

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Estudio de la interacción de compuestos macrocíclicos (eteres-corona y criptandos) con filosilicatos

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María Blanca Casal Piga

DIRECTOR:

Eduardo Ruiz Hitzky

Madrid, 2015

TP
1285

005

María Blanca Casal Piga



K-53-044022-6

ESTUDIO DE LA INTERACCION DE COMPUESTOS MACROCICLICOS
(ETERES-CORONA Y CRIPTANDOS) CON FILOSILICATOS



ARCHIVO

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1985

Colección Tesis Doctorales. Nº

95/85

© María Blanca Casal Piga
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 28015 Madrid
Madrid, 1985
Xerox 9400 X 721
Depósito Legal: M-17153-1985

Autor: M. BLANCA CASAL PIGA

ESTUDIO DE LA INTERACCION DE COMPUESTOS MACROCICLICOS
(ETERES-CORONA Y CRIPTANDOS) CON FILOSILICATOS

Director: Eduardo Ruiz Hitzky
Doctor en Ciencias Químicas
Colaborador Científico (CSIC)

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Química Inorgánica
Año 1983

Este trabajo ha sido realizado en el GRUPO DE FISICO-QUIMICA MINERAL, C.S.I.C., y presentado ante la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense, Madrid, por el Profesor E. GUTIERREZ RÍOS, a quien expreso mi gratitud.

De manera especial, deseo manifestar mi agradecimiento al Dr. E. RUIZ HITZKY, Director de esta Tesis; sus orientaciones, de gran valor formativo, y su constante ayuda, han hecho posible la realización de este trabajo.

Asímismo, agradezco al Dr. J.M. SERRATOSA MARQUEZ, Director de este Grupo de Fisico-Química Mineral, las facilidades que en todo momento me ha prestado para el desarrollo del trabajo, así como la detallada revisión y acertada crítica del mismo, especialmente en la interpretación de los resultados obtenidos por espectroscopía IR.

Igualmente deseo agradecer al Profesor J.J. FRIPIAT, Director del Centre de Recherches sur les Solides a Organisation Cristalline Imparfaitte, C.N.R.S., su valiosa contribución en distintos aspectos del trabajo, así como su continuo interes por el desarrollo global del mismo.

Agradezco, asímismo, al Dr. J.A. RAUSELL COLON sus orientaciones y colaboración, particularmente en el análisis estructural de los complejos interlaminares, así como sus certeras sugerencias en la revisión de esta parte del trabajo.

Mi sincero agradecimiento al Dr. J.L. RENDON por las interesantes discusiones mantenidas acerca de la cinética y mecanismo del proceso. Su estímulo e interés han constituido una valiosa ayuda en la realización de este aspecto del trabajo.

Debo recordar también la amable acogida dispensada por el Prof. J.M. LEHN, Director del Departamento de *Chimie Physique Organique* (Universidad Louis Pasteur, Strasbourg), así como las fructíferas conversaciones con él mantenidas en torno a la síntesis de nuevos tipos de criptandos.

Finalmente, quiero hacer constar mi agradecimiento por su colaboración en diferentes aspectos técnicos de este trabajo a las Srtas. M.A. MUÑO y F. MOLINA, a los Doctores A. PÓLO y G. ALMENDROS, al Sr. J.M. CARREÑO, así como a todos mis compañeros de este Grupo de Físico-Química Mineral por la inestimable ayuda que siempre me han ofrecido.

I N D I C E

=====

	Pág
INTRODUCCION: ANTECEDENTES Y OBJETIVOS	1
I.- MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES	9
I.1.- MINERALES Y PRODUCTOS DE PARTIDA	9
I.1.1.- Muestras minerales.....	9
I.1.2.- Compuestos macrocíclicos	15
I.2.- METODOS EXPERIMENTALES	21
I.2.1.- Preparación de las muestras homoiónicas de partida.....	21
I.2.1.- Formación de complejos interlaminares..	24
I.2.3.- Isotermas de adsorción.....	26
I.2.4.- Cinéticas del proceso de adsorción de ma- crociclos en esmectitas.....	26
I.3.- METODOS ANALITICOS. APARATOS.....	28
I.3.1.- Espectroscopía IR	28
I.3.2.- Espectroscopía UV	30
I.3.3.- Difracción de Rayos X	30
I.3.4.- Fluorescencia de Rayos X (FRX)	32
I.3.5.- Microanálisis elemental	33

	Pág.
II.- CARACTERISTICAS DEL PROCESO DE ADSORCION.....	35
II.1.- FORMACION DE LOS COMPLEJOS INTERLAMINARES...	35
II.1.1.- Condiciones de formación de los complejos.	35
II.1.2.- Efecto del agua de hidratación de los cationes de cambio	38
II.1.3.- Influencia de la naturaleza de los cationes interlaminares	42
II.1.4.- Efecto de la naturaleza del ligando macrocíclico.....	46
II.2.- ISOTERMAS DE ADSORCION	47
II.3.- CINETICA Y MECANISMO DEL PROCESO	53
II.3.1.- Consideraciones teóricas	53
II.3.2.- Resultados y discusión	58
II.3.2.1.- Curvas (α, t)	58
II.3.2.2.- Análisis cinético	60
III.- CARACTERIZACION ESTRUCTURAL MEDIANTE DIFRACION DE RAYOS X	72
III.1.- CONSIDERACIONES GENERALES	72
III.2.- RESULTADOS	73
III.2.1.- Eteres corona	75
III.2.2.- Análisis de Fourier monodimensional del complejo montmorillonita- Na^+ /15C5	86
III.2.3.- Criptandos	91

	Pág.
III.3.- INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS: MODELOS ES- TRUCTURALES	92
IV.- CARACTERIZACION DE LOS COMPLEJOS "FILOSILICATO/ LIGANDO MACROCICLO" MEDIANTE TECNICAS ESPEC- TROSCOPICAS	101
IV.1.- ASPECTOS GENERALES	101
IV.2. ESPECTROS IR	102
IV.2.1.- Influencia de la naturaleza del catión inter laminar	108
IV.2.1.1.- Cationes alcalinos y alcalinotérreos	108
IV.2.1.2.- Cationes de transición	113
IV.2.1.3.- Cationes amonio y propilamonio	117
IV.2.2.- Disposición de los ligandos adsorbidos:efec- to dicroico	136
IV.3.- ESPECTROS UV	143
V. ESTABILIDAD Y PROPIEDADES DE INTERCAMBIO	147
V.1.- INTRODUCCION	147
V.2.- ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS	148
V.2.1. Estabilidad térmica	148
V.2.2. Tratamiento por disolventes	151
V.2.3. Tratamiento por disoluciones salinas	155
V.3. PROPIEDADES DE CAMBIO IONICO	161

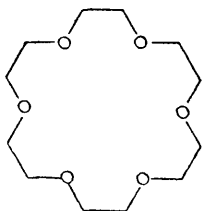
	Pág.
CONCLUSIONES	165
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	168

INTRODUCCION: ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

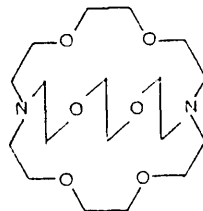
INTRODUCCION: ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

La síntesis de una serie de poliéteres cíclicos, denominados éteres corona, así como de ciertos compuestos macrocíclicos nitrogenados (díaza-polioxa macrobiciclos) denominados criptandos, ha abierto un nuevo campo de interés creciente en la química de la coordinación, debido a su capacidad de actuar como ligandos formando complejos estables con sales de numerosos metales, incluidos los alcalinos (PEDERSEN, 1967; DIETRICH y col. 1969).

Desde el punto de vista topológico, los dos grupos de macrociclos mencionados, definen cavidades intramoleculares bidimensionales (éteres corona) o tridimensionales (criptandos) que pueden corresponder a estructuras monocíclicas, como por ejemplo, el poliéter cíclico llamado 18-corona-6(I), o bien bicíclicas como en el caso del criptando C(222) (II):



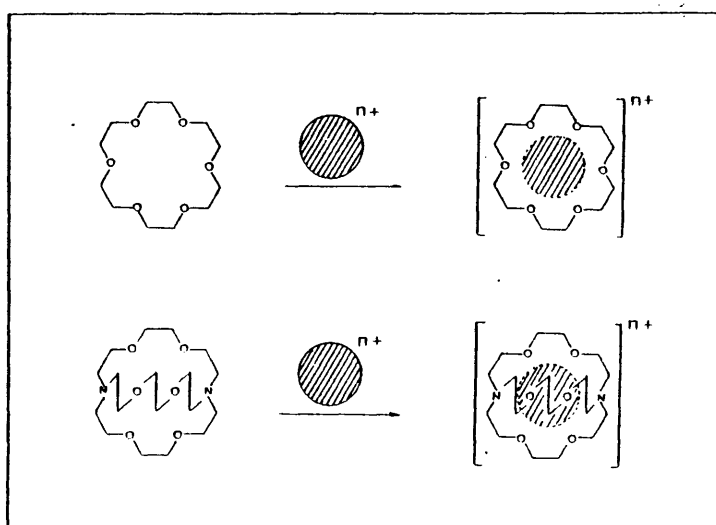
(I)



(II)

Debido a la especial estructura de estos compuestos, que impone una distribución homogénea de los heteroátomos del ciclo que actúan como centros de enlace con el catión, así como a las conformaciones que son capaces de adoptar, se favorece la formación de complejos de inclusión muy estables por enclaustramiento del catión (Esquema 1); esta característica se conoce como "efecto macrocíclico", siendo especialmente relevante en el caso de los criptandos.

Esquema 1



La trascendencia de estos compuestos macrocíclicos, reflejada en el espectacular desarrollo de las investigaciones que, en torno a los mismos se han llevado a cabo en los últimos años, obedece a los múltiples aspectos de interés en que inciden.

Destacan, entre otros:

- sus aplicaciones analíticas, al formar selectivamente complejos estables en solución, permitiendo la separación o enmascaramiento de cationes (incluso alcalinos).
- el empleo en el enriquecimiento isotópico, ensayado hasta ahora para elementos de bajo peso atómico.
- el uso como modelos para el estudio del transporte selectivo de cationes a través de membranas, relacionado con el mecanismo de acción de antibióticos macrocíclicos como la valynomicina y las nactinas.
- su utilidad en gran número de procesos de síntesis orgánica, al permitir disolver sustancias inorgánicas como KMnO_4 , NaOH ó NaF en medios apolares (hidrocarburos).
- su potencial aplicación en el enclaustramiento selectivo y posterior eliminación de cationes nocivos, como por ejemplo el estroncio radiactivo, de los organismos vivos.

Estos ejemplos son suficientemente representativos para justificar el atractivo que merece este grupo de compuestos sobre los cuales han sido publicados en los últimos años diferentes monografías (PEDERSEN (1967); PEDERSEN y

FRENSDORFF (1972); CHRISTENSEN y col. (1974); KAPPENSTEIN (1974); LEHN (1978), y libros sobre el tema (IZATT y CHRISTENSEN (Edit, 1979, 1981); GOKEL y KORZENIOWSKI (1982) y VOGTLE (Edit, 1981, 1982).

Los estudios existentes sobre interacción de ligandos macrocíclicos con cationes se refieren en su totalidad a experiencias efectuadas en un medio homogéneo. El presente trabajo se centra esencialmente en el estudio de los procesos de interacción de estos compuestos con cationes localizados en la superficie de materiales inorgánicos (silicatos naturales), lo cual conduce a la formación de un nuevo tipo de complejos estables de composición organomineral.

La elección de silicatos de estructura laminar del tipo 2:1 (esmectitas y vermiculitas) como sustratos minerales entronca esta temática con la *Química de los complejos interlaminares*, disciplina que ha merecido la atención de numerosos equipos de investigación, especialmente en el desarrollo de trabajos sobre interacción de materiales orgánicos con minerales de la arcilla. Dentro de este campo, las revisiones de MAC EWAN (1955; 1962), las primeras efectuadas sobre complejos interlaminares de moléculas neutras con minerales de la arcilla, resaltan las diferentes líneas de investigación sobre el tema; los trabajos de revisión de GREENLAND (1965) y de WEISS (1969) constituyen asimismo una interesante aportación al conocimiento general de esta dis-

ciplina; BRINDLEY (1970) discute y clasifica los procesos de interacción, según los distintos mecanismos invocados; MORTLAND (1970), presenta una revisión de trabajos agrupados de acuerdo con los diferentes mecanismos de interacción sustancia orgánica/filosilicato discutidos fundamentalmente en base a la aplicación de la espectroscopía de absorción IR. La aplicación de las técnicas fisicoquímicas de uso habitual en Química de Superficies al estudio de estas interacciones, preconizada entre otros por FRIPIAT (1972) supone un importante avance en el desarrollo posterior de este tipo de trabajos. Por su actualidad y amplitud, son especialmente interesantes los trabajos de revisión de THENG (1974) y SERRATOSA y RAUSELL (1982), donde se discuten los avances producidos en esta línea de investigación bajo la perspectiva de las técnicas fisicoquímicas más recientes.

Refiriéndonos, de una manera más concreta, a la adsorción de moléculas orgánicas neutras en filosilicatos, los mecanismos que tienen lugar más frecuentemente en estos procesos son:

- Asociación de las moléculas orgánicas a los cationes de cambio del silicato, ya sea directamente o a través de moléculas de agua que constituyen su esfera natural de hidratación.
- Protonación en el espacio interlamilar de la especie adsorbida, que permanece retenida como catión orgánico.

Diversos trabajos (GLAESER, 1954; GUTIERREZ RIOS y RODRIGUEZ, 1961; GUTIERREZ RIOS y col., 1962; BISSADA y col., 1967) señalan la importancia del catión de cambio al actuar como centro de adsorción de moléculas orgánicas polares en el espacio interlaminar. Las interacciones del tipo ión-dipolo entre una carga puntual (catión de cambio) y una molécula orgánica neutra cuya estructura presenta átomos con pares electrónicos libres (oxígeno, nitrógeno...), explica la formación dentro de un espacio confinado, de complejos de coordinación que se ven afectados por la especial geometría y entorno electrostático a que están sometidos.

El poder polarizante del catión interlaminar sobre las moléculas de agua que constituyen su esfera de hidratación, origina en ocasiones la protonación de las especies adsorbidas, ya que el agua interlaminar en estas condiciones posee un grado de disociación más elevado (MORTLAND y col., 1963; FRIPIAT y col., 1965; DUCROS y DUPONT, 1962; TOUILLAUX y col., 1968). Por otro lado el ión NH_4^+ , cuando se encuentra como catión de cambio, puede actuar como ácido tipo Brönsted, transfiriendo un protón a las moléculas neutras adsorbidas (bases orgánicas).

La naturaleza del catión de cambio determina el tipo de interacción adsorbato-sustrato mineral. Así, los complejos de coordinación que se forman por interacción de

ciertos ligandos, que poseen centros donadores de electrones (aminas, heterociclos nitrogenados, etc.), con filosilicatos saturados por cationes de transición son particularmente interesantes por la estabilidad que presentan, ya que los orbitales d ó f participan en el enlace catión/base orgánica, a diferencia de las débiles interacciones que se establecen cuando el catión interlaminar es de tipo alcalino o alcalino-térreo.

En este sentido, puede preverse que la intercalación de éteres corona y criptandos, por sus especiales propiedades como acomplejantes de cationes alcalinos y alcalino-térreos, conduzca a la formación de complejos interlaminares con características de estabilidad poco usuales; los heteroátomos del macrociclo, en este caso pueden actuar como centros donadores de electrones que por interacción con los cationes, creen a su alrededor un entorno hidrofóbico estable. Igualmente puede preverse una fuerte asociación de los heteroátomos de nitrógeno de los criptandos con cationes interlaminares correspondientes a metales de transición.

La interacción de otros éteres cíclicos (1,4 dioxano) y de diferentes poliéteres lineales con muestras homocíclicas de montmorillonita, ha sido estudiada por BRADLEY (1945) y BRINDLEY y TSUNASHINA (1972); no obstante, estos trabajos no pueden considerarse en sentido estricto como antecedentes del aquí desarrollado, puesto que dichos éteres no poseen las propiedades acomplejantes características de los poliéteres macrocíclicos objeto del presente estudio.

En una nota preliminar sobre este tema (RUIZ-HIZTKY y CASAL, 1978), hemos descrito resultados previos acerca de la interacción de éteres corona con muestras homoiónicas de montmorillonita (Na^+ , K^+ y Ba^{2+}); resultados similares han sido obtenidos posteriormente por GUIGNARD y PEZERAT (1979). Por otra parte GUERRERO RUIZ y col (1982) han descrito recientemente la capacidad de formación de complejos de intercalación del éter corona 15C5 en otro tipo de sustratos inorgánicos laminares como son los óxidos grafiticos.

El objetivo de este trabajo se concreta en el estudio de los siguientes aspectos:

- fenomenología del proceso de intercalación de los compuestos macrocíclicos considerados (éteres corona y criptandos) en silicatos laminares (esmectitas homoiónicas); se estudia comparativamente el efecto que determina la naturaleza del ligando y del catión interlaminar, mediante la obtención de las isotermas de adsorción, así como de la cinética y mecanismo del proceso.
- Caracterización estructural de los complejos de intercalación obtenidos, mediante aplicación de diversas técnicas fisico-químicas, especialmente espectroscópicas y de difracción de Rayos X.
- Investigación de las propiedades más sobresalientes de los materiales obtenidos (estabilidad, cambio catiónico, etc.), discutidas en base a las especiales características de este nuevo tipo de complejos.

I. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

I.1. MINERALES Y PRODUCTOS DE PARTIDA.

I.1.1. Muestras minerales

Se han empleado, como sustratos minerales, filosilicatos del tipo 2:1 (montmorillonita, hectorita y vermiculita), cuya característica común es la ordenación de unidades estructurales tetraédricas $\text{Si}(\text{O}, \text{OH})_4$, agrupadas en laminillas elementales superpuestas; cada una de ellas está a su vez formada por dos capas de dichas unidades tetraédricas entre las que se intercalan cationes M^{n+} ($n=2,3$) en coordinación octaédrica. El número de cationes octaédricos viene determinado por su carga, dando lugar a las series DIOCTAEDRICA ó TRIOCTAEDRICA, que hacen referencia al número de estos cationes por media celdilla (2M^{3+} ó 3M^{2+}).

En estos silicatos, la substitución de cationes tetraédricos u octaédricos por otros de radio similar pero de carga generalmente menor (sustituciones isomórficas), origina un déficit de carga entre las láminas que se com-

pensa por cationes que, en su mayor parte se encuentran situados en el espacio interlamilar. Estos cationes (cationes compensadores) pueden ser fácilmente intercambiados (cationes de cambio) por tratamiento con soluciones salinas.

El número de sustituciones isomórficas determina el valor de la densidad de carga, que es un parámetro característico de cada muestra mineral e incide directamente en sus propiedades de adsorción.

Las características más sobresalientes de cada uno de los materiales empleados se señala a continuación, haciendo especial hincapié en las de la montmorillonita, ya que ha sido el sustrato mineral más ampliamente utilizado en este trabajo:

a) Montmorillonita

Es un sólido microcristalino, constituido por la agregación de pequeñas partículas formadas por la superposición de laminillas elementales que se disponen entre sí de manera desordenada (disposición turboestrática). Del análisis de las reflexiones 001 del diagrama de polvo del mineral, puede estimarse entre 10 y 15 el número de laminillas elementales que constituyen una partícula primaria (monocristal) de montmorillonita; las reflexiones hk dan información sobre la longitud de la partícula elemental, unos 100 Å, (LONGUET-ESCARD, y col, 1961).

La morfología microcristalina del mineral, ha hecho difícil la determinación de los parámetros que definen su estructura, lo que dió lugar a distintas hipótesis en

la elaboración de un modelo estructural. Actualmente se admite el modelo establecido a partir de los trabajos de HOFMANN, y col. (1933); MAEGDEFRAU y HOFMANN (1937); MARSHALL (1935) y HENDRICKS (1942). (Fig. 1) quienes consideran su estructura derivada de la de la pirofilita, filossilicato de tipo 2:1 característico del grupo de las esmectitas dioctaédricas.

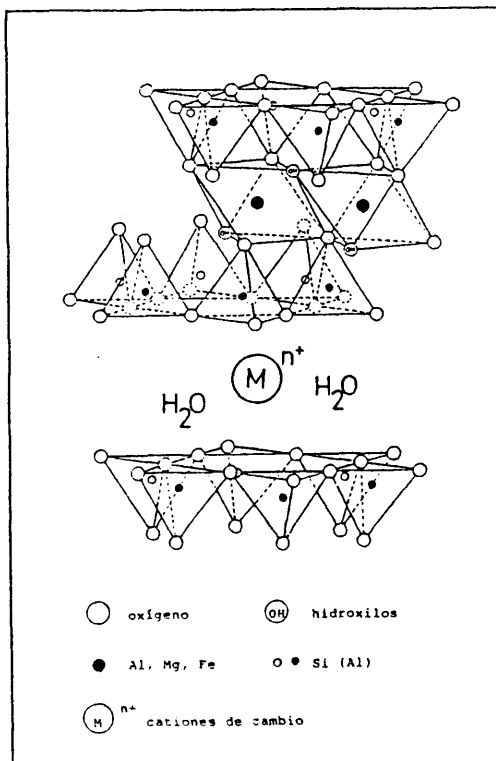


Fig. 1.- Esquema estructural de la montmorillonita.

La substitución de iones Al^{3+} , situados en posición octaédrica, por Mg^{2+} ó Fe^{2+} (y en mucha menor proporción de Si^{4+} por Al^{3+} en la capa tetraédrica) origina un déficit de carga entre las láminas que como ya hemos señalado se compensa por los cationes de cambio del mineral. Los valores encontrados en la bibliografía sobre la capacidad de cambio de la muestra aquí considerada, oscilan entre 80-100 mEq/100 g.; en este trabajo, el valor obtenido es de 92 mEq/100 g. (Tabla I.1). Este valor ha sido determinado por microanálisis elemental (I.3.5), determinándose con una precisión del 0.1% el contenido en nitrógeno de muestras saturadas por cationes NH_4^+ y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$. El valor medio obtenido a partir de 4 determinaciones analíticas está en el rango de los datos encontrados en la bibliografía.

Las características del espacio interlaminar está fuertemente influenciada por la naturaleza, número y distribución de los cationes compensadores. Estos cationes en condiciones normales están rodeados de un número de moléculas de agua, que constituyen su esfera de hidratación, y que es variable en función de la naturaleza del propio catión. El espaciado basal (d_L) de la montmorillonita varía entonces según el grado de hidratación de la muestra; en el mineral anhidro el valor d_L oscila entre 9.4 - 10 Å (MERING, 1975) dependiendo de la naturaleza del catión interlaminar. La medida de d_L es de gran interés en el estudio de la adsorción de sustancias orgánicas en la montmorillonita, ya

TABLA I.1

Características de la montmorillonita utilizada en este trabajo

- Procedencia: Muestra Wyoming 25 b (Upton, U.S.A.), estándar suministrado por Ward's Natural Science Stablishment Inc. Rochester, N.Y.		
- Fórmula Mineralógica:		<u>Ref.</u>
(Si _{7.9} Al _{0.1}) (Al _{3.06} Fe _{0.32} Mg _{0.66})O ₂₀ (OH) ₄ Na _{0.64}		(1)
(Si _{7.82} Al _{0.18}) (Al _{3.06} Fe _{0.32} Mg _{0.65})O ₂₀ (OH) ₄ Na _{0.64} K _{0.05} Ca _{0.03}		(2)
- Grupo espacial de simetría:	C _m	(3)
- Parámetros de la celdilla:	a = 5.21 Å	
	b = 9.02 Å	(4)
	c = 9.4-10 Å (a)	
- Carga por celdilla:	x = 0.64	(1)
	x = 0.75	(2)
	87	(1)
- Capacidad de cambio iónico	102	(2)
	90	(5)
	92	(este trabajo)

(a) Mineral anhidro

(1) (ROSS y MORTLAND, 1966)

(2) (SCHULTZ, 1968)

(3) (OBERLIN Y MERING, 1962).

(4) (MERING y OBERLIN, 1967)

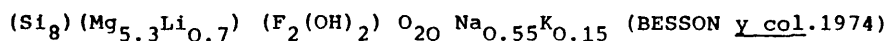
(5) (GREEN-KELLY, 1952).

que proporciona información sobre la disposición de las especies adsorbidas.

En la Tabla I.1. se recogen algunas de las propiedades mas significativas de la montmorillonita utilizada.

b) Hectorita

Se trata de una esmectita trioctaédrica cuya fórmula mineralógica es:



- Carga por celdilla: 0.70

Por comparación con una estructura tipo talco, se aprecia que los iones Mg^{2+} de la capa octaédrica están parcialmente sustituidos por iones Li^+ ; además, aproximadamente la mitad de los grupos OH ligados a los cationes octaédricos, están sustituidos por iones F^- .

La muestra utilizada proviene de Hector (California, U.S.A.). Se trata de un material con un alto contenido en carbonatos, que en este trabajo se han eliminado por repetidos tratamientos con NaCl, a pH ligeramente ácido.

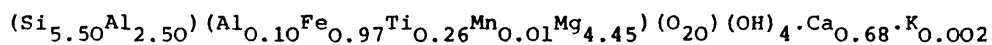
c) Vermiculita

Las vermiculitas son filosilicatos 2:1, trioctaédricos, con sustituciones isomórficas localizadas fundamentalmente en las capas tetraédricas; debido al elevado

número de estas sustituciones, la densidad de carga es superior a la de las esmectitas.

La muestra utilizada procede de Benahavis (Málaga), y tiene las siguientes características:

- Fórmula Mineralógica: (*)



- Carga por celdilla: $x = 1.37$

Los ensayos se han efectuado sobre monocristales de dimensiones aproximadas de 3-5 mm. de longitud y 0.2 mm. de espesor.

I.1.2. Compuestos macrocíclicos

Los compuestos conocidos como éteres corona y criptandos son sustancias macrocíclicas de síntesis reciente (PEDERSEN, 1967; DIETRICH, LEHN, SAUVAGE, 1969) ampliamente estudiados por sus interesantes propiedades como ligandos en el campo de los complejos de coordinación. De particular interés es su capacidad para formar complejos estables con los metales alcalinos y alcalinotérreos, así como la marcada selectividad que presentan como ligandos frente a determinados cationes.

En síntesis, estos macrociclos están constituidos por segmentos etilénicos, unidos a través de distintos heteroátomos (O,N,S), que delimitan cavidades intramoleculares.

(*) : NORRISH, K.; Div. Soils CSIRO (Adelaida, Australia).

- Eteres corona: Son compuestos monocíclicos que contienen únicamente heteroátomos de oxígeno (poliéteres cíclicos). El número de estos heteroátomos determina el diámetro de la cavidad central, que oscila, por ejemplo, entre 1.8-4.0 Å para ciclos que contienen 4 á 7 átomos de oxígeno respectivamente. (PEDERSEN, 1967).



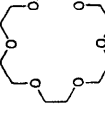
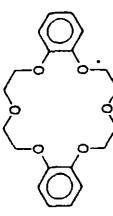
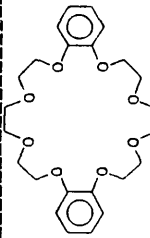
Siguiendo las normas convencionales que la I.U.P.A.C. establece para compuestos orgánicos, la nomenclatura de estos macrociclos se hace enormemente complicada; para su rápida identificación se ha adoptado una nomenclatura abreviada (PEDERSEN, 1967), que utiliza el término "corona" ("crown"), para designar el anillo central del poliéter. Junto a este término se especifica el número de vértices totales del anillo, así como el número de ellos ocupados por átomos de oxígeno.

En la Tabla I.2 se presentan esquemáticamente los diversos poliéteres macrocíclicos utilizados en este trabajo, señalándose su estructura, nomenclatura, así como algunas de las propiedades físicas de estos compuestos.

Existen derivados de estos poliéteres cíclicos que contienen como sustituyente uno o más anillos aromáticos o alifáticos. Se nombran añadiendo los prefijos monobenzo (MB) o dibenzo (DB) y mono o dicitclohexil (MCH, DCH) respectivamente a la nomenclatura simplificada del poliéter.

TABLA I.2

Estructura, nomenclatura y características de los éteres corona utilizados en éste trabajo.

COMPUESTO	ESTRUCTURA	NOMENCLATURA	P.F. °C	P.EB. °C (0.5mm)	d ₂₀ °C (g/cm ³)	PROCEDENCIA
12-corona-4 (12C4)		1,4,7,10-tetraoxaci- clo dodecano	16	-	1.089	PCR Research Chemicals
15-corona-5 (15C5)		1,4,7,10,13-pentaoxa- ciclo pentadecano	-	78	1.113	PCR Research Chemicals
18-corona-6 (18C6)		1,4,7,10,13,16-hexa- oxaciclo octadecano	38-39	118	-	Aldrich (98%)
Dibenzo 18-co- rona-6 (DB18C6)		dibenzo-2,3,11,12-he- xaoxa 1,4,7,10,13,16- ciclo octadecadieno 2,11.	163	-	-	Sintetizado en laboratorio, se gún método X de PEDERSEN (1967)
Dibenzo 24-co- rona-8 (DB24C8)		dibenzo-2,3,14,15-oc- taoxa 1,4,7,10,13,16, 19,22- ciclotetraco- sanodieno,2,14.	46-48	-	-	PCR Research Chemicals

- Criptandos: Son compuestos bicíclicos que contienen O y N como heteroátomos (díaza-polioxa-macrociclos). Su estructura no es plana, a diferencia de los éteres corona, sino que forma una cavidad central que engloba o "encripta" al catión.

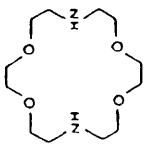
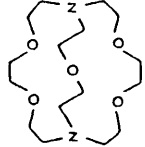
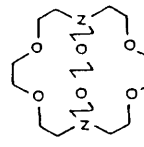
La nomenclatura simplificada, hace referencia al número de átomos de oxígeno que se localizan en las cadenas de unión de los átomos de N.

El compuesto 1,7,10,16-tetraoxa-4,13 diazacicloocta decano, conocido también como diazo 18C6, que también ha sido empleado en este trabajo, puede considerarse con características similares a los éteres corona (monociclos) y a los criptandos (heteroátomos de O y N); generalmente su estudio se asocia más a este último tipo de compuestos macrocíclicos, ya que sus propiedades como ligando frente a cationes de transición son relativamente semejantes (enlaces - N... Mⁿ⁺). Este compuesto monocíclico que denominamos criptando 2,2, abreviadamente C(22), forma asimismo complejos de "inclusión" de tipo 1:1 con varios iones metálicos que se localizan en la cavidad del monociclo. La participación de los grupos NH del anillo en enlaces covalentes con metales de transición ha sido probada en complejos formados en medio homogéneo (FRENSDORFF, 1971).

En la Tabla I.3 se presentan las características de los criptandos utilizados en este trabajo.

TABLA I.3

Estructura, nomenclatura y propiedades de los criptandos utilizados en éste trabajo.

COMPUESTO	ESTRUCTURA	NOMENCLATURA	P. F. (°C)	PROCEDENCIA
Criptando 2.2 (*) C(22)		1,7,10,16-tetraoxa 4,13-diazaciclo octadecano.	115-116	Merck (99%) (Kriptofix 2,2)
Criptando 2.2.1 C(221)		4,7,13,16,21-pentaoxa 1,10-diazabicyclo octo(8,8,5) tricosano.	aceite: P.Eb.= 175°/10 ⁻³	Merck (98%) (Kriptofix 2,2,1)
Criptando 2.2.2 C(222)		4,7,13,16,21,24-hexaoxa 1,10-diazabicyclo octo(8,8,8) hexacosano.	68-69	Merck (99%) (Kriptofix 2,2,2)

(*) Este compuesto monocíclico, puede considerarse emparentado estructuralmente con los éteres corona. Se incluye en el grupo de los criptandos por sus propiedades acoplejantes.

