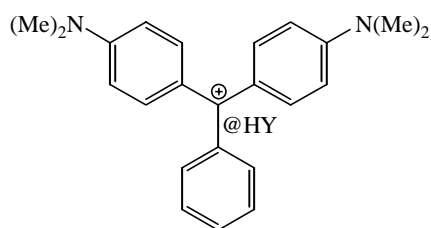
UV-Vis (reflectancia difusa) aplicando la ecuación de Kubelka-Munk.



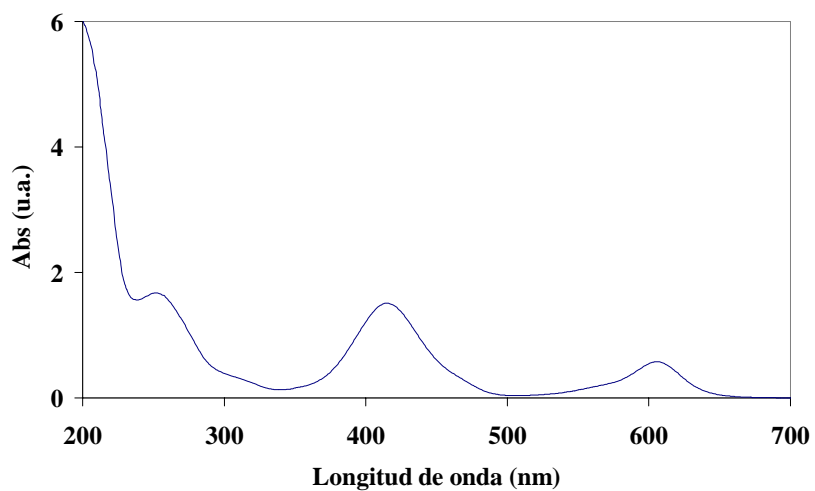
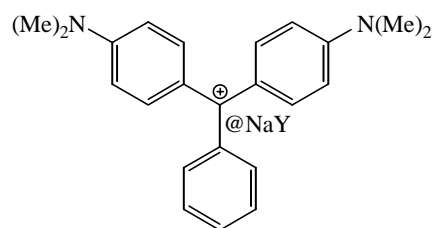


UV-Vis (reflectancia difusa) aplicando la ecuación de Kubelka-Munk.

III.6.14 Incorporación del verde de malaquita en el interior de zeolitas

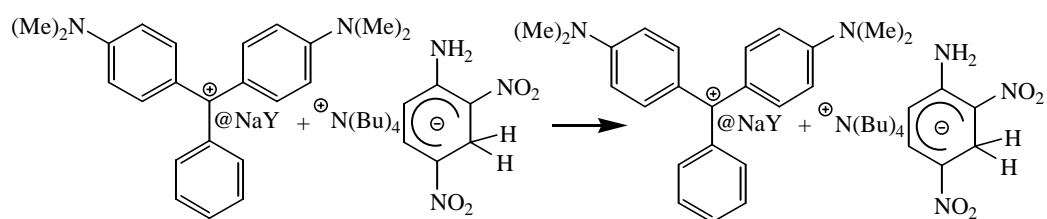


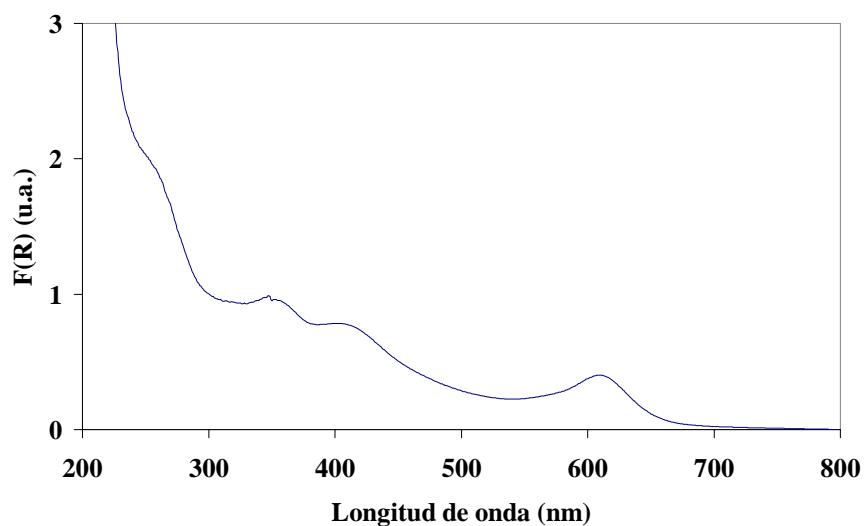
UV-Vis (reflectancia difusa) aplicando la ecuación de Kubelka-Munk.