Varios aspectos relativos a las propiedades de estos compuestos han sido estudiados. Así, son de interés los primeros trabajos de CHRISTENSEN y col. (1971), en cuanto al estudio de sus propiedades como ligandos; los de PEDERSEN y FRENSDORFF (1972) sobre la química de los poliéteres cíclicos y los de LEHN y SAUVAGE (1971) en el estudio de los criptandos. Aspectos estructurales sobre los complejos que forman han sido tratados fundamentalmente por TRUTER y PEDERSEN (1971), y aspectos termodinámicos relacionados con el proceso de complejación han sido estudiados por CHRISTENSEN y col. (1974).

Como ya hemos señalado la propiedad más característica de estos compuestos es su capacidad de acomplejación selectiva de cationes, incluidos los cationes alcalinos. Todos estos compuestos macrocíclicos muestran propiedades acomplejantes frente a un extensa variedad de cationes y en ciertos casos de aniones (catapinatos) (PARK y SIMMONS, 1968). Los factores fundamentales que afectan a la formación y a la estabilidad de estos complejos son:

- 1) El tipo y número de heteroátomos del anillo.
- 2) El tamaño relativo de la cavidad del macrociclo con respecto al diámetro iónico del catión.
- 3) Impedimentos estéricos del anillo.
- 4) El disolvente y el grado de solvatación del ión.

I.2. METODOS EXPERIMENTALES

I.2.1. Preparación de las muestras homoiónicas de partida

a) Extracción de la fracción $< 1\mu$; muestra sódica.

Como es sabido, muestras de montmorillonita saturadas por cationes monovalentes de pequeño radio (Li^+ , Na^+), son fácilmente expandibles al contacto con agua o soluciones salinas muy diluídas, y en las condiciones adecuadas se produce la disgregación completa de las partículas elementales que constituyen el mineral (NORRISH, 1954).

La montmorillonita de Wyoming es sódica en su estado natural por lo que produce suspensiones acuosas muy estables. Por sedimentación durante un tiempo conveniente se ha extraído la fracción más fina del mineral, ($\varnothing < 1\mu$), garantizando de esta manera la ausencia de otras impurezas (mica, cuarzo, etc...) que generalmente la acompañan. El proceso de preparación ha sido el siguiente:

Unos 30 g. del mineral se dispersan en unos 500 cm^3 de solución 1N de NaCl. Se mantiene en agitación durante 12 horas, recuperando posteriormente el sólido por centrifugación. Este tratamiento se repite una vez más a fin de asegurar el desplazamiento de otros cationes, distintos del sodio, que pudieran existir como cationes de cambio en la arcilla.

Posteriormente el mineral se lava exhaustivamente con H_2O destilada, a fin de eliminar el exceso de solución salina; cuando la separación del sólido por centrifugación se hace difícil porque comienza la formación de un gel, se dispersa el sólido en H_2O destilada hasta conseguir una suspensión muy diluída. En estas condiciones la dispersión de las partículas de montmorillonita-Na está muy favorecida; se deja en reposo en un cilindro de Attenberg recogiendo, al cabo de 48 horas, la fracción $< 1\mu$ contenida en los líquidos sobrenadantes. Finalmente esta suspensión se concentra y se dializa en membranas semipermeables hasta conseguir una ausencia total de iones cloruro (Test de $AgNO_3$).

b) Preparación de distintas muestras homoiónicas

A partir de la suspensión de montmorillonita- Na^+ obtenida anteriormente se preparan, por intercambio iónico, las distintas muestras homoiónicas utilizadas en este trabajo.

Para ello, un volúmen determinado de la dispersión anterior, se pone en contacto con un exceso de la solución del cloruro correspondiente, en concentraciones 0.5 ó 1 N. Esta suspensión se mantiene bajo agitación durante 24 horas; posteriormente se efectúan repetidos lavados con soluciones de los correspondientes cloruros, dializando finalmente la muestra hasta ausencia total de iones Cl^- .

c) Preparación de agregados orientados

Una pequeña fracción de la suspensión anterior, convenientemente concentrada, se deposita en forma de agregados sobre plástico Mylard, o bien se filtra a través de una membrana microporosa (Millipore). Secadas las muestras a la atmósfera se obtienen films de las distintas muestras homoiónicas que contienen de 3 a 5 mg. por cm^2 . Las muestras así preparadas son idóneas para el estudio, por las distintas técnicas fisico-químicas, de los procesos de adsorción.

La obtención de agregados orientados de muestras homoiónicas de hectorita se efectúa de forma similar a la adoptada para la preparación de muestras de montmorillonita, debido a la semejanza morfológica entre ambos materiales así como a las propiedades de hinchamiento que poseen.

d) Monocristales de vermiculita:

Se ha efectuado una selección de cristales de vermiculita, separando manualmente aquellas que presentan un aspecto más homogéneo y regular; este material, lavado con agua destilada, se deslamina parcialmente obteniendo monocristales de espesor aproximado a 0.2 mm. Las muestras homoiónicas se obtienen tratando los monocristales (5x2 mm) con soluciones (0.5 y 1 N) de los cloruros correspondientes al catión saturante; el cambio iónico se efectúa a 60°C, durante 20-30 días, verificándose por difracción de Rayos X la obtención de fases únicas correspondientes a cada muestra homoiónica.

I.2.2. Formación de complejos interlaminares

La adsorción de los compuestos macrocíclicos éteres corona y criptandos en las muestras de filosilicatos (films) se puede efectuar de diversas maneras:

a) Adsorción del producto en estado líquido:

Varios de los compuestos macrocíclicos utilizados son líquidos a temperatura ambiente; (por ejemplo: 12C4, 15C5, C(22), etc.); otros tienen un punto de fusión bajo (por ejemplo: 18C6, C(222), etc.). En estas condiciones, por simple contacto de la muestra homoiónica con el compuesto macrocíclico durante un tiempo suficientemente largo (que depende del estado de agregación de las partículas), puede producirse la adsorción. El exceso de compuesto macrocíclico se elimina por lavados con un disolvente orgánico adecuado (hidrocarburos, alcoholes, etc.).

b) Adsorción a partir de soluciones del compuesto macrocíclico:

Este es en general el procedimiento más ampliamente adoptado, debido a que el empleo de soluciones diluídas determina que el proceso pueda ser mejor controlado especialmente cuando se trata de establecer las isothermas de adsorción y las cinéticas del proceso. Los disolventes más adecuados son aquellos que debido a su polaridad permiten en un sistema equilibrado desplazar parcialmente la esfera de hidratación de los cationes interlaminares, favorecien-

dose el reemplazamiento de las moléculas de H₂O por el ligando macrocíclico.

El método experimental habitualmente utilizado consiste en el tratamiento de un agregado orientado (film autocohérente) de esmectita, o de un monocristal de vermiculita cuya preparación se ha descrito precedentemente (I.2.1.), por una solución metanólica (20 ml; 10⁻³ a 10⁻²M) del compuesto macrocíclico considerado a 25°C. El tiempo de tratamiento suficiente para alcanzar el equilibrio en el caso de las esmectitas (7 días) es mucho menor que el que se precisa para la adsorción completa en un monocristal de vermiculita, en cuyo caso se requieren tiempos muy prolongados (varios meses). En todos los casos, el exceso de compuesto macrocíclico se elimina por lavados con metanol anhidro, secándose el producto obtenido hasta total eliminación del disolvente.

c) Adsorción sobre muestras de vermiculita expandida:

Ocasionalmente se ha acudido a un procedimiento especial que acelera fuertemente el proceso de intercalación en monocristales: una muestra de vermiculita -Li⁺ en contacto con agua produce como es sabido un inmediato hinchamiento separándose las laminillas elementales; en este caso, la adición del compuesto macrocíclico puro, o bien un complejo obtenido en medio homogéneo, por ejemplo: BaCl₂/15C5, conlleva a la formación del complejo de intercalación en tiem-

pos inferiores a 24 horas.

I.2.3. Isotermas de adsorción

Se han determinado los puntos experimentales de la isoterma en ensayos independientes, controlando la temperatura del proceso en baño termostático regulado electrónicamente con oscilaciones máximas de $\pm 0.1^\circ\text{C}$; la temperatura del proceso se ha fijado en $25,0^\circ\text{C}$.

A 15.0 ml de una disolución del compuesto macrocíclico (15C5, 18C6, C(22) y C(222)) en metanol anhidro (Carlo Erba RPE-ACS, del 99.9%), de concentración comprendida entre 10^{-5} y 10^{-2} M, se añade la muestra homoiónica de esmectita previamente pesada, de unos 20 mg, manteniéndose durante 7 días, en recipiente herméticamente cerrado. Transcurrido este tiempo, suficiente para sobrepasar el necesario para el equilibrio, el sólido se separa de la solución, se lava dos veces con MeOH (40 ml) y se seca hasta eliminación total del disolvente, comprobada por espectroscopía IR. En el producto seco se determina la cantidad de ligando macrocíclico adsorbido mediante microanálisis elemental.

I.2.4. Cinéticas del proceso de adsorción de macrociclos en esmectitas

Las cinéticas se han efectuado en baño termostático en el rango de temperaturas de 0 a 35°C , controlando la oscilación máxima de la temperatura en $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

En un recipiente hermético conteniendo 50 ml de

solución metanólica del compuesto macrocíclico ($8.10^{-4}M$) se introduce un film de muestra homoiónica de unos 30 mg de peso. A intervalos crecientes de tiempo (de 2 minutos a 24 horas) se extrae la muestra de la solución, se lava con metanol y se seca hasta eliminación de este disolvente; una vez determinada la cantidad adsorbida se reintroduce la muestra en la disolución.

La cantidad adsorbida en función del tiempo, se determina cuantificando la intensidad de la banda en el espectro IR, que aparece hacia 1360 cm^{-1} , asignada a vibración de deformación de grupos $-CH_2-$ (Tablas IV.1 y IV.2); esta medida se efectúa aplicando un programa de órdenes que a través de una estación de datos M-3500 Perkin Elmer, ejecuta las siguientes operaciones en el espectrómetro: acumulación del espectro por barrido en la zona considerada que se repite 3 veces; obtención del espectro medio; medida de la absorbancia de la banda a 1360 cm^{-1} , almacenamiento de datos y representación gráfica de los mismos. Previamente se ha efectuado el correspondiente calibrado de cantidades de macrociclo adsorbido frente a la intensidad de la banda considerada, comprobándose que existe una relación lineal en el rango de absorbancias de 0.05 a 0.8 u.a., lo que indica que en este rango el coeficiente de extinción molar es constante. Además, dadas las condiciones experimentales adoptadas, que consisten en trabajar con una misma muestra (film) a lo largo de todo el proceso cinético, el espesor de la misma es por tanto constante, y

al no variar el camino óptico la absorbancia depende únicamente de la concentración (Ley de Lambert-Beer); un procedimiento análogo descrito por AHMED y GALLEI (1974) se ha aplicado satisfactoriamente en la determinación cuantitativa de especies orgánicas adsorbidas sobre una sílice amorfa.

I.3. METODOS ANALITICOS. APARATOS

I.3.1. Espectroscopía IR

a) Espectrofotómetro.

Los espectros de absorción IR se han registrado en un espectrofotómetro de red Perkin-Elmer modelo 580 B de doble haz, al cual se encuentra conectada una estación de datos M-3500 de la misma marca. Mediante este sistema es posible registrar los espectros, acumularlos, disminuir la relación señal/ruido, obtener espectros diferencia, etc. mediante el programa PE580. Asimismo, es posible reproducir los espectros a la escala deseada, método que se ha empleado para la representación directa de los mismos en los gráficos IR que ilustran este trabajo.

b) Muestras

Tanto las muestras de los sólidos de partida (espectritas homoiónicas), así como las de los complejos de intercalación con los compuestos macrocíclicos, se han empleado en forma de film para la obtención de los espectros IR. El tamaño medio de partícula ($< 1\mu$) y el estado de agregación de las muestras así utilizadas, no presenta problemas

de difusión de radiación; por su espesor ($\sim 20\mu$) se obtienen buenos valores de transmisión para la línea de base ($> 10\%$).

Los espectros de los compuestos orgánicos se han obtenido entre cristales de ICs, en su estado natural (líquidos) o bien disueltos en CCl_4 o dispersados en Nujol o Fluoroluble en células con ventanas de ICs ó NaCl.

c) Células de adsorción

Para la obtención de los espectros IR de muestras sometidas a tratamiento por sustancias orgánicas en fase de vapor, o calentadas a vacío, se ha utilizado una célula de vidrio con ventanas de CaF_2 (transparentes a la radiación desde 10^5 a 1200 cm^{-1}). Dicha célula se compone de un cuerpo bifurcado en dos ramas, a cuyos extremos puede desplazarse la muestra (film en soporte metálico) para su tratamiento térmico o para el registro del espectro IR; lleva acoplada una llave de vacío para su adaptación a una línea de adsorción.

d) Dicroísmo

El estudio de la evolución de la intensidad de las bandas con la orientación de la muestra con respecto al haz incidente (dicroísmo) se efectúa con ayuda de un soporte metálico goniométrico que permite girar la muestra (film, agregado orientado) alrededor de un eje vertical. En la mayor parte de los casos, se han obtenido los espectros a dos ángulos de incidencia: 0° y 40° . La estación de datos M-3500

es de gran utilidad en este estudio, dado que permite de manera sencilla superponer las líneas de base correspondientes a las bandas consideradas, obteniéndose mediante ordenador la variación cuantitativa de intensidades respecto a la orientación de la muestra.

I.3.2. Espectroscopía UV

Los espectros UV de los compuestos macrocíclicos puros se han obtenido en un espectrofotómetro Pye Unicam modelo SP700A de doble haz, utilizando disoluciones metanólicas, y célula de 1 cm.

Los espectros UV de los complejos interlaminares de esmectitas/DB18C6 en forma de film, se han obtenido con un espectrofotómetro Beckman Modelo ACTA M IV provisto de esfera de integración. En los espectros obtenidos por transmisión se consigue una resolución inferior a 2 nm, suficiente para los fines comparativos que se precisan para este estudio.

I.3.3. Difracción de Rayos X

a) Difractómetro:

Los diagramas de difracción de RX se han obtenido en un aparato Philips modelo PW 1010, con anticátodo de Cu (40 Kv, 20 mA) y filtro de Ni. Posee un contador de centelleo cuya tensión de trabajo es de 890 V.

Los difractogramas se obtienen entre 3 y 60 grados (2θ), con velocidad de goniómetro de $2^\circ/\text{min}$.

b) Muestras

Las mismas muestras (films) utilizadas para el estudio del proceso de adsorción (isotermas, cinéticas) y analizadas por espectroscopía IR, se han empleado para la obtención de los correspondientes diagramas de DRX. La utilización de agregados orientados resalta fuertemente las reflexiones 001, de gran interés ya que permiten determinar con precisión ($\pm 0.05 \text{ \AA}$) las modificaciones producidas en el valor del espaciado basal (d_L) del filosilicato por efecto de la intercalación de los ligandos macrocíclicos.

Las muestras homoiónicas de vermiculita (monocristales) empleadas tienen unas dimensiones aproximadas de $5 \times 2 \times 0.2 \text{ mm.}$, utilizándose en este caso una rendija receptora de 0.2 mm.

c) Análisis de Fourier monodimensional

La muestra montmorillonita- $\text{Na}^+/15\text{C5}$, que presenta 11 órdenes racionales (001) de difracción ha sido tomada para análisis de Fourier monodimensional. La superficie del agregado orientado fué inferior al área cubierta por el haz de Rayos X en todos los ángulos de incidencia; el valor del espesor de la muestra (80μ) fué tenido en cuenta para la corrección de absorción.

Los difractogramas fueron obtenidos en un aparato Rigaku con generador Rotaflex y goniómetro de polvo vertical. Condiciones de trabajo: 44 Kv, 140 mA; rendijas $1^\circ/0.3/1^\circ$. Se determinó la intensidad integrada mediante

barrido a pasos de 0.1° con tiempo fijo de 40 segundos alrededor de cada uno de los ordenes (001).

I.3.4. Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Con objeto de evaluar el contenido en Sr^{2+} y Ba^{2+} en el proceso de intercambio catiónico en el complejo montmorillonita- $\text{Sr}^{2+}/\text{C}(222)$ tratada con solución metanólica de BaCl_2 0.5N, se ha utilizado la técnica no destructiva de FRX, que permite determinar el contenido de ambos cationes sobre la misma muestra (film) a distintos tiempos de tratamiento.

Las medidas se han efectuado en un espectrógrafo de vacío Philips, modelo PW 1410, adoptando las siguientes condiciones de trabajo:

Anticátodo..... Cr (50Kv, 50 mA).
Contador Flujo(1820 V)+ centelleo(1100 V)
Cristal analizador LiF(2d = 4.0276 Å)
Colimador Fino
Medidas de intensidad Tiempo fijo (100 seg.)

Las líneas analíticas consideradas son:

- Sr^{2+} : K_{α} (Sr) a 25.01° (fondo: 24.4°)
- Ba^{2+} : K_{α} (Ba) a 10.86° (fondo: 10.0°); L_{β_1} (Ba) a 73.23° (fondo: 74.0°).

I.3.5. Microanálisis elemental

La cantidad de material orgánico adsorbido por los filosilicatos, se ha determinado mediante un microanalizador (C, N, H) F.M.H. 185, efectuando la pesada de la muestra (~ 0.6 mg) en una electrobalanza CAHN, modelo G con sensibilidad de 10^{-6} g.

La muestra sólida, previamente molida se mezcla íntimamente con un catalizador de oxidación (óxido de cobre), en una navecilla de aluminio, que se introduce en el horno de combustión a $1050 - 1100^{\circ}\text{C}$.

El contenido en material orgánico de las muestras, se efectúa por comparación de los resultados obtenidos con las curvas patrón establecidas antes de cada serie de medidas, utilizando una muestra estándar del aminoácido cistina.

De forma similar, se ha determinado el contenido en nitrógeno de varias muestras homoiónicas de montmorillonita $-\text{NH}_4^+$ y $-\text{PrNH}_3^+$, con objeto de evaluar la capacidad de cambio catiónico de este mineral.

El material orgánico desorbido por tratamiento de muestras del complejo montmorillonita- Na^+ /15C5 con soluciones salinas NaCl 0.1 y 5N, se ha determinado en la propia solución mediante un microanalizador de carbono Beckman, modelo 815B; este aparato está especialmente diseñado para el análisis de trazas de materia orgánica en medios acuosos (sensibilidad: 2 ppm). Previamente se ha efectuado un cali-

brado del aparato utilizando soluciones de 15C5 puro en NaCl 5N, observándose una excelente correlación entre la cantidad añadida y la cantidad analizada en el rango de 10 a 140 ppm, que es en el que se incluyen nuestras determinaciones.

312

II. CARACTERISTICAS DEL PROCESO ADSORCION

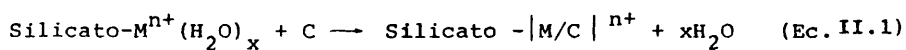
II. CARACTERISTICAS DEL PROCESO DE ADSORCION

II.1. FORMACION DE LOS COMPLEJOS INTERLAMINARES

II.1.1. Condiciones de formación de los complejos

El proceso de adsorción de éteres corona y de criptandos en el espacio interlaminar de esmectitas y de vermiculitas, consiste en la asociación de estos compuestos macrocíclicos a los cationes de cambio del silicato, formándose complejos interlaminares de coordinación. Viene determinado este proceso por el reemplazamiento de la esfera natural de hidratación de los cationes interlaminares por los ligandos macrocíclicos.

Esquemáticamente, este proceso puede ser expresado mediante la ecuación:



El compuesto macrocíclico C se coordina directamente al catión M^{n+} , formándose un complejo de coordinación

ordenado de acuerdo con el entorno definido por la propia estructura del filosilicato, tal como se deduce de la caracterización estructural que se analizará con detalle en capítulos sucesivos.

La tendencia de la reacción II.1. hacia la formación del complejo, está directamente favorecida por todas aquellas condiciones que implican el desplazamiento de las moléculas de agua coordinada a los cationes interlaminares. Según esto, dos tipos de condiciones experimentales son factibles:

a) Deshidratación del mineral por tratamiento térmico y vacío, seguido de la exposición del mismo al compuesto macrocíclico, en fase de vapor o en estado líquido. El exceso de reactivo se elimina por desgaseado prolongado, a temperatura adecuada.

b) Adsorción del compuesto macrocíclico a partir de disoluciones diluídas en líquidos orgánicos polares, (alcoholes, cetonas, hidrocarburos, etc.) los cuales, como es sabido penetran en el espacio interlaminar del silicato, asociándose reversiblemente a los cationes de cambio, desplazando su esfera de hidratación.

Los resultados experimentales comparativos de ambos procedimientos indican que, siguiendo las condiciones (b), el proceso de intercalación viene mejor controlado, obteniéndose en gran número de casos, complejos bien definidos en cuanto a estequiometría, orden cristalino y estabilidad. Este método experimental ha sido adoptado en este

trabajo por tratarse de un procedimiento simple y fácilmente reproducible. Cuando se adopta el procedimiento (a), resultan generalmente materiales interestratificados, de estequiometría variable.

Por otra parte, el empleo de soluciones diluídas permite asimilar el estudio de estos procesos a los fenómenos de adsorción-desorción en interfase sólido-gas, válidos por aproximación para el análisis de los procesos de adsorción de no-electrolitos en disolución (KIPLING, 1965; GREGG y SING, 1967).

En el presente trabajo hemos elegido como disolvente metanol anhidro (99,9%; contenido en H₂O inferior al 0.05%); todos los compuestos macrocíclicos aquí empleados, es decir, tanto los éteres corona como los criptandos, son solubles en dicho disolvente. En razón de esto, el exceso de ligando adsorbido, pero no asociado a los cationes interlaminares, es eliminado por repetidos lavados con metanol. El exceso de disolvente que permanece adsorbido en el producto resultante es fácilmente reemplazado por moléculas de agua, por simple exposición a la atmósfera.

Por otro lado, a partir de estudios realizados en medio homogéneo, es sabido que la estabilidad de los complejos depende fundamentalmente de la naturaleza tanto del compuesto macrociclo como del catión, así como de la del disolvente. Concretamente, las constantes de estabilidad de los complejos formados en metanol, son del orden de 10⁴ veces mayores que las de los mismos complejos forma-

dos en agua (KAPPENSTEIN, 1974).

II.1.2. Efecto del agua de hidratación de los cationes de cambio

Según la Ecuación II.1, el desplazamiento del agua interlaminar debe ser una función de las cantidades de compuesto macrocíclico intercalado. Esto se ha puesto de manifiesto mediante el estudio por espectroscopía IR de muestras homoiónicas de montmorillonita tratada con cantidades progresivas de éteres corona o de criptandos. Esta técnica permite detectar la presencia del agua de hidratación que la fracción de cationes interlaminares, que no participan en la coordinación con el ligando, recuperan al exponer las muestras a la atmósfera. Como ejemplo, en la Fig. 2, se recogen los espectros IR correspondientes a distintas fases de intercalación del ligando 18C6 en montmorillonita-Ba²⁺. Como puede observarse, el aumento de intensidades de las bandas correspondientes a las vibraciones δ (CH₂) atribuidas a los grupos -CH₂-O- del compuesto cíclico, viene acompañado de una disminución paralela de la intensidad de las vibraciones de deformación ($\delta_{\text{H-O-H}}$: 1630 cm⁻¹) de las moléculas de H₂O residuales que constituyen la esfera de hidratación de los cationes Ba²⁺ no asociados al 18C6. Estas observaciones son características de todos los procesos de intercalación de los diferentes compuestos macrocíclicos en muestras homoiónicas de esmectitas. Así, por ejemplo, en la Fig. 3 se representa la evolución de la intensidad de la banda de absorción IR a 2940 cm⁻¹ (ν_{CH} de -CH₂-) frente a la dismi-

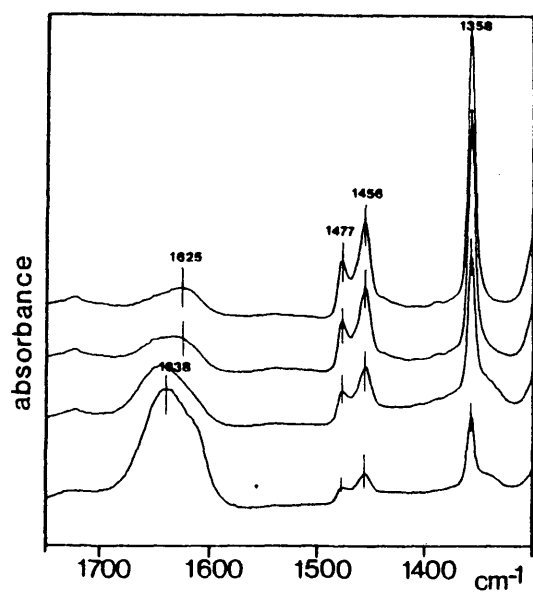


Fig. 2.- Espectros IR correspondientes a una muestra de montmorillonita-Ba²⁺ tratada con cantidades crecientes de 18C6.

nución de intensidad de la banda δ_{HOH} de H_2O asociada a los cationes interlaminares en el proceso de formación del complejo mont. $\text{Ba}^{2+}/15\text{C5}$. De esta manera, se pone claramente de manifiesto que el proceso de adsorción conlleva un reemplazamiento, en este caso prácticamente total, de la esfera de hidratación del catión interlaminar por los ligandos macrocíclicos que se coordinan directamente al mismo.

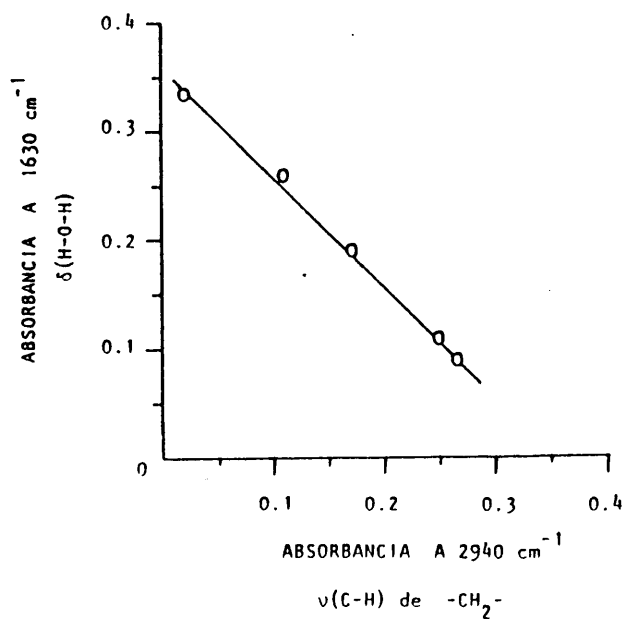


Fig. 3 - Desplazamiento de moléculas de H_2O por 15-corona-5, en montmorillonita- Ba^{2+} .

El reemplazamiento del agua interlamilar por el ligando, es completo cuando el tamaño del macrociclo permite una coordinación con la totalidad de los cationes de cambio. Sin embargo, cuando se intercalan macrociclos de tamaño superior al área disponible por catión, el impedimento estérico impone un tipo de coordinación en la que no pueden participar todos los cationes, los cuales conservan su esfera de hidratación. En la Fig. 4 se presentan los espectros IR de muestras homoiónicas de montmorillonita -Ba²⁺ tratada con soluciones metanólicas de 15C5 y DB18C6 respectivamente.

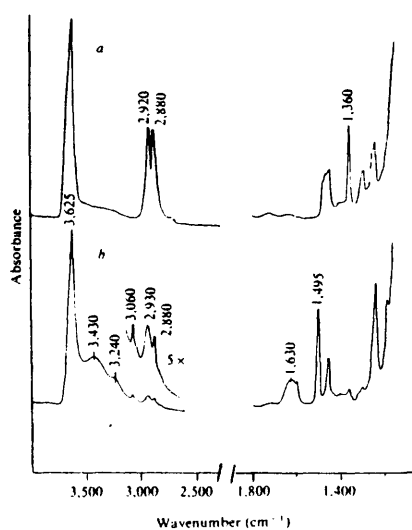


Fig. 4 - Espectros IR de montmorillonita-Ba²⁺ tratada con soluciones metanólicas de 15C5 (espectro a) y DB 18C6 (espectro b).

Las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión y de deformación, atribuidas a las moléculas de H₂O unidas al catión Ba²⁺ de las muestras homoiónicas en su estado natural de hidratación, desaparecen totalmente en el caso de la intercalación de 15C5, comportamiento opuesto al observado en la intercalación del DB 18C6. Debe tenerse presente que la molécula de DB 18C6 ocupa un área muy superior a la del 15C5 debido fundamentalmente a los dos anillos bencénicos que contiene. En este caso la cantidad máxima de DB 18C6 intercalada es de 31 mmoles/100 g, por lo que aproximadamente un 30% de los cationes Ba²⁺ no quedan asociados al ligando macrocíclico, conservando su esfera de hidratación, de acuerdo con las observaciones espectroscópicas.

II.1.3. Influencia de la naturaleza de los cationes interlaminares

Se ha efectuado una serie de experiencias encaminadas a evaluar la capacidad de intercalación de compuestos macrocíclicos en diferentes muestras homoiónicas de filosilicatos 2:1 saturados por cationes de distinta naturaleza: cationes de metales alcalinos, alcalino-térreos y de transición.

Los compuestos macrocíclicos nitrogenados (criptandos) se intercalan en todos los casos estudiados, formando complejos interlaminares estables. Sin embargo, el otro tipo de compuestos macrocíclicos aquí estudiados (éteres corona) sólo forman éste tipo de complejos cuando el catión

de cambio es alcalino o alcalino-térreo, a excepción del Mg^{2+} ; con este catión así como con los de los metales de transición Co^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} , todos ellos de elevada energía de hidratación, no forman complejos interlaminares, debido posiblemente a la incapacidad de desplazamiento de la esfera de solvatación por este tipo de ligandos. En el caso de los criptandos la existencia de heteroátomos de nitrógeno, posibilita la coordinación con los metales de transición ya que, como se ha observado en la formación de ciertos complejos criptando/catión de transición, en medio homogéneo, existe un marcado carácter covalente del enlace metal-nitrógeno a diferencia de la naturaleza ión-dipolo que rige la asociación metal-oxígeno, en el caso de cationes alcalinos y alcalino-térreos (KAPPENSTEIN, 1974).

El ión NH_4^+ , como catión interlaminar, por sus especiales características de acidez frente a los criptandos, se asocia a ellos produciéndose una transferencia de protones a los átomos de nitrógeno del macrociclo. Aspectos más detallados sobre el mecanismo de las interacciones que se producen con este tipo de catión se consideran posteriormente (IV.2.1.3.)

El número de centros de adsorción para un determinado silicato, depende de la carga del catión de cambio; lógicamente, en minerales saturados por cationes divalentes, este número es la mitad que en el caso de cationes monovalentes.

Denominamos índice de coordinación interlamina (ICI) a la relación que existe entre la cantidad máxima de ligando macrocíclico adsorbido (mmoles/100 g) con respecto al número de centros de adsorción (capacidad de cambio catiónico, mEq/100 g.). El valor del ICI, no coincide en general con los valores estequiométricos característicos de los complejos de coordinación obtenidos en medio homogéneo, debido a la limitación impuesta por la geometría y densidad de carga del espacio interlamina.

TABLA II.1

Valores del índice de coordinación interlamina (ICI) en complejos formados por intercalación de distintos compuestos macrocíclicos (C) en muestras de montmorillonita $-M^{n+}$

M^{n+} C	Li^+	Na^+	K^+	NH_4^+	Mg^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
12C4	1.3	2.0	0.8	1.0	*	-	1.8	*	*	*
15C5	-	0.8	0.7	0.7	*	2.3	2.0	*	*	*
18C6	-	0.9	0.8	0.8	*	1.1	1.2	*	*	*
DB18C6	-	0.8	0.6	0.7	*	-	0.7	*	*	*
DB24C8	-	0.6	0.5	0.7	*	-	0.8	*	*	*
C(2,2)	0.5	0.6	0.6	0.6	*	1.0	1.1	-	1.1	1.2
C(2,2,1)	0.7	0.8	0.7	0.7	0.8	1.0	1.1	-	1.3	0.9
C(2,2,2)	0.7	0.7	0.7	0.7	int.	1.3	1.1	1.0	1.0	0.5

(*): No forma complejo interlamina.

int.: Interestratificado.

Se trata de un índice de coordinación aparente, que puede ser utilizado como parámetro característico de cada complejo de coordinación establecido en este tipo de espacios confinados.

En la Tabla II.1 se presentan los valores del índice de coordinación interlaminar de un conjunto de complejos obtenidos por tratamiento de muestras de montmorillonita saturada por distintos cationes. En el caso de que los valores del ICI sean próximos a la unidad, se considera que prácticamente la totalidad de los cationes interlaminares participan en coordinación 1:1 con los ligandos.

Los tres factores fundamentales que determinan el valor del ICI para el proceso de adsorción en un determinado silicato son:

a) carga del catión: determina la densidad superficial de centros de adsorción. Para cationes divalentes, se observa, en la mayoría de los casos, un valor del ICI próximo a la unidad.

Para cationes monovalentes, el número de centros de adsorción doble que en el caso anterior, no permite por impedimento estérico, la coordinación del ligando a la totalidad de los cationes; como consecuencia de ello el valor del ICI disminuye en general.

b) tamaño del ligando: cuando el tamaño del ligando macrocíclico sobrepasa el área disponible en torno a los centros de adsorción disminuye el número de moléculas intercaladas, bajando consecuentemente el valor del ICI. Este efecto pue-

de presentarse en procesos de intercalación de ligandos macrocíclicos relativamente voluminosos, como por ejemplo el DB 24C8.

c) relación radio de la cavidad del ciclo/radio catiónico: cuando esta relación de tamaños es menor de la unidad, el catión no queda alojado en la cavidad del macrociclo, pudiendo aumentar el valor del ICI; ésto ocurre por ejemplo, en los complejos montmorillonita-Ba²⁺/15C5 y montmorillonita-Na⁺/12C4. Más adelante (III.3) se analizará la posibilidad de formación de complejos con índice de coordinación superior a la unidad, de acuerdo con los datos estructurales que permiten atribuir coordinaciones reales del tipo 2:1.

II.1.4. Efecto de la naturaleza del ligando macrocíclico

En lo que se refiere al efecto de la naturaleza de los compuestos macrocíclicos en el proceso de adsorción, ya se han indicado previamente los aspectos más importantes:

a) Tamaño del ligando macrocíclico: Determina el valor del índice de coordinación interlaminar (II.1.3); consecuentemente modifica el grado de reemplazamiento del agua asociada a los cationes interlaminares (II.1.2.).

b) Diámetro de la cavidad del ligando: Determina para cada tipo de catión interlaminar, el índice real de coordinación (1:1 ó 2:1) (véase II.1.3. c y III.3).

c) Naturaleza de las interacciones catión/heteroátomos del macrociclo: Como ya se ha señalado se observa un comportamiento totalmente diferente en la adsorción de éteres corona y de criptandos, en muestras homoiónicas de filosilicatos saturados por cationes de elevada energía de hidratación (Mg^{2+} , Cu^{2+} , etc.); los éteres corona no se intercalan en este tipo de muestras.

II.2. ISOTERMAS DE ADSORCION

Adoptando condiciones experimentales isotermas se han efectuado varias series de ensayos de adsorción de éteres-corona y criptandos, en soluciones metanólicas de concentración inicial variable, en muestras homoiónicas de montmorillonita saturadas por cationes mono y divalentes (Na^+ y Ba^{2+} , respectivamente).

Cada uno de los puntos experimentales de la isoterma de adsorción (cantidad de macrociclo adsorbido en función de la concentración de equilibrio), corresponde a ensayos independientes en los que la cantidad adsorbida se determina por microanálisis elemental del sólido resultante. Tanto el peso de la muestra, como el volúmen total (sólido + disolución) se han mantenido constantes para cada una de las experiencias, normalizando finalmente los resultados en m.moles adsorbidos por 100 g. de mineral. La temperatura del proceso de adsorción se ha fijado en $25.0 \pm 0.1^\circ C$, siendo el tiempo de contacto sólido/disolución de 7 días, duración muy superior a la que se precisa

para que el sistema se encuentre en el equilibrio, de acuerdo con los resultados obtenidos del estudio cinético (II.3).

Los resultados correspondientes a varias isotermas se representan gráficamente (Fig. 5) relacionando las cantidades de adsorbato intercalado en función de las concentraciones en equilibrio para cada uno de los casos. Las curvas experimentales que definen este tipo de isotermas, corresponden a las del tipo "L" (Langmuir) conforme a la clasificación establecida por GILES y col. (1960) para procesos de adsorción en interfase sólido-líquido. Como es sabido, este tipo de isotermas es representativo de aquellos procesos en los que el adsorbato, al saturar progresivamente el número de sitios de adsorción (en este caso determinado por la capacidad de cambio catiónico) encuentra dificultades crecientes para asociarse a los restantes centros de adsorción vacantes; en este tipo de isotermas la afinidad del disolvente por los centros de adsorción puede considerarse nula (KIPLING, 1965, p. 129). Isotermas similares se han encontrado también en procesos de adsorción interlamina de distintas sustancias orgánicas polares como alcoholes alifáticos, aminoácidos, iones alquilamonio, etc. en muestras homioónicas de montmorillonita (THENG, 1974; pp. 33, 167, 213).

La cantidad máxima de adsorbato que recubre una superficie dada viene claramente definida, en estas isotermas, por aquellos puntos en los que la adsorción se mantie-

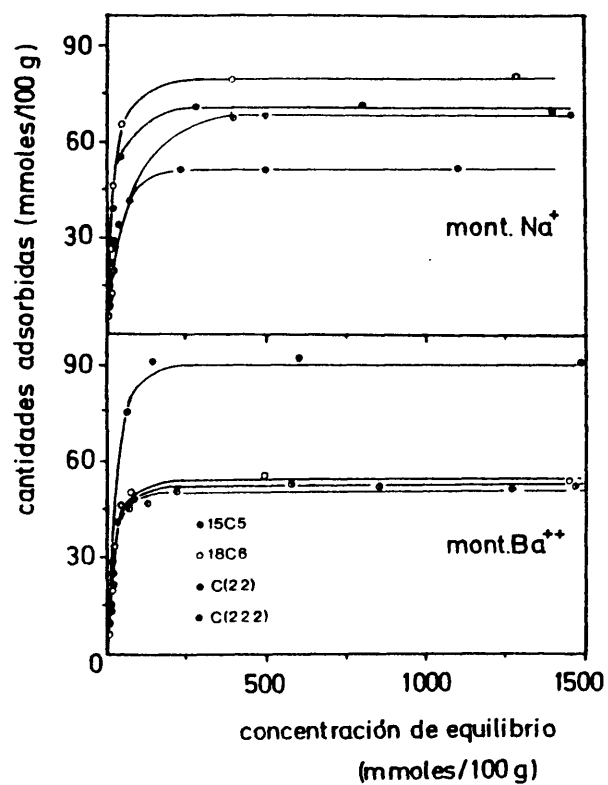


Fig. 5.- Isothermas de adsorción (MeOH, 25°C) de éteres corona y criptandos en muestras homoiónicas de montmorillonita.

ne constante para valores crecientes de la concentración. En este aspecto, las isothermas tipo "L" se asemejan a las de tipo I según la clasificación BET (BRUNAUER, EMMET y TELLER, 1938) para procesos de adsorción en interfase sólido-gas; por similitud puede considerarse en general, que el "plateau" de la curva (zona de adsorción constante) representa el recubrimiento completo de la superficie del sólido por una monocapa del adsorbato. En este sentido, en nuestro trabajo se ha puesto de manifiesto, mediante difracción de RX, que en general los ligandos intercalados se disponen en el espacio interlaminar en una monocapa, con el eje mayor de la molécula paralelo al plano definido por las láminas del silicato (Capítulos III y IV).

En la Tabla II.2 se presentan los valores de las cantidades máximas adsorbidas (x_m) deducidos de las correspondientes isothermas de adsorción a 25°C de diversos compuestos macrocíclicos en muestras homoiónicas de montmorillonita $-Na^+$ y $-Ba^{2+}$.

La extensión máxima que puede recubrirse por adsorción de sustancias orgánicas en una esmectita es del orden de $760 \text{ m}^2/\text{g}$ (VAN OLPHEN, 1977 p. 254). En nuestro caso el área cubierta viene determinada por el número de centros de adsorción (catión de cambio) así como por el tamaño (A_m) de la molécula del compuesto macrocíclico.

En muestras homoiónicas de montmorillonita- M^+ ($M = Na$, por ejemplo), el área disponible por catión interlaminar (σ) es de 73.4 \AA^2 , según se deduce de las características estructurales del mineral (Tabla I.1). Este valor, es

TABLA II.2

Valores de x_m deducidos de las isotermas de adsorción (25°C)
de compuestos macrocíclicos (soluciones metanólicas) en
muestras homoiónicas de montmorillonita- Na^+ y - Ba^{2+} .

MUESTRAS	COMPUESTO MACROCICLICO	x_m (mmoles/100 g.)
Montmorillonita- Na^+	15C5	70
" "	18C6	79
" "	C(22)	53
" "	C(222)	68
Montmorillonita- Ba^{2+}	15C5	91
" "	18C6	54
" "	C(22)	51
" "	C(222)	51

siempre inferior al área máxima (A_m) que puede cubrir cualquiera de los compuestos macrocíclicos considerados (Tabla III.1), por lo que sólo una fracción de los cationes M^+ participan en la asociación con el ligando intercalado.

Puede calcularse el valor teórico (x_c) de la cantidad máxima que puede adsorberse, admitiendo la disposición en monocapa en la superficie del silicato:

$$x_c = \frac{\sigma \cdot \text{CEC}}{A_m} \quad (\text{Ec. II.2})$$

El valor x_c vendrá expresado en mmoles/100 g, si la capacidad de cambio del silicato (CEC) viene expresada en mEq/100 g.

En el caso de la adsorción interlaminar de los éteres corona 15C5 y 18C6 en una montmorillonita- Na^+ , los valores de x_c calculados son 82 y 70 mmoles/100 g. respectivamente; comparados con los valores de x_m obtenidos experimentalmente (70 y 79 mmoles/100 g.: Tabla II.2), sugiere la existencia de una coordinación real ligando/catión próxima a 1:1. Las ligeras desviaciones apreciadas, no sólo pueden atribuirse a los errores sistemáticos de las determinaciones analíticas (% C), sino también a los factores de empaquetamiento del ligando (espacios muertos) o de conformación de la molécula intercalada (Fig. 11).

En el caso de la intercalación de los criptandos bicíclicos, los valores de x_m deducidos de las isotermas de adsorción son similares a los obtenidos para los éteres corona, como cabe esperar a partir del área teórica calculada para este ligando; en el criptando C(2,2), no es posible explicar, basándose únicamente en consideraciones estructurales los valores de x_m , anormalmente bajos, obtenidos en el caso de la adsorción de este compuesto en montmorillonita- Na^+ .

La adsorción de los compuestos macrocíclicos en muestras saturadas por cationes bivalentes, como el Ba^{2+} , conduce a valores de x_m que coinciden en general con el número de sitios de adsorción (45 mEq/100 g.), ya que en este caso,

el área disponible por catión ($\sigma = 146 \text{ \AA}^2$) es siempre superior al área que teóricamente puede ocupar cada uno de los macrociclos ensayados (Tabla III.1). Un caso particular se presenta en la adsorción del 15C5 en montmorillonita-Ba²⁺ puesto que el valor de x_m encontrado (92 mmoles/100 g.) es el doble del esperado teóricamente (45 mmoles/100 g.). Como más adelante se discutirá, este hecho, que ha sido observado además en otros casos (complejo montmorillonita-Na⁺/12C4), responde a la formación de complejos interlaminares tipo sandwich en los que la relación ligando/catión es de 2:1.

II.3. CINÉTICA Y MECANISMO DEL PROCESO

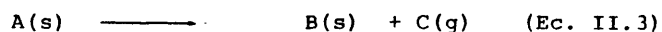
II.3.1. Consideraciones teóricas

Como es bien conocido, el tratamiento cinético de un determinado proceso tiene como objetivo primario determinar el mecanismo por el que se rige la dependencia del avance de la reacción con el tiempo, cuando otros parámetros se mantienen constantes. Así, se han formulado diversas ecuaciones cinéticas para describir el proceso basándose en diferentes mecanismos posibles de reacción, obteniéndose en cada caso una constante de velocidad (k) que es una característica del proceso para las condiciones establecidas.

De forma general, se expresa esta dependencia mediante la ecuación $f(\alpha) = kt$, donde α es la fracción de material transformado en un tiempo t , y la función $f(\alpha)$

depende del mecanismo de reacción así como de otras características de los materiales empleados. La determinación de $f(\alpha)$ para un proceso determinado requiere una detallada y crítica comparación entre el grado de avance de la reacción (α), con respecto al tiempo, y distintas expresiones cinéticas deducidas de modelos teóricos que toman en cuenta diferentes mecanismos. Así, por ejemplo, las expresiones más comunes que rigen distintos procesos de transformación de un sólido se recogen en la Tabla II.3 agrupándose según la clasificación establecida por SHARP y col. (1966).

La mayoría de las expresiones recogidas en la Tabla II.3 han sido extensamente aplicadas al estudio de la descomposición de sólidos en régimen isoterma, en procesos del tipo:



que vienen generalmente controlados por mecanismos de nucleación y crecimiento de fase. En cambio, los procesos de adsorción de moléculas orgánicas en disolución, en el espacio interlamina de filosilicatos han sido poco estudiados bajo el punto de vista cinético, habiéndose abordado fundamentalmente sólo aspectos relativos al equilibrio.

En nuestro caso, en razón a las características peculiares del proceso de intercalación de compuestos ma-

TABLA II.3

Expresiones cinéticas $f(\alpha) = kt$ correspondientes a diferentes mecanismos asignados a curvas (α, t) de tipo decelerado según la clasificación de SHARP y col. (1966), y valores de \underline{m} correspondientes al método de aproximación de HANCOCK Y SHARP (1972).

Mecanismos cinéticos			Método logarítmico (*)	
Proceso controlante	Simbolo	$f(\alpha)$	$\underline{m}^{(1)}$	$\underline{m}^{(2)}$
A) <u>Difusión</u> en una dimensión	D ₁	α^2	0.62	0.59
en dos dimensiones	D ₂	$(1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha$	0.57	0.56
en tres dimensiones (JANDER)	D ₃	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	0.54	0.53
en tres dimensiones (GINSTLING-BROUNSHTEIN)	D ₄	$(1 - \frac{2}{3} \alpha) - (1-\alpha)^{2/3}$	0.57	0.55
B) <u>Crecimiento de interfase</u> en una dirección (orden cero)	R ₁	α	1.24	1.18
en el plano (disco)	R ₂	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	1.11	1.09
en volúmen (esfera)	R ₃	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	1.07	1.06
C) <u>Orden de reacción</u> primer orden	F ₁	$-\ln(1-\alpha)$	1.00	1.00

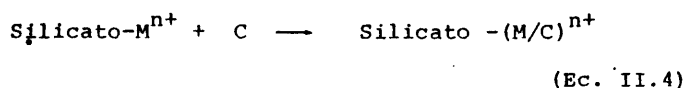
59

(*) $\underline{m} = \ln \ln(1-\alpha) = \ln B + \underline{m} \ln t$

(1) HANCOCK Y SHARP (1972)

(2) CRIADO (1980)

rocíclicos (C) en soluciones diluídas:



en muestras homoiónicas de filosilicatos, hemos considerado la posibilidad de un estudio cinético, tomando como hipótesis de trabajo que los mecanismos que rigen el proceso pueden asimilarse a los que controlan la movilidad de un gas en el seno de un sólido microporoso. Así, hemos prestado especial atención a los mecanismos de tipo difusional o de crecimiento de interfase.

Una vez conocida la familia de datos (α_i, t_i) de un determinado proceso, pueden aplicarse métodos analíticos de aproximación, como el de escala de tiempo reducido (DELMON, 1969, p.272) o bien el método logarítmico de HANCOCK y SHARP (1972), recientemente justificado en sus bases teóricas por CRIADO (1980), con objeto de obtener una evaluación rápida del mecanismo probable que rige el proceso. Estos métodos que han sido ampliamente aplicados al estudio cinético de descomposición de sólidos, han sido empleados en el presente trabajo, apreciándose su validez para el estudio cinético de procesos de intercalación.

En todo caso, el criterio que permite establecer el mecanismo que mejor define el proceso considerado, está basado en el ajuste de los datos experimentales (α_i, t_i) a alguna de las ecuaciones $f(\alpha)=kt$ deducidas teóricamente

para cada uno de los mecanismos posibles (Tabla II.3.). La constante de velocidad del proceso (k) puede determinarse de esta manera para cada una de las cinéticas estudiadas. Una vez establecido el mecanismo probable del proceso y por tanto conocida su constante de velocidad puede calcularse la energía de activación E* asociada al proceso mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{-E^*/RT} \quad \text{o bien} \quad \ln k = \ln A - \frac{E^*}{RT} \quad (\text{Ec. II.5})$$

donde A representa el "factor de frecuencia", T la temperatura absoluta y R la constante de los gases, si se dispone de experiencias efectuadas a distintas temperaturas. No obstante, es preciso suponer que en el rango de temperaturas considerado no se producen cambios en el mecanismo, lo cual puede ser posteriormente contrastado en base al criterio de linealidad de $\ln k$ frente a $1/T$.

II.3.2. Resultados y discusión

Se ha estudiado la adsorción interlaminar en muestras homoiónicas de montmorillonita (Na^+ y Ba^{2+}) de los compuestos macrocíclicos:

- criptando (2,2,2)
- 18-corona-6

a partir de soluciones metanólicas diluídas ($8 \times 10^{-4} \text{M}$). El hecho de elegir estas condiciones experimentales de alta dilución radica por un lado en la necesidad de asimilar el comportamiento del macrociclo en solución al de una fase gaseosa, para poder aplicarse al proceso más ecuaciones anteriormente comentadas (Tabla II.3). Por otra parte, el empleo de concentraciones más elevadas provocaría un avance de la reacción muy rápido, con la subsiguiente imposibilidad de una toma precisa de los valores (α_i, t_i).

Las experiencias fueron efectuadas en el rango de temperaturas de 0 a 35°C, siguiendo los procedimientos que se describen en la Parte Experimental (I.2.4.)

II.3.2.1. Curvas (α, t)

En la Fig. 6, se representan gráficamente algunos ejemplos característicos de las curvas que relacionan la fracción de adsorbato intercalado (α) en función del tiempo. Todas las curvas (α, t) obtenidas corresponden

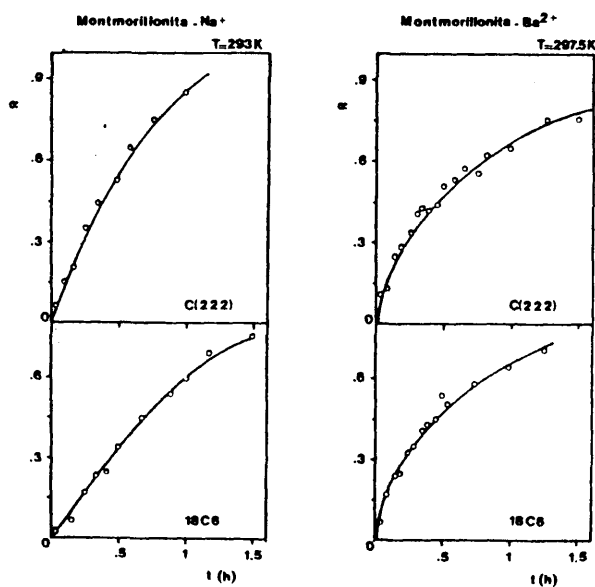


Fig. 6.- Curvas (α , t) correspondientes a los procesos de intercalación del éter corona 18C6 y del criptando C(222) en muestras homoiónicas de montmorillonita.

a procesos decelerados, cuyas funciones $f(\alpha)$ corresponden, según la clasificación establecida por SHARP (1966) a mecanismos basados en alguno de los siguientes aspectos:

- a) "orden de reacción".
- b) control difusional, según una, dos o tres dimensiones.
- c) crecimiento de la interfase, según un determinado modelo geométrico.

II.3.2.2. Análisis cinético

A partir de los datos (α_1, t_1) se ha procedido a tantear mediante los procedimientos de aproximación (*tiempo reducido y método logarítmico*) el grupo mecanístico que gobierna el proceso de intercalación.

Representando gráficamente los valores de α frente a los correspondientes valores de $t/t_{0.5}$, siendo $t_{0.5}$ el periodo de semireacción, es decir, el tiempo necesario para que el avance de la reacción sea la mitad del valor máximo esperado, se obtiene para cada proceso una curva que se compara con las curvas teóricas obtenidas según la expresión:

$$f(\alpha) = c(t/t_{0.5})$$

siendo c una constante calculable que depende de la forma de la función $f(\alpha)$ correspondiente a los distintos mecanismos recogidos en la Tabla II.3. Estas curvas teóricas se representan junto con los resultados experimentales de uno

de los casos estudiados: el proceso de intercalación del criptando C(222) en montmorillonita-Ba²⁺, a las temperaturas de 297.5 K y 308.0 K respectivamente (Fig. 7). De aquí se deduce que si bien no existe un acuerdo perfecto con un mecanismo único, puede considerarse que el proceso viene controlado por algún mecanismo de tipo difusional. Otros ejemplos, correspondientes a experiencias paralelas efectuadas en otras muestras y a diferentes temperaturas, conduce a resultados similares, aunque debe señalarse el hecho de que según este criterio del *tiempo reducido* no es posible asignar con rigor el mecanismo del proceso.

Por otra parte, de acuerdo con HANCOCK y SHARP (1972) un test que podría ser igualmente válido sería el del *método logarítmico*. Según este método, la representación gráfica de la función $\ln(-\ln(1-\alpha))$ frente a $\ln t$ conduce a una recta cuya pendiente (m) es un índice característico de cada mecanismo (Tabla II.3). Como ejemplo, la aplicación de este método a los datos de la curva (α, t) del proceso de intercalación del compuesto macrocíclico C(222) en montmorillonita-Ba²⁺, a distintas temperaturas, conduce a los resultados de la Fig. 8. Como puede apreciarse, los valores de la pendiente (m) varían entre 0.53 y 0.86; estos valores no coinciden exactamente -excepto en el primero de los ejemplos (T=273.0 K)- con los valores teóricos calculados para los distintos mecanismos de difusión (Tabla II.3) (CRIADO (1980)). No obstante, los valores encontrados se alejan de los esperados para mecanismos de

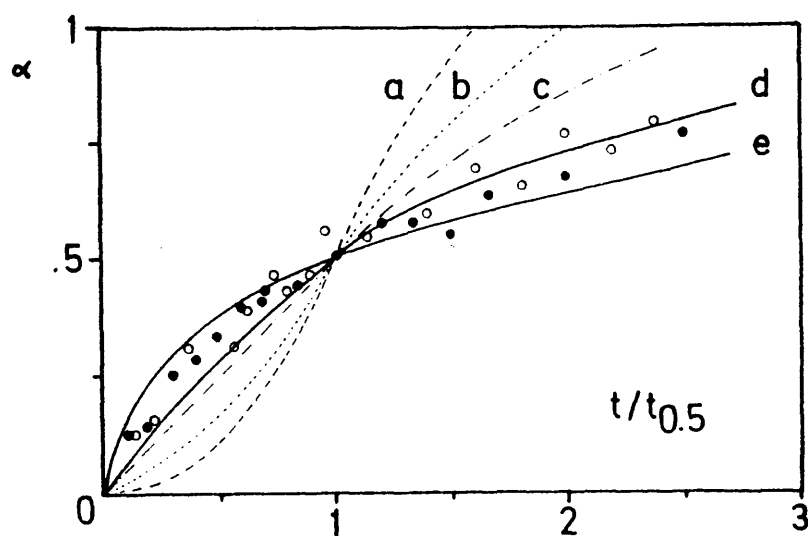


Fig. 7.- Representación del avance de reacción (α) en función del tiempo reducido $t/t_{0,5}$ en el proceso de intercalación del ligando C(222) en montmorillonita- Ba^{2+} ; se compara con las curvas teóricas calculadas para distintas ecuaciones cinéticas: Avrami-Erofe'ev (a,b); Orden de reacción (c); Procesos de difusión (d,e). Experiencias efectuadas en medio metanólico, a las temperaturas:

• 297,5 K

○ 308.0 K

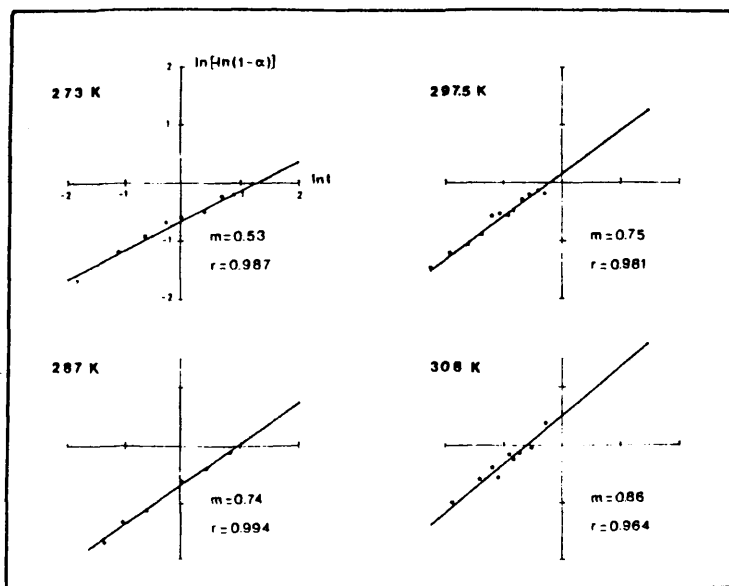


Fig. 8.- Método logarítmico de HANCOCK y SHARP (1972), aplicado al proceso de intercalación, a distintas temperaturas del criptando C(222) en montmorillonita-Ba²⁺ (m = pendiente; r = coeficiente de correlación).

nucleación de primer orden, o de movimiento de interfase.

También deben descartarse otros mecanismos como los basados en las ecuaciones de Avrami-Erofeev, ya que, además, nuestras curvas experimentales (α_i, t_i) no se ajustan a las esperadas para estos mecanismos - forma sigmoïdal - ni a las curvas $(\alpha, t/t_0.g)$. En los restantes casos considerados, los valores de la pendiente (m) encontrados se alejan igualmente de los valores teóricos esperados para cada mecanismo. Por lo tanto, según este criterio de aproximación no es posible asignar un mecanismo determinado capaz de describir únifocamente el proceso de intercalación de los compuestos macrocíclicos considerados en montmorillonita, en las condiciones experimentales adoptadas.

Puesto que los métodos de aproximación no nos permiten asignar claramente el mecanismo que controla el proceso considerado, se ha procedido al análisis de las ecuaciones cinéticas $f(\alpha) = k.t$, introduciendo los correspondientes datos experimentales (α_i, t_i) . Como ya se expuso anteriormente, el ajuste de dichos datos a alguna de estas ecuaciones puede tomarse como criterio para establecer el mecanismo. En realidad, este procedimiento analítico entraña un laborioso cálculo, puesto que es necesario correlacionar los datos (α_i, t_i) con cada una de las ecuaciones modelo. Este inconveniente ha sido paliado por la programación del cálculo y la obtención de los resultados mediante ordenador.

Los resultados de este análisis se presentan en las Tablas II.5 á II.8. Siendo los coeficientes de correlación (r) obtenidos, igualmente significativos para todos los casos analizados, se puede concluir nuevamente que no es posible asignar un único mecanismo al proceso estudiado. Esta situación es frecuente en reacciones en que intervienen materiales en estado sólido, ya que diversos factores (geometría de las partículas, defectos de estructura, heterogeneidad de la carga superficial, etc.) pueden determinar que el proceso transcurra en varias etapas en las que predomina alguno de los mecanismos posibles (DELMON, 1969). Según estas consideraciones, un análisis global del proceso cinético puede entonces conducir a errores o ambigüedades de difícil solución.

Por otra parte, los mecanismos invocados en la mayoría de estos tipos de procesos cinéticos relativos a la adsorción interlaminar de materiales orgánicos, como por ejemplo el de la intercalación del catión (L-ornitina)⁺ en vermiculita (MIFSUD CORTS, 1975), o de sustancias orgánicas polares (DMSO, N-metilformamida) en caolinita (FENOLI Y WEISS, 1969; MATA y col., 1970), son de tipo difusional, si bien estos autores indican que en muchos casos, los datos experimentales obtenidos no se ajustan con claridad a las ecuaciones características para este modelo teórico.

Por la especial geometría impuesta por el espacio interlaminar y de acuerdo con lo anteriormente expuesto, asumiendo en nuestro caso un mecanismo predominante del tipo

TABLA II.5

Resolución de las ecuaciones cinéticas $f(\alpha) = kt$ correspondientes a distintos modelos teóricos (Tabla II.3) en el proceso de adsorción a distintas temperaturas de 1806 en montmorillonita-Na⁺

Mecanismo	T=308° K		T=293° K		T=287° K		T=273° K	
	k	r	k	r	k	r	k	r
D ₁	0.9387	0.9649	0.3380	0.9488	0.2322	0.9898	0.1951	0.9719
D ₂	0.7697	0.9278	0.2437	0.9541	0.1699	0.9872	0.1664	0.9908
D ₃	0.3500	0.8312	0.0830	0.9551	0.0589	0.9795	0.0750	0.9914
D ₄	0.2144	0.8999	0.0624	0.9551	0.0437	0.9852	0.0466	0.9946
A ₃	1.0501	0.9819	0.4102	0.8786	0.2230	0.9943	0.1908	0.9232
F ₁	2.7556	0.9015	0.7849	0.9514	0.5236	0.9928	0.5509	0.9943
R ₁	0.9699	0.9887	0.3988	0.9088	0.2488	0.9914	0.1785	0.9086
R ₂	0.7597	0.9772	0.2751	0.9336	0.1777	0.9940	0.1488	0.9639
R ₃	0.6055	0.9609	0.2056	0.9405	0.1343	0.9941	0.1203	0.9779

TABLA II.6

Resolución de las ecuaciones cinéticas $f(\alpha)=kt$ correspondientes a distintos modelos teóricos (Tabla II.3) en el proceso de adsorción a distintas temperaturas de C(222) en montmorillonita-Na⁺

Mecanismo	T=308°K		T=293°K		T=273°K		T=264°K	
	k	r	k	r	k	r	k	r
D ₁	0.7821	0.9762	0.7850	0.9924	0.2909	0.8534	0.2010	0.9617
D ₂	0.8004	0.9847	0.5983	0.9861	0.2074	0.8507	0.1569	0.9731
D ₃	0.5139	0.9470	0.2222	0.9686	0.0691	0.8422	0.0601	0.9790
D ₄	0.2500	0.9790	0.1575	0.9813	0.0527	0.8483	0.0417	0.9763
A ₃	0.7609	0.9831	0.8266	0.9735	0.3743	0.6601	0.1936	0.9358
F ₁	3.4772	0.9503	1.8830	0.9947	0.6538	0.8175	0.4850	0.9773
R ₁	0.5474	0.9523	0.8331	0.9787	0.3337	0.7906	0.1993	0.9261
R ₂	0.6173	0.9852	0.6106	0.9937	0.2306	0.8076	0.1514	0.9561
R ₃	0.5644	0.9830	0.4675	0.9958	0.1722	0.8117	0.1174	0.9644

TABLA II.7

Resolución de las ecuaciones cinéticas $f(\alpha) = kt$ correspondientes a distintos modelos teóricos (Tabla II.3) en el proceso de adsorción a distintas temperaturas de 18°C en montmorillonita-Ba²⁺

Mecanismo	T=308°K		T=297.5°K		T=278°K	
	k	r	k	r	k	r
D ₁	0.8097	0.9894	0.5852	0.9559	0.1981	0.9700
D ₂	0.6341	0.9873	0.4405	0.9415	0.1503	0.9840
D ₃	0.2420	0.9744	0.1607	0.9131	0.0547	0.9918
D ₄	0.1686	0.9841	0.1152	0.9330	0.0393	0.9878
A ₃	0.7549	0.9641	0.5891	0.9450	0.1867	0.9144
F ₁	1.9262	0.9898	1.3690	0.9531	0.4545	0.9774
R ₁	0.7793	0.9695	0.6118	0.9534	0.1976	0.9140
R ₂	0.5984	0.9852	0.4475	0.9616	0.1471	0.9503
R ₃	0.4650	0.9885	0.3419	0.9608	0.1129	0.9605

TABLA II.8

Resolución de las ecuaciones cinéticas $f(\alpha) = kt$ correspondientes a distintos modelos teóricos (Tabla II.3) en el proceso de adsorción a distintas temperaturas de C(222) en montmorillonita-Ba²⁺

Mecanismo	T=308°K k r	T= 297.5°K k r	T= 287°K k r	T=273°K k r
D ₁	0.6651 0.9798	0.4047 0.9810	0.1940 0.9983	0.1035 0.9747
D ₂	0.4972 0.9776	0.2930 0.9863	0.1536 0.9930	0.0695 0.9822
D ₃	0.1766 0.9663	0.0996 0.9841	0.05988 0.9752	0.0213 0.9878
D ₄	0.1291 0.9747	0.0750 0.9865	0.0411 0.9882	0.0172 0.9844
A ₃	0.6327 0.9443	0.4010 0.9203	0.1745 0.9872	0.1102 0.9110
F ₁	1.4993 0.9774	0.8939 0.9779	0.4668 0.9948	0.2200 0.9639
R ₁	0.6736 0.9512	0.4315 0.9328	0.1816 0.9849	0.1224 0.9287
R ₂	0.4947 0.9704	0.3067 0.9600	0.1419 0.9973	0.0817 0.9480
R ₃	0.3774 0.9742	0.2311 0.9671	0.1110 0.9983	0.0601 0.9537

D_2 (difusión bidimensional), mediante la expresión de Arrhenius $\ln k = \ln A - E^* / RT$, podemos evaluar la energía de activación E^* del proceso considerado.