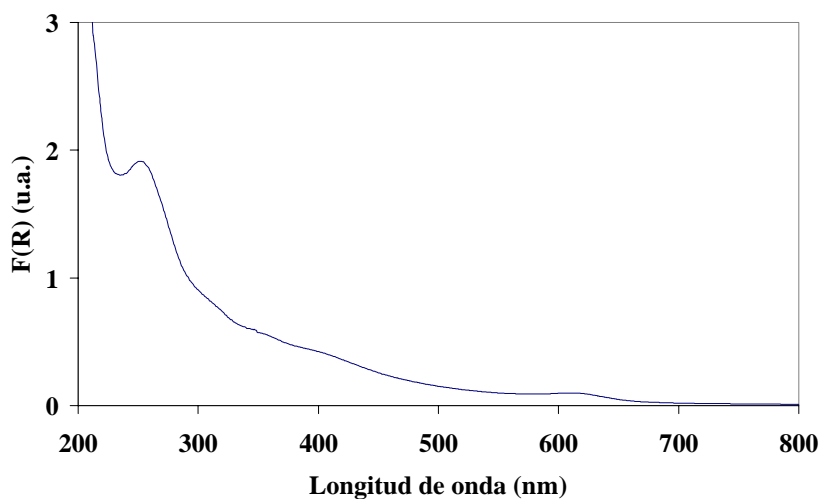
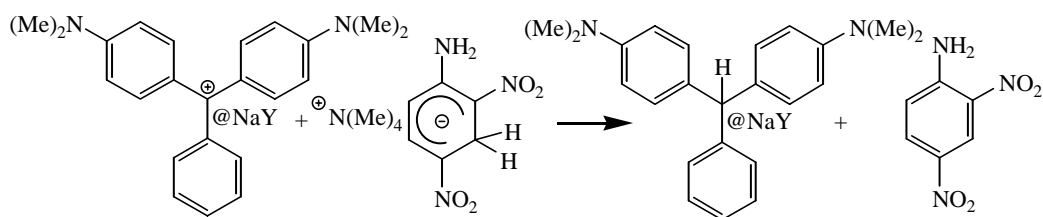
UV-Vis (reflectancia difusa) aplicando la ecuación de Kubelka-Munk.

III 6.15 Reactividad del verde de malaquita incorporado en zeolita NaY con complejos de Meisenheimer en

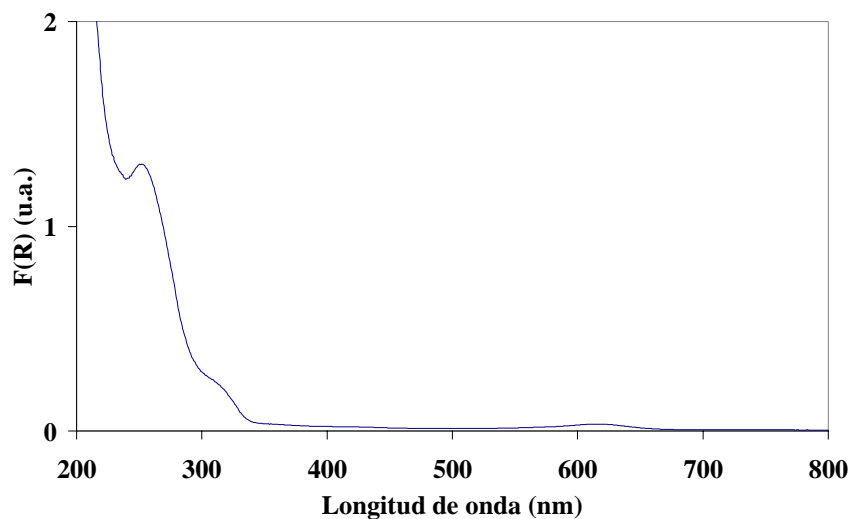
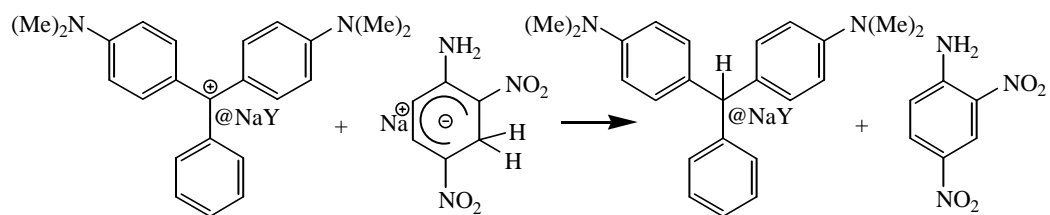




UV-Vis (reflectancia difusa) aplicando la ecuación de Kubelka-Munk del sólido que resulta al hacer reaccionar una disolución de **54** en CH_3CN con MG@NaY



UV-Vis (reflectancia difusa) aplicando la ecuación de Kubelka-Munk del sólido que resulta al hacer reaccionar una disolución de **53** en CH_3CN con MG@NaY



UV-Vis (reflectancia difusa) aplicando la ecuación de Kubelka-Munk del sólido que resulta al hacer reaccionar una disolución de **52** en CH_3CN con MG@NaY