Es de destacar el carácter lineal de la representación de $\ln k$ frente a $1/T$ en el caso de intercalación de 18C6 y C(222) en montmorillonita- Ba^{2+} (Fig. 9) lo que nos permite calcular el valor de E^* del proceso en el rango de temperaturas considerado. Sin embargo, la representación de la ecuación de Arrhenius conforme a los datos experimentales deducidos de las experiencias de intercalación de estos dos macrociclos en la muestra saturada por el catión Na^+ , señala un cambio de pendiente, lo que indica que probablemente tiene lugar un cambio del mecanismo con la temperatura. Este hecho, descrito asimismo por MIFSUD (1975) en el caso de intercalación de (L-ornitina)⁺ en distintas vermiculitas homoiónicas, se interpreta asumiendo que el proceso de intercalación no transcurre a través de un mecanismo simple.

Con estas premisas, es posible el cálculo de E^* en el proceso de adsorción interlaminar de 18C6 y C(222) en muestras de montmorillonita saturadas por el catión Ba^{2+} , que conduce a los valores:

<u>Complejo interlaminar</u>	<u>E^* (Kcal/mol)</u>
montmorillonita- Ba^{2+} /18C6	7.0
montmorillonita- Ba^{2+} /C(222)	9.5

en el rango de temperaturas considerado.

A la vista de que los resultados de la cinética del proceso no son concluyentes en cuanto al mecanismo, deberían plantearse en el futuro diversas experiencias con el fin de complementar este estudio y contribuir a un conocimiento más preciso de los distintos factores que influyen en el mecanismo global del proceso. Especialmente, las técnicas de microcalorimetría, pueden permitir obtener distintos parámetros termodinámicos necesarios para evaluar con precisión el balance energético en la formación de este tipo de complejos interlaminares.

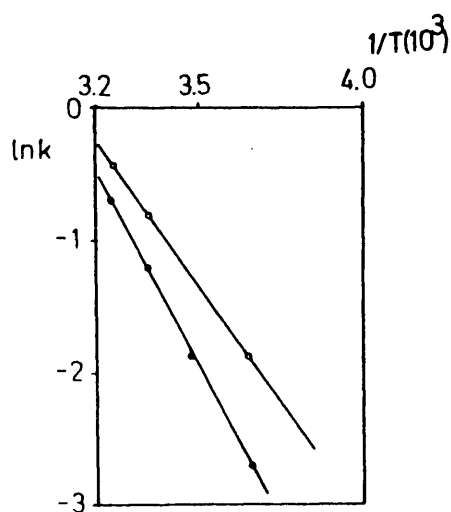
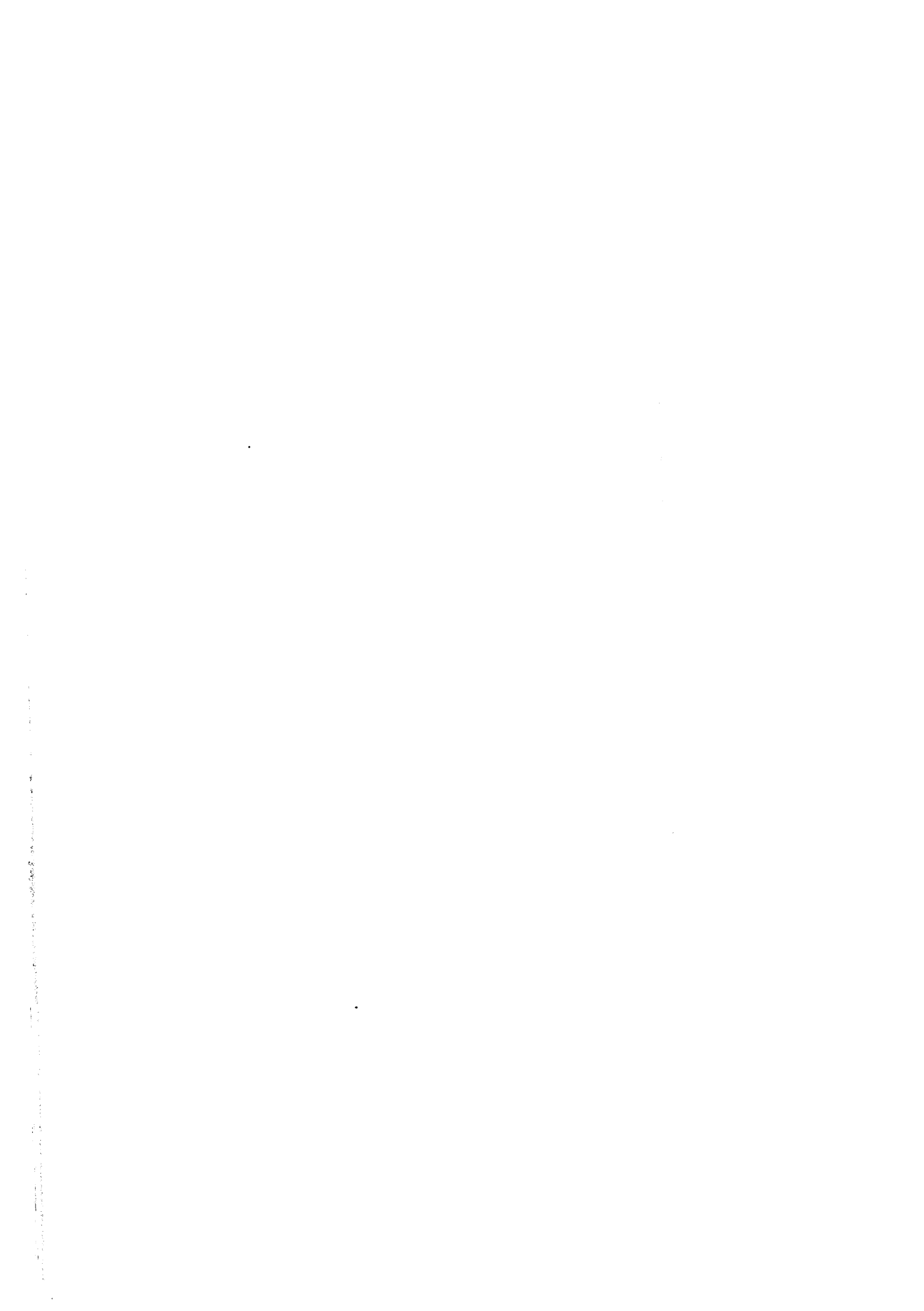


Fig. 9.- Representación de Arrhenius para el proceso de adsorción en muestras de montmorillonita-Ba²⁺ de los ligandos macrocíclicos:

- criptando C(222)
- 18-corona-6



iii

III. CARACTERIZACION ESTRUCTURAL MEDIANTE DIFRAC-
CION DE RAYOS X.

III. CARACTERIZACION ESTRUCTURAL MEDIANTE DIFRACCION DE RAYOS X

III.1. CONSIDERACIONES GENERALES

La difracción de Rayos X es una técnica empleada en el estudio de los complejos organo-minerales de filosilicatos debido a que proporciona información sobre la capacidad de intercalación de materiales orgánicos en el espacio interlaminar y sobre su disposición geométrica en el mismo. A partir de los datos de difracción puede medirse con precisión la expansión producida según el eje c^* del filosilicato; la separación de las láminas del mineral, variable según la naturaleza del adsorbato intercalado, viene dada por el incremento del espaciado basal (Δd_L).

Cuando existe una regularidad de las reflexiones 001, puede obtenerse una aproximación inmediata sobre la disposición de las moléculas relacionando el valor de Δd_L con las dimensiones moleculares; así por ejemplo, cuando el incremento del espaciado basal coincide con el espesor

de la molécula intercalada, se deduce que ésta se dispone paralelamente a las láminas del filosilicato.

Puede obtenerse información estructural más precisa sobre la disposición y conformación de las moléculas intercaladas, si existe un número suficientemente elevado de reflexiones 001 (órdenes racionales); en este caso, puede obtenerse la función de densidad electrónica según el eje c^* , mediante síntesis de Fourier monodimensional.

III.2. RESULTADOS

Se han obtenido los diagramas de difracción de Rayos X de las muestras correspondientes a los distintos complejos de intercalación de éteres corona y de criptandos en muestras homoiónicas de montmorillonita y hectorita (agregados orientados), y ocasionalmente de vermiculita (monocristal). De una forma general, estos diagramas señalan una cierta ordenación cristalina según el eje c^* , de acuerdo con la racionalidad de las reflexiones 001, observándose habitualmente 10 órdenes racionales de difracción. Así por ejemplo en la Fig. 10 se presentan los diagramas de difracción de Rayos X correspondientes a los complejos de intercalación de un éter corona y de un criptando en muestras homoiónicas de montmorillonita Sr^{2+} .

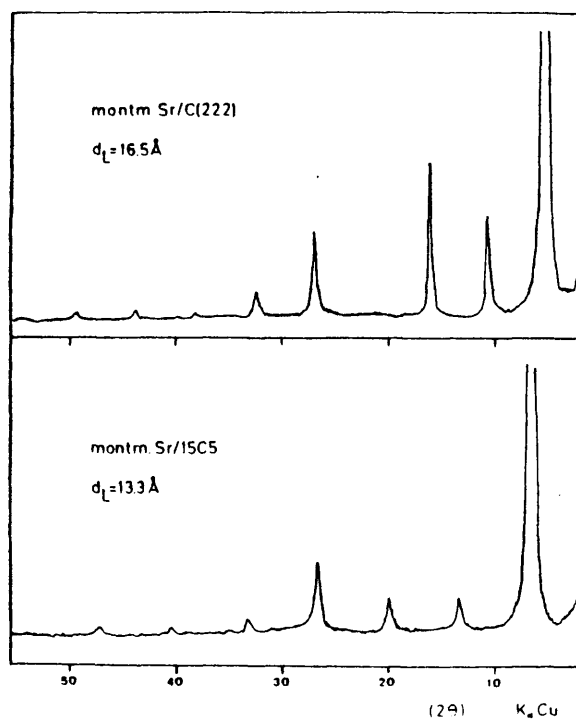


Fig. 10.- Diagramas de difracción de Rayos X de los complejos de intercalación del éter corona 15C5 y del criptando C(222) en muestras homoiónicas de montmorillonita-Sr²⁺ (agregado orientado).

Los diagramas obtenidos a partir de muestras que contienen cantidades crecientes de material orgánico intercalado, o sea correspondientes a estados intermedios del proceso de adsorción interlaminar, presentan reflexiones 001 no regulares, características de materiales interestratificados. En esta evolución no se observa segregación de fases (excepto en los complejos formados en monocristales de vermiculita) llegándose a una fase única cuando se alcanza el máximo recubrimiento interlaminar posible. Sobre esta fase se determinan los valores correspondientes del espaciado basal y la cantidad máxima (x_m) de material orgánico intercalado.

III.2.1. Eteres corona

Las características moleculares de varios compuestos macrocíclicos estimados a partir de datos bibliográficos y de modelos moleculares, se presentan en la Tabla III.1.

Como puede observarse, el espesor aproximado de todos los éteres corona es de 4 \AA por lo que a priori puede esperarse este valor para el aumento del espaciado basal (Δd_L), si el ligando se dispone en monocapa paralelamente a las láminas del filosilicato; una disposición diferente en monocapa implica lógicamente, valores de $\Delta d_L > 4 \text{ \AA}$, que en el límite llegaría al valor calculado para el eje mayor de la molécula ($\Delta d_L = l$).

TABLA III.1

Dimensiones de los compuestos macrocíclicos estimados a partir de datos bibliográficos y modelos moleculares

LIGANDO MACROCICLICO	Radio medio de la cavidad (r_c) Å (a)	Eje mayor (b) l (Å)	Espesor (b) e (Å)	Area maxima A_m (Å) ²
12-CORONA-4	0.7	8.7	4	65
15-CORONA-5	1.0	10.1	4	80
18-CORONA-6	1.4	11.2	4	95
DIBENZO-18-CORONA-6	1.4	15.9	4	120-140
DIBENZO-24-CORONA-8	2.0	16	4	130-150
CRIPTANDO (2,2)	1.4	10.5	4	90
CRIPTANDO (2,2,1)	1.2	10-12	6-8	90-100
CRIPTANDO (2,2,2)	1.4	10-12	6-8	90-100

(a) - Estimados a partir de modelos moleculares y de datos de difracción de RX (IZATT y CHRISTENSEN, 1979; 1981)

(b) - Datos estimados a partir de modelos moleculares. Para el cálculo de A_m se adopta la aproximación de que las moléculas se extiendan en el plano, procurándose la coplanaridad de los átomos de oxígeno que definen la cavidad macrocíclica.

- Complejos de intercalación del 12-corona-4 (12C4) :

En los complejos formados por la intercalación del 12C4 en muestras homoiónicas de montmorillonita (Tabla III.2), se observa que los valores de Δd_L se desvían, en casi todos los casos, del valor de 4 \AA , correspondiente al espesor de una monocapa de moléculas del ligando, orientadas paralelamente a las láminas del silicato.

En el complejo montmorillonita- Na^+ /12C4, los ligandos adoptan una disposición en bicapa, con las moléculas orientadas paralelamente a las láminas, según se deduce del valor de $\Delta d_L = 8.2 \text{ \AA}$ y del dichroismo observado en las bandas del espectro IR hacia 850 cm^{-1} , $-\text{YCH}_2(\text{r})$ (IV.2.2.). La coordinación ligando/catión 2:1 se deduce del análisis químico, ya que la cantidad de 12C4 intercalado ($x_m = 180 \text{ mmoles}/100 \text{ g.}$) es el doble de la calculada ($x_c = 90 \text{ mmoles}/100 \text{ g.}$) para una disposición de las moléculas en monocapa (Tabla III.2).

En los complejos montmorillonita- K^+ /12C4 y montmorillonita- NH_4^+ /12C4, los valores de Δd_L observados (4.5 y 4.6 \AA , respectivamente), junto con los datos de IR (IV.2.2) y de análisis químico (Tabla III.2), sugieren que el ligando, en coordinación 1:1 con el catión, adopte una disposición en monocapa paralela a las láminas.

En los complejos de 12C4 con muestras homoiónicas de cationes divalentes (Sr^{2+} y Ba^{2+}), el valor $\Delta d_L = 6.7 - 6.8 \text{ \AA}$ puede explicarse admitiendo que la molécula del ligando se orienta adoptando una inclinación de su plano medio

TABLA III.2

Valores del incremento de espaciado basal (Δd_L) y de las cantidades de ligando adsorbido (x_m) en complejos: montmorillonita- $M^{n+}/12C4$

Cación interlarminar	r_i (Å)	Δd_L (Å)	cantidades adsorbidas (mmoles/100 g)		Orientación probable (*)
			experimental (x_m)	calculado (x_c)	
Na ⁺	0.95	8.2	180	90	$\overline{0}$
K ⁺	1.33	4.5	75	90	$\overline{0}$
NH ₄ ⁺	1.36	4.6	87	90	$\overline{0}$
Sr ²⁺	1.13	6.8	86	45	/o/
Ba ²⁺	1.35	6.7	83	45	/o/

Observaciones:

r_i = Radio de Pauling

$\Delta d_L = \bar{d}_L - 9.5$

(*) Orientación del ligando con respecto a las láminas del silicato

respecto a las láminas del silicato; esta interpretación viene apoyada por el hecho de que, a diferencia de los casos anteriores no se observa dicroísmo en las bandas del espectro IR hacia 850 cm^{-1} . Los datos del análisis químico ($x_m = 86-83$ mmoles/100 g.), en comparación con el valor de $x_c = 45$ mmoles/100 g., indican una coordinación ligandocatiónica próxima a 2:1 (Tabla III.2).

La obtención de complejos de intercalación de éteres-corona en monocristales de vermiculita, se ha intentado bajo condiciones experimentales muy variadas. Cuando se aplica el procedimiento que habitualmente se ha empleado para la intercalación en esmectitas, no se alcanzan las condiciones de equilibrio del sistema, incluso transcurridos varios meses de tratamientos. Este hecho es debido fundamentalmente al tamaño de los monocristales de vermiculita en relación al tamaño de las partículas de esmectitas (microcristales). Hemos conseguido sin embargo producir la intercalación rápida (en minutos) en monocristales de vermiculita saturada por iones Li^+ ; para ello se ha aprovechado la capacidad de hinchamiento en contacto con el agua, característica de estas muestras, para separar las láminas del silicato, haciéndose así accesible el espacio interlaminar al ligando macrocíclico. Añadiendo 12C4 a la vermiculita hinchada se ha obtenido el correspondiente complejo de intercalación, cuyo diagrama de difracción de Rayos X muestra al menos 12 ór-

denes racionales de difracción con un valor de $\Delta d_L = 8.0 \text{ \AA}$

- Complejos de intercalación del 15-corona-5 (15C5):

Los valores del incremento del espaciado basal de los complejos interlaminares obtenidos por intercalación del 15C5 en muestras homoiónicas de montmorillonita se presentan en la Tabla III.3, junto a los datos deducidos del análisis químico (x_m). Los valores de Δd_L indican que pueden presentarse dos tipos de situaciones distintas en la disposición del ligando en el espacio interlaminar.

a) $\Delta d_L \approx 4 \text{ \AA}$; que corresponde aproximadamente al espesor de la molécula del 15C5, lo que indica la probable disposición del ligando en una monocapa paralela a las láminas del silicato. Este es el caso de los complejos obtenidos con muestras saturadas por los iones Na^+ , K^+ y NH_4^+ que presentan una coordinación próxima a 1:1 según se deduce del análisis químico. Por otro lado el dicroísmo de la banda hacia 850 cm^{-1} del espectro IR de los complejos hectorita- Na^+ /15C5 y hectorita- K^+ /15C5 confirma una disposición paralela del ligando con respecto a las láminas,

b) $\Delta d_L \approx 8 \text{ \AA}$; que corresponde a una bicapa con las moléculas del ligando dispuestas paralelamente a las láminas del silicato. Los complejos formados con Ba^{2+} y Sr^{2+} como cationes de cambio, responden a esta situación, confirmada por el análisis químico (coordinación 2:1) y por los estudios de dicroísmo (IV.2.2.).

TABLA III.3

Valores del incremento de espaciado basal (Δd_L) y de las cantidades de ligando adsorbido (x_m) en complejos: montmorillonita- M^{n+} /15C5

Cación interlamina	r_i (Å)	Δd_L (Å)	Cantidades adsorbidas (mmoles/100 g)		Orientación probable (*)
			experimental (x_m)	calculado (x_c)	
Na ⁺	0.95	4.1	70	82	<u>o</u>
K ⁺	1.33	4.5	64	82	<u>o</u>
NH ₄ ⁺	1.36	4.6	64	82	<u>o</u>
Sr ²⁺	1.13	7.9	107	45	<u>o</u>
Ba ²⁺	1.35	8.1	91	45	<u>o</u>

Observaciones:

r_i = Radio de Pauling

$\Delta d_L = \bar{d}_L - 9.5$

(*) Orientación del ligando con respecto a las láminas del silicato.

- Complejos de intercalación del 18-corona-6 (18C6):

En la Tabla III.4 se recogen los datos relativos al aumento del espaciado basal de muestras homoiónicas de montmorillonita tratadas con el éter corona 18C6. La cavidad de este compuesto macrocíclico es suficientemente grande para alojar a cualquiera de los cationes de cambio considerados. Debe por tanto esperarse en todos los casos que la molécula del ligando se extienda en una monocapa, estableciéndose coordinaciones 1:1; esta coordinación se alcanza efectivamente en todos los casos, de acuerdo con los valores obtenidos a partir del análisis químico x_m (Tabla III.4).

De acuerdo con los datos del incremento del espaciado basal, así como del efecto dicroico observado en los espectros IR (IV.2.2.), se deduce que la orientación del plano medio de la molécula es paralela a las láminas del silicato, excepto en el caso del complejo montmorillonita- Na^+ /18C6. En este caso, el valor de $\Delta d_L = 6.4 \text{ \AA}$, puede explicarse admitiendo un cambio conformacional del ligando dentro del espacio interlaminar; en efecto, se sabe que en complejos del tipo $|\text{18C6/Na}^+ \text{X}^-|$ obtenidos en medio homogéneo, el catión Na^+ distorsiona la cavidad del éter corona para adaptarse al mismo, de acuerdo con su radio iónico, ligeramente inferior al de dicha cavidad, (DOBLER y col. 1974); este cambio conformacional debe producirse análogamente dentro del espacio interlaminar, explicándose el valor de $\Delta d_L = 6.4 \text{ \AA}$ encontrado, tanto en las muestras homoióni-

TABLA III.4

Valores del incremento de espaciado basal (Δd_L) y de las cantidades de ligando adsorbido (x_m) en complejos: montmorillonita- M^{n+} /18C6

Cación interlarminar	r_i (Å)	Δd_L (Å)	Cantidades adsorbidas (mmoles/100 g)		Orientación probable (*)
			x_m (exp.)	x_c (cal.)	
Na ⁺	0.95	6.4	79	70	<u>o</u>
K ⁺	1.33	4.5	69	70	<u>o</u>
NH ₄ ⁺	1.36	4.3	70	70	<u>o</u>
Sr ²⁺	1.13	3.9	52	43	<u>o</u>
Ba ²⁺	1.35	4.0	54	43	<u>o</u>

Observaciones:

r_i = Radio de Pauling

$\Delta d_L = \bar{d}_L - 9.5$

(*) Orientación del ligando con respecto a las láminas del silicato.

cas de montmorillonita- Na^+ como de hectorita- Na^+ (Fig. 11).

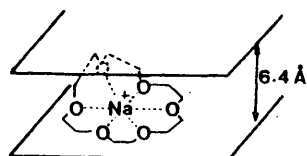


Fig. 11.- Representación esquemática de la conformación más probable de 18C6 intercalado en montmorillonita- Na^+ .

Esta interpretación es compatible con los datos del análisis químico que proporcionan un valor de x_m (79 mmoles/100 g.) algo superior al calculado teóricamente (x_c) para una disposición paralela de la molécula.

- Complejos de intercalación de derivados bencénicos de éteres corona (DB18C6 y DB24C8):

De los derivados bencénicos de éteres corona, dos de los más característicos son el dibenzo-18-corona-6 (DB18C6) y el dibenzo-24-corona-8 (DB24C8), ampliamente estudiados por sus propiedades de formación de complejos en medio homogéneo. Ambos compuestos macrocíclicos ocupan un área relativamente importante ($120-160 \text{ \AA}^2$) cuando adoptan una disposición plana paralela a la superficie mineral; por

TABLA III.5

Valores de incremento de espaciado basal (Δd_L) y de las cantidades de ligando adsorbido (x_m) en complejos obtenidos por intercalación de los éteres-corona DB18C6 y DB24C8 en muestras homoiónicas de montmorillonita.

Cación interlaminar	r_i (Å)	DB18C6		DB24C8	
		Δd_L (Å)	x_m (mmoles/100 g)	Δd_{001} (Å)	x_m (mmoles/100 g)
Na ⁺	0.95	9.0	71	8.3	54
K ⁺	1.33	8.0	50	9.1	43
NH ₄ ⁺	1.36	8.5	65	8.4	68
Ba ²⁺	1.35	7.8	31	7.2	36

Observaciones:

r_i = Radio de Pauling.

$\Delta d_L = \bar{d}_L - 9.5$

esta razón es previsible que al asociarse a los cationes de cambio en un espacio interlaminar, se produzcan modificaciones conformacionales, permitidas por la flexibilidad de las moléculas (TRUTER, 1973) o bien solapamientos entre las mismas. En efecto, en la Tabla III.5, se presentan los distintos valores de Δd_L para los complejos de intercalación de ambos ligandos macrocíclicos en montmorillonitas homoiónicas (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Sr^{2+} y Ba^{2+}) y se comprueba que dichos valores de Δd_L (entre 7 y 9 Å) son superiores al valor de la monocapa (4 Å). Los datos del análisis químico (x_m), indican asimismo que no se produce una asociación de los ligandos con la totalidad de los cationes de cambio. Este último hecho, se refleja en los espectros IR de estos complejos, ya que se observan bandas atribuidas a moléculas residuales de H_2O que están asociadas a los cationes que no participan en la coordinación a los compuestos macrocíclicos (II.1.2).

III.2.2. Análisis de Fourier monodimensional del complejo montmorillonita- Na^+ /15C5

La disposición que presentan en el espacio interlaminar los compuestos macrocíclicos intercalados, puede ser determinada con cierta aproximación, mediante análisis de Fourier monodimensional en aquellas muestras que presentan una mejor ordenación (mayor número de órdenes racionales). Como es sabido, se trata de calcular la proyección de la

función de densidad electrónica $\rho(z)$ a lo largo de una dirección, a partir de los distintos órdenes (001) de difracción determinados experimentalmente (I.3.3.c).

Para este estudio se ha elegido una muestra del complejo interlaminaar que se obtiene por tratamiento de montmorillonita- Na^+ con el compuesto macrocíclico 15C5. El correspondiente diagrama de difracción de Rayos-X presenta 11 órdenes racionales (001), con un valor del espaciado basal $d_L = 13.68 \text{ \AA}$, que, como ya se ha indicado, sugiere una disposición paralela del ligando macrocíclico a las láminas del silicato (Tabla III.3).

El cálculo de la función de densidad electrónica $\rho(z)$ se ha efectuado a partir de los valores de la intensidad integrada de los picos de difracción, teniendo en cuenta los signos de los correspondientes factores de estructura calculados a partir de las coordenadas de los átomos de la lámina del silicato (ROSS y MORTLAND, 1966; CRADWICK, 1975).

El perfil de la función de densidad electrónica, en la zona correspondiente al espacio interlaminaar (4.62 - 9.06 \AA) está poco resuelto, como podía esperarse por el número de órdenes racionales observados. El máximo de densidad electrónica observado hacia $z = 0.5$ indica que existe una acumulación de material orgánico en el centro del espacio interlaminaar que está de acuerdo con una disposición en monocapa del complejo.

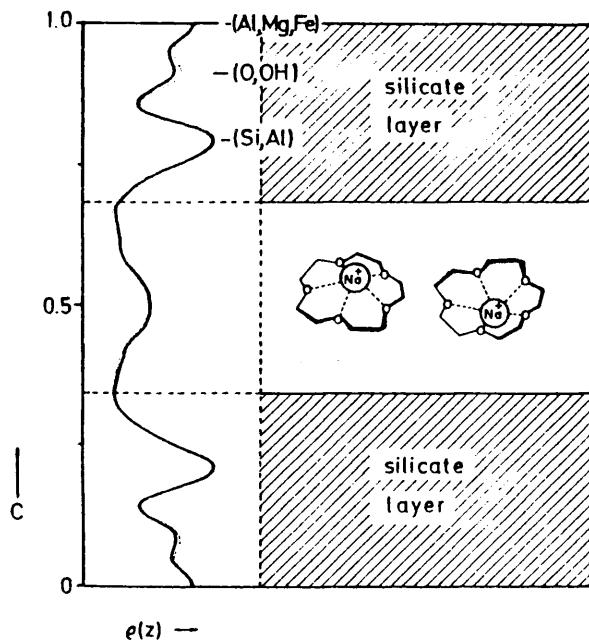


Fig. 12 .- Perfil de la función de densidad electrónica $\rho(z)$ en el complejo interlamina montmorillonita (*)-Na⁺/15C5 : (Si_{7.9}Al_{0.1}) (Al_{3.06}Fe_{0.32}Mg_{0.66}) O₂₀ (OH)₄ Na_{0.64} (C₁₀H₂₀O₅)_{0.52} .

ρ observ.: -----
 ρ calc.: _____

(*) Muestra Wyoming 25b; fórmula mineralógica de ROSS y MORTLAND (1966).

TABLA III.7

Factores de estructura observados (F_{obs}) y calculados (F_{cal})
para el complejo interlaminar montmorillonita-Na/15C5

00l	F_{cal}	F_{obs}
1	137.133	155.435
2	20.580	-13.268
3	70.524	-71.336
4	108.039	106.342
5	58.016	50.614
6	24.746	-29.229
7	58.320	-56.819
8	4.665	-5.073
9	25.570	26.809
10	31.251	32.273
11	19.233	17.990

(R = 0.080)

F_{obs} corregidos para absorción

F_{cal} corregidos con $B = 6-8 \text{ \AA}^2$

A partir del área bajo la curva $\rho(z)$, puede estimarse un contenido electrónico en la zona correspondiente al espaciado interlaminar equivalente a 0.37 moléculas de 15C5 ($C_{10}H_{20}O_5$) por celdilla unidad, una vez tenida en cuenta la contribución correspondiente al Na^+ interlaminar.

Respecto a la configuración del complejo en el espacio interlaminar, el modelo que mejor se ajusta (factor de acuerdo $R=0.08$) al resultado del análisis de Fourier supone que los átomos de carbono y de oxígeno del ligando macrocíclico están en un mismo plano situado a la cota de

6.52 Å, que dista 0.32 Å del plano $z = 0.5$, y que el ión Na^+ se encuentra a 0.75 Å del plano definido por los 5 oxígenos del 15C5, correspondiente a la cota de 5.77 Å; la distancia de 0.75 Å ha sido deducida de la estructura del complejo $(\text{MB15C5/Na})^+ \text{I}^-$ resuelta por BUSH y TRUTER (1972). La fig. 12 muestra el acuerdo entre los perfiles ρ calc (z) y ρ obs (z).

Si se tiene en cuenta la relación entre el área disponible por catión interlaminar (σ).

$$\sigma = \frac{46.99 \text{ \AA}^2/\text{celdilla}}{0.64 \text{ cargas/celdilla}} = 73.4 \text{ \AA}^2/\text{carga}$$

y el área máxima que puede recubrir cada molécula del ligando 15C5 adoptando un empaquetamiento total ($90 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$), se deduce que como máximo el 81% de los cationes Na^+ pueden participar en la asociación con el ligando macrocíclico. Esto indica que la fórmula teórica deducida para el complejo interlaminar contiene 0.52 moléculas de $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5$ por celdilla unidad, supuesto un recubrimiento máximo de la superficie. Este valor concuerda con el experimental (0.50 moléculas/celdilla), obtenido a partir del análisis químico de la muestra (70 mmoles/100 g. de mineral), y de la capacidad de cambio del silicato (90 mEq/100 g.). No obstante el análisis de Fourier indica un contenido de solo 0.37 moléculas de ligando por celdilla.

La aparente discrepancia entre el contenido de material orgánico deducido del análisis de Fourier y el

determinado analíticamente (que concuerda con el teórico) puede sorprender a primera vista ya que supone una diferencia del 26%. Sin embargo, debe tenerse presente la limitación que en este tipo de muestras puedan tener los datos determinados exclusivamente a partir de diagramas de Rayos X, ya que esta técnica sólo aporta información acerca de dominios coherentes de difracción. El apilamiento desordenado de las láminas unido al pequeño tamaño de partícula, origina que la contribución de la parte externa del sólido microcristalino ("efecto de borde") sea de tal magnitud que pueda explicarse la discrepancia observada, ya que el análisis químico indica el contenido global de material orgánico adsorbido mientras que el análisis de Fourier se limita a la detección del material intercalado entre las láminas del filosilicato. En este sentido BRUQUE y col. (1982) han determinado por adsorción de sustancias orgánicas en una muestra de montmorillonita-Li⁺ colapsada, que la contribución de la superficie externa sobre la total del sólido es de alrededor del 25%, valor coincidente con nuestras observaciones.

III.2.3. Criptandos

a) Complejos de intercalación del criptando monocíclico C(22)

Este compuesto macrocíclico nitrogenado se intercala en muestras de esmectitas saturadas por diferentes ca-

tiones alcalinos, alcalinotérreos y de transición, disponiéndose, en todos los casos, con el plano medio de la molécula paralelo a las láminas del silicato; ésto se deduce del valor de Δd_L que en todos los casos es de aproximadamente 4 Å (Tabla III.6), es decir, que corresponde al espesor de una monocapa. Esta disposición del ligando está de acuerdo con el dicroísmo observado en los espectros IR como se discutirá posteriormente (IV.2.2).

b) Complejos de intercalación de los criptandos bicíclicos C(222) y C(221).

La estructura bicíclica de estos compuestos determina la inclusión de cationes que permanecen englobados por las cadenas de tipo poliéter (DIETRICH y col., 1973); el espaciado basal de los complejos de intercalación en las muestras de esmectitas oscila entre 6 y 8 Å (Tabla III.6), valor que pueden considerarse del orden del espesor molecular. Dichos complejos, adoptan probablemente una conformación bien determinada como demuestra la racionalidad de las reflexiones (001) observadas.

III.3. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS: MODELOS ESTRUCTURALES.

Los factores que contribuyen a la estructura de los complejos de coordinación "ligando macrocíclico/catión

TABLA III.6

Intercalación de criptandos en muestras homoiónicas de montmorillonita: valores del incremento de espaciado basal (Δd_L)

Cati6n inter-láminar	r_i (Å)	Δd_L (Å)		
		C(2.2) ($r_c = 1.4\text{Å}$)	C(2.2.1) ($r_c = 1.16\text{Å}$)	C(2.2.2) ($r_c = 1.4\text{Å}$)
Li ⁺	0.60	4.0	(d)	7.8
Na ⁺	0.95	4.0	7.6	7.9
K ⁺	1.33	4.0	(d)	8.0
NH ₄ ⁺	1.36	4.0	(d)	7.3
Mg ²⁺	0.65	Int.	5.9	Int.
Ca ²⁺	0.99	Int.	6.8	6.6
Sr ²⁺	1.13	4.0	7.0	6.9
Ba ²⁺	1.35	4.0	6.8	7.2
Cu ²⁺	0.72	3.9	6.3	6.9
Ni ²⁺	0.68	3.9	5.9	7.0
Co ²⁺	0.74	-	-	7.1

r_i = Radio de Pauling

r_c = radio de la cavidad

$$\Delta d_L = \bar{d}_L - 9.5$$

(d) Complejo con 2 fases segregadas, con valores de

$$\Delta d_L = 7 - 9 \text{ Å}$$

Int.: Interestratificado no regular.

de cambio "formados en el espacio interlaminar, pueden resumirse en:

- a) Carga y radio iónico de los cationes compensadores.
- b) Efectos estéricos producidos por los ligandos.

El catión interlaminar se asocia al ligando, tendiendo a incluirse dentro de la cavidad definida por los heteroátomos (N, O) del macrociclo, para formar complejos de coordinación 1:1. Sin embargo, si la relación r_c/r_i (r_c =radio de la cavidad del macrociclo; r_i =radio iónico del catión) es inferior a la unidad, al no ser suficiente el tamaño de la cavidad para albergar al catión, el complejo interlaminar puede cambiar la estequiometría habitual (1:1), hecho que también ha sido observado en la formación de este tipo de complejos en medio homogéneo (KAPPENSTEIN, 1974).

El carácter mono ó divalente de los cationes compensadores, determina la superficie laminar disponible por catión. Esto supone que en el caso de ligandos cuyo tamaño molecular (A_m) exceda al área disponible por catión, el empaquetamiento producido al intercalarse el macrociclo pueda dar lugar a modificaciones conformacionales de las moléculas o bien a la formación de bicapas; además, debido al impedimento estérico, una fracción de los cationes interlaminares puede quedar sin asociarse a los ligandos macrocíclicos intercalados.

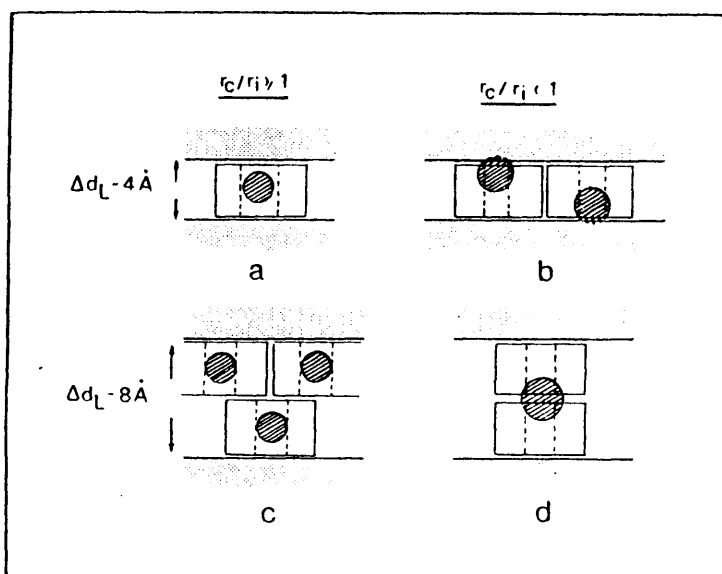


Fig. 13.- Posible disposición de compuestos macrocíclicos asociados a cationes de cambio en el espacio interlaminar de filosilicatos 2:1, según la relación existente entre el radio de la cavidad intramolecular (r_c) y el radio catiónico (r_i), supuesta una orientación del ligando paralela a las láminas del silicato.

A partir de los datos de difracción de Rayos X (Δd_L) así como del efecto dicroico observado en ciertas bandas del espectro IR (IV.2.2), se deduce que los ligandos monocíclicos (éteres corona y criptando C(22)) se disponen en la mayoría de los casos con el plano medio de la molécula paralelo a las láminas del silicato. Lógicamente, en el caso de los criptandos bicíclicos (C(222) y C(221)) no tiene lugar esta disposición debido a la estructura esférica que es característica de este tipo de compuestos.

En la Fig. 13 se esquematizan distintas posibilidades de disposición de ligandos monocíclicos en el espacio interlaminar, orientados paralelamente a las láminas; en este esquema, se refleja la influencia que la relación r_c/r_i determine en la disposición de los ligandos.

- Casos en que $r_c/r_i \geq 1$:

Cuando se cumple esta relación, pueden tener lugar dos situaciones: formación de monocapas ($\Delta d \sim 4 \text{ \AA}$) o de bicapas ($\Delta d \sim 8 \text{ \AA}$). Así, por ejemplo, en el complejo Montmorillonita- $\text{Na}^+/\text{15C5}$, al ser el radio iónico del ión Na^+ (0.95 \AA) menor que el radio de la cavidad del 15C5 ($\sim 1 \text{ \AA}$), el catión puede incluirse en la cavidad de dicho ligando (Fig. 13.a) y da lugar a una disposición en monocapa; la relación x_m/x_c deducida del análisis químico (Tabla III.3) corresponde a una coordinación 1:1.

Esta disposición estructural viene confirmada por el análisis de Fourier monodimensional (III.2.2.) por el que se deduce que el ión Na^+ está a una cota próxima (0.75 \AA) al plano medio del espacio interlaminar.

Se presenta una situación similar en los complejos montmorillonita- Sr^{2+} y $-\text{Ba}^{2+}/18\text{C6}$ (Tabla III.4), y en distintos complejos formados por intercalación del ligando C(22) (Tabla III.6).

En el caso de la intercalación de 12C4 en monocristales de vermiculita- Li^+ , si se tiene en cuenta que el radio iónico del Li^+ (0.60 \AA) es próximo al radio de la cavidad del ligando (0.70 \AA), podría producirse una situación semejante a la anteriormente comentada. Sin embargo, debido a la elevada densidad de carga de este filosilicato (1.37), existen impedimentos estéricos para la disposición en monocapa. El valor $\Delta d_L = 8 \text{ \AA}$ señala la disposición de los ligandos en bicapa (Fig. 13.c)

- Casos en que $r_c/r_i < 1$:

Cuando existe esta relación, el radio iónico del catión, mayor que el de la cavidad del macrociclo, no permite su inclusión en la misma; esta situación conduce en general en los complejos obtenidos en medio homogéneo, a compuestos de coordinación 2:1 (POONIA, 1979).

En el espacio interlaminar, estas circunstancias conducen a dos situaciones posibles:

- formación de bicapas tipo "sandwich" (complejo: ligando/catión/ligando) (Fig. 13.d).

- formación de monocapas del ligando, con el catión parcialmente incluido en el hueco seudohexagonal del silicato (complejos ligando/catión/lámina) (Fig. 13.b)

En el primer caso, los ejemplos más representativos corresponden a los complejos obtenidos por intercalación de 12C4 ($r_c \sim 0.70 \text{ \AA}$) en muestras homoiónicas de esmectitas saturadas por Na^+ ($r_i = 0.95 \text{ \AA}$), y del 15C5 ($r_c \sim 1 \text{ \AA}$) en muestras saturadas por Sr^{2+} (1.13 \AA) y Ba^{2+} (1.35 \AA); en estos casos se forman bicapas tipo "sandwich" según se representa en el esquema "d" de la Fig. 13.

En el caso de los complejos interlaminares de los ligandos monocíclicos 12C4 y 15C5 con muestras saturadas por los iones K^+ ($r_i = 1.35 \text{ \AA}$) y NH_4^+ ($r_i = 1.36 \text{ \AA}$), los datos obtenidos (Tablas III.2 y III.3) indican que las moléculas se disponen en monocapa en coordinación 1:1 con dichos cationes. El radio de estos iones es adecuado para su inclusión en el hueco seudohexagonal de las láminas, como habitualmente sucede en muestras homoiónicas de esmectitas y de vermiculitas saturadas por este tipo de cationes; en este caso, un modelo estructural como el representado en la Fig. 23.c, puede explicarse si se tiene en cuenta la competencia entre la cavidad del ligando y el hueco seudohexagonal del silicato para alojar a los iones K^+ y NH_4^+ . De esta forma, se puede considerar la formación de complejos "ligando/catión/lámina", en los que el catión se coordina a los átomos de

oxígeno de las cavidades definidas por el macrociclo y el hueco hexagonal.

De acuerdo con esta interpretación, el ión Ba^{2+} ($r_i = 1.35 \text{ \AA}$), de tamaño similar al de los cationes NH_4^+ y K^+ , debería presentar un comportamiento análogo; sin embargo, como anteriormente se ha discutido, en este caso se forman bicapas tipo "sandwich". Este hecho no encuentra una explicación inmediata según los criterios precedentemente expuestos, aunque la diferencia de comportamiento pudiera radicar en el carácter divalente del catión Ba^{2+} .

Aparte de los modelos estructurales representados en la Fig. 13, que suponen una disposición de los ligandos monocíclicos paralela a las láminas del silicato, existen otras situaciones, menos frecuentes:

a) La molécula del ligando se distorsiona adaptándose al catión como sucede en el caso de los complejos esmectitas- Na^+ /18C6 (Fig. 11), en el que el radio de la cavidad del macrociclo ($\sim 1.4 \text{ \AA}$) supera sensiblemente al radio iónico del catión (0.95 \AA). En este caso, la deformación molecular procura un número de coordinación en torno al ión Na^+ más favorable para este tipo de complejos.

b) La molécula del ligando se dispone adoptando una inclinación de su plano medio con respecto a las láminas. Este es el caso de los complejos formados por intercalación del 12C4 en muestras homoiónicas de montmorillonita- Sr^{2+} y Ba^{2+} (Tabla III.2); una disposición paralela de los

ligandos, incluso en coordinación 2:1, procuraría un entorno de átomos de oxígeno, alrededor del catión, inferior al que resulta admitiendo una inclinación de dichos ligandos, lo que permite la coordinación suplementaria de los cationes a los oxígenos de las láminas. En el caso de muestras saturadas por Na^+ , el ligando adopta una disposición paralela ya que su radio iónico es próximo al definido por la cavidad del macrociclo, a diferencia de los iones Sr^{2+} y Ba^{2+} anteriormente comentados.

100

IV. CARACTERIZACION DE LOS COMPLEJOS
"FILOSILICATO/LIGANDO MACROCICLO"
MEDIANTE TECNICAS ESPECTROSCOPICAS

IV. CARACTERIZACION DE LOS COMPLEJOS "FILOSILICATO/LIGANDO MACROCICLICO" MEDIANTE TECNICAS ESPECTROSCOPICAS

IV.1. ASPECTOS GENERALES

El estudio de las distintas bandas del espectro IR de especies orgánicas, cuando están adsorbidas sobre un sustrato mineral, así como las perturbaciones producidas en las bandas características del propio sustrato, proporciona información sobre la naturaleza de las interacciones que se establecen entre ambos materiales -orgánico e inorgánico- pudiendo obtenerse conclusiones acerca del mecanismo de enlace (FARMER, 1971; MORTLAND, 1970) o incluso sobre la orientación de estas moléculas (SERRATOSA, 1965). La espectroscopía UV constituye una técnica de utilización más restringida en el estudio de complejos organominerales debido fundamentalmente a los fenómenos de dispersión de luz (muestras en polvo), que dá lugar a espectros mal definidos. Sin embargo, en casos particulares, como es la adsorción de sustancias con grupos cromóforos, la técnica permite seguir con claridad las perturbaciones ocasionadas en las bandas características del compues-

to intercalado, ya que en esta zona del espectro no interfieren las bandas correspondientes al agua del silicato.

IV.2. ESPECTROS IR

Cuando una determinada muestra homoiónica de montmorillonita, se pone en contacto con una solución metanólica de uno de los ligandos macrocíclicos objeto del presente estudio, una vez alcanzado el equilibrio y eliminado el exceso del disolvente, los cambios más importantes observados en los correspondientes espectros IR son:

a) Una fuerte disminución de intensidad-anulándose en ocasiones- de las bandas de tensión ν_{OH} y de deformación δ_{HOH} de las moléculas de agua adsorbida en el silicato; este proceso de desplazamiento del H_2O es prácticamente irreversible, incluso cuando las muestras se someten a una humedad relativa del 100% durante tiempo prolongado.

b) Simultáneamente se observa la aparición de las bandas características de las vibraciones correspondientes a las moléculas del ligando macrocíclico intercalado, que presentan modificaciones en cuanto a la posición e intensidad con respecto a los del compuesto puro o en solución.

El proceso de reemplazamiento del agua de la esfera de hidratación de los cationes interlaminares por los ligandos macrocíclicos en la formación de los complejos (II.1.2), se ilustra claramente en la Fig. 14 en la que se representa el espectro IR diferencia entre el de una hectorita- Na^+ trata-

da por el ligando C(2.2), y el de dicho filosilicato en su estado natural de hidratación; la zona superior (a) corresponde al material orgánico adsorbido y la inferior (b), al material desplazado, es decir, al agua que originalmente se encontraba asociada a los cationes interlaminares.

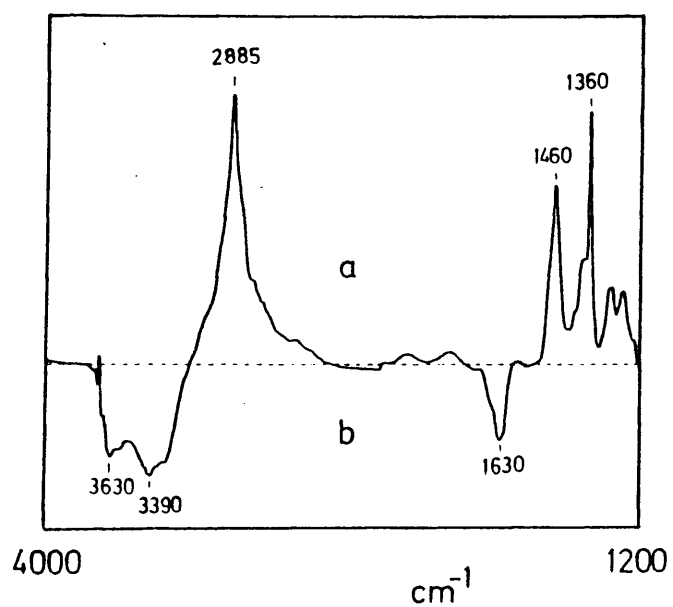


Fig. 14.- Espectro IR diferencia: (hect.-Na⁺/C(22) - hect.Na⁺)

a: material orgánico adsorbido.
b: material desplazado.
(---): línea de base del silicato.

Las frecuencias características de los espectros IR (región de $4000 - 1200 \text{ cm}^{-1}$) de algunos complejos obtenidos por tratamiento de una montmorillonita homoiónica con distintos compuestos macrocíclicos, se comparan con los correspondientes a dichos compuestos libres (Tablas IV.1 y IV.2). La asignación de las bandas se ha hecho en base a las referencias que existen en la bibliografía sobre distintos compuestos cíclicos como dioxano, trioxano y varios cicloalcanos (MALHERBE y BERNSTEIN, 1952; PICKET y STRAUSS, 1970; AVRAM y MATTEESCU, 1970).

Las modificaciones, tanto de frecuencia como de intensidad, observadas en las bandas del espectro asignadas a vibraciones de tensión ν_{CH} y de deformación $\delta(\text{CH}_2)$ de los grupos metileno, pueden atribuirse a dos causas fundamentales:

- interacción del compuesto intercalado con la superficie del silicato.
- perturbación del ligando por el catión interlaminar.

Para tratar de evaluar la posible contribución de la interacción con la superficie interlaminar, hemos seguido por espectroscopía IR la adsorción interlaminar de dioxano en muestras homoiónicas (Na^+ y Ba^{2+}) de una esmectita. El dioxano, que como es sabido es el éter cíclico, de fórmula $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$, de menor tamaño posible ($n=2$), no posee las propiedades acomplejantes características de los ciclos superiores ($n > 3$: éteres corona).

TABLA IV.1.1.

Frecuencias características (cm^{-1}) de éteres corona y sus complejos de intercalación en montmorillonita- Ba^{2+} en la región del espectro IR de 4000 a 1200 cm^{-1} .

12 corona 4		15 corona 5		18 corona 6		Asignación
Líquido (*) puro	Complejo (**) 12C4/Mont-Ba	Líquido (*) puro	Complejo (**) 15C5/Mont-Ba	Líquido (*) puro	Complejo (**) 18C6/Mont-Ba	
3630 (s)	3630 (s)	3630 (s)		3630 (s)		ν_{OH} (silicato)
3450 (sh)						ν_{OH} (H_2O , silicato)
2960 (m)	2935 (m)	2950 (m)	2920 (m)	2950 (m)	2930 (m)	
2939 (m)	2884 (m)	2890 (s)	2890 (s)	2890 (s)	2900 (m)	ν_{CH} ($-\text{CH}_2-$)
2902 (s)		2880 (s)		2880 (s)		
2861 (s)						
1635 (w)	1635 (w)	1630 (vw)		1630 (vw)		δ_{HOH} (H_2O , silicato)
1490 (w)	1482 (w)	1474 (w)	1470 (w)	1495 (w)	1480 (m)	
1470 (m)	1470 (w)	1463 (w)	1455 (m)	1455 (m)	1455 (m)	δ_{CH_2}
1462 (m)	1455 (m)	1455 (w)			1395 (vw)	
1450 (m)	1400 (vw)	1445 (w)				
1353 (m)	1365 (s)	1355 (m)	1355 (s)	1355 (m)	1360 (s)	
1308 (m)	1350 (vw)	1305 (w)	1295 (w)	1310 (w)	1300 (m)	δ_{CH_2} (t)
1298 (m)	1300 (w)	1290 (w)		1300 (w)		
1255 (m)	1285 (m)	1250 (m)	1255 (m)	1290 (w)	1255 (m)	
	1245 (m)			1250 (w)	1265 (m)	δ_{CH_2} (w)

(*): entre ventanas ICs

(**): film (agregado orientado)

TABLA IV.2

Frecuencias características (cm^{-1}) de criptandos monocíclicos y bicíclicos y de sus complejos de intercalación en montmorillonita- Ba^{2+} (región de $4000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$)

criptando C(2.2)		criptando C(2.2.2)		Asignación
producto (*) puro	complejo (**) C(2.2)/mont-Ba	producto (***) puro	complejo C(2.22)/mont-Ba	
3630 (s)		3630 (s)		ν_{OH} (silicato)
3338 (vw)	3310 (vw)		3300 (sh)	ν_{OH} (H_2O , silicato)
2920	2980 (sh)	2940	2950 (sh)	ν_{NH}
2908	2920 (m)	2860	2920 (m)	
2840	2895 (m)	2790	2890 (s)	ν_{CH} ($-\text{CH}_2-$)
2800	2860 (m)	2720	2840 (s)	
		2660		δ_{HOH} (H_2O , silicato)
1473 (m)	1480 (w)	1485	1480 (m)	δ_{CH_2}
	1470 (w)	1460	1460 (m)	
1450	1460 (m)	1445	1445 (m)	δ_{CH_2} (t)
1365	1380 (vw)	1390	1375 (sh)	
1350	1355 (m)	1360	1355 (s)	δ_{CH_2} (w)
1335		1328		
	1295 (w)	1295	1310	
1250			1295	
1215	1260 (w)	1250	1280	
		1238	1260	
			1250	

(*) : en CCl_4
 (**) : film (agregado orientado)
 (***) : en fluorolube

La adsorción del dioxano origina solamente ligeras modificaciones en los espectros IR con respecto al del líquido puro como se observa en la Fig. 15 en que se representa la región del espectro correspondiente a las vibraciones ν_{CH} ; el efecto del catión interlaminar en estas perturbaciones debe descartarse ya que los espectros obtenidos con ambas muestras homoiónicas son prácticamente idénticas, contrariamente a lo observado al intercalar los distintos ligandos macrocíclicos (éteres corona y criptandos). Se puede por lo tanto suponer que las perturbaciones debidas a interacciones con la lámina del silicato son poco importantes y que los cambios observados en los espectros IR de los compuestos macrocíclicos intercalados provienen fundamentalmente de la interacción con el catión interlaminar.

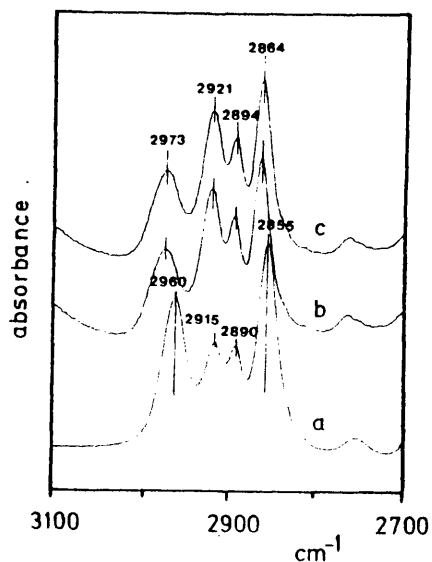


Fig. 15.-
Espectros IR de: dioxano puro (a) y dioxano adsorbido en una muestra de hectorita- Na^+ (b) ó de hectorita- Ba^{2+} (c).

IV.2.1. Influencia de la naturaleza del catión interlamina-
minar

IV.2.1.1. Cationes alcalinos y alcalinotérreos

Se han registrado los espectros IR de los complejos obtenidos por intercalación de los diferentes ligandos macrocíclicos en esmectitas saturadas por cationes alcalinos y alcalinotérreos. Del estudio comparativo de estos espectros, con los espectros de los macrociclos puros y los correspondientes a los complejos de estos ligandos en sales de metales alcalinos y alcalinotérreos obtenidos en medio homogéneo, se deduce que en el espacio interlamina de la montmorillonita tiene lugar la coordinación del macrociclo al catión de cambio. En la figura 16 se representan los espectros de absorción infrarroja, en la región de 3100 a 2700 cm^{-1} del macrociclo 15-corona-5 puro (a), de su complejo con Cl_2Ba en solución metanólica (medio homogéneo) (b) y del macrociclo adsorbido en montmorillonita- Ba^{2+} (c). Como puede observarse, la coordinación del macrociclo al catión Ba^{2+} , produce modificaciones importantes en el espectro de absorción infrarroja que son más acusadas en el caso del complejo formado en el espacio interlamina de la montmorillonita.

Para estudiar el efecto de la naturaleza del catión, se han registrado los espectros IR de los complejos del macrociclo 15-corona-5 con montmorillonitas saturadas con cationes alcalinos y alcalino-térreos en las regiones 3100-2700 cm^{-1} y 1500-1200 cm^{-1} , en donde aparecen la mayor parte de las

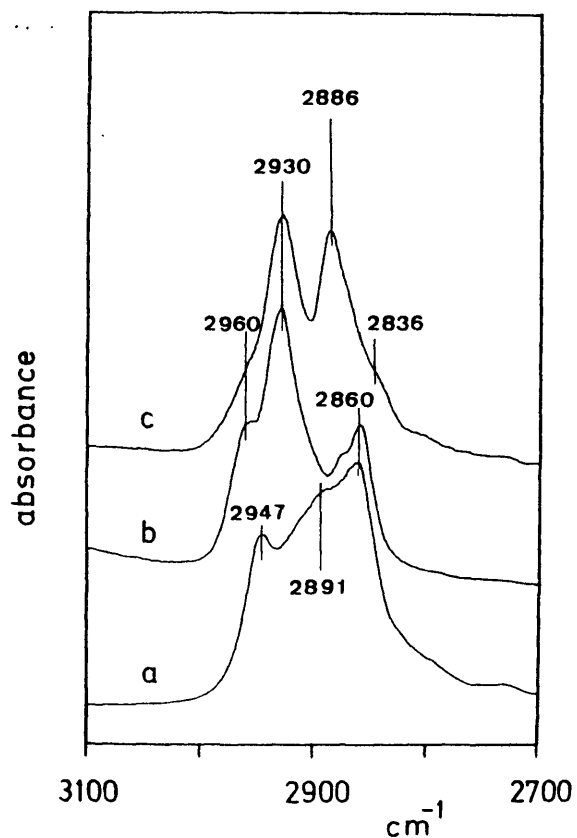


Fig. 16.- Espectro IR, región: 2700-3100 cm^{-1} :

- a.- 15 CORONA 5 (15C5) puro (entre cristales de ICs).
- b.- Complejo obtenido en medio homogéneo 15C5/ BaCl_2 (en fluorolube).
- c.- Complejo interlaminar "montmorillonita- Ba^{2+} /15C5" (film).

bandas de absorción correspondientes a las vibraciones de tensión y de deformación de los grupos CH_2 .

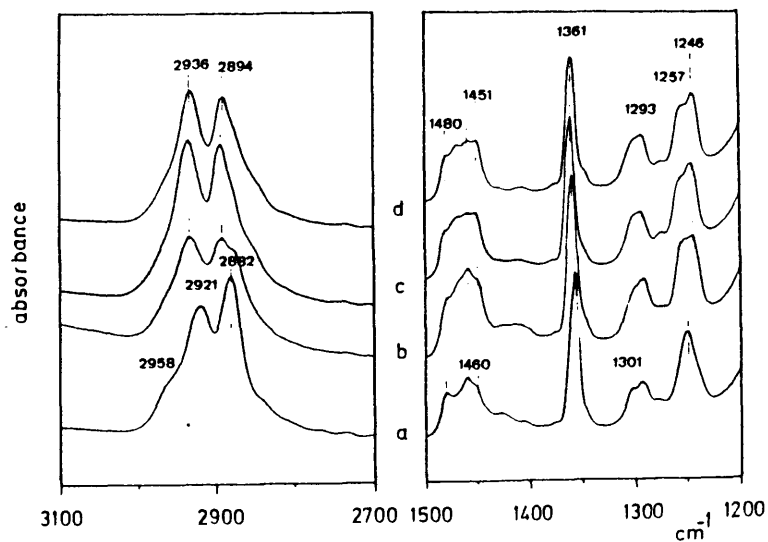


Fig. 17.- Espectros IR de los complejos de intercalación de 15-CORONA-5 en muestras homoiónicas de montmorillonita saturada por iones: Na^+ (a) ; K^+ (b) ; Sr^{2+} (c) ; Ba^{2+} (d)

Del análisis de estos espectros puede deducirse que las modificaciones producidas en estas bandas dependen fundamentalmente de la naturaleza del catión interlaminar,

que para un mismo ligando es un factor determinante de la estructura del complejo, como se ha discutido anteriormente (Capítulo III). En el ejemplo considerado, al asociarse el 15C5 al Sr^{2+} y Ba^{2+} en el espacio interlaminar, en ambos casos con una coordinación 2:1, origina espectros IR muy similares (Fig. 17, c y d). En el caso de las muestras Na^+ y K^+ (coordinaciones 1:1) se podría prever un comportamiento semejante en cuanto a las modificaciones producidas en sus espectros (Fig. 17, a y b); sin embargo, el entorno a que se encuentra sometida la molécula del ligando es distinto, si se tiene en cuenta que el catión Na^+ está prácticamente incluido en el macrociclo, mientras que el ión K^+ está encajado entre el ligando y el hueco pseudo-hexagonal de la capa tetraédrica del silicato. En este último caso se adopta una disposición ligando/catión/lámina tipo "sandwich", que se aproxima a la situación originada con los cationes alcalinotérreos (ligando/catión/ligando).

El comportamiento observado en la intercalación de los criptandos bicíclicos C(222) y C(221), en esmectitas saturadas con cationes alcalinos y alcalinotérreos, es igualmente dependiente de la naturaleza del catión. En la Fig. 18 se presentan los espectros IR en la región de 4000 a 1200 cm^{-1} , de los complejos montmorillonita- Na^+ /C(222) y montmorillonita- Ba^{2+} /C(222). Los correspondientes

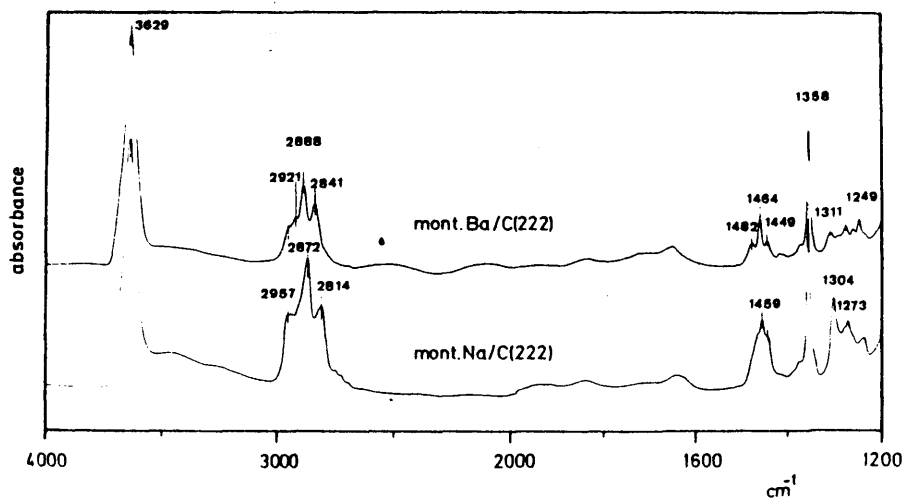


Fig. 18.- Espectros IR correspondientes a los complejos obtenidos por adsorción del criptando C(222) en muestras homoiónicas de montmorillonita- Na^+ y Ba^{2+} , respectivamente.

espectros de los complejos obtenidos con el criptando C(221) son muy similares a los anteriores, observándose, en términos comparativos, modificaciones muy parecidas

con respecto al compuesto puro, en función de la naturaleza del catión interlaminar.

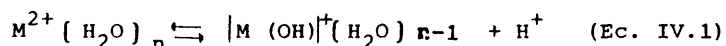
En cuanto a los complejos interlaminares obtenidos por adsorción del compuesto monocíclico C(22), además de las modificaciones de las bandas asignadas a vibraciones ν_{CH} y $\delta(\text{CH}_2)$, muy similares a las observadas en los complejos de los éteres corona, debe señalarse, el desplazamiento de la banda ν_{NH} que en el C(22) puro está centrada a 3340 cm^{-1} ; ésta banda aparece a frecuencias más bajas al intercalarse dicho compuesto C(22) en muestras homoiónicas de esmectitas saturadas por cationes alcalinos y alcalinotérreos ($\Delta\nu$: $30 - 100 \text{ cm}^{-1}$). Por otra parte, como discutiremos posteriormente, la variación de intensidad de esta banda con la dirección del haz incidente (efecto dicróico) permite obtener datos sobre la orientación de este ligando con respecto a las láminas del filosilicato (IV.2.2)

IV.2.1.2 Cationes de transición

Se ha seguido mediante espectroscopía IR la interacción de criptandos con muestras homoiónicas de esmectitas saturadas con los cationes de transición Cu^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} . Los éteres corona, como ya se ha indicado (II.1.3.) no forman complejos interlaminares con este tipo de muestras en cualquiera de las condiciones experimentales ensayadas.

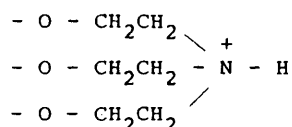
En los espectros correspondiente a los complejos del C(222) y C(221) con montmorillonitas que están saturadas

por este tipo de cationes, la modificación más significativa con respecto a los criptandos puros consiste en la aparición de una banda de intensidad débil hacia 3100 cm^{-1} . La presencia de esta banda, asignada a una vibración de tensión ν_{NH} indica la protonación del criptando que actúa como una base orgánica capaz de aceptar iones H^+ provenientes del H_2O directamente coordinada al catión que como se sabe tiene un fuerte carácter ácido (Ec. IV.1).



La capacidad de captación de iones H^+ por bases como NH_3 , (MORTLAND y col., 1963), piridina, (FARMER y MORTLAND, 1966) y aminas terciarias cíclicas, emparentadas estructuralmente con los criptandos, (MORTLAND y BERKHEISER, 1976) ha sido anteriormente observada cuando se intercalan estas bases en esmeclitas saturadas por cationes de transición.

En nuestro caso, las especies protonadas $(\text{C}(222)\text{H}_2)^{2+}$ contienen funciones del tipo:



lo que permite explicar la aparición de las bandas hacia 3100 cm^{-1} . Con objeto de comprobar esta interpretación, hemos comparado (Fig. 19) los espectros (región de 3200 a 2600 cm^{-1}) correspondientes a los complejos obtenidos por intercalación del macrociclo $\text{C}(222)$, en muestras de montmorillonita satu-

radas por Na^+ (a) y Ni^{2+} (b), con el espectro IR de una muestra de montmorillonita- Na^+ tratada con el compuesto macrocíclico $[\text{C}(222)2\text{H}^+] 2\text{Cl}^-$ obtenido por reacción cuantitativa del criptando con HCl; en este último caso, el criptando diprotonado actúa como catión de cambio desplazando 2 iones Na^+ por cada especie intercalada. La banda a 3130 cm^{-1} asignada a ν_{NH} aparece tanto en el espectro del criptando protonado (c) como en los complejos montmorillonita- $\text{Ni}^{2+}/\text{C}(222)$, mientras que en la muestra saturada por Na^+ , no aparece esta banda. Se observa también una marcada analogía en-

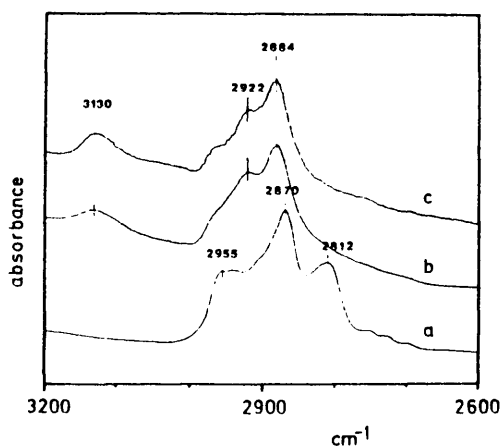


Fig. 19.- Espectros IR, región de $3200 \text{ a } 2600 \text{ cm}^{-1}$:
a.- Complejo montmorillonita- $\text{Na}^+/\text{C}(222)$.
b.- Complejo montmorillonita- $\text{Ni}^{2+}/\text{C}(222)$.
c.- Complejo montmorillonita/ $\text{C}(222).2\text{H}^+$.

tre las bandas ν_{CH} de los grupos CH_2 en los espectros (b) y (c), a diferencia del espectro de la muestra montmorillonita- Na^+ /C(222) (espectro a).

Como indican los resultados de FRX obtenidos en la muestra- Ni^{2+} , antes y después del proceso de adsorción del ligando macrocíclico (Tabla IV.3), el proceso de intercalación del criptando C(222) no conlleva el paso de cationes interlaminares (Ni^{2+}) del complejo a la solución. Sin embargo, como ocurre en el caso de otros compuestos macrocíclicos del tipo de las metaloporfirinas (ABDO y col., 1980) la protonación del ligando puede suponer la demetalación del complejo, permaneciendo en todo caso los iones Ni^{2+} en el espacio interlaminar.

TABLA IV.3

Contenido en Ni^{2+} determinado por FRX en una muestra homoiónica de montmorillonita (mont.- Ni^{2+}) y del producto obtenido por tratamiento de la misma muestra con una disolución metanólica 10^{-2}M de C(222) durante 7 días.

<u>Muestra</u>	<u>Contenido en Ni^{2+} (impulsos/100 seg.)</u>
mont.- Ni^{2+}	1,987.630
mont.- Ni^{2+} /C(222)	1,936.497

En lo que concierne al compuesto nitrogenado macrocíclico C(22), que como se recuerda es una diamina cíclica, este es susceptible de aceptar igualmente 2 iones H^+ por molécula. La intercalación de este compuesto en montmorillonitas saturadas por cationes Ni^{2+} y Cu^{2+} , origina el des-

plazamiento hasta 3220 cm^{-1} de la banda que aparece a 3340 cm^{-1} en el C(22) puro (en CCl_4); esta banda, como ya hemos indicado (IV .2.1.1) puede asignarse a vibraciones ν_{NH} de los grupos -NH- del compuesto macrocíclico. El desplazamiento observado en este caso puede ser atribuido fundamentalmente a dos causas:

- a) Formación de especies NH_2^+ , por captura de iones H^+ .
- b) Perturbación por formación de enlaces de hidrógeno ya sea por asociación intermolecular o con el H_2O interlaminar.

IV.2.1.3. Cationes amonio y propilamonio

Por las características peculiares de estos cationes como iones de cambio en esmectitas, presentamos separadamente los resultados obtenidos mediante aplicación de la espectroscopía IR de los materiales resultantes de la interacción con éteres corona y con criptandos.

a) Eteres corona:

- ión amonio:

Cuando se intercalan éteres corona en esmectitas saturadas por iones NH_4^+ , se obtienen complejos cuyas características obtenidas a partir de los datos de difracción de rayos X y del análisis químico se presentan en la Tabla IV.4; el porcentaje estimado de iones NH_4^+ que permanecen

en el espacio interlamilar sin asociarse a los ligandos macrocíclicos por impedimentos estéricos, se recoge asimismo en dicha Tabla.

TABLA IV.4

Complejos de intercalación de éteres corona en montmorillonita-NH₄⁺: valores de incremento del espaciado basal (Δd_L), de la cantidad máxima de ligando adsorbido (x_m), y estimación del porcentaje de iones NH₄⁺ que no se asocian a los éteres corona por impedimento estérico.

Ligando macrocíclico intercalado	Δd_L (Å)	x_m (mmoles/100 g)	NH ₄ ⁺ no asociados
12-CORONA-4 (12C4)	4.6	87	5%
15-CORONA-5 (15C5)	4.6	64	30%
18-CORONA-6 (18C6)	4.3	70	25%

Las moléculas tetraédricas XY₄, como el ión NH₄⁺ aislado, pertenecientes al grupo de simetría T_d presentan 4 modos normales de vibración de los cuales únicamente ν_3 y ν_4 son activos en IR, cuyas frecuencias fundamentales son 3145 y 1400 cm⁻¹ respectivamente (Tabla IV.5). Las características espectroscópicas del catión NH₄⁺ son muy sensibles al entorno cristalino en el cual se encuentra (OXTON y col., 1975 a, 1975 b). Cuando la simetría T_d se pierde

debido a una distorsión de la molécula según una dirección, las moléculas XY_4 pasan a una simetría más baja (C_{3v}) haciéndose visibles en el espectro las bandas correspondientes a los modos de vibración ν_1 (3040 cm^{-1}) y ν_2 (1680 cm^{-1}), aunque esta última es de muy débil intensidad (HERZBERG, 1945, pag. 238 ; NAKAMOTO, 1963, pág. 103). Si la distorsión del ión NH_4^+ es más importante (según dos direcciones) se llega a una simetría todavía más baja (C_{2v}) apareciendo consecuentemente un mayor número de bandas en el espectro IR (Tabla IV.5).

TABLA IV.5

Especies activas en infrarrojo (I) y/o Raman (R) correspondientes a los modos de vibración de moléculas XY_4 con distinta simetría (NAKAMOTO, 1963).

Grupo puntual	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
T_d	$A_1(R)$	$E(R)$	$F_2(I,R)$	$F_2(I,R)$
C_{3v}	$A_1(I,R)$	$E(I,R)$	$A_1(I,R)+E(I,R)$	$A_1(I,R)+E(I,R)$
C_{2v}	$A_1(I,R)$	$A_1(I,R)$ $+A_2(R)$	$A_1(I,R)+B_1(I,R)$ $+B_2(I,R)$	$A_1(I,R)+B_1(I,R)$ $+B_2(I,R)$

Las muestras homoiónicas de montmorillonita-NH₄⁺ presentan en el espectro IR (región de 4000 á 1200 cm⁻¹) dos bandas intensas características del ión NH₄⁺, centradas a 3280 cm⁻¹ y 1430 cm⁻¹ que se atribuyen a vibraciones ν_{NH} y $\delta_{\text{NH}_4^+}$ del NH₄⁺ respectivamente (figura 20, espectro a). La banda ν_1 se detecta cuando existen sustituciones isomórficas (Si⁴⁺ por M³⁺) en la capa tetraédrica capaces de distorsionar estructuralmente al catión NH₄⁺ (CHOURABI y FRIPIAT, 1981). En las muestras amónicas utilizadas en este trabajo como material de partida (montmorillonita de Wyoming) se observa esta banda a 3060-3080 cm⁻¹ aunque presenta una intensidad muy débil con respecto a la banda ν_3 a 3280 cm⁻¹.

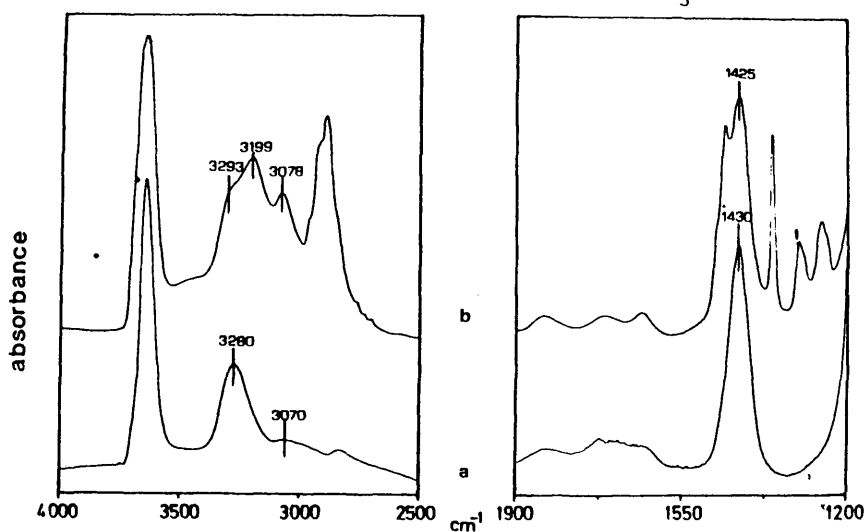


Fig. 20.- Espectros IR de montmorillonita-NH₄⁺ (a) y del complejo montmorillonita-NH₄⁺/18C6 (b).

Descomponiendo la banda compleja ν_{NH} en la zona de 3500 á 3100 cm^{-1} mediante ordenador, utilizando el programa de PITHA y JONES (1968) adaptado por SANZ é IGLESIAS (comunicación personal), puede obtenerse una información detallada sobre la perturbación producida en el ión NH_4^+ por efecto del entorno a que se encuentra sometido. Aplicado el programa de cálculo a la envolvente experimental correspondiente al espectro de la muestra de partida (montmorillonita- NH_4^+), se llega a un buen ajuste para una descomposición en tres bandas (figura 22A) con las siguientes características:

DESCOMPOSICION DE LA BANDA ν_{NH} DE LA MONTMORILLONITA- NH_4^+ DE PARTIDA

Bandas componentes	INTENSIDAD (u.a.)	ANCHURA (cm^{-1})	POSICION (cm^{-1})	AREA RELATIVA (%)
I } ν_3	0.80	58	3280	81
II }	0.16	50	3191	14
III ν_1	0.08	43	3080	6

BONDAD DE AJUSTE: $r = 0.020$

La banda a 3280 cm^{-1} (I) puede asignarse a ν_3 de iones NH_4^+ (simetría T_d). Las otras dos componentes a 3080 (III) y a 3191 (II) cm^{-1} , pueden estar asociadas a la simetría C_{3v} ; la primera de estas correspondería al modo ν_1 y la segunda al desdoblamiento de ν_3 que en la simetría T_d es triplemente degenerada (TABLA IV.5)

La intercalación de éteres corona, como por ejemplo 18C6, en muestras homoiónicas de montmorillonita- NH_4^+ produce importantes perturbaciones de las bandas ν_{NH} del ión NH_4^+ (Fig. 20; espectro b). En general, la intercalación de distintos éteres corona en montmorillonita- NH_4^+ , origina un aumento de intensidad de la banda ν_1 , así como el desdoblamiento de la banda ν_3 en distintas componentes. Las modificaciones observadas dependen claramente del tamaño del macrociclo intercalado, como se ilustra en la figura 21 donde se muestran los espectros IR (región $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) de una montmorillonita- NH_4^+ (a) y de los complejos de intercalación que forma con los ligandos 12C4 (b), 15C5 (c) y 18C6 (d). Estas perturbaciones pueden ser explicadas en base a cambios de simetría de las especies NH_4^+ así como por la formación de enlaces de hidrógeno que afectan fundamentalmente a la posición de las bandas.

Si consideramos la intercalación del éter corona 18C6 en montmorillonita- NH_4^+ , el entorno impuesto al catión NH_4^+ por los 6 átomos de oxígeno del ligando macrocíclico puede ser en cierto aspecto comparable al establecido por el hue

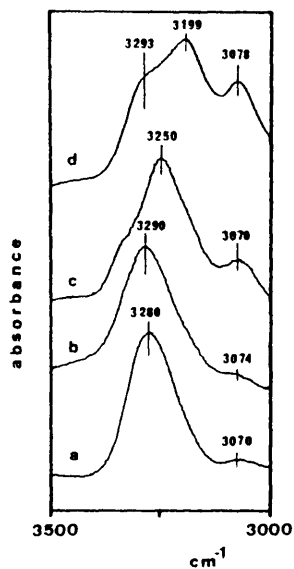


Fig. 21.- Modificación de las bandas asignadas a vibraciones de tensión ν_{N-H} , por intercalación de éteres corona en montmorillonita-NH₄⁺.

- a: montmorillonita-NH₄⁺
- b: complejo montm. NH₄⁺/12C4
- c: complejo montm. NH₄⁺/15C5
- d: complejo montm. NH₄⁺/18C6

co pseudo-hexagonal definido por los tetraedros (SiO₄) de las láminas del silicato. En efecto en los complejos NH₄⁺/18C6 obtenidos en medio homogéneo, la cavidad del ligando presenta una simetría (NAGANO y col. 1978) del mismo tipo que la del hueco pseudo-hexagonal del filosilicato.

Analizando los espectros IR (ν_{NH}) del complejo montmorillonita- NH_4^+ /18C6, (Fig. 22,B) puede admitirse que el catión NH_4^+ en un entorno de este tipo modifique su simetría ($T_d \rightarrow C_{3v}$), rompiéndose la degeneración de la ν_3 , originando dos bandas (ν_{3a} y ν_{3b}) de las cuales únicamente la banda ν_{3a} (3199 cm^{-1}) puede ser claramente asignada; la banda correspondiente al modo ν_{3b} no se detecta ya que la frecuencia a que debería aparecer es muy próxima a la correspondiente a $\nu_3(T_d)$, de acuerdo con otros estudios efectuados en distintos sistemas cristalinos (OXTON y col. 1975 a). Según esta interpretación, puede admitirse que la banda a 3293 cm^{-1} posee una contribución tanto de especies $\nu_{3b}(C_{3v})$, como de especies $\nu_3(T_d)$ correspondientes a iones NH_4^+ que permanecen en el espacio interlaminar sin asociarse al ligando por requisitos de impedimento estérico (Tabla III.1).

Por otro lado se observa un aumento simultáneo de la banda hacia 3080 cm^{-1} asignada a especies $\nu_1(C_{3v})$ que se hace activa en IR de acuerdo con el cambio de simetría $T_d \rightarrow C_{3v}$ (Fig. 22 B).

La proporción de iones NH_4^+ en simetría C_{3v} aumenta directamente con la cantidad de 18C6 intercalado, de acuerdo con la evolución lineal que experimenta la intensidad de la banda ν_1 a medida que crece el número de moléculas de ligando intercalado (Fig. 23). Los datos sobre la evolución

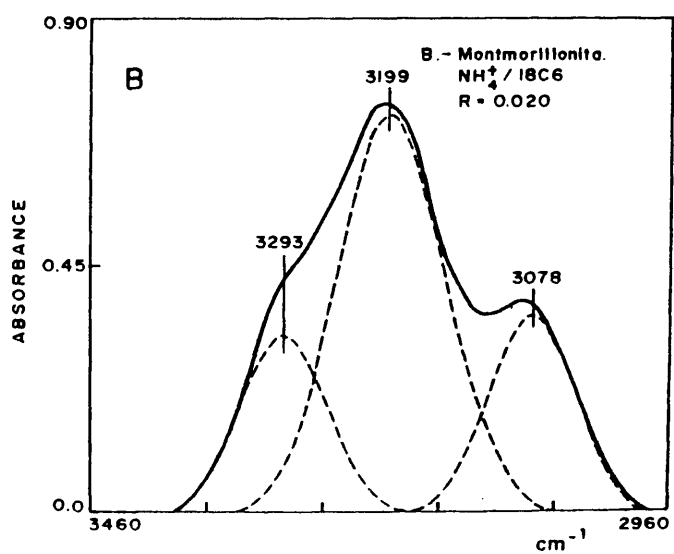
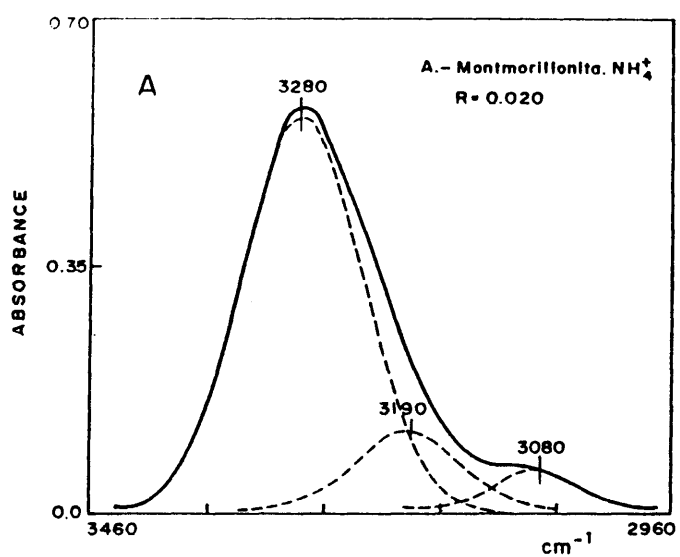


Fig. 22.-Descomposición de la banda compleja ν_{NH} en los espectros IR correspondientes a muestras de montmorillonita- NH_4^+ (A) y del complejo montmorillonita- $\text{NH}_4^+ / 18\text{C}6$ (B).

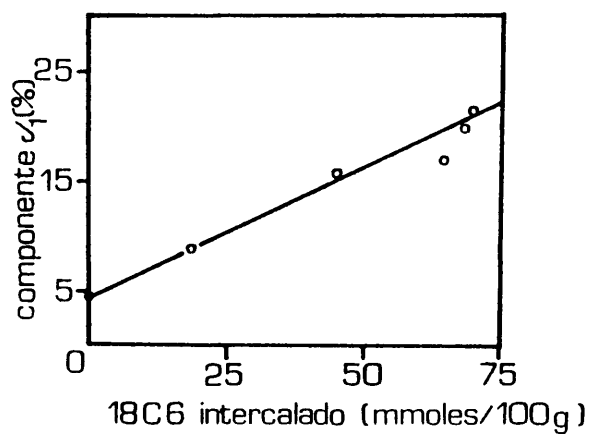


Fig. 23.- Evolución de intensidad de la componente ν_1 de la banda de tensión ν_{N-H} , en una muestra de montmorillonita- NH_4^+ en función de la cantidad de 18C6 intercalado.

de la intensidad y posición de las bandas componentes en la región ν_{NH} de las distintas fases del proceso de intercalación del 18C6, (Tabla IV.6) se han obtenido mediante descomposición de bandas de los correspondientes espectros IR (Fig. 24). De esta manera, se puede estimar cuantitativamente

TABLA IV.6

Descomposición de la banda ν_{NH} de los espectros IR de muestras de montmorillonita-NH₄⁺/18C6 con distinto contenido en ligando intercalado.

Muestra	18C6 intercalado (mmoles/100 g.)	Espectro	Bandas componentes	Posición (cm ⁻¹)	Intensidad (u.a)	Anchura (cm ⁻¹)	Area relativa (%)	Bondad de ajuste (R)
1	19	a	I	3285	0.647	54.5	63	0.018
			II	3192	0.291	56.5	29	
			III	3071	0.120	36.1	8	
2	45	b	I	3284	0.485	50.7	45	0.016
			II	3191	0.405	52.5	39	
			III	3073	0.211	39.9	16	
3	65	c	I	3288	0.421	45.7	34	0.017
			II	3195	0.504	54.1	48	
			III	3071	0.266	39.2	18	
4	69	d	I	3291	0.371	45.0	28	0.019
			II	3196	0.543	57.3	52	
			III	3070	0.294	41.8	20	
5	70	e	I	3293	0.325	43.6	21	0.020
			II	3199	0.717	54.2	56	
			III	3078	0.357	44.7	23	

121

Asignación: I : $\nu_3(T_d) + \nu_{3b}(C_{3v})$

II : $\nu_{3a}(C_{3v})$

III : $\nu_1(C_{3v})$

el grado de transformación de la simetría T_d a C_{3v} de los iones NH_4^+ interlaminares en función de la cantidad del compuesto 18C6 intercalado.

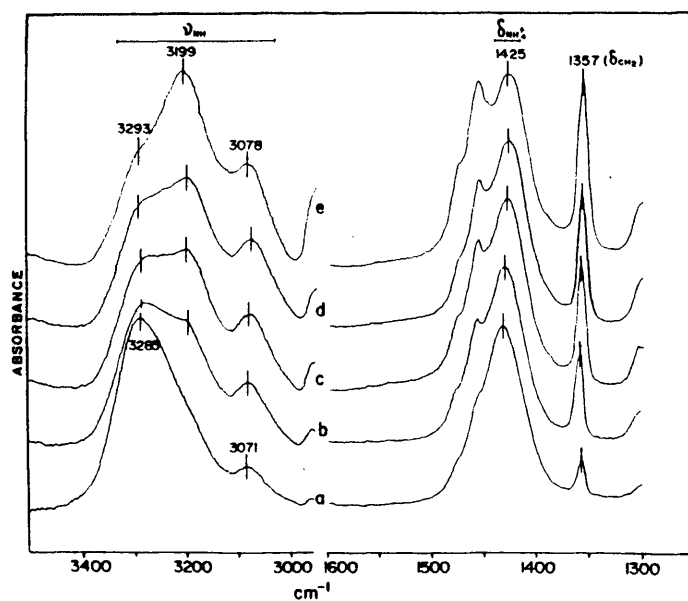


Fig. 24.- Espectros IR correspondientes a una muestra de montmorillonita- NH_4^+ tratada con cantidades crecientes (a \rightarrow e) del ligando macrocíclico 18C6 (cantidades intercaladas: ver Tabla IV.6).

Cuando se intercalan otros éteres corona de diferente tamaño, tales como el 15C5 y 12C4, la perturbación ob-

servada en los espectros IR difiere fuertemente de la que tiene lugar cuando se sitúa el ión NH_4^+ en un entorno hexagonal como en los ejemplos anteriormente considerados. La banda ν_1 es en estos casos menos intensa que la observada cuando se intercala el 18C6; debe tenerse en cuenta el hecho de que los diámetros de las cavidades de estos dos compuestos macrocíclicos (1,4 Å y 2,0 Å) son menores que el diámetro iónico del NH_4^+ (2,86 Å) lo que impide su inclusión en dichas cavidades, con la consiguiente disminución del grado de perturbación observado en el espectro IR.

En el caso del 18C6, en el que el diámetro medio de la cavidad (2.8 Å) es próximo al diámetro iónico del ión amonio, es posible una cierta inclusión de este catión en la cavidad del macrociclo, de acuerdo con el valor del espaciado basal del complejo, menor (0.3 Å) que el observado para los correspondientes complejos obtenidos por intercalación del 12C4 y 15C5 (tabla IV.4). En estos dos últimos casos, se obtiene un mejor ajuste en la descomposición del espectro admitiendo una cuarta banda componente hacia 3345 cm^{-1} (Fig. 25). La existencia de un número mayor de componentes puede ser debida a:

- heterogeneidad en el grado de perturbación, por enlace de hidrógeno, de los iones NH_4^+ libres que conservan la simetría T_d y que podría originar las componentes que aparecen hacia 3345 cm^{-1} y 3285 cm^{-1} .

- cambio de la simetría de los iones NH_4^+ asociados al ligando macrocíclico, a estados de simetría mas baja que

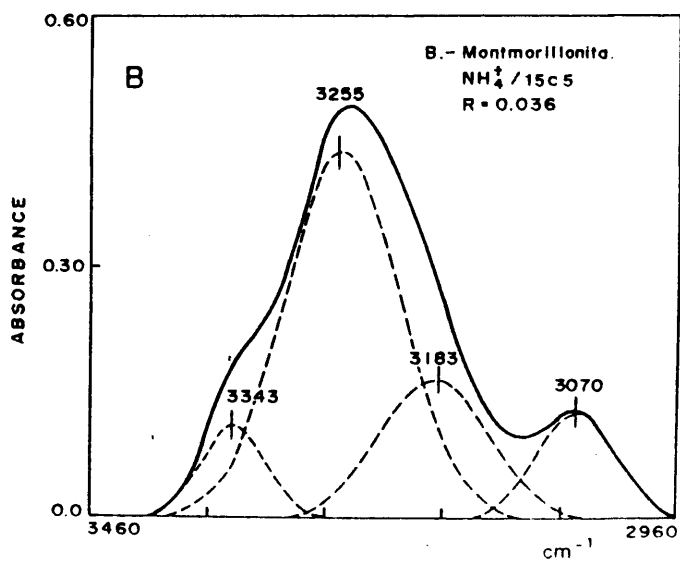
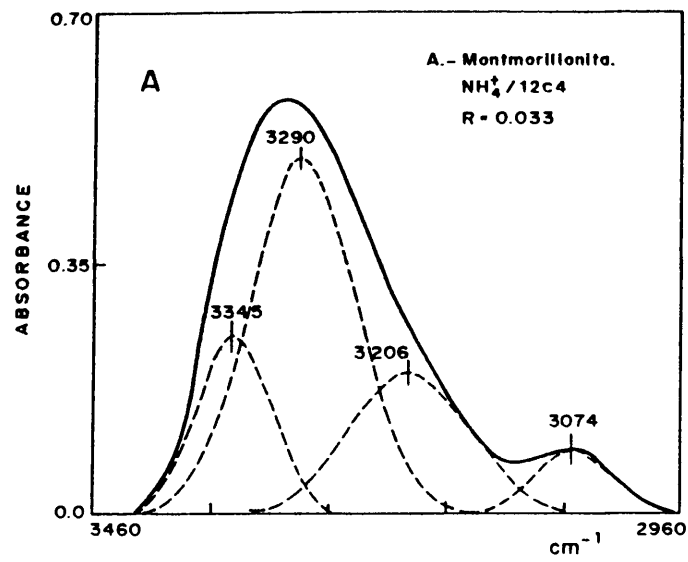


Fig. 25.- Descomposición de la banda compleja ν_{NH} en los espectros IR de los complejos de intercalación en montmorillonita- NH_4^+ de los éteres corona 12C4 (A) y 15C5 (B).

la C_{3v} , como es la C_{2v} (tabla IV.5).

Admitiendo esta última hipótesis, pueden diferenciarse dos situaciones distintas que dependen de la estructura del complejo interlaminar LIGANDO/ NH_4^+ :

- en el caso del complejo montmorillonita- NH_4^+ /18C6, el tamaño de la cavidad del macrociclo permite la inclusión parcial del ión amonio (aumento de la perturbación), y el número y distribución de los átomos de oxígeno del anillo favorece el cambio de simetría $T_d \rightarrow C_{3v}$. En efecto, puede admitirse que el ión NH_4^+ se asocia a tres de los seis átomos de oxígeno del macrociclo, por enlaces de hidrógeno energéticamente equivalentes (Fig. 26) de acuerdo con los datos bibliográficos del complejo $NH_4^+Br^-/18C6$ (NAGANO y col. 1978)

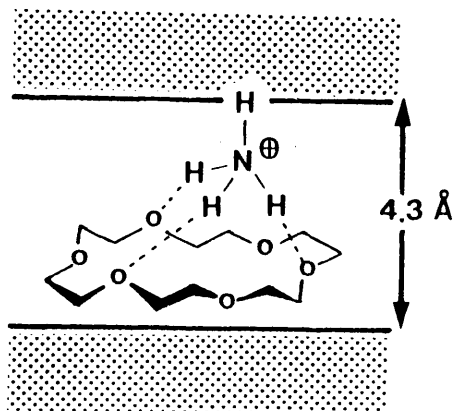


Fig. 26.- Esquema de la configuración más probable del complejo $NH_4^+/18C6$ en el espacio interlaminar de montmorillonita.

- en los otros dos casos (complejos obtenidos con 12C4 y 15C5), puede suponerse que se desfavorece la equivalencia entre los tres enlaces NH...O, debido al número y distribución de los átomos de oxígeno que componen el anillo macrocíclico, disminuyendo consecuentemente el grado de simetría del ión amonio.

- ión propilamonio:

La situación es muy diferente cuando se estudia el proceso de interacción de éteres corona con montmorillonita saturada por iones PrNH_3^+ ya que, de acuerdo con los datos de difracción de rayos X, en este caso se obtienen materiales interestratificados; las cantidades de ligando macrocíclico adsorbido son mucho menores que las obtenidas cuando se trata del proceso de intercalación en muestras saturadas por otros iones monovalentes (Na^+ , NH_4^+ , etc...).

Las bandas de los espectros IR correspondientes, pueden asignarse fácilmente a las dos especies intercaladas (PrNH_3^+ y éter corona). En este caso no se aprecian cambios significativos en las bandas atribuidas a vibraciones ν_{NH} de los grupos $-\text{NH}_3^+$, a diferencia de las importantes perturbaciones que se producen en este tipo de bandas en los complejos de intercalación de éteres corona en montmorillonita $-\text{NH}_4^+$. Este hecho está de acuerdo con la escasa tendencia a la formación de complejos estables montmorillonita- PrNH_3^+ /éter corona (débil asociación entre el ligando y el PrNH_3^+ en el espacio interlamilar) debido probablemente a restric-

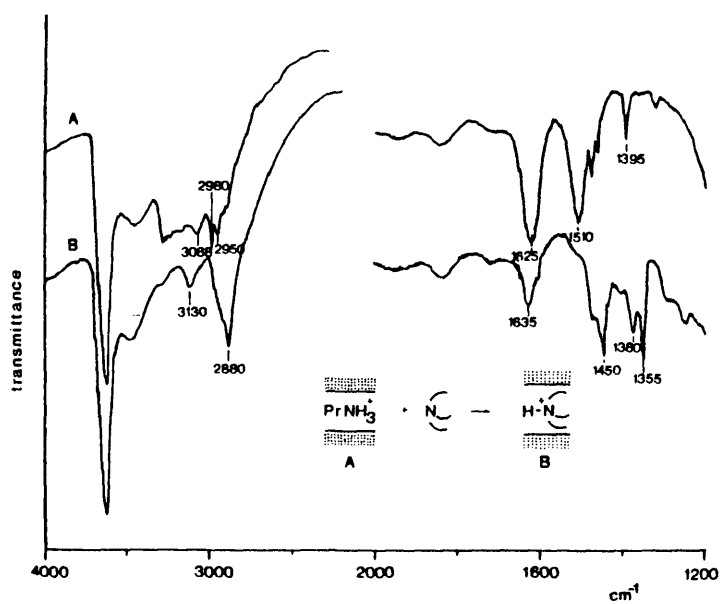


Fig. 27.- Espectros IR correspondientes a una muestra de montmorillonita-PrNH₃⁺ (A) y del complejo de intercalación que forma por tratamiento con el criptando C(222) (B).

ciones impuestas por impedimentos estéricos.

Por otro lado, la escasa estabilidad de este tipo de complejos viene confirmada por el hecho de que el tratamiento por soluciones de $\text{Cl}^- \text{PrNH}_3^+$ de complejos interlaminares de éteres corona, origina el desplazamiento de los mismos, incluido el ión metálico de cambio, formándose una muestra homoiónica de montmorillonita/ PrNH_3^+ , como se pone de manifiesto por los correspondientes espectros IR y diagramas de difracción de Rayos X. Esta interesante propiedad del desplazamiento de ligandos intercalados será tratada en el capítulo V.

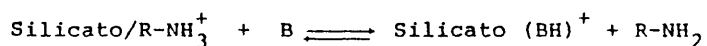
b) Criptandos:

Los espectros IR de los productos resultantes de la interacción de estos ligandos macrocíclicos nitrogenados en muestras de montmorillonita saturadas por cationes NH_4^+ y PrNH_3^+ indican que se produce la protonación de los ligandos, desapareciendo simultáneamente las bandas características de los iones amonio y propilamonio. No es posible pues, en ambos casos, formar complejos estables con dichas especies iónicas, ya que el propio ligando adquiere por protonación la carga positiva necesaria para compensar el déficit de carga del silicato.

Este hecho se ilustra en la Fig. 27 en la que se comparan los espectros IR (región de 4000 a 1200 cm^{-1}) correspondientes a una muestra de montmorillonita- PrNH_3^+ (espectro A)

y del complejo resultante del tratamiento de dicha muestra con el criptando C(222) (espectro B). La formación de una banda a 3130 cm^{-1} atribuida a vibraciones ν_{NH} similar a la observada cuando se intercala el criptando protonado $[\text{C}(222)\text{H}_2]^{2+}$ en una muestra de montmorillonita-Na (IV.2.1.1) prueba claramente la captura de iones H^+ por parte del ligando macrocíclico.

Esta propiedad, que podríamos denominar de "trans-protonación" entre el ión que satura la carga del silicato y la base intercalada:



(R=H, ó grupo alquílico; B: base orgánica)

ha sido anteriormente descrita por diversos autores que observan la transferencia de protones del ión NH_4^+ saturante de arcillas, a bases orgánicas como piridina, metilamina o 3-aminotriazol, por ejemplo. (RUSSELL y col., 1968; RAMAN y MORTLAND, 1969).

IV.2.2. Orientación de los ligandos adsorbidos: efecto dicroico

De forma complementaria a la difracción de Rayos X, la espectroscopía IR puede proporcionar información sobre la disposición de moléculas adsorbidas en el espacio interlaminar de filosilicatos. En efecto, como es sabido, la intensidad de bandas de adsorción, depende del ángulo que forme el vector eléctrico de la radiación \vec{E} con la variación del momento dipolar \vec{M} (momento de transición) de la molécula o grupo de átomos considerados. Este efecto, efecto dicroico, ha sido claramente establecido en el estudio de la orientación de moléculas en el espacio interlaminar de esmectitas (SERRATOSA, 1965).

En los complejos interlaminares obtenidos por intercalación de ligandos macrocíclicos (éteres corona y criptando C(22)) en esmectitas, el cambio de orientación de las muestras con respecto al haz incidente origina un efecto dicroico, especialmente en las bandas atribuidas a vibraciones de deformación $\gamma_{CH_2}(r)$, que aparecen en la región del espectro de 800 a 900 cm^{-1} , así como en las correspondientes a vibraciones de tensión ν_{NH} del criptando C(22).

El estudio del dicroismo de estas bandas se ha efectuado sobre los complejos de intercalación obtenidos en muestras homoiónicas de hectorita ya que, en las regiones del espectro consideradas, este silicato no presenta bandas de absorción, a diferencia de la montmorillonita que posee una banda característica hacia 840 cm^{-1} (FARMER, 1974, pg. 339):

Se observa (Tabla IV.7) que el efecto dicroico de las bandas $\gamma_{\text{CH}_2}(\text{r})$, tiene lugar cuando la orientación del ligando con respecto a la de las láminas del silicato es paralela, según se deduce de los datos de difracción de RX (Cap. III).

TABLA IV.7

Relación entre el dicroísmo de la banda $\gamma_{\text{CH}_2}(\text{r})$ y la disposición de los ligandos adsorbidos en muestras homoiónicas de hectorita.

Complejos	disposición del ligando (*) Rayos X	Banda $\gamma_{\text{CH}_2}(\text{r})$
Hect.-Na ⁺ /12C4	paralela	dicroica
Hect.-Ba ²⁺ /12C4	inclinada	no dicroica
Hect.-Na ⁺ /15C5	paralela	dicroica
Hect.-Ba ²⁺ /15C5	paralela	dicroica
Hect.-Na ⁺ /18C6	no paralela	no dicroica
Hect.-Ba ²⁺ /18C6	paralela	dicroica

(*) plano medio de la molécula con respecto a las láminas del silicato.

a) Vibraciones $\gamma_{\text{CH}_2}(\tau)$ en ligandos monocíclicos

Se han registrado los espectros IR (región 750-900 cm^{-1}) a diferentes orientaciones de muestras de complejos interlaminares de ligandos monocíclicos en hectoritas homoiónicas (Na^+ y Ba^{2+}).

En los complejos hectorita- Na^+ /12C4 y hectorita- Ba^{2+} /12C4, la banda γ_{CH_2} aparece a 855 cm^{-1} (Fig. 28); en el primero de estos complejos (espectro A), se observa que la absorción aumenta en función del ángulo de orientación (efecto dicroico positivo), mientras que en la muestra hectorita- Ba^{2+} /12C4 (espectro B) la absorción permanece invariable con la orientación respecto al haz incidente.

En los correspondientes complejos de intercalación de 15C5 en muestras homoiónicas de hectorita- Na^+ y - Ba^{2+} , se observa el efecto dicroico tanto en las bandas correspondientes a la muestra sódica (867 cm^{-1}) como en las de la muestra bárica (860 y 867 cm^{-1}) (Fig. 29).

En lo que concierne a los complejos de intercalación de ligandos macrocíclicos de mayor tamaño como el éter corona 18C6 y el criptando C(22), en hectorita- Ba^{2+} , se observa en ambos casos una banda dicroica que aparece a 880 y a 870 cm^{-1} respectivamente, cuando el ángulo de incidencia es de 0° . Esta banda posee una absorción prácticamente nula, aumentando fuertemente de intensidad al aumentar el ángulo de incidencia. En los complejos obtenidos por intercalación de dichos ligandos en hectorita- Na^+ , estas bandas no se hacen visibles aún variando la orientación de la muestra.

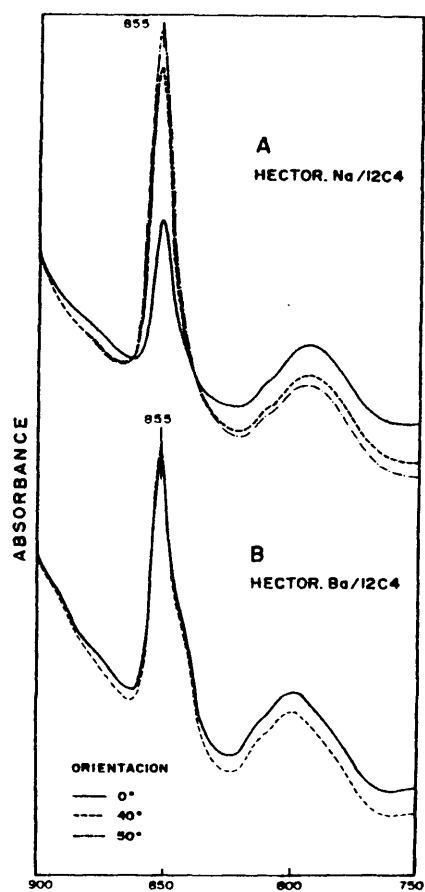


Fig. 28.- Dicroísmo de las bandas ν_{CH_2} (r) de los complejos de intercalación del ligandó macrocíclico 12C4 en:
A.- Hectorita- Na^+
B.- Hectorita- Ba^{2+}

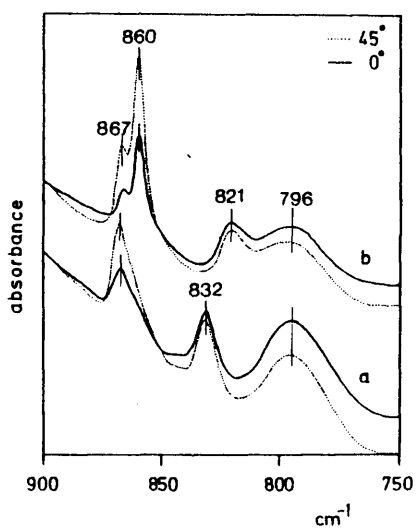
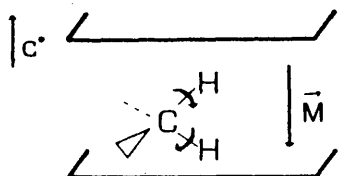


Fig. 29.- Dicroísmo de las bandas γ_{CH_2} (r) de los complejos de intercalación del ligando² 15C5 en:
a.- hectorita-Na⁺
b.- hectorita-Ba²⁺

Si se considera que los grupos $-\text{CH}_2-$ se ordenan uniformemente en torno a la cavidad central del ligando macrocíclico, la disposición paralela de la molécula con respecto a las láminas del silicato impone que la variación del momento dipolar \vec{M} sea perpendicular a las mismas:



Admitiendo estas circunstancias, el cambio de orientación de la muestra con respecto a la radiación incidente originará el dicroísmo positivo observado en las vibraciones $\gamma_{\text{CH}_2}(r)$ consideradas.

b) Vibraciones ν_{NH} del C(22)

Por intercalación del ligando C(22) en esmectitas homioónicas, se obtienen complejos interlaminares cuyo espaciado basal ($\Delta d_L \sim 4 \text{ \AA}$) indica que la molécula se dispone, por regla general, en una monocapa paralela a las láminas del silicato.

Si consideramos por ejemplo (Fig. 30) el complejo montmorillonita- Ba^{2+} /C(22), se observa el dicroísmo de la banda del espectro IR que aparece hacia 3.300 cm^{-1} , asignada a ν_{NH} de especies $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2$. Este efecto dicroico indica que el grupo NH está orientado perpendicularmente a las lá-

minas del silicato; esta orientación del grupo NH supone que el resto de la molécula del ligando, en su conformación más probable, se disponga con su plano medio paralelo a las láminas. Debido a esta situación, pueden establecerse enlaces de hidrógeno entre los grupos N-H y los átomos de oxígeno de la lámina del silicato, explicándose de esta forma el desplazamiento de frecuencia observado en la banda ν_{NH} (30 cm^{-1}).

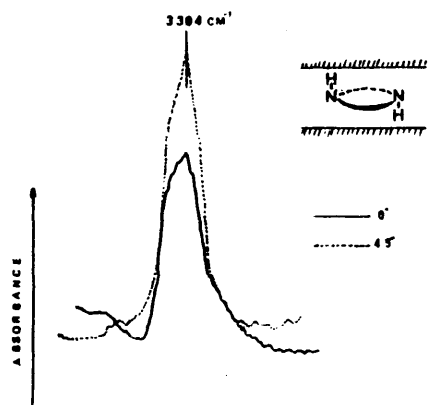
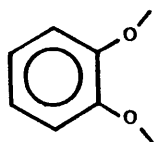


Fig. 30.- Dicroísmo de la banda ν_{NH} en el complejo de intercalación del ligando monocíclico C(22) en montmorillonita-Ba²⁺.

IV.3. Espectros UV

La intercalación de compuestos macrocíclicos con grupos cromóforos como es el dibenzo 18-corona-6 (DB 18 C6) en muestras homoiónicas de esmectitas (Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , etc.), permite estudiar, mediante aplicación de la espectroscopía UV, los complejos formados. Estructuralmente, el DB 18 C6 posee dos grupos cromóforos, no conjugados, en posición simétrica con respecto a la cavidad central teniendo pues, ambos grupos:



(1)

un comportamiento idéntico en el espectro UV; de forma similar al catecol (1,2-dihidroxibenceno) presenta un único pico de absorción ($\lambda_{\text{max}} = 275 \text{ nm}$; MeOH).

Los espectros UV de los complejos obtenidos por tratamiento de las esmectitas con el DB 18 C6, muestran claramente un desplazamiento batocrómico de la banda a 275 nm (Fig. 31) de unos 10 nm, para muestras homoiónicas de montmorillonita saturada por distintos cationes (Tabla IV.8)

TABLA IV.8

Valores de λ_{\max} observados en los espectros UV del éter corona DB18C6 (MeOH), y de los correspondientes complejos de intercalación en muestras homoiónicas de montmorillonita (film).

Muestra	λ_{\max} (nm)
DB18C6 (MeOH)	275
<u>Complejos:</u>	
Mont-Na/ DB18C6	283
Mont-K/DB18C6	285
Mont-Ba/DB18C6	286

El desplazamiento observado, puede atribuirse al efecto que la carga puntual (catión de cambio a complejo) produce sobre el anillo aromático (1) a través de los átomos de oxígeno a él ligados, cuyos pares de e^- se ven afectados en la interacción de tipo ión dipolo con el catión.

En experiencias efectuadas en un medio homogéneo (DB18C6 disuelto en metanol), se ha comprobado igualmente que la adición de sales (NaCl, KCl, BaCl₂, etc.) origina en el espectro UV un desdoblamiento de la banda a 275 nm característica del cromóforo (1), apareciendo un segundo pico cuya separación con respecto al primero es del orden

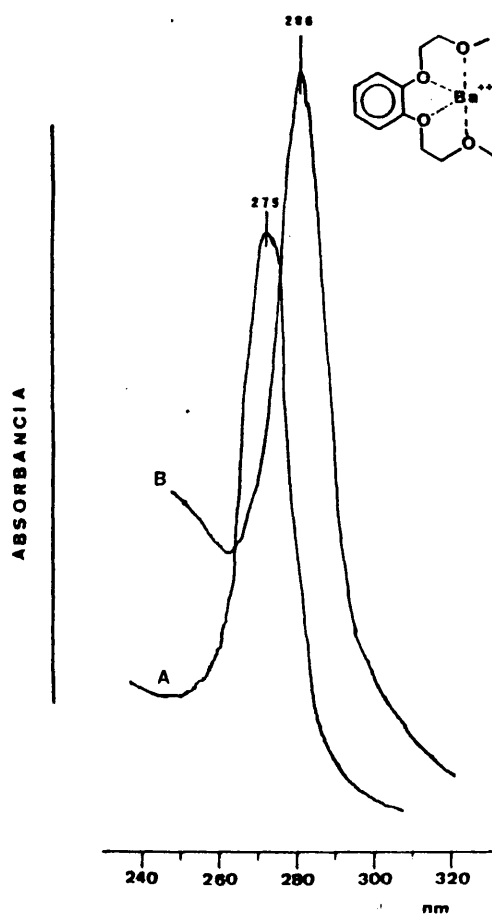


Fig. 31.- Bandas de absorción UV:
A.- DB18C6 (en metanol)
B.- Complejo montmorillonita-Ba²⁺/DB18C6

de 5 nm, dependiendo la resolución y separación del doblete de la naturaleza de la sal añadida. Estos resultados han sido aceptados como una prueba evidente de la asociación ligando/catión (PEDERSEN, 1967).

El hecho de que en los complejos formados en el espacio interlaminar se observe solo una banda a unos 285 nm sugiere que en este caso existe una situación más homogénea de la asociación ligando/catión que en la de los complejos formados en disolución; esto puede ser debido a la especial geometría que impone el entorno cristalino, en el que tiene lugar la formación del complejo interlaminar.

103

V. ESTABILIDAD Y PROPIEDADES DE
INTERCAMBIO.

V. ESTABILIDAD Y PROPIEDADES DE INTERCAMBIO

V.1. INTRODUCCION

En este capítulo se presentan resultados sobre alguna de las características más peculiares de los complejos de intercalación en montmorillonita de los compuestos macrocíclicos considerados. Se pretende obtener información de carácter general sobre la estabilidad de dichos complejos, así como determinar en que medida se modifican, con respecto al mineral de partida, los procesos de cambio catiónico por tratamiento con disoluciones salinas.

En principio, es previsible que este nuevo tipo de complejos posea una estabilidad más elevada que la de aquellos obtenidos por intercalación de sustancias orgánicas polares (cetonas, alcoholes, etc...) en distintos sustratos minerales ya que, como se ha mostrado en capítulos precedentes,

la interacción ión-dipolo entre el material orgánico intercalado y el catión de cambio del silicato se vé favorecida; en el caso de estos compuestos macrocíclicos, por la especial topología que adopta el complejo en el espacio interlaminar.

Por otra parte, la fuerte asociación establecida entre el ligando y el catión interlaminar debe modificar las propiedades de cambio catiónico características de la arcilla original, de acuerdo con indicaciones anteriores relativas a otros tipos de complejos interlaminares (ENSMINGER y GIESEKING, 1941; KOWN y EWING, 1969).

V.2. ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS

V.2.1. Estabilidad térmica

En las curvas del análisis térmico diferencial (ATD) de las muestras montmorillonita/éteres-corona, aparece un intenso pico exotérmico hacia 400°C, que puede ser atribuido a la combustión del material orgánico intercalado (Fig. 32). Paralelamente, por espectroscopía IR se ha comprobado que hasta estas temperaturas no se producen cambios significativos en las bandas asignadas al compuesto macrocíclico lo que demuestra la elevada estabilidad térmica de estos complejos, comparable a la que presentan determinados derivados orgánicos de silicatos en los que el material orgánico se encuentra unido al sustrato mineral por enlaces de tipo covalente (RUIZ-HITZKY y FRIPIAT, 1976).

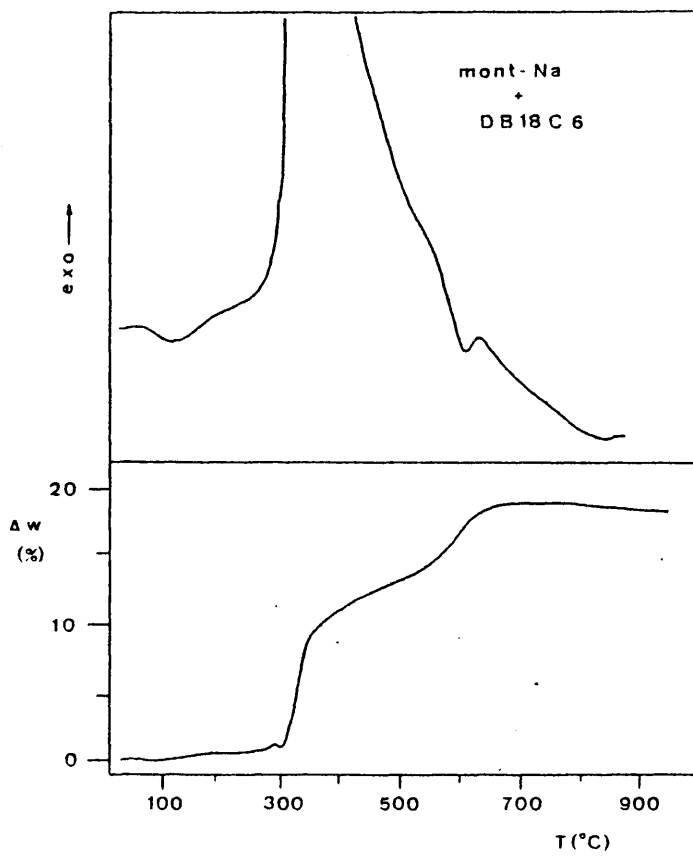


Fig. 32.- Curvas de ATD (parte superior) y TG (parte inferior) del complejo obtenido por intercalación de un éster corona (DB 18C6) en montmorillonita- Na^+ .

Se ha comparado la evolución de los espectros IR de los complejos formados por intercalación del criptando C(222) en muestras homoiónicas de montmorillonita saturadas por iones Na^+ y Co^{2+} , con objeto de estudiar el efecto que el catión de transición puede provocar cuando se somete el complejo a tratamientos térmicos; las experiencias se han efectuado en vacío dinámico ($\sim 10^{-3}$ Torr) calentando progresivamente hasta 350°C durante un tiempo total de 10 horas. En la muestra sódica no se observa ningún cambio ni en la intensidad ni en la frecuencia de las bandas del espectro IR, para tratamientos térmicos por debajo de 300°C . Manteniendo la muestra a esta temperatura durante varias horas, la cantidad de material orgánico desorbido es prácticamente nula, como se deduce de los correspondientes análisis químicos (Tabla V.1).

TABLA V.1

Contenidos en material orgánico de muestras homoiónicas de montmorillonita tratadas por el criptando C(222), antes (a) y después (b) de ser sometidas a tratamiento térmico (350°C , vacío).

<u>Complejo interlaminar</u>	<u>% C</u>		<u>% N</u>		<u>% H</u>	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
Montmorillonita-Na/C(222)	11.7	10.2	1.7	1.6	2.7	2.2
Montmorillonita-Co/C(222)	8.9	8.1	1.2	1.1	2.2	2.0

Tampoco se observan cambios significativos en los espectros IR de la muestra montmorillonita-Co/C(222) para tratamientos térmicos a temperaturas inferiores a 300°C. Únicamente debe destacarse el desplazamiento sufrido por la banda a 3130 cm^{-1} , que como anteriormente se señala (capítulo IV), se asigna a vibraciones de tensión $\nu_{\text{N-H}}$ de especies $\equiv\overset{+}{\text{N}}\text{-H}$ originadas por protonación de la base orgánica intercalada debido a la acidez que el catión Co^{2+} confiere al espacio interlaminar; en la muestra desgaseada a 300°C, vacío, la posición de esta banda sufre un desplazamiento (30 cm^{-1}) (Fig. 33), lo que sugiere que en la muestra del complejo de partida, estas especies $\equiv\overset{+}{\text{N}}\text{H}$ se hallan perturbadas por la presencia de moléculas de agua residuales.

El tratamiento a temperaturas superiores a 350°C, vacío, origina la total desaparición de esta banda así como una progresiva disminución de la intensidad de las restantes bandas correspondientes al material orgánico intercalado. En estas condiciones experimentales es posible que se produzcan transformaciones de la molécula adsorbida, catalizadas por el catión de transición interlaminar; en este caso la reacción más probable es la rotura del ciclo por el heteroátomo de nitrógeno, el cual está fuertemente asociado al ión Co^{2+} .

V.2.2. Tratamiento por disolventes

La mayor parte de los complejos de intercalación

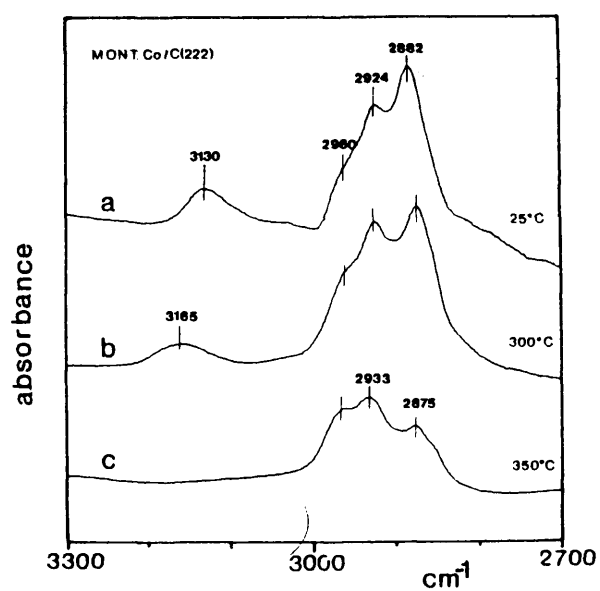


Fig. 33.- Espectros IR de una muestra del complejo montmorillonita-Co²⁺/C(222), sometido a tratamiento térmico.

- a : 25°C, 1^h, vacío.
- b : 300°C, 3^h, vacío
- c : 350°C, 3^h, "

de sustancias orgánicas neutras en filosilicatos, son destruidos con relativa facilidad por simple puesta en contacto con H_2O o con líquidos orgánicos polares. En el caso de los complejos objeto del presente trabajo se han efectuado diversos ensayos con el fin de analizar comparativamente la estabilidad, frente a este tipo de tratamientos, de estos complejos interlaminares. Para ello, muestras en forma de film de los complejos que pueden considerarse más significativos, se han mantenido en contacto con los disolventes elegidos, durante tiempos prolongados. El grado de desorción del ligando se ha seguido fundamentalmente por espectroscopía IR, midiendo las intensidades correspondientes a las bandas del material orgánico intercalado antes y después del tratamiento, y eventualmente por análisis químico y difracción de rayos X.

Tratamiento por H_2O

Destaca el marcado carácter hidrofóbico de las muestras de complejos formados con el ligando DB 18C6 que, como ya hemos señalado, es un éter-corona con dos sustituyentes aromáticos. Los complejos de montmorillonita con DB 18C6, obtenidos a partir de muestras homoiónicas de Na^+ , K^+ ó Ba^{2+} repelen el H_2O , flotando en el medio acuoso; sometiendo dichos complejos durante tiempos prolongados en contacto con el agua (varios meses), no se aprecia en ningún caso la desorción del ligando.

La estabilidad frente al tratamiento por H_2O es

una característica general de todos los complejos obtenidos, si bien el carácter hidrofóbico se muestra únicamente en los complejos de intercalación del DB 18C6. En los complejos de intercalación de otros éteres-corona (15-corona-5 y 18-corona-6) así como de criptandos (C(222)) tampoco se produce la desorción del ligando, al menos durante los tiempos adoptados para esta serie de ensayos (7 días).

Tratamiento por disolventes orgánicos

En todas las muestras estudiadas se ha observado una buena estabilidad de los complejos interlaminares frente al tratamiento por distintos medios orgánicos. Así, muestras de montmorillonita saturadas por cationes Na^+ y Ba^{2+} y tratadas por los ligandos DCH 18C6 y DB 18C6 respectivamente, inmersas en un medio orgánico fuertemente polar, como el metanol, durante un tiempo superior a 15 días, no muestran desorción del ligando macrocíclico intercalado. Idénticos resultados hemos obtenido utilizando el complejo de montmorillonita-Na/C(222).

Otros ensayos se han efectuado tratando muestras del complejo montmorillonita-Ba/C (222) con hidrocarburos aromáticos (C_6H_6) ó clorados (CH_2Cl_2). Al igual que en los casos anteriores no se ha observado la desorción del ligando macrocíclico en las condiciones experimentales adoptadas (5 días, temperatura ambiente).

V.2.3. Tratamiento por disoluciones salinas

Pueden establecerse "a priori" distintos procesos por los que un medio salino puede afectar a la naturaleza y estabilidad de los complejos formados en el espacio interlaminar:

a) Difusión del complejo $(L/M)^{n+}$ (L: ligando macrocíclico; M^{n+} : catión interlaminar), desde el espacio interlaminar hacia la disolución, por un mecanismo de cambio iónico con los iones del electrolito.

b) Proceso de intercambio iónico que afecta exclusivamente a los cationes asociados al ligando en el espacio interlaminar, sin desorción del material orgánico intercalado.

El predominio de una de estas dos opciones, que también podrían tener lugar simultáneamente, debe venir determinado por factores termodinámicos (estabilidad del complejo interlaminar) o puramente cinéticos (movilidad del ligando y del catión); de esta manera cabe esperar situaciones definidas por ambos factores que conllevan, por ejemplo, a una difusión rápida de los cationes asociados al ligando interlaminar con una desorción simultánea aunque más lenta, del material orgánico intercalado.

La existencia de un proceso de cambio iónico entre los cationes interlaminares asociados a los ligandos macrocíclicos intercalados y los iones del electrolito, se ha puesto de manifiesto por seguimiento de las bandas del es-

pectro IR correspondientes a vibraciones ν_{NH} ($\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$) y $\delta_{\text{NH}_4^+}$ ($\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$) características del complejo montmorillonita- NH_4^+ /DB 18C6; el tratamiento de estas muestras con soluciones 1N de los cloruros de Na^+ , K^+ ó Ba^{2+} , origina la desaparición total de dichas bandas en el espectro IR, asignadas al ión NH_4^+ , lo que indica el desplazamiento completo de dicho catión sin que se aprecien modificaciones en cuanto a intensidad de las bandas correspondientes al ligando macrocíclico (DB18C6). Únicamente se observan ligeros cambios en cuanto a la posición de estas bandas originadas por la asociación del ligando a los iones Na^+ , K^+ ó Ba^{2+} que reemplazan al NH_4^+ original.

En otros casos, asociado al proceso de cambio del catión interlaminar, se produce la desorción del ligando intercalado que puede, en ocasiones, ser totalmente desorbido. Así, en los complejos montmorillonita- M^{n+} /15C5 ($\text{M}^{n+} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ba}^{2+}$), se aprecia una disminución de la intensidad de las bandas de IR correspondientes al ligando intercalado, cuando dichos complejos se ponen en contacto con soluciones de NH_4^+Ac^- (1N). En este sentido, podemos señalar que, en general, los complejos formados por éteres corona sin sustituyentes aromáticos (p.e. 12C4, 15C5, ...) son más sensibles a la desorción interlaminar del ligando macrocíclico. En los complejos de intercalación de criptandos son inapreciables las cantidades de ligando desorbidas por tratamiento con disoluciones salinas, excepto

en aquellos casos en los que previamente se produce la protonación de los heteroátomos de nitrógeno; en este caso el ligando constituye un catión orgánico capaz de intercambiarse con los iones de la disolución salina.

Se ha efectuado un estudio sobre la cinética de desorción de ligandos macrocíclicos sometiendo muestras del complejo montmorillonita-Na/15C5 a tratamiento con soluciones de NaCl de dos concentraciones muy distintas (0.1N y 5N). El proceso de desorción se ha cuantificado por microanálisis elemental (I.3.5) de las especies orgánicas que pasan a la disolución en los distintos tiempos de tratamiento, mediante el empleo de un analizador de carbono especialmente diseñado para determinación de sustancias orgánicas en disolución acuosa, de gran precisión para el análisis de trazas; según este procedimiento la manipulación de las muestras es mínima ya que éstas permanecen en la disolución durante todo el tiempo de tratamiento.

De los resultados obtenidos (Fig. 34) podemos deducir que el proceso de desorción transcurre al menos en dos etapas. En una primera etapa ($t < 0.5$ h.) la cantidad desorbida es del 25-30%, independientemente de la concentración salina; posteriormente decrece fuertemente la velocidad de desorción del ligando, alcanzándose para $t \approx 2$ h, valores de desorción del 30% (NaCl, 5N) y del 50% (NaCl, 0.1N). Estos valores se incrementan ligeramente para tiempos de contacto muy prolongados ($t = 28$ h.).

Los resultados anteriores concuerdan con las de-

ducciones precedentemente efectuadas (Capítulo III) que suponen que una cantidad del ligando macrocíclico (20-25%) se encuentra adsorbido en la parte externa de los microcristales de montmorillonita (superficie exterior y bordes de las láminas); estas cantidades de ligando se encuentran en situaciones mas accesibles al tratamiento por las disoluciones salinas y por tanto su desorción se vé favorecida. Por otro lado, a partir de un determinado nivel de desorción, la concentración del ligando en solución se hace suficientemente elevada para que pueda afectar la cinética de desorción.

Hay que destacar la diferencia observada en el proceso de desorción por efecto de la concentración del medio salino; el empleo de soluciones muy concentradas (5N) retarda, como es previsible, la difusión del ligando desde la superficie del sustrato mineral al seno de la disolución, llegándose con una velocidad muy lenta al equilibrio aparente.

En lo que concierne al tratamiento de los complejos de intercalación por disoluciones de sales de amonio ($\text{NH}_4^+ \text{Ac}^-$) ó de alquilamonio ($\text{Pr-NH}_3^+, \text{Cl}^-$), se observa un comportamiento muy diferente en cuanto a la desorción de los ligandos macrocíclicos. Así, por ejemplo, el tratamiento del complejo montmorillonita-Na/15C5 con una disolución 1N de $\text{NH}_4^+ \text{Ac}^-$, produce al cabo de 24 h. una desorción aproximada del 50% del material orgánico intercalado, es

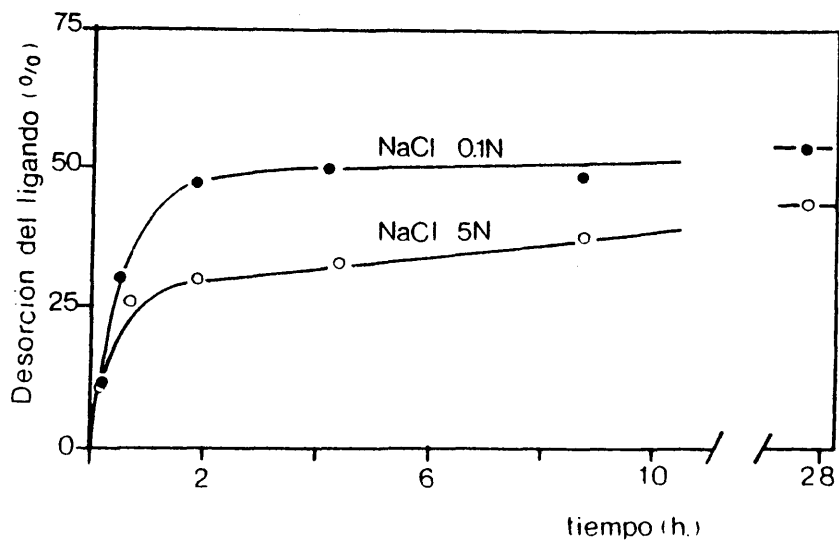


Fig. 34.- Tratamiento del complejo montmorillonita- Na^+ /15C5 por soluciones de NaCl. Cinética de desorción del ligando en función de la concentración de la solución salina.

decir, del mismo orden que el observado cuando se utilizan soluciones salinas de otra naturaleza; la aparición de bandas hacia 3200 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} , en el correspondiente espectro IR, indica claramente la presencia de iones NH_4^+ en el espacio interlaminar.

Si en lugar de un éter-corona es un criptando el compuesto macrocíclico interlaminar, como por ejemplo el complejo montmorillonita-Na/C(222), el tratamiento con sales de amonio origina la protonación del ligando incluso en tratamientos de corta duración (0.5 h.), como lo demuestra la formación de una banda en el espectro de IR a 3130 cm^{-1} , que anteriormente (IV.2.1.2.) hemos atribuido a vibraciones ν_{NH} de especies $\equiv \overset{+}{\text{N}} - \text{H}$. Simultáneamente a este fenómeno de protonación se produce la desorción del ligando que, en idénticas condiciones experimentales, es más acusada (75% de desorción en 1 hora) que la observada en complejos formados con éteres-corona (MNa/15C5).

El tratamiento por disoluciones de $\text{PrNH}_3^+ \text{Cl}^-$ (1N), tanto de las muestras obtenidas a partir de éteres-corona como de criptandos, produce la desorción total de los complejos interlaminares en tiempos siempre inferiores a 24 h.; en todos los casos, el producto resultante es una muestra homoiónica de montmorillonita- PrNH_3^+ . Este hecho está de acuerdo con la escasa tendencia del catión $\text{Pr} - \text{NH}_3^+$ a asociarse en el espacio interlaminar con los dos tipos de ligandos macrocíclicos considerados (IV.2.1.3.)

V.3. PROPIEDADES DE CAMBIO IONICO

El tratamiento de los complejos interlaminares por distintas disoluciones salinas, ha mostrado que dichos complejos presentan la capacidad de intercambio iónico propia del silicato de partida. El hecho de que el catión interlaminar se encuentre en el complejo con un entorno distinto al del silicato natural, por su asociación al ligando macrocíclico, puede modificar algunas de las características de las propiedades de cambio.

Se ha efectuado una serie de ensayos para determinar la cinética del proceso de cambio iónico de Sr^{2+} por Ba^{2+} en el complejo montmorillonita- $\text{Sr}^{2+}/\text{C}(222)$ tratado por una solución metanólica de BaCl_2 1N a 25°C . El proceso de cambio se ha seguido por aplicación de la fluorescencia de rayos X (I.3.4), sobre un agregado orientado del complejo montmorillonita- $\text{M}^{n+}/\text{C}(222)$, determinándose en función del tiempo de tratamiento el contenido en cada uno de los iones presentes ($\text{M}^{n+} = \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$). Se observa por espectroscopía IR la estabilidad del ligando C(222) intercambiado, que prácticamente no se desorbe del espacio interlaminar durante el tiempo de duración del proceso.

De los resultados obtenidos (Fig. 35) se desprenden las siguientes conclusiones:

- Se produce una salida de los iones Sr^{2+} del complejo a la solución, con la adsorción simultánea de iones Ba^{2+} por la muestra.

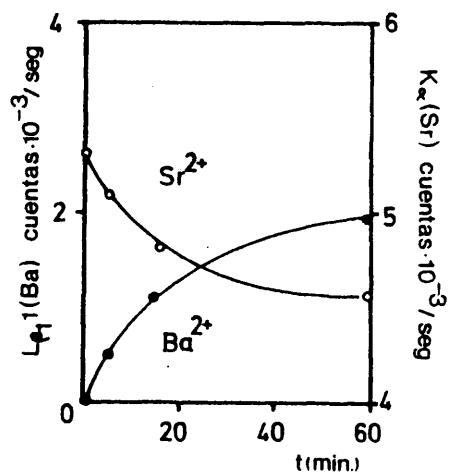


Fig. 35.- Proceso de intercambio iónico $\text{Sr}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$, seguido por FRX, en el complejo montmorillonita- $\text{Sr}^{2+}/\text{C}(222)$ tratado por una solución metanólica de BaCl_2 . (25°C).

- El proceso de intercambio iónico es muy lento, comparado con el correspondiente a una muestra homoiónica de la esmectita en ausencia del ligando intercalado; así por ejemplo, en este último caso el cambio iónico es del 70% en cinco minutos de tratamiento, mientras que en este mismo intervalo, sólo se cambia un 5% del Sr^{2+} en el complejo estudiado.

A partir de los datos de avance del proceso de cambio (α), deducidos de los análisis por FRX, con respecto al tiempo de tratamiento, se ha obtenido la constante específica de velocidad (k) de la ecuación cinética:

$$(1 - \alpha) \ln (1 - \alpha) + \alpha = kt$$

que corresponde al modelo teórico aplicable a procesos controlados por un mecanismo de difusión bidimensional (D_2); en efecto, este es el mecanismo mas habitual que se ajusta a este tipo de procesos de cambio iónico en filosilicatos (RAUSELL COLOM, 1965). En la tabla V.2 se presentan los resultados relativos al tratamiento de montmorillonita- $\text{Sr}^{2+}/\text{C}(222)$ por BaCl_2 (MeOH, 25°C) hasta tiempos de tratamiento de 15 horas, que corresponden a un grado de intercambio del 35% del Sr^{2+} inicial. La constante $k(4 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1})$ se obtiene con un coeficiente de correlación $r = 0.998$, lo que supone un buen acuerdo para el tipo de mecanismo considerado; este valor de k indica que el proceso de cambio transcurre mucho mas lentamente que en la muestra homoiónica (montmorillonita- Sr^{2+}) tratada por la solución de BaCl_2 en

las mismas condiciones experimentales en la que el valor de k puede estimarse en unas 10^3 veces mayor.

TABLA V.2

Determinación de la constante específica de velocidad (k) en el proceso de intercambio iónico Sr^{2+}/Ba^{2+} en montmorillonita-Sr/C(222). (MeOH, $T = 25 \pm 0.1^\circ C$).

Mecanismo D_2 : $f(\alpha) = (1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha = kt$		
α	t(h)	f (α)
0.05	0.083	0.0013
0.09	0.170	0.0042
0.13	0.750	0.0088
0.34	15.00	0.0658
$k = 4 \times 10^{-3} h^{-1}$ $r = 0.998$		

1002

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- 1 - La interacción de muestras homoiónicas de filosilicatos 2:1 (esmectitas y vermiculitas) con compuestos macrocíclicos del tipo de los éteres corona y criptandos, conduce a la formación de complejos interlaminares en los que los compuestos macrocíclicos adsorbidos actúan como ligandos que se asocian directamente a los cationes de cambio del filosilicato.
- 2 - Este proceso conlleva el reemplazamiento de la esfera de hidratación de los cationes interlaminares por el ligando macrocíclico, precisándose para ello, de acuerdo con el balance energético global del proceso, que la energía de hidratación del catión no sea excesivamente elevada.
- 3 - Los éteres corona forman complejos bien definidos en cuanto a estequiometría, orden cristalino y estabilidad, al intercalarse en muestras homoiónicas de filosilicatos saturados por cationes alcalinos y alcalinotérreos (excepto Mg^{2+}); los criptandos se asocian además a cationes de transición interlaminares.
- 4 - Los éteres corona son sustancias neutras (poliéteres cíclicos) que se asocian a los cationes interlaminares a través de los heteroátomos de oxígeno, por interacciones de tipo ión-dipolo; los criptandos poseen heteroátomos de nitrógeno, por lo que pueden actuar como una base orgánica asociándose a cationes ácidos o bien protonándose por la existencia de iones H^+ en el espacio interlaminar.

- 5 - Los complejos interlaminares formados poseen una estabilidad excepcional en comparación con otros complejos de intercalación formados con moléculas neutras; ésto es atribuido a la especial topología de los ligandos macrocíclicos, capaces de incluir al catión interlaminar dentro de la cavidad definida por la molécula orgánica adsorbida.
- 6 - La estequiometría de los complejos interlaminares en el caso de los éteres corona es 1:1 ó 2:1, dependiendo del tamaño relativo a la cavidad definida por el ligando macrocíclico con respecto al tamaño del catión; en el caso de los criptandos, la coordinación es siempre 1:1. No obstante, por efecto de los impedimentos estéricos no siempre es posible la coordinación de la totalidad de los cationes interlaminares a los compuestos macrocíclicos adsorbidos.
- 7 - El estudio cinético del proceso de adsorción interlaminar indica que, en general, dicho proceso no viene controlado por un mecanismo único, aunque los mejores ajustes experimentales a los modelos teóricos se obtienen para procesos de intercalación controlados por mecanismos de tipo difusional.
- 8 - El análisis estructural de los complejos interlaminares indica que, en la mayoría de los casos, los ligandos monocíclicos (éteres corona y criptando C₂₂) se disponen con el plano medio de la molécula paralelo a las láminas de filosilicato, formándose una mono- ó bi-capa de dichas moléculas extendidas en la superficie interlaminar. En el caso de los criptandos bicíclicos, existe siempre una disposición en monocapa.

- 9 - La intercalación de éteres corona en muestras de filossilicatos saturados por cationes amonio, produce importantes modificaciones de la simetría de dichos cationes interlaminares, que dependen del tamaño de la cavidad definida por el poliéter cíclico. En el caso de los criptandos, estos actúan como una base orgánica fuerte puesto que se produce la protonación de los heteroátomos de nitrógeno.

- 10 - Los complejos interlaminares formados tratados con soluciones salinas, mantienen la capacidad de intercambio catiónico, si bien la cinética del proceso se ve fuertemente retardada por efecto de la asociación del catión de cambio con el ligando macrocíclico.

100

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

BIBLIOGRAFIA

- ABDO S.; CRUZ M.I. y FRIPIAT J.J. (1980)
"Metallation-demetallation reaction of tin tetra(4-pyridyl) porphirin in Na-hectorite"
Clays and Clay Min. 28, 125.
- AHMED A. and GALLEY E. (1974)
"A quantitative method for infrared spectroscopy of surface species"
Applied Spectroscopy 28 (5), 430
- AVRAM M. y MATTEESCU Gh.D. (1970)
"La spectroscopie infrarouge et ses applications en chimie organique"
Ed. DUNOD (Paris)
- BESSON G.; MIFSUD A.; TCHOUBAR C. y MERING J. (1974)
"Order and disorder relations in the distribution of the substitutions in smectites, illites and vermiculites"
Clays and Clay Min. 22, 379
- BISSADA K.K.; JOHNS W.D. y CHENG F.S. (1967)
"Cation-dipole interactions on clay organic complexes"
Clay Minerals, 7, 155
- BRADLEY W.F. (1945)
"Molecular associations between montmorillonite and some polyfunctional organic liquids"
J. Am. Chem. Soc. 67, 975
- BRIGHT D. y TRUTER M.R. (1970)
"Crystal structures of complexes between alkali-metal salts and cyclic polyethers. Part I. Complex formed between Rubidium sodium isothiocyanate and 2, 3, 11, 12,- Dibenzo-1, 4, 7, 10, 13, 16-hexaoxocyclo-octadeca 2, 11-diene (Dibenzo-18-crown-6).
J. Chem. Soc. B, 1544
- BRINDLEY, G.W. (1970)
"Organic complexes of silicates"
An. Reunion Hisp.-Belg. Miner. Arc. Madrid pg. 55

- BRINDLEY G.W. y TSUNASHINA A. (1972)
"Montmorillonite complexes with dioxane, morpholine
and piperidine"
Clays and Clay Min. 20, 233
- BRUNAUER, S.; EMMET P.M. y TELLER R.E. (1938)
"Adsorption of gases in multimolecular layers"
J. Am. Chem. Soc. 60, 309
- BRUQUE S.; MORENO-REAL L.; MOZAS T.; RODRIGUEZ-GARCIA A.
(1982)
"Interlayer complexes of lanthanide-montmorillonites with
amines"
Clay Minerals 17, 201
- BUSH M.A. y TRUTER M.R. (1972)
"Crystal structures of complexes between alkali-metal salts
and cyclic polyethers. Part III.- Aquo-(2,3-benzo 1, 4, 7,
10, 13-pentaoxacyclopentadec-2-ene) sodium iodide.
J. Chem. Soc. Perkin Trans.II. 341
- CHOURABI B. y FRIPIAT J.J. (1981)
"Determination of tetrahedral substitutions and Interlayer
surface heterogeneity from vibrational spectra of ammonium
in smectites"
Clays and Clay Min. 29, 260
- CHRISTENSEN J.J.; HILL J.O.; IZATT R.M. (1971)
"Ion binding by synthetic macrocyclic compounds"
Science, 174, 459
- CHRISTENSEN J.J.; EATOUGH D.J. y IZATT R.M. (1974)
"The synthesis and ion binding of synthetic multidentate
macrocyclic compounds"
Chem. Rev. 74, 351.
- CRADWICK P.D. (1975)
"On the calculation of one-dimensional X-ray scattering
from interstratified material"
Clay Minerals 10, 347
- CRIADO J.M. (1980)
"On the theoretical basis of the Hancock and Sharp"ln ln
methods" of kinetic analysis of isothermal data"
Thermochemica Acta, 39, 361

- DELMON B. (1969)
"Introduction a la Cinetique heterogene"
Technip., Paris
- DIETRICH B.; LEHN J.M. y SAUVAGE J.P. (1969)
"Diaza-polioxa-macrocycles et macrobicycles"
Tetrahedron Letters 34, 2885 y 2889
- DIETRICH B.; LEHN J.M. y SAUVAGE J.P. (1973)
"Cryptates-XI; complexes macrobicycliques: formation,
structure, propriétés"
Tetrahedron 29, 1647
- DOBLER M.; DUNITZ J.D. y SEILER P. (1974)
"Hydrated sodium thiocynate complex of 1, 4, 7, 10, 13,
16 - hexaoxacyclooctadecane"
Acta Crystallogr. 30 B, 2741.
- DUCROS P. y DUPONT M. (1962)
"Etude par RMN des protons dans les argiles"
Bull. Group. Franc. Argiles 13, 59
- ENSMINGER L.E. y GIESING J.E. (1941)
"The adsorption of proteins by montmorillonite clays and
its effect on base exchange capacity"
Soil Sci. 51, 125
- FARMER V.C. y MORTLAND M.M. (1966)
"Coordination of pyridine and water to exchangeable ca-
tions in smectites"
J. Chem. Soc. (A) 344.
- FARMER V.C. (1971)
"The characterization of adsorption bonds in clays by
infrared spectroscopy"
Soil Sci. 112, 62.
- FARMER V.C. (1974)
"The infrared spectra of minerals"
Ed. V.C. Farmer, Mineralogical Society (Londres)
- FENOLL P. y WEISS A. (1969)
"Estudio de la reacción de caolinita y N-metil formamida"
An. Real Soc. Española de Fis. y Quím. B, 65, 769.

- FRENSDORFF H.K. (1971)
"Stability constants of Cyclic Polyether complexes with univalent cations"
J. Am. Chem. Soc. 93, 600
- FRIPIAT J.J.; JELLI A.N.; PONCELET G. y ANDRE J. (1965)
"Thermodynamic properties of adsorbed water and electrical conduction in montmorillonite"
J. Phys. Chem. 69, 2185
- FRIPIAT J.J. (1972)
"Propriétés de surface des argiles"
Proc. of Intern. Clay Conf. (Madrid), pág. 499
- GILES C.H.; MAC EWAN T.H.; NAKHMA S.N. y SMITH D. (1960)
"Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids"
J. Chem. Soc., 3973
- GLAESER R. (1954)
"Complexes organo-argileus"
Tesis Doctoral. Paris
- GO KEL G.W. y KORZENIOWSKI S.H. (1982)
"Macrocyclic polyether syntheses"
Springer-Verlag (Berlin-Heidelberg-N.Y.)
- GREEN-KELLY R. (1952)
"Irreversible dehydration in montmorillonite"
Clay Min. Bull. 1, 221
- GREENLAND D.J. (1965)
"Interaction between clays and organic compounds in soils"
Soil Fert. 28, 415 y 521
- GREGG S.J. y SING K.S.W. (1967)
"Adsorption surface area and porosity"
Academic Press (Londres)
- GUERRERO RUIZ A.R.; PEINADO GARCIA J. y LOPEZ GONZALEZ J. de D. (1982)
"Intercalación de éter 15-corona-5 en óxidos grafiticos"
An. Química, serie B, 78, nº2, 270

- GUINARD J. Y PEZERAT H. (1979)
"Etude des interactions entre montmorillonites et agents organiques complexants"
Clay Minerals, 14, 259
- GUTIERREZ-RIOS E. y RODRIGUEZ A. (1961)
"Complejos interlaminares de montmorillonita con acetona"
An. de la Real Soc. Española de Fís. y Quím. Serie B, tomo LVII, pág. 117
- GUTIERREZ-RIOS E.; RODRIGUEZ A. y GALACHE M.I. (1962)
"Complejos interlaminares de montmorillonita con sustancias orgánicas"
An. de la Real Soc. Española de Física y Química Serie B, Tomo LVIII, pág. 53.
- HANCOCK J.D. y SHARP J.H. (1972)
"Method of comparing solid-state kinetic data and its applications to the decomposition of kaolinite, brucite and $BaCO_3$ "
J. Am. Ceram. Soc. 55, 74.
- HENDRICKS S.B. (1942)
"Lattice structure of clay minerals and some properties of clays"
J. Geolog. 50, 276
- HERZBERG G. (1945)
"Infrared and Raman Spectra of polyatomic molecules"
Van Nostrand, N.Y.
- HOFFMAN V.; ENDELL K. y WILL D. (1933)
"Kristallstruktur und Quellung von Montmorillonit"
Z. Krist. 86, 340
- IZATT R.M. and CHRISTENSEN J.J. (Editores) (1979 y 1981)
"Progress in Macrocyclic Chemistry". Vol. I y II.
John Wiley and Sons.
- KAPPENSTEIN, C. (1974)
"Les coordinats macrocyclics: propriétés complexantes vis-a-vis des cations alcalins et alcalino-terreux"
Bull. Soc. Chim. Franc. n°1-2, 89

- KAUFFMANN E.; LEHN J.M.; SAUVAGE J.P. (1976)
"Enthalpy and entropy of formation of alkali and alkaline-earth macrobicyclic cryptate complexes"
Helv. Chim. Acta 59, 1099
- KIPLING J.J. (1965)
"Adsorption from solutions of non electrolytes"
Academic Press (Londres)
- KOWN, B.T. y EWING B.B. (1969)
"Effects of the organic adsorption on clay ion exchange properties"
Soil Sci. 108, 321-25
- LEHN J.M. y SAUVAGE J.P. (1971)
"Cation and cavity selectivities of alkali and alkaline-earth "cryptates"
Chem. Comm., 440
- LEHN J.M. (1978)
"Cryptates: The chemistry of macropolycyclic inclusion complexes"
Acc. Chem. Res. 11, 49
- LONGUET-ESCARD J; MERING J. y BRINDLEY G.W. (1960)
"Analyse des profils des bands de diffraction bidimensionnelle dans la montmorillonite .Influence des cations échangeables".
C.R. Acad. Sci. Paris, 251, 106
- MAC EWAN D.M.C. (1955)
"Interlamellar sorption by clay minerals"
Clays and Clay Technology. Bull. 196
Californ. Div. of Miner. 78
- MAC EWAN D.M.C. (1962)
"Interlamellar reactions of clays and other substances"
Ninth National Conference on Clays and Clay Minerals
431.
- MAEGDEFRAU E. y HOFFMAN, V. (1937)
"Die Kristallstruktur des montmorillonits"
Z. Krist. 98, 299

- MALHERBE F.E. y BERNSTEIN H.J. (1952)
"The Infrared and Raman spectra of p-dioxane"
J. Am. Chem. Soc. 74, 4408
- MARSHALL C.E. (1935)
"Layers lattice and base-exchange clays"
Z. Krist. 91, 433
- MARTIN RUBI J.A.; RAUSELL-COLOM J.A. y SERRATOSA J.M. (1974)
"Infrared adsorption and X-Ray diffraction study of butyl ammonium complexes of phyllosilicates"
Clays and Clay Min. 22, 87
- MATA ARJONA A.; RUIZ-AMIL A. e INARAJA MARTIN E. (1970)
"Cinética del proceso de sorción de DMSO en caolinita. Estudio por difracción de rayos X".
Reunión Hisp.-Belga Min. Arc. (Madrid) pág. 121.
- MERING J. y OBERLIN A. (1967)
"Electron-optical study of smectites"
Clays and Clay Min. (15th Nat. Conf.), 27, 3
- MERING, J. (1975)
"Soil Components, Vol. II Inorganic Components", Cap. 4 (Smectites)
J.E. Giesiking, editor. Springer-Verlag, N.Y.
- MIFSUD CORTS A. (1975)
"Cinética de la reacción de cambio iónico de vermiculita con monocloruro de L-ornitina"
Tesis Doctoral; Univ. Complutense (Madrid)
- MORTLAND M.M.; FRIPIAT J.J.; CHAUSSIDON J. y UYTTERHOEVEN J.B. (1963)
"Interaction between ammonia and clays"
J. Phys. Chem. 67. 248
- MORTLAND M.M. (1970)
"Clay Organic complexes and interactions"
Advances in Agronomy 22, 75
- MORTLAND M.M. y BERKHEISER V. (1976)
"Triethylene diamine-clay complexes as matrices for adsorption and catalytic reactions"
Clays and Clay Min. 24 , 60

NAGANO O.; KOBAYASHI A. y SASAKI Y. (1978)

"The crystal structure of the ammonium bromide complex of 1,4,7,10,13,16-hexaoxa cyclooctadecane (18-crown-6), $C_{12}H_{24}O_6 \cdot NH_4Br$.

Bull. Chem. Soc. Jpn. 51, 790

NAKAMOTO, K. (1963)

"Infrared spectra of inorganic and coordination compounds (2^a Ed.)

Wiley N.Y.

NORRISH K. (1954)

"The swelling of montmorillonite"

Disc. Faraday Soc. 18, 126

OBERLIN A. y MERING J. (1962)

"Observations en microscopie et microdiffraction électronique sur la montmorillonite-Na"

J. Microscopie, 1, 107

OXTON I.A.; KNOP O. y FALK M. (1975 a)

"Infrared spectra of the ammonium ion in crystals"

I. Ammonium hexachloroplatinate (IV) and hexachlorotellurates (IV)

Can. J. Chem. 53, 2675

OXTON I.A.; KNOP O. y FALK M. (1975 b)

"infrared spectra of the ammonium ion in Crystals. II.

The Ammonium Ion in Trigonal Environments, with a consideration of hydrogen bonding"

Can. J. Chem. 53, 3394

PARK C.H. y SIMMONS H.E. (1968)

"Macrocyclic Amines. I.- "out-in" isomerism of 1(k+2)-diazabicyclo k,l,m alkanes"

J. Am. Chem. Soc. 90, 2428

PEDERSEN C.J. (1967)

"Cyclic polyethers and their complexes with metal salts"

J. Am. Chem. Soc. 89, 7017

- PEDERSEN C.J. y FRENSDORFF H.K. (1972)
"Macrocyclic polyethers and their complexes"
Angew. Chem. (Intern. Edit.), 11, 16
- PICKETT H.M. y STRAUSS H.L. (1970)
"Vibrational Spectra and Potencial functions of ciclohexane and related oxanes"
J. Chem. Phys. 53 (1), 376
- PITHA J. y JONES R.N. (1968)
"Optimization methods for fitting curves to infrared band envelopes"
Nat. Res. Council, Canadá, Ottawa, Bull.n°12
- POONIA N.S. (1979)
"Progress in macrocyclic chemistry"
(Vol. I), Capítulo 3.
Izatt y Christensen (Ed.); Wiley-Interscience Publ. (N.Y.)
- RAMAN K.V. y MORTLAND M.M. (1969)
"Proton transfer reactions at clay mineral surfaces"
Soil Sci. Soc. Am. Proc. 33, 313
- RAUSELL-COLOM J.A.; SWEATMAN T.R.; WELLS C.B. and NORRISH K. (1965)
"Studies in the artificial weathering of micas"
Proc. 11th Easter School Agri. Sci., Univ. Nottingham
- ROSS G.I. y MORTLAND M.M. (1966)
"A soil beidellite"
Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 30, 337
- RUIZ-HITZKY E. y FRIPIAT J.J. (1976)
"Derivés organiques des silicates. Le dérivé vinylique de la sépiolite"
Bull. Soc. Chim. Franc., 1341
- RUIZ-HITZKY E. y CASAL B. (1978)
"Crown ether intercalations with phyllosilicates"
Nature 276, 596

- RUSSELL J.D.; CRUZ M.J. y WHITE L. (1968)
"Adsorption of 3-aminotriazole by montmorillonite"
J. Agr. Food Chem. 16, 21
- SHULTZ L.G. (1968)
"Lithium and potassium absorption; dehydroxylation and structural water content of aluminous smectites"
Clays and Clay Min. 17, 115
- SERRATOSA J.M. (1965)
"Use of infrared spectroscopy to determine the orientation of pyridine sorbed on montmorillonite"
Nature, 208, 679
- SERRATOSA J.M. y RAUSELL-COLOM J.A. (1982)
"Reactions of clays with organic substances"
(Monografía en trámite de publicación).
- SHARP J.M.; BRINDLEY G.W.; ACHAR B.N.M. (1966)
"Numerical data for some commonly used solid state reaction equations"
J. Am. Ceram. Soc. 49, 379
- TARASEVICH YU. I. y OVCHARENKO F.D. (1973)
"On the mechanism of interaction between nitrogenous organic substances and montmorillonite surfaces"
Proc. of Int. Clay Conference. Madrid, 627
- THENG B.K.G. (1974)
"The Chemistry of Clay-Organic reactions"
Adam Hilger (Londres)
- TOUILLAUX R.; SALVADOR P.; VAN der MEESCHE C. y FRIPIAT J.J. (1968)
"Study of adsorbed water by NMR"
Israel J. Chem. 6, 337
- TRUTER M.R. y PEDERSEN C.J. (1971)
"Cryptates"
Endeavour 30, 142
- TRUTER M.R. (1973)
"Structures of Organic complexes with alkali metal ions"
Structure and Bonding 16, 71

VAN OLPHEN H. (1977)

"An Introduction to clay colloid chemistry" (2^a Ed.)

John Wiley and Sons (N.Y.)

VOGTLE F. (Edit., 1981 y 1982)

"Topic in Current Chemistry":

Vol. 98 Host Guest Complex Chemistry I

Vol. 101 " " " " II

Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg.- N.Y.

WEISS A. (1969)

"Organic Geochemistry "

(Egliton-Murphy, Ed.) Springer-Verlag, Berlin